

RESUME DE COURS	LA CONSERVATION ALIMENTAIRE	Terminale
-----------------	-----------------------------	-----------

Afin d'avoir, en toute saison, une alimentation variée, l'homme a depuis très longtemps cherché à conserver ses aliments. Ainsi a-t-il, très tôt, séché, fumé ou salé la viande et les poissons.

Les techniques utilisées aujourd'hui, qu'elles soient physiques ou chimiques, ont pour but d'éliminer ou de très fortement ralentir toute transformation de la matière mise en conserve. Les méthodes physiques visent à détruire les microbes par la chaleur, à les immobiliser par le froid ou à les dessécher. L'emploi de conservateurs chimiques empêche leur prolifération.

1) Pasteurisation, stérilisation, congélation, surgélation, déshydratation, irradiation

La **pasteurisation** consiste à détruire les agents pathogènes contenus dans les aliments par chauffage vers 90-100 °C. Les produits pasteurisés sont de conservation limitée et doivent être stockés au froid.

La **stérilisation** correspond à un chauffage jusqu'à 140 °C ; celui-ci détruit tous les germes microbiens présents. Les produits stérilisés sont souvent disponibles en boîtes de conserves.

La **congélation** nécessite un abaissement rapide de la température vers - 22 °C ; les réactions de dégradation des aliments sont quasi stoppées dans ces conditions.

La **surgélation** c'est une congélation ultra-rapide, ce procédé consiste à stabiliser des produits alimentaires en les soumettant le plus rapidement possible à un abaissement de température nécessaire pour permettre l'obtention à coeur d'une température égale ou inférieure à -18°C. La surgélation se fait dans des appareils dont les températures varient de -40°C dans l'artisanat à -196°C dans l'industrie. Ce procédé permet de franchir très rapidement la zone de cristallisation maximale et permet de maintenir les cellules de chaque aliment en leur état primitif, sans les détruire

La **déshydratation** effectuée par dessiccation, lyophilisation ou atomisation, revient à dessécher les aliments en retirant l'eau, réactif généralement nécessaire à l'activité des germes pathogènes.

L'**irradiation** des aliments consiste à les soumettre à l'action de rayonnements ionisants issus de radio-éléments ou d'accélérateurs de particules. Au cours de cette irradiation, les molécules des microorganismes sont partiellement décomposées.

2) Additifs alimentaires

Les additifs alimentaires regroupent quatre familles d'additifs: conservateurs, colorants, arômes, agents antioxydants, agents de texture. Les additifs alimentaires sont identifiés par la lettre E suivie de trois chiffres.

La dose journalière admissible (DJA) est la quantité d'un additif pouvant être absorbée quotidiennement, sans que cela présente un danger. Elle est exprimée en mg par kg de masse corporelle.

Exemple : Les ions nitrite sont utilisés comme conservateur dans les charcuteries. La dose journalière admise est fixée à 0,133 mg par kg.

Colorants			Conservateurs	
Numéro E	Nom	Couleur	Numéro E	Nom
E100	Curcumine	jaune	E200	Acide sorbique
E102	Tartrazine	jaune (S)	E210	Acide benzoïque
E122	Azorubine	rouge (S)	E211	Benzoate de sodium
E123	Amarante	rouge (S)	E221	Sulfite de sodium
E124	Rouge cochenille	rouge	E230	Diphényles
E131	Bleu patenté V	azoïque bleu (S)	E236	Acide formique
E140	Chlorophylle	vert	E250	Nitrite de sodium
E160	Caroténoïdes	orangés	E260	Acide acétique
E162	Rouge de betterave	rouge	E280	Acide propionique
E163	Anthocyanes	rouge, bleu et violet	E296	Acide malique
E180	Pigment rubis	brun clair	E297	Acide fumarique

a) Les conservateurs

- Les conservateurs sont destinés à contrôler, ou à empêcher le développement de certains micro-organismes. Leur présence dans les aliments et les boissons est repérée par un code européen, de E 200 à E 297. Certains bloquent le développement des levures ou des moisissures, d'autres sont des bactéricides, des fongicides, ...
Ils peuvent être naturels (nitrate de potassium, acide acétique, ...) ou synthétiques (diphényle, thiabendazole, ...).
- L'anhydride sulfureux ou dioxyde de soufre SO₂ est un conservateur (E 220) utilisé dans de nombreuses boissons (bières, cidres, vins blancs, ...). La teneur maximale tolérée dépend de la boisson considérée, ainsi est-elle de 200 mg.L⁻¹ dans le cidre et de 450 mg.L⁻¹ dans le vin blanc.
- L'acide propanoïque (E 280), le propanoate de sodium (E 281) et le propanoate de calcium (E 282) sont utilisés comme conservateur dans le pain de mie.

b) Les anti oxygènes

Agents de conservation particuliers, les anti-oxygènes sont des réducteurs qui éliminent toute trace de dioxygène dans les aliments. Leur emploi évite le rancissement des corps gras, l'oxydation des jus de fruit et préserve la couleur de la viande, en particulier dans les aliments pour animaux.

