DUPRE Marion
FLAMENT Lætitia
LEROUX Léna

BTSA ANABIOTEC
Analyses agricoles
biologiques
biotechnologiques

REDUCTION DES REACTIFS ET DES CONCENTRATIONS DE LA DETERMINATION DE L'INDICE D'ACIDE D'UNE HUILE DANS L'OPTIQUE DE LA CHIMIE VERTE

ENSFEA
Ecole Nationale Supérieure de
Formation de l'Enseignement Agricole

Stage de trois semaines du 20 février au 10 mars 2017
A l'École Nationale Supérieure de Formation de l'Enseignement Agricole à Toulouse

Maitre de stage : Christine DUCAMP
Technicien : Gilles ESPINASSE

Session 2015-2017

SOMMAIRE

INTRODUCTION 2
PRESENTATION DE L'ENSFEA 2
1 Etude bibliographique 3
1.1 La chimie verte 3
1.2 Structure chimique 3
1.3 Définition 3
2 Méthodologie et Matériel approprié à l'analyse 4
2.1 Méthode 4
2.1.1 But 4
2.1.2 Principe 4
2.1.3 Calcul 4
2.1.4 Protocole 5
2.2 Matériels et réactifs 6
2.2.1 Matériels 6
2.2.2 Equipement 7
2.2.3 Réactifs 7
3 Présentation des résultats 8
3.1 Problèmes rencontrés 9
3.1.1 Concentrations des réactifs 9
3.1.2 Miscibilité de l'huile 9
3.1.3 Indicateur coloré 9
3.2 Validation 9
3.2.1 Cohérence des résultats (homogénéité, écart de pourcentage, écart-type) 9
3.2.2 Répétabilité 10
DISCUSSION 11
CONCLUSION 11
BIBLIOGRAPHIE 12

INTRODUCTION

Dans le cadre du BTS A ANABIOTEC analyses biologiques, biotechnologiques agricole nous avons réalisé un stage de trois semaines en trinôme. Notre stage s'est déroulé à l'École National Supérieur de Formation de l'Enseignement Agricole (ENSFEA) à Toulouse.

Il nous a été confié, durant ces trois semaines, la modification du protocole de l'analyse de l'indice d'acide d'une huile dans une optique de chimie verte.

Présente dans toutes les chimies la chimie verte est en développement exponentielle dans toutes les industries. Son chiffre d'affaire va doubler de 2012 à 2020 passants de 135 milliards d'euros dans le monde à 340 milliards. La chimie verte est donc par conséquent un secteur d'avenir.

Apres une présentation de l'entreprise et une étude bibliographique nous présenterons plus précisément les matériels utilisés ainsi que la méthode. Enfin dans une quatrième partie, nous présenterons et interprèterons les résultats. S'en suivra ensuite une discussion et une conclusion.

PRESENTATION DE L'ENSFEA

L'école Nationale Supérieure de Formation de l'Enseignement Agricole de Toulouse est un établissement public d'enseignement supérieur relevant du Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la forêt (MAAF). Par la recherche, l'expertise et la production de ressources pédagogiques elle accompagne les évolutions et les innovations de ce système d'enseignement technique. Ainsi l'établissement de l'ENSFEA est au cœur des avancées technologiques et scientifiques pour atteindre les objectifs de changement des pratiques dans tous les domaines tels qu'affichés dans la loi d'avenir pour l'agriculture, l'alimentation et la forêt.

L'ENSFEA a été créée en 1963, installée sur le site d'Auzeville Tolosane depuis 1968, elle combine de manière originale des compétences dans les domaines des sciences humaines et sociales, des sciences de l'éducation et des agrobiosciences.

Ses enseignants chercheurs, membres d'équipes de recherche labellisées, encadrent une trentaine de doctorants chaque année, en sciences de la matière et du vivant, sciences de l'environnement, sciences des territoires ou sciences de l'éducation au sens le plus large (didactique et sciences cognitives, processus d'apprentissage, systèmes éducatifs).

Sur un campus de 14 hectares, dans le sud-est toulousain, au bord du canal du Midi, l'école dispose des moyens et des infrastructures nécessaires à l'accueil des étudiants et des chercheurs : 160 agents dont 60 enseignants, locaux pédagogiques, laboratoires de recherche, centre de documentation et ressources numériques, lieux de vie.

L'ENSFEA, établissement public à caractère administratif, est pilotée par un **conseil d'administration** (CA) et comporte trois conseils consultatifs : le **conseil scientifique** (CS), le **conseil des enseignants** (CE) et le **conseil de l'enseignement et de la vie étudiante** (CEVE). Un **comité technique** (CT), une **commission consultative paritaire** (CCP) et un **comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail** (CHSCT) sont institués dans l'établissement. Il existe également des instances propres à l'Ecole. Elles relèvent alors de l'organisation interne de l'établissement.

