

Manipulation n°3 : Autour de l'huile d'olive

I.- Généralités sur l'huile d'olive

1) Fabrication de l'huile d'olive

L'huile d'olive est contenue dans de minuscules poches situées dans les cellules des olives. Ces poches sont appelées vacuoles. Pour pouvoir récupérer cette huile, il faut briser la paroi de ces poches et donc tout d'abord celle des cellules des olives. Cette opération est appelée le broyage.

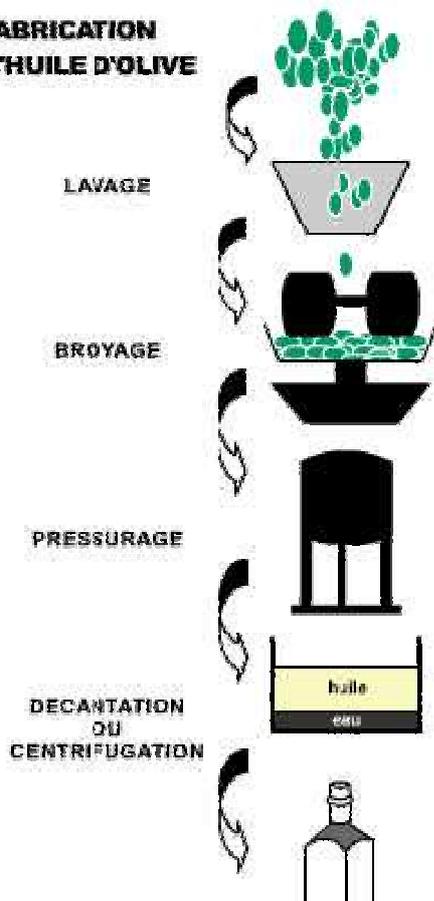
Dans la plupart des cas, les olives sont broyées entières, c'est-à-dire avec leur noyau. On obtient une pâte qui a une consistance plus ou moins liquide selon les variétés d'olives et l'époque de la cueillette.

Le broyage ne suffit pas à briser la totalité des vacuoles. Pour libérer le maximum d'huile, un malaxage est appliqué à la pâte. Le broyage et le malaxage permettent d'obtenir une pâte qui contient de la matière solide (débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires,...) et des fluides (huile et eau de végétation, c'est-à-dire l'eau contenue dans les cellules de l'olive).

L'étape suivante consiste à séparer la partie solide (appelée grignon) de la partie fluide (appelée margine). Cette opération s'appelle : séparation des phases.

La dernière opération sépare l'huile de l'eau de végétation. Il s'agit de la décantation.

FABRICATION DE L'HUILE D'OLIVE



5 KG
D'OLIVES



PRESSURAGE



DECANTATION
OU
CENTRIFUGAGE

1 LITRE
HUILE D'OLIVE



2) Composition d'une huile d'olive

Une huile d'olive est un mélange complexe de substances naturelles que l'on a l'habitude de classer en deux grandes familles : les substances saponifiables et les substances insaponifiables

Les substances saponifiables sont constituées de :

- 97 à 99,5 % de triglycérides
- 1 à 2 % d'acides gras libres (ils peuvent se former par hydrolyse de triglycérides au cours de la fabrication de l'huile d'olive mais n'ont pas d'influence sur la saveur amère ou acide de l'huile; cependant plus cette teneur est faible, meilleure sera la qualité de l'huile)
- des composés mineurs : cires (esters d'acides gras et d'alcools gras), stérols libres ou estérifiés, glycérides partiels et phospholipides

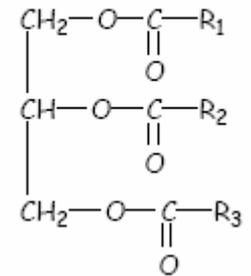
Les substances insaponifiables (ne réagissant pas avec un hydroxyde alcalin pour donner un savon) représentent 0,2 à 0,8 % pour une huile d'olive vierge et 1,0 à 2,0 % pour une huile de grignon. Il s'agit d'un mélange complexe de composés appartenant à des familles chimiques diverses :

- hydrocarbures saturés (squalène (0,2 à 1 %) et autres composés)
- tocophérols (vitamine E: 50 à 300 mg/kg)
- alcools
- stérols
- phénols (20 à 50 mg/kg)
- xanthophylles

Les constituants de l'arôme de l'huile d'olive sont des hydrocarbures, des aldéhydes, des cétones, des esters... ; plus de 150 composés ont été identifiés et sont présents à une teneur totale inférieure à 2mg/kg.

Les principaux constituants de l'huile d'olive sont des triglycérides c'est-à-dire des triesters du glycérol et d'acides gras.