Le plus utilisé est l'acide ascorbique (E 300) et ses dérivés (E 301 à E 303) ; plus connu en pharmacie sous le nom de vitamine C il ne peut être désigné par ce nom lorsqu'il est utilisé comme antioxygène.

Le tocophérol (E 306), autre nom de la vitamine E, et ses dérivés sont aussi très utilisés.

TP spé Chimie n°3	Synthèse de l'acide benzoïque	Terminale
-------------------	-------------------------------	-----------

OBJECTIFS :

- Réaliser la synthèse d'un conservateur, l'acide benzoïque, par oxydation de l'alcool benzylique en milieu basique.
- Savoir réaliser les opérations suivantes : chauffage à reflux, lavage et séchage d'une phase organique, recristallisation d'un solide, distillation.
- Savoir justifier les étapes d'un protocole.
- Savoir calculer un rendement.

I. QU'EST-CE QU'UN CONSERVATEUR ?

Un conservateur est un additif alimentaire destiné à contrôler ou à empêcher le développement de certains micro-organismes.

La présence d'un conservateur dans les aliments et les boissons est repérée par un code européen (E 200 à E 297). L'acide sorbique (E 200) bloque le développement des levures et des moisissures, l'acide méthanoïque (E 236) et l'acide éthanoïque (E 260) sont des antibactériens, alors que l'acide propanoïque (E 280) est un fongicide.

II. L'ACIDE BENZOÏQUE

L'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$ et les ions benzoates $C_6H_5-CO_2^-$ sont des additifs alimentaires. Ils sont utilisés comme conservateurs car ils ont des propriétés fongicides, même à faible dose.

Leur code européen est : E 210 pour l'acide benzoïque E 211 pour le benzoate de sodium. L'acide benzoïque est présent dans certaines essences aromatiques naturelles comme le vétiver et le jasmin. Pour ses usages agroalimentaires, il est obtenu par synthèse.

L'acide benzoïque est un solide blanc qui fond à **122 °C** ; c'est un acide de **pK_A = 4,2** ; peu soluble dans l'eau : **s = 2,4 g.L⁻¹** à 25 °C mais très soluble dans l'éther diéthylique.

III. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE

L'ion permanganate MnO_4^- (aq) est facilement réduit par l'alcool benzylique en dioxyde de manganèse solide MnO_2 (aq). En milieu acide, l'acide benzoïque formé, peu soluble dans l'eau, apparaît principalement à l'état solide. La séparation de solides n'étant pas facile, l'oxydation de l'alcool benzylique sera effectuée en milieu basique (pH = 12) afin d'obtenir l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque. Après séparation des phases solide et liquide, il suffira d'acidifier la phase liquide pour faire précipiter l'acide benzoïque, que l'on récupérera par filtration.

IV. PROTOCOLE**Matériel : Par groupe d'élèves :**

- 1 verre de montre.
- 1 plaque chauffante avec agitateur magnétique
- 1 ballon bicol avec réfrigérant à boules.
- 1 entonnoir
- 1 éprouvette graduée de 100 mL.
- 1 pipette graduée de 5 mL.
- 1 Buchner et trompe à eau.
- 2 béchers de 100 mL.
- 1 erlenmeyer de 250 mL.
- 1 cristalliseur.
- 1 spatule.
- 1 thermomètre

Pour la classe :

- 1 ou 2 balances au dg.
- 1 étuve.

Produits

- Alcool benzylique.
- soude à 1 mol L⁻¹
- Permanganate de potassium.
- Acide chlorhydrique concentré à 6 mol.L⁻¹.
- Glaçons.
- Eau distillée.
- éthanol



Pour manipuler, conserver les lunettes et les gants de protection

1) Synthèse

- Utiliser un ballon bicol, surmonté d'un réfrigérant vertical à boules et équipé d'un entonnoir
- Introduire dans le ballon :
2,5 mL d'alcool benzylique ;
40 mL d'une solution de soude à 1 mol L^{-1}
- 1 barreau magnétique
- mettre la circulation d'eau en marche et l'agitation magnétique
- Ajouter très progressivement 4,5 g de permanganate de potassium à l'aide de l'entonnoir. Un précipité marron apparaît, c'est du dioxyde de manganèse.