1 Etude bibliographique

1.1 La chimie verte

La chimie verte, aussi appelée chimie durable ou chimique écologique, prévoit la mise en œuvre de principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement. Pour cela, de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est à dire respectueuses de l'environnement doivent être mis en application pour la chimie industrielle.

C'est en 1998 que Paul Anastas, directeur du Green Chemistry Institute de Washington et son confrère John Warner ont proposé une sorte de mode d'emploi en 12 points pour parvenir à maîtriser l'ensemble du cycle de vie des produits, prévenir les pollutions à la source et ainsi parvenir à une application de la chimie verte.

1 - **Prévenir** : Limiter la pollution à la source plutôt que de devoir investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.

2 - **Economiser les atomes :** Lors des synthèses, le produit final doit contenir le maximum de fonctionnalités pour le minimum d'atomes.

3 - **Concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses** : Nouveaux procédés utilisant et créant des substances faiblement toxiques (voire non toxiques) pour les humains et sans conséquence sur l'environnement.

4 - **Concevoir des produits chimiques plus sûrs :** Conjuguer efficacité maximale et toxicité minimale.

5 - **Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires :** Choisir des substances alternatives et peu volatiles.

6 - Améliorer l'efficacité énergétique.

7 - Utiliser des matières premières renouvelables.

8 - Réduire les produits dérivés.

9 - Utiliser la catalyse.

10 - Concevoir des substances à dégradation finale dans des conditions naturelles.

11 - Mettre au point des méthodes d'analyse en temps réel.

12 - Développer une chimie toujours plus sûre : Choix de substances moins dangereuses pour réduire les risques d'accidents chimiques (rejets explosions incendies).

Nous nous concentrerons sur les 5 premiers principes ainsi que le douzième en mettant plus d'accent sur les principes 1, 3, 5 et 12.

1.2 Structure chimique

Indicateurs colorés : Nous avons réalisé des recherches sur les trois indicateurs colorés ci-dessous afin de mieux les comprendre et interpréter nos résultats.

Phénolphtalaine : formule brute $C_{20}H_{14}O_4$
Bleu de thymol : formule brute $C_{27}H_{30}O_5S$
Bleu de bromothymol : formule brute $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$

1.3 Définition

Normadose : Les normadoses sont des doses à concentrations normées qui permettent d'obtenir des solutions à concentrations connues et exactes.

2 Méthodologie et Matériel approprié à l'analyse

2.1 Méthode

2.1.1 But

Les huiles sont des esters du glycérol, triester désignés sous le nom de **triglycérides** ou **corps gras**. Au cours du temps, les triglycérides s'altèrent en s'hydrolysant lentement en **acides gras** correspondant et en **glycérol.**

L'indice d'acide noté Ia, indique la quantité **d'acides gras libres** dans une huile. Il est défini comme la masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg, nécessaire au titrage de tous les acides libres contenus dans 1,0 g de cette huile.

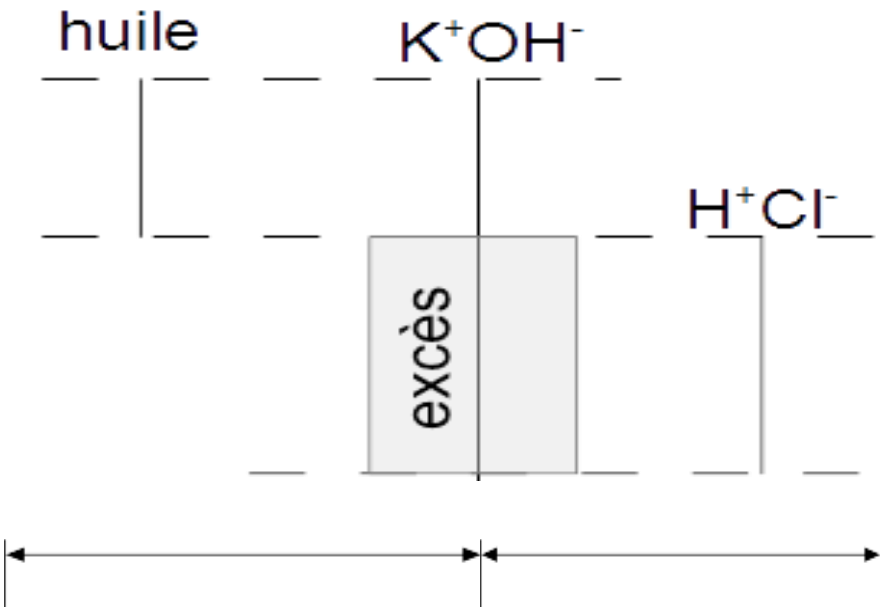
L'huile dégradée contient de plus en plus d'acides libres ce qui fait croître son indice d'acide. La mesure de cette acidité libre est un moyen pour déterminer son altération.