Formule semi-développée générale d'un triglycéride:

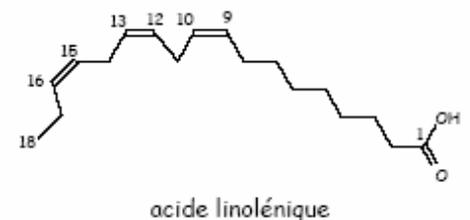
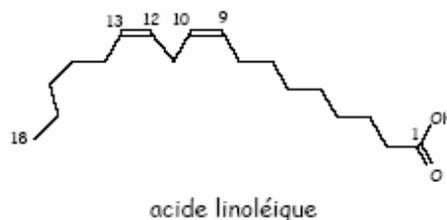
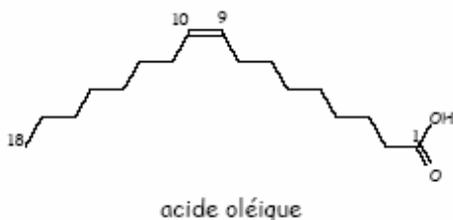


Q.1. : Quel groupe fonctionnel reconnaît-on dans cette molécule ? L'entourer sur le schéma.

Les acides gras sont des acides carboxylique à longue chaîne carbonée comportant des doubles liaisons ou pas. On distingue les **acides gras saturés (AGS)**, **monoinsaturés (AGMI)** ou **polyinsaturés (AGPI)**.

Type d'acide	Composé	% massique
Acides gras insaturés		
1 double liaison Z	Acide oléique ou (Z)-octadéc-9-énoïque	64-80
2 doubles liaisons Z	Acide linoléique ou (Z,Z)-octadéca-9,12-diénoïque	8-16
3 doubles liaisons Z	Acide linoléinique ou (Z,Z,Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque	1-2
Acides gras saturés		
	Acide palmitique ou hexadécanoïque	7-14
	Acide stéarique ou octadécanoïque	2-4

Q.2. : A quelle catégorie d'acide gras appartiennent les acides représentés ci-dessous ?



Les acides gras présents (sous forme de triglycérides dans l'huile d'olive) ont des teneurs variables selon l'origine de l'huile d'olive (voir tableau ci-dessus): par exemple l'acide oléique peut représenter 53 à 75 % des acides gras totaux pour une huile provenant de Tunisie alors qu'ils compteront pour 60 à 80 % pour une huile française.

Ces écarts se manifesteront dans la façon dont l'huile se comportera au froid : plus une huile contient d'acide gras saturés ou monoinsaturés, plus elle aura tendance à figer au froid.

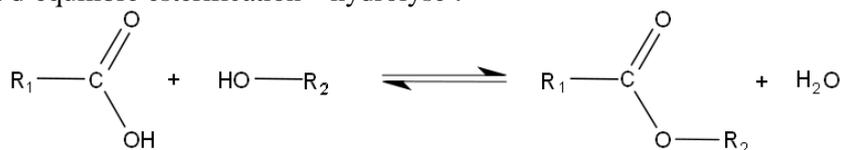
3) Equilibre d'estérification-hydrolyse

Les esters réagissent avec l'eau pour donner l'acide et l'alcool correspondant :

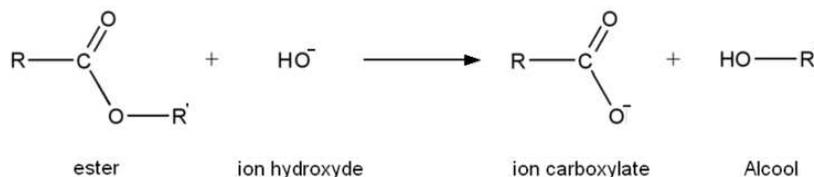


En réalité, cette réaction nommée hydrolyse d'un ester est limitée. La réaction inverse est appelée estérification. Elle est utilisée pour synthétiser des esters.

On parlera donc plutôt d'équilibre estérification – hydrolyse :



L'hydrolyse d'un ester en milieu basique se nomme **saponification** : c'est une réaction totale :



II.- Contrôles de qualité d'une huile d'olive

1) Information sur l'huile étudiée

C'est une **huile d'olive de première pression à froid**, clarifiée par une double filtration sans adjonction d'additifs. Conformément au règlement européen qui définit la dénomination d'huile « **vierge** », elle a le droit à la dénomination d'huile « **extra** » car son **acidité oléique naturelle est inférieure à 1%** (ce que nous vérifierons en déterminant son indice d'acide).

Elle est obtenue uniquement à partir de la chair de l'olive ce qui lui confère l'appellation « 100% naturelle ». Les olives utilisées proviennent pour la plupart d'Espagne et d'Italie.