Remarque :

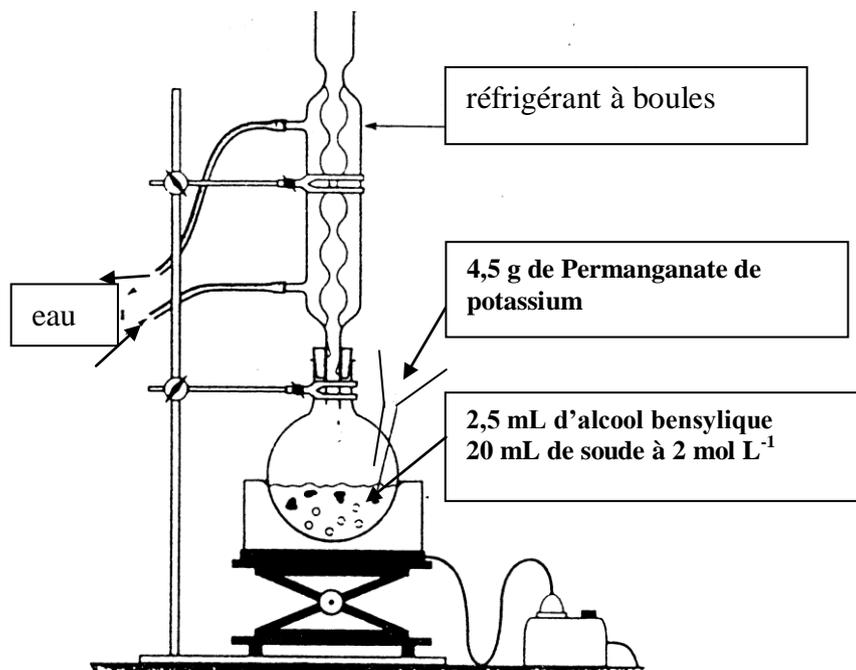
Contrôler l'ajout de permanganate car la réaction est très exothermique

Si l'ébullition du mélange est suffisante, il n'est pas besoin de chauffer à reflux

- Laisser la réaction se poursuivre pendant 10 minutes.
- Filtrer le mélange obtenu sur Büchner. On obtient un filtrat limpide et incolore.
- Récupérer le filtrat dans un erlenmeyer et le placer dans la glace.
- Acidifier en ajoutant, progressivement, 30 mL d'acide chlorhydrique concentré à 6 mol L^{-1} : un précipité blanc d'acide benzoïque se forme.
- Filtrer sous vide sur büchner ou frité, en rajoutant un papier filtre circulaire.
- Laver les cristaux à l'eau glacée

2) Recristallisation

- Mettre les cristaux dans un petit bécher puis rajouter environ 2 mL d'éthanol à 90°
- Placer le bécher sur la plaque chauffante et chauffer doucement le mélange : le solide se redissout.
- Si cette redissolution n'est pas complète, ajouter progressivement au maximum 3 mL d'éthanol.
- Ajouter alors environ 15 mL d'eau distillée et laisser refroidir la solution lentement, sans l'agiter, d'abord à l'air, puis dans un bain eau glace : l'acide benzoïque recristallise.
- Filtrer les cristaux ainsi obtenus sous vide en les rinçant à l'eau glacée.
- Les récupérer entre deux morceaux de papier-filtre pour commencer à les sécher ;
- Les placer ensuite dans un verre de montre et les mettre à l'étuve, vers 80°C , pour finir de les sécher.



V. QUESTIONS

1) Quelle est la classe de l'alcool benzylique de formule $C_6H_5-CH_2-OH$?

2) Quel est le rôle du réfrigérant à boules ? Comment appelle-t-on ce type de chauffage ?

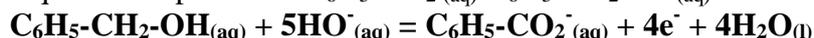
3) a) Ecrire la demi équation électronique du couple redox $MnO_4^-_{(aq)}/MnO_{2(aq)}$ en milieu acide (c'est à dire utiliser H^+ pour équilibrer) avec les ions permanganate $MnO_4^-_{(aq)}$ du côté gauche

b) Ecrire la demi équation électronique du couple redox $MnO_4^-_{(aq)}/MnO_{2(aq)}$ en milieu basique avec les ions permanganate $MnO_4^-_{(aq)}$ du côté gauche

Aide : Ajouter de chaque côté de l'égalité $4.HO^-_{(aq)}$, puis utiliser « l'astuce » suivante :



La demi équation électronique du couple redox $C_6H_5-CO_2^-_{(aq)}/C_6H_5-CH_2-OH_{(aq)}$ en milieu basique est :



c) Montrer que l'équation bilan de la réaction entre l'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2-OH_{(aq)}$ et les ions permanganate $MnO_4^-_{(aq)}$ en milieu basique s'écrit :



4) a) Ecrire l'équation de dissolution du permanganate de potassium solide $KMnO_{4(s)}$ dans l'eau