La manipulation consiste à déterminer l'indice d'acide d'une huile (tournesol, lin…) par neutralisation de la **potasse alcoolique** en présence d'un indicateur coloré, ici la **phénolphtaléine**. Elle consiste donc à un **dosage acido-basique** d'une quantité d'huile connue dissoute dans de l'alcool.

2.1.2 Principe

Dans une matière grasse, l'acidité résulte uniquement de la présence de carboxyles appartenant à des acides gras libres.

<u>Le dosage en retour</u> : la prise d'essai de matière grasse est dissoute dans un excès de potasse alcoolique. L'excès est dosé par une solution d'acide chlorhydrique H^+Cl^-.



L'acide chlorhydrique va réagir avec l'excès de potasse ainsi on peut déterminer la quantité d'acide gras libres dans l'huile analysée.

$RCOOH + K^+OH^- \rightarrow RCOO^-K^+ + H_2O$ $(K^+ OH^-) + (H^+Cl^-) \rightarrow H_2O + K^+Cl^-$

Equation 1 Equation 2

2.1.3 Calcul

Dans le cadre d'un dosage en retour, nous dosons l'excès de la solution de potasse par un dosage acido-basique à l'aide d'un acide fort, l'acide chlorhydrique (équation2).
Par différence, nous calculons le nombre de mole de potasse qui a réagi avec l'huile et ainsi nous pouvons calculer l'indice d'acide.
Nous allons détailler les calculs :
D'après l'équation 2 : $n_{acide} = n_{base}$ soit $n_{HCl} = n_{KOH}$
Soit V_{eq} le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.
Le nombre de moles d'excès de la solution de potasse est donc : $n_{KOH\ excès} = n_{HCl} = Véq.C_{HCl}$
Le nombre de moles de la solution de potasse qui a réagi avec l'huile est : $n_{KOH\ réagi} = n_{KOH\ total} - n_{KOH\ excès}$

Comme nous faisons un témoin de la solution de potasse que nous dosons par la solution d'acide chlorhydrique, nous obtenons $n_{KOH\ réagi} = n_{KOH\ total} - n_{KOH\ excès} = (V_{témoin}\ Véq).C_{HCl}$
Nous obtenons donc l'indice d'acide I_a comme suit :

$$I_a = \frac{((V_{témoin} - V_{éq}).C_{HCl}.M_{KOH}.10^{-3}}{M_{huile}}$$

2.1.4 Protocole

2.1.4.1 Modification du protocole

Dans le cadre de la chimie verte, nous avons réduit toutes les concentrations des réactifs ainsi que les volumes afin d'obtenir un protocole « vert » plus respectueux de l'environnement et pour le manipulateur.

Nous pouvons observer ces différents changements tout au long du stage, dans le tableau ci-dessous grâce à un code couleur.

	1er changement de protocole
	2ème changement de protocole
	3ème changement de protocole
	changement définitif

jour	manipulation	quantité d'huile	volume de potasse alcoolique	concentration de la potasse alcoolique	Moyenne des volumes de H^+Cl^-	concentration du H^+Cl^-	indicateur coloré	solvant
sans vérification de la concentration de la potasse alcoolique en se fiant a la concentration théorique								
lundi 20 février 2017	Manipulation initiale 1	0,40 g	10 mL	0,2 M	9,09 mL	0,2 M	phénolphtaléine	
	manipulation N°1	1 g	10 mL	0,2 M	8,37 ml	0,2 M	phénolphtaléine	
mardi 21 février 2017	manipulation N°2	0,40 g	5 mL	0,2 M	4,25 mL	0,2 M	phénolphtaléine	
	manipulation N°3	0,40 g	5 mL	0,2 M	8,5 mL	0,1 M	phénolphtaléine	
mercredi 22 février 2017	manipulation N°4	0,40 g	5 mL	0,1 M	3,73 mL	0,1 M	phénolphtaléine	
	manipulation N°5	0,40 g	5 mL	0,05 M	1,72 mL	0,1 M	phénolphtaléine	
	manipulation N°6	0,40 g	5 mL	0,1 M	7 mL	0,05 M	phénolphtaléine	
jeudi 23 février 2017								
Avec vérification de la concentration de la potasse alcoolique par un dosage								
vendredi 24 février 2017	manipulation initial 2	0,40 g	10mL	0,1784 M	8,875 mL	0,201 M	phénolphtaléine	
lundi 27 février 2017	manipulation N°7	0,40 g	5 mL	0,0905 M	8,37 ml	0,05068 M	phénolphtaléine	
mardi 28 février 2017	manipulation N°8	0,4028 g	5 mL	0,0897 M	6,92 mL	0,053 M	phénolphtaléine	éther
mercredi 1 mars 2017	manipulation N°9	0,4001 g	5 mL	0,081 M	3 mL	0,053 M	phénolphtaléine	Isobutanol-éther
jeudi 2 mars 2017	manipulation N°10	0,40022 g	5 mL	0,092 M	1,90 mL	0,053 M	phénolphtaléine	Isobutanol-éther
vendredi 3 mars 2017	manipulation N°11	0,400575 g	5 mL	0,08733 M	2,28 mL	0,04840 M	phénolphtaléine	Isobutanol-éther
	manipulation N°12	0,4042 g	5 mL	0,08733 M	1,883 mL	0,04840 M	phénolphtaléine	dichlorométhane
	manipulation N°13	0,400575 g	5 mL	0,08733 M	2 mL	0,04840 M	bleu de thymol	Isobutanol-éther
lundi 6 mars 2017								
mardi 7 mars 2017	manipulation N°14	0,400325	5 mL	0,093 M	3,18 mL	0,05048 M	bleu de bromothymol	Isobutanol-éther