100 g de cette huile contiennent 100 % de lipides (triglycérides) qui se répartissent en (il s'agit en réalité des pourcentages d'esters méthyliques que l'on peut déterminer par CPG) :

- acides gras saturés 15 %
- acides gras monoinsaturés 77 %
- acides gras polyinsaturés (Oméga 6 et Oméga 3) 8 %

La composition signale également la présence 20 mg minimum de vitamine E pour 100 g d'huile.

2) Détermination de l'indice I_s de saponification

L'indice de saponification I_s est la masse de potasse, exprimée en mg, nécessaire pour saponifier les esters et pour neutraliser les acides contenus dans 1 gramme de substance.

E.3. : Dans un ballon de 250 mL, introduire une masse m' d'huile voisine de 0,7 g mais exactement connue (pesée au cg), puis ajouter une prise d'essai $V_E = 25,0$ mL de **solution B de potasse (KOH) alcoolique** de concentration voisine de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ à la pipette jaugée.

Q.4. : Relever la masse prélevée :

$$m' =$$

Q.5. : Quel est l'aspect du milieu réactionnel ?

E.6. : Rajouter quelques grains de pierre ponce et surmonter le ballon d'un réfrigérant à reflux. Chauffer ainsi pendant 45 min. Passer au 3).

S.7. : Réaliser le schéma légendé de la manipulation.

Q.8. : Pourquoi utiliser de la potasse alcoolique et non de la potasse aqueuse ?

Q.9. : Pourquoi est-il conseiller d'agiter énergiquement le milieu réactionnel ?

E.10. : Après le reflux, refroidir le contenu du ballon de façon efficace.

E.11. : Remplir la burette avec la **solution C d'acide sulfurique de concentration $C_C = 0,25 \text{ mol/L}$** .

E.12. : Placer le ballon sur l'agitateur magnétique, y introduire un barreau aimanté, quelques gouttes de phénolphtaléine, mettre l'agitateur en marche et verser la **solution C d'acide sulfurique** jusqu'au virage de l'indicateur. Soit V'_E le volume de la solution C versé.

E.13. : Réaliser un témoin en dosant avec la **solution C d'acide sulfurique** une prise d'essai $V_E = 25,0 \text{ mL}$ de la **solution B de potasse alcoolique** en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine dans un bécher de 250 mL. Soit V'_T le volume versé à l'équivalence.

$$V'_E =$$

$$V'_T =$$

Q.14. : Ecrire l'équation de la réaction entre la potasse alcoolique et l'acide sulfurique (diacide fort). En déduire l'expression de la quantité initiale de potasse n_0 (en moles) présente dans le ballon en fonction de C_C et V'_T .

Q.15. : Ecrire l'équation de la réaction entre un triglycéride et la potasse alcoolique.

Q.16. : Exprimer la quantité de potasse (en mole) consommée par la masse m' d'huile, en fonction de C_C , V'_E et V'_T .

Q.17. : En déduire l'expression littérale de l'équivalent de saponification E_S en fonction de m' , M_{KOH} , C_C , V'_E et V'_T .

Q.18. : En déduire l'expression littérale de l'indice de saponification I_S en fonction de m' , M_{KOH} , C_C , V'_E et V'_T .

Q.19. : Faire l'application numérique.

3) Détermination de l'indice d'iode I_I

L'indice d'iode I_I est la masse d'iode (en grammes) absorbée par 100 grammes d'échantillon par réaction d'addition.

Comme le diiode se fixe trop lentement sur les doubles liaisons, on emploie du chlorure d'iode ICl ce qui permet d'accélérer la réaction d'addition tout en évitant les réactions de substitutions.

Plus l'huile est insaturée, plus son indice d'iode est élevé.

Indices d'iode comparés des huiles végétales

Olive	78 - 98	Maïs	111 - 128
Arachide	83- 98	Tournesol	120 - 132
Colza	94 - 106	Soja	125 - 138
Sésame	103- 115	Noix	143 - 162

a) Principe :

Le nombre d'insaturations présentes dans un échantillon d'huile d'olive est déterminé en faisant réagir un excès connu de chlorure d'iode ICl sur l'huile.

L'excès est ensuite dosé : ICl en excès est traité par KI de façon à obtenir I_2 puis le diiode formé est dosé par le thiosulfate de sodium.

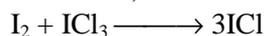
Les couples rédox de la réaction de dosage sont I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Q.20. : Ecrire les équations des réactions successives mises en jeu :

- Addition de ICl sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$
- Réaction rédox entre l'excès d' ICl et I^-
- Dosage du diiode obtenu par le thiosulfate

b) Le réactif de Wijs :

Le réactif de Wijs est une solution, dans l'acide acétique pur, de diiode et de trichlorure d'iode ce qui donne :



Dans ICl , l'iode est considéré comme I^+ et le chlore comme Cl^- (Cl est plus électronégatif que I).