Aide : La dissolution du sel dans l'eau s'écrit : $NaCl_{(s)} \xrightarrow{\text{mise en solution}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

b) Calculer le nombre de moles de permanganate de potassium : $n_{KMnO_4(s)}$

c) A l'aide de l'équation de dissolution, en déduire le nombre de moles d'ion permanganate : $n_{MnO_4^-_{(aq)}}$

d) A l'aide de la densité et du volume d'alcool benzylique utilisé, calculer la masse d'alcool benzylique m_{ol}

e) En déduire le nombre de moles d'alcool benzylique : n_{ol}

5) On suppose que la réaction du 3)c) est totale.

a) A l'aide d'un tableau d'avancement (**ne pas le mettre sur la copie**), calculer x_{max} et vérifier par le calcul que les ions permanganate avaient été introduit en défaut dans le ballon ?

b) Calculer le nombre de mole d'ions benzoate $C_6H_5-CO_2^-_{(aq)}$ à la fin de la réaction : n

c) En déduire le nombre de mole d'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H_{(s)}$: n_{ac}

Aide : L'équation de précipitation de l'acide benzoïque s'écrit : $C_6H_5-CO_2^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow C_6H_5-CO_2H_{(s)}$

d) Calculer la masse d'acide benzoïque théorique : m_{ac}

6) (Si vous avez le temps), sécher puis peser l'acide benzoïque fabriqué. En déduire le rendement de cette synthèse. Le rendement obtenu est forcément inférieur à 100 %. Pourquoi ?

Rendement : C'est le rapport de la masse fabriquée sur la masse théorique

DONNEES :**- Couples redox :**

Ion permanganate/ dioxyde de manganèse :	$\text{MnO}_4^-_{(aq)}/\text{MnO}_{2(aq)}$
Ion benzoate / alcool benzylique :	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2^-_{(aq)} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}_{(aq)}$
dioxyde de manganèse / ion manganèse :	$\text{MnO}_{2(aq)}/\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$
ion sulfate/ion sulfite :	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}/\text{SO}_3^{2-}_{(aq)}$

En milieu basique, il se forme du dioxyde de manganèse, solide brun.

- Solubilité dans l'eau

Benzoate de sodium : très soluble

Acide benzoïque : très peu soluble

Alcool benzylique : très peu soluble

- Densité de Alcool benzylique : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}_{(aq)}$: $d = 1,04$

- Masses molaires :

Permanganate de potassium : $M(\text{KMnO}_{4(s)}) = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Acide benzoïque : $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}_{(aq)}) = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Alcool benzylique : $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}_{(aq)}) = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Relation entre la densité et la masse volumique :

$$d = \frac{\mu}{\mu_{\text{eau}}} \quad (\text{d n'a pas d'unité, } \mu \text{ et } \mu_{\text{eau}} \text{ en g}\cdot\text{mL}^{-1} \text{ avec } \mu_{\text{eau}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1})$$

Relation entre la masse volumique, la masse et la volume :

$$\mu = \frac{m}{V} \quad (\mu \text{ en g}\cdot\text{mL}^{-1}, m \text{ en grammes et } V \text{ en mL})$$

Formule de l'acide chlorhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Exercices Exercices Exercices Exercices Exercices Exercices Exercices Exercices Exercices Exercices

Exo résolu p 145 sauf le 1. + page 146-147 n° 05 et 07 (sauf les questions 11-12-13 et 15)

MATERIEL AU BUREAU :

- 2 balances monoplateau
- 1 étuve à 80 °C
- 1 cristalliseur rempli de glaçons
- 8 béchers de 250 mL
- 2 marqueurs
- 1 spatule métallique

PRODUITS AU BUREAU :

- 25 mL d'alcool benzylique
- 50 mL d'éthanol
- 400 mL d'une solution d'acide chlorhydrique concentré à 6 mol L⁻¹
- 500 mL d'une solution de soude à 1 mol L⁻¹
- permanganate de potassium solide KMnO_{4(s)}

MATERIEL PAR GROUPE :

- 1 verre de montre
- 1 plaque chauffante électrique avec agitateur magnétique intégré (ou à part par défaut)
- 1 ballon bicol de 250 mL
- 1 réfrigérant à boules
- 1 entonnoir
- 1 éprouvette graduée de 100 mL
- 1 pipette graduée de 5 mL + propipette
- 1 dispositif de filtration sur Buchner avec trompe à eau + support (potence, noix, pince) : prévoir des disques de papier filtre
- 2 béchers de 100 mL
- 1 erlenmeyer de 250 mL
- 1 petit cristalliseur rempli de glaçons
- 1 spatule métallique
- papier filtre
- eau distillée
- gants
- lunettes de protection