Dans un premier temps nous avons augmenté le volume d'huile pesé pour savoir si le fait de peser une petite quantité avait une influence. Nous nous sommes rendu compte que cela n'était pas nécessaire.

Ensuite nous avons voulu réduire la concentration de la potasse alcoolique, or si celle-ci est réduite mais que l'acide chlorhydrique reste à la même concentration il y a une descente de burette très faible ce qui accentue les erreurs. C'est pour cela que nous avons réduit la concentration en l'acide chlorhydrique

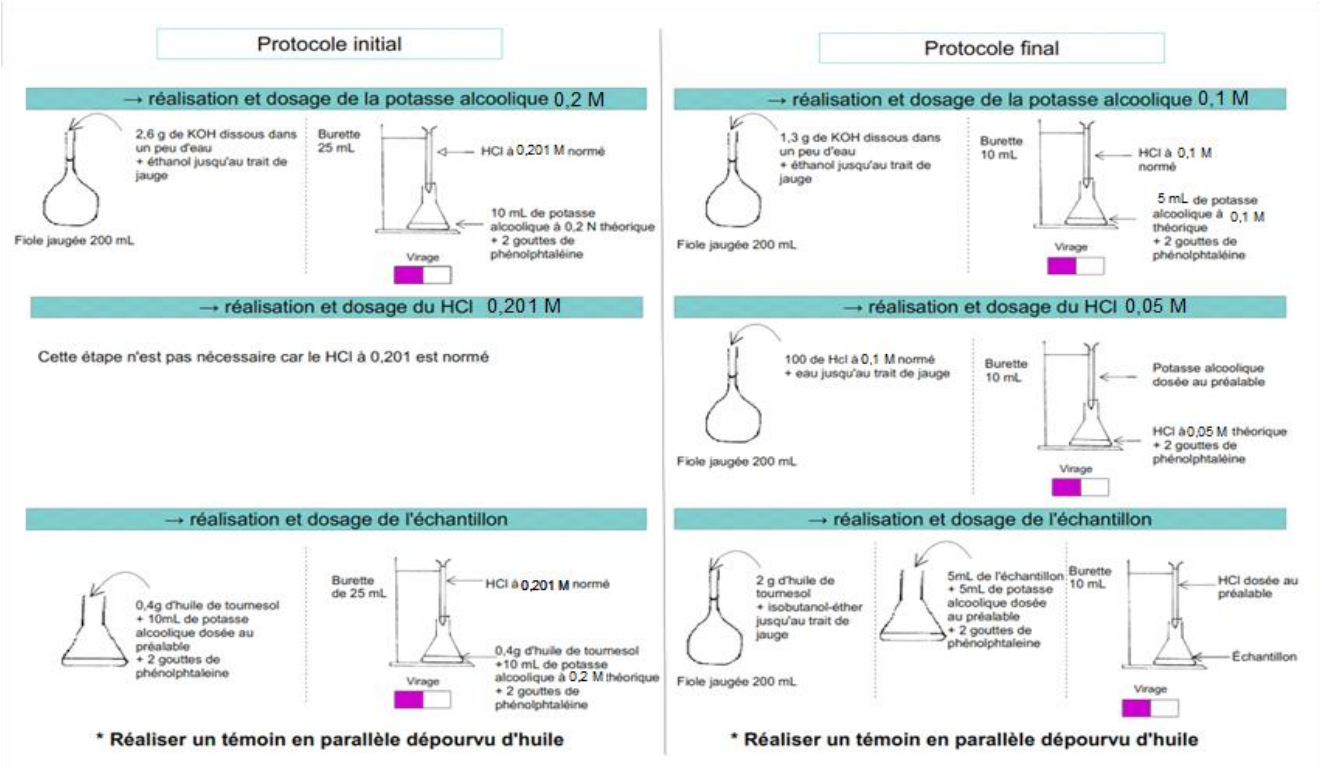
progressivement jusqu'à obtenir une concentration à 0,05M.