Ce réactif est détruit par l'eau : $\text{ICl} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HIO} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$; c'est pour cela qu'il faut manipuler en **milieu anhydre** avec une verrerie parfaitement sèche.

c) Addition sur la double liaison :

Le port des gants est indispensable pensant toute cette manipulation.

E.21. : Dans un erlenmeyer de 250 mL parfaitement sec, peser environ 5 gouttes d'huile. Noter la masse exacte m'' de l'échantillon.

$$m'' =$$

E.22. : Ajouter 25 mL de dichlorométhane et 10 mL de réactif de Wijs (sous la hotte) ; boucher et agiter pour homogénéiser. **Laisser reposer 30 minutes à l'obscurité (dans le placard).**

E.23. : Préparer un « blanc » : préparer un échantillon sans huile de la même façon. Cet échantillon peut être dosé sans attendre.

d) Dosage :

E.24. : Ajouter 15 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g/L, puis environ 100 mL d'eau (attention : le bouchon peut sauter après cette addition) ; il apparaît deux phases. Attendre 5 minutes puis doser par le thiosulfate de sodium de concentration $C_{\text{thio}} = 0,100 \text{ molL}^{-1}$, en agitant de façon vigoureuse, jusqu'à l'obtention d'une teinte jaune pâle de la phase aqueuse. Ajouter un peu d'empois d'amidon à ce moment et continuer le dosage jusqu'à décoloration des deux phases.

On notera V le volume versé à l'équivalence pour l'huile et V_b celui versé pour le blanc.

$$V = \qquad V_b =$$

Q.25. : Noter l'évolution de la couleur des deux phases pendant le dosage.

Q.26. : Pourquoi faut-il agiter très vigoureusement pendant ce dosage ?

Q.27. : Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?

Q.28. : Donner l'expression littérale de la quantité de matière d'ICl introduite dans l'échantillon (grâce au blanc) en fonction de la concentration de la solution de thiosulfate de sodium C_{thio} et de V_b .

Q.29. : Donner l'expression littérale de la quantité de matière d'ICl restant après réaction en fonction de la concentration de la solution de thiosulfate de sodium C_{thio} et de V .

Q.30. : En déduire la quantité de chlorure d'iode consommée par réaction avec la masse m d'huile en fonction de C_{thio} , V et V_b .

Q.31. : En déduire l'expression littérale de l'indice d'iode I_I de cette huile en fonction de m , C_{thio} , V , V_b et de la masse molaire $M(I_2) = 253,8 \text{ g/mol}$.

Q.32. : Faire l'application numérique et conclure.

4) Détermination de l'acidité de l'huile

L'acidité de l'huile sera exprimée en pourcentage d'acide oléique c'est à dire la masse d'acide oléique contenue dans 100 g d'huile (en supposant que tout l'acide présent est de l'acide oléique).

Cette acidité est déterminée en dosant l'huile d'olive par une **solution A d'hydroxyde de potassium en milieu éthanol** (encore appelée potasse alcoolique) de concentration $C_A = 0,0100 \text{ mol/L}$.

E.33. : Dans un erlenmeyer, verser environ 8 mL d'huile d'olive mesurée à l'éprouvette mais dont on déterminera précisément la masse m .

$$m =$$

E.34. : Introduire un barreau aimanté dans l'erlenmeyer.

E.35. : Rajouter 25 mL d'éthanol, 25 mL de cyclohexane et vingt gouttes de phénolphaléine.

E.36. : Remplir la burette avec la **solution A de potasse alcoolique**.

E.37. : Mettre l'agitateur en marche et verser la **solution A de potasse alcoolique** jusqu'au virage de l'indicateur (persistance de la coloration rose pendant au moins 10 secondes). Soit V_E le volume de potasse alcoolique versé.

E.38. : Réaliser un témoin en procédant de même mais en l'absence d'huile. Soit V_T le volume de potasse alcoolique versé.

$$V_E = \qquad V_T =$$

Q.39 : Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide oléique et l'hydroxyde de potassium. Donner la valeur de la constante de réaction (pK_a du couple acide oléique / ion oléate : 4,8). Conclure.

Q.40. : Exprimer la quantité (mole) de potasse ayant réagi avec la masse m d'huile.

Q.41. : En supposant que l'acide présent dans l'huile est uniquement de l'acide oléique, exprimer la masse d'acide oléique contenue dans le prélèvement d'huile de masse m (masse molaire de l'acide oléique $M_{\text{ac. oléique}} = 282 \text{ g/mol}$).

Q.42. : En déduire l'acidité de l'huile et vérifier que ce résultat est en accord avec la catégorie à laquelle appartient cette huile.