Puis nous avons ajouté un solvant pour faciliter la dissolution de l'huile dans la potasse alcoolique est ainsi doser la totalité des acides gras libre dans l'huile de tournesol. Le premier solvant que nous avons testé est l'éther or ce n'est pas un solvant fiable car il est très volatile. C'est pour cela que nous avons dissout l'éther dans de l'isobutanol.

Enfin nous avons testé le dichlorométhane comme solvant mais nous avons rencontré le même problème que l'éther c'est un solvant très volatile ce qui le rend plus difficile de manipulation.

Pour finir nous avons aussi changé d'indicateur coloré afin de le substituer par un indicateur moins nocif pour le manipulateur, en revanche ces nouveaux indicateurs colorés ne sont pas fiable pour ce protocole.

2.1.4.2 Comparaison du protocole initial et du protocole final



Pour ces deux protocoles, nous devons réaliser à chaque fois trois descentes de burette.

2.2 Matériels et réactifs

2.2.1 Matériels

Protocole initial		Protocole final	
Matériels	Quantités	Matériels	Quantités
Burettes 25 mL	1	Burette 10 mL	1
Erlenmeyer	3	Erlenmeyer	3
Pipettes jaugées de 10 mL	2	Pipettes jaugés de 5 mL	2
Fiole jaugée de 200 mL	1	Fioles jaugées de 200 mL	3
Psipettes en plastique	2	Psipettes en plastique	4
Poire aspirante	1	Poire aspirante	1
Balance précision 10^{-3}	1	Balance précision 10^{-3}	1
Spatule	1	Spatule	1
Béchers	4	Béchers	5
Bidon à déchet solvant	1	Bidon à déchet solvant	1

Le protocole final nécessite plus de matériel que le protocole initial puisque nous n'avions pas la solution l'acide chlorhydrique à 0,05 M nous l'avons réalisé et dosé. Néanmoins tous les réactifs doivent être dosés sauf s'ils sont normés.

2.2.2 Equipement

Protocole initial		Protocole final	
Equipement	Quantité	Equipement	Quantité
Sorbonne	1	Sorbonne	1

L'équipement est identique pour les deux protocoles.

2.2.3 Réactifs

Protocole initial				Protocole final			
Réactifs	C° (en mol/L)	Vol	Pictogrammes	Réactifs	C° (en mol/L)	Vol	pictogrammes
Potasse alcoolique	0,2	60 mL		Potasse alcoolique	0,1	50mL	
HCl	0,2	70 mL		HCl	0,1	20mL	
					0,05	50mL	
Phénol-phtaleine	<1%	12 gouttes		Phénol-phtaleine	<1%	18 gouttes	
Ethanol	pure	60 mL		Ethanol	pure	50 mL	
				Isobutanol	pure	10 mL	
				Ether	pure	10 mL	

Dans ce tableau représentatif des réactifs utiles à cette analyse il est nécessaire de savoir que les volumes correspondent à une analyse répétée trois fois, avec trois témoins ainsi que les rinçages de verreries.

3 Présentation des résultats

Date Changements	descente de burette (en mL)	homogénéité des descentes de burettes	I_a avec influence du solvant	I_a sans influence du solvant	pourcentage d'écart	écart type	Modification validée oui/non
20/02/2017 Aucun	9,09	OK		0,0202	0	0,3577	
21/02/2017 Pesée d'huile 1g	8,37	OK		0,01829	9,46	0,0471	Oui
21/02/2017 Volume de potasse à 5mL	4,25	OK		0,021	3,96	0,0408	Oui
21/02/2017 Concentration Hcl à 0,1 N	8,5	OK		0,021	0	0,1414	Oui
22/02/2017 Concentration de potasse à 0,1 N	3,73	OK		0,019	9,52	0,0471	Oui
22/02/2017 Concentration de potasse à 0,05N	1,72	OK		0,011	42,11		Non
22/02/2017 Concentration de potasse à 0,1N; HCl à 0,05N	7	OK		0,021	9,9	0,0408	Oui
AVEC VERIFICATION DE LA CONCENTRATION EN POTASSE ALCOOLIQUE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE							
24/02/2017 Aucun	8,875	OK		0,00447		0,1027	
24/02/2017 Concentration potasse à 0,091N ;Hcl à 0,058N	8,4	OK		0,00444	0,67	0,1414	Oui
27/02/2017 Concentration potasse à 0,0905N ;Hcl à 0,050681	8,37	OK		0,004129	7	0,103	Oui
28/02/2017 protocole validé avec dissollution de l'huile dans l'éther	6,92	MAUVAISE		0,01141	176		Non
01/03/2017 Protocole validé avec dissolution de l'huile dans l'isobutanol-éther	3	OK		0,0352		0,238	Oui
02/03/2017 Protocole validé	1,9	OK	0,01409	0,0308		0,0471	Oui
03/03/2017 Protocole validée répétabilité	2,28	OK	0,01544			0,0369	Oui
03/03/2017 Protocole validée avec solvant dichlorométhane	1,883	MAUVAISE	0,01107	0,01233	28,3		Non
07/03/2017 Protocole validée Indicateur coloré bleue de thymol	2	MAUVAISE	0,018	0,0186	27,75		Non
07/03/2017 Protocole validée Indicateur coloré bleue de bromothymol	3,18	MAUVAISE	0,02038	0,01989	13,2		Non

3.1 Problèmes rencontrés

3.1.1 Concentrations des réactifs

Dans un premier temps avant de réaliser des modifications sur les concentrations nous avons diminué le volume de potasse alcoolique de moitié il est passé de 10 mL à 5mL (manipulation 2). D'après notre réflexion nous avons pensé judicieux de modifier une fois la concentration de potasse alcoolique puis une fois la concentration d'acide chlorhydrique en succession et non de modifié plusieurs fois la potasse alcoolique et ensuite l'acide chlorhydrique.
Donc après avoir réduit le volume de potasse alcoolique nous avons diminué la concentration en acide chlorhydrique de moitié elle passe de 0,2 M à 0,1M. Nous obtenons des résultats cohérents avec 0% de différence par rapport à la manipulation N°2.
Il est alors possible de réduire la concentration en potasse alcoolique qui passe de 0,2 M à 0,1 M. Les résultats sont cohérent il y a 9,52 % d'écart de différence entre la manipulation 3 et la manipulation 4.
Sachant que nous utilisons un volume de potasse alcoolique plus important que l'acide chlorhydrique nous avons encore réduit la concentration en potasse alcoolique, qui passe de 0,1 M à 0,05 M. Nous obtenons des résultats insatisfaisants il y a 42,11% de différence entre la manipulation 4 et la 5. Cette manipulation ne peut donc pas être retenue.
Lorsque nous faisons la descente de burette pour la manipulation 4 le volume d'acide chlorhydrique délivré est très faible ce qui peut accentuer les erreurs. C'est pour cela que nous avons de nouveau réduit la concentration en acide chlorhydrique de moitié. Et nous obtenons des résultats exploitable avec 9,9 % de différence entre cette manipulation 6 et la 4.
Pour terminer pour plus de précision nous avons dosé l'acide chlorhydrique et la potasse alcoolique que nous réalisions avec des réactifs normés (H^+Cl^- à 0,2 M et H^+Cl^- à 0,1 M).

3.1.2 Miscibilité de l'huile

Nous avons pu observer que l'huile n'était pas miscible avec la potasse alcoolique.
Nous avons donc fait des recherches sur le dosage en retour et nous avons pu constater que plusieurs protocoles conseillaient de dissoudre l'huile dans un solvant avant de l'introduire dans la potasse alcoolique.
Il a donc fallu tester la miscibilité de l'huile et de l'alcool dans différents solvants et nous avons conclu que l'huile et l'alcool étaient miscibles avec trois solvants différents l'éther, le dichlorométhane et l'isobutanol-éther.
Lorsque nous avons testé ces différents solvants en réalisant la manipulation 6 et en les ajoutant nous avons constaté que l'éther et le dichlorométhane étaient des solvants très volatiles. Du fait de cette volatilité, nous obtenons des résultats (descente de burette) très hétérogènes ce qui rend l'exploitation des résultats impossibles.
Or le mélange isobutanol-éther permet d'obtenir des résultats convenables, avec un indice d'acide plus important.
Pour permettre une exploitation des résultats exacts, nous avons testé l'influence du solvant sur la potasse alcoolique en réalisant des témoins et en prenant en compte cette influence dans les calculs.
Cette manipulation N°9 a ensuite était validée.

3.1.3 Indicateur coloré

Apres recherche nous avons constaté que la phénolphtaleine était un indicateur coloré cancérigène et inflammable et normalement utilié pour des dosage acido-basique donc le pH à l'équivalence étaient supérieure à 7 il a donc fallu chercher d'autres indicateurs colorés qui avaient un virage proche de pH 7 puisque le dosage s'effectue entre acide fort H^+Cl^- et base forte K^+OH^-.
Les deux indicateurs que nous avons trouvés sont, le bleu de thymol et le bleu de bromothymol. En testant ces deux indicateurs coloré nous obtenons des résultats très hétérogènes (descente de burette) ce problème peut être dû au fait qu'ils n'ont pas la même structure chimique que la phénolphtaleine. Les écarts de pourcentage avec le protocole N°9 validé au préalable, sont de 27,75 % pour le bleu de thymol et 13,2 % pour le bleu de bromothymol. Ce qui ne permet pas de validé ces nouveaux protocoles utilisant des réactifs. Pour notre protocole final nous gardons donc comme indicateur coloré la phénolphtaleine.

3.2 Validation

3.2.1 Cohérence des résultats (homogénéité, écart de pourcentage, écart-type)

Pour permettre la validation d'un protocole dans lequel nous avons opéré des changements nous nous sommes fixées comme critère l'homogénéité des descentes de burettes. Si celles-ci avaient entre 0,5 et 1 mL d'écart entre la plus petite et la plus grande valeur, nous considérions que l'homogénéité des descentes étaient mauvaises.
Ensuite nous nous sommes concentrées sur l'écart de pourcentage entre le protocole validé et le nouveau protocole. Si cet écart était supérieur à 10% nous considérions qu'il était trop important pour permettre la validation du protocole. Cet écart de pourcentage n'a pas été pris en compte lorsque nous avons ajouté un solvant parce que nous savions que l'indice d'acide serait beaucoup plus important suite au fait que tout l'acide libre présent dans l'huile de tournesol serait libéré.

Notre dernier critère est l'écart type des valeurs obtenues. Cet écart type nous a permis d'avoir un ordre d'idée. S'il était relativement petit inférieur à 10^{-1} nous considérions le protocole apte à être validé.
Si ces trois critères étaient justes cela nous permettait de réaliser la répétabilité en vue d'une validation définitive du protocole.

3.2.2 Répétabilité

Pour permettre la validation définitive du protocole nous avons réalisé une répétabilité en changeant de manipulateur.
Pour réaliser cette répétabilité nous faisons trois répétitions puis trois témoins. Si les descentes de burettes étaient homogènes nous considérions que la manipulation était validée.
Nous avons réalisé cette répétabilité sur toutes les manipulations avant validation. Soit les manipulations 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11.
Nous n'avons pas jugé nécessaire de réaliser cette répétabilité sur les manipulations 1, 5, 9, 12, 13, 14, car les descentes de burettes et les résultats d'indice d'acide lors des trois répétitions n'étaient soit, pas homogène soit l'écart de pourcentage était trop important. Nous n'avons donc pas persisté sur ces changements de protocoles.
Le protocole final que nous avons validé est la manipulation 11, soit avec une concentration en acide chlorhydrique de 0,05 M, un volume de potasse alcoolique de 5 mL à 0,1 M et comme indicateur coloré la phénolphtaleine.

.

Protocole final validé :

- Réaliser une potasse alcoolique à 0,1M environ
- Doser cette potasse alcoolique avec de l'acide chlorhydrique à 0,1M normé
- Réaliser une solution d'acide chlorhydrique à 0,05 M
- Doser cet acide chlorhydrique avec la potasse alcoolique à 0,1M.

- Réaliser un témoin, dans un erlenmeyer introduire 5mL de potasse alcoolique à 0,1 M et 5mL du mélange isobutanol-éther.
- Doser ce témoin avec l'acide chlorhydrique à 0,05 M théorique.

- Réaliser l'échantillon, dans un erlenmeyer introduire 5 mL de potasse alcoolique à 0,1 M, 2,5 mL isobutanol pure, 2,5 mL d'éther pure puis 0,4 grammes d'huile (il est possible de réaliser un mélange isobutanol-éther et d'huile plus important pour limiter les erreurs de peser).
- Doser cet échantillon avec l'acide chlorhydrique à 0,05 M théorique.

- Réaliser les calculs en prenant en compte l'influence du solvant.

DISCUSSION

Précisions des chiffres

Lorsque nous avons voulu valider le protocole, nous avons pris l'initiative de doser tous les réactifs pour le protocole initial et pour le protocole final (acide chlorhydrique et potasse alcoolique) afin d'avoir leurs concentrations exactes. Aussi nous avons relevé la pesée de l'huile à 10^{-3}g. Toutes ces étapes ont permis d'obtenir une manipulation des plus rigoureuses ainsi qu'un calcul et des résultats les plus précis possibles. C'est à ce moment que nous avons constaté l'importance de faire ce dosage en permanence. En effet, les résultats trouvés lors de cette validation, s'avéraient environs 15 fois plus petits que ceux trouvés en se basant sur les concentrations indiquées sur les flacons des solutions dites normées (puisqu'elles n'étaient pas bonnes). Cette nécessité à être très rigoureux et pointu sur ces critères, est dû au fait que les concentrations et les volumes soit très petits, et donc par conséquent les résultats aussi. C'est pour cette raison que la moindre erreur de précision à une très grande influence sur les résultats.

Normalisation des concentrations des réactifs

Comme dit précédemment, les concentrations indiquées sur les flacons des réactifs dits normés n'était pas bonnes, il aurait peut-être fallu utiliser des normadoses pour faire des solutions normées. Nous en sommes malheureusement rendu compte trop tard et n'avons pas eu le temps de le faire.

Etudes des solvants et de la miscibilité de l'huile.

Sur le protocole initial sur lequel nous nous sommes basé, l'huile est dissoute dans de la potasse alcoolique. Sauf que nous avons remarqué une très mauvaise miscibilité de cette solution. Nous nous sommes donc posé la question de savoir si cette mauvaise miscibilité de l'échantillon (huile) dans la potasse alcoolique n'influait pas sur les résultats. En effet à cause de cette mauvaise miscibilité, il se pourrait que les acides libres ne réagissent pas en totalité avec la potasse alcoolique, ce qui donnerait un indice d'acide faux. Nous avons donc effectué des recherches et avons trouvé que la majorité des protocoles sur la mesure de l'indice d'acide utilisaient des solvants. Comme vu dans la partie 3.1.2 miscibilité de l'huile, plusieurs solvants ont étaient testé avec des résultats plus ou moins concluant. Nous avions donc pensé faire une recherche sur la miscibilité et les solvants afin de mieux comprendre ces réactions. Malheureusement par manque de temps nous n'avons pu effectuer cette étude.

Substitution de la potasse

Comme nous savons que l'acide chlorhydrique réagit avec le OH^- de la potasse nous avons donc pensé à substituer la potasse par de l'hydroxyde de sodium qui est moins nocif. (Non corrosif et non dangereux). Malheureusement nous avons été victimes du temps. C'est pourquoi cette étape ne reste qu'une suggestion.

CONCLUSION

L'objectif de notre stage était de mettre en place un protocole d'analyse dit « propre » de l'indice d'acide d'une huile, répondant aux critères de la chimie verte.

Ce stage a était enrichissant pour nous car il nous a permis de découvrir en détail le secteur de la chimie verte et ses contraintes. Il nous a demandé un travail rigoureux tout autant en laboratoire que sur nos prises de notes, sur nos calculs de vérifications ainsi que pour le suivi et la compréhension de notre démarche expérimentale.

Il nous a permis concrètement de mettre en œuvre plusieurs principes de la chimie verte.

Pour cela nous avons modifié plusieurs fois le protocole initial en y effectuant des changements (concentrations, volumes, réactifs).

Après observations et recherches l'un de ces changements consiste en l'ajout d'un solvant. Or cet ajout va à l'encontre des principes de la chimie verte mais il est indispensable à l'obtention de résultats corrects puisqu'il permet de doser la totalité des acides libres de l'huile ce qui est l'objectif du TP.

Plusieurs autres pistes restent à explorer, comme la substitution de la potasse par la soude, la normalisation des concentrations des réactifs utilisés ainsi que l'étude des solvants et de leurs miscibilités.

Ce stage nous a aussi permis de comprendre que la chimie verte est un secteur pour lequel il faut, le plus souvent possible se remettre en question pour avancer dans les meilleures conditions.

A la fin de ce stage nous avons donc pu aboutir à un nouveau protocole validé, d'avantage respectueux de l'environnement et du manipulateur.

L'objectif de l'ENSFEA est de transmettre la vision de la chimie verte aux étudiants par le biais de l'enseignement.

Fortes de cette expérience et en réponse à ces principes, nous aimerions poursuivre nos études. Chacune avec un projet professionnel différent mais qui reste néanmoins en adéquation avec notre cursus scolaire.

BIBLIOGRAPHIE

Livre:
Cl. Audigié
J. Figarella
F. Zonszain
1984
"Manipulations d'analyse biochimique"
Édition: doin
Méthodes d'analyse des lipides p215 a p218

Site internet
http://www.lesmetiersdelachimie.com/Tendances/Chimie-verte (consulté le 20 février)

site internet
http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/tribollet-old/RegionR-A/Rubriques/ac-Versailles/ressources/TS/chispe/C11.rtf (consulté le 22 février)
BUREAU C., DEFRANCESCHI M. (1996). Des teintures égyptiennes aux micro-ondes : 100 manipulations de chimie. Ellipses.
DELCROIX G., HAVEL M. (1988). Phénomènes physiques et peintures artistiques. Erec. (ouvrage très spécialisé).

Site internet
https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Indice_d'acide (consulté le 21 février)

Site internet
http://forums.futura-sciences.com/biologie/219119-determination-dune-huile.html (consulté le 22 février)

Site internet
http://physique.chimie.pagesperso-orange.fr/Cours_de_chimie/Bac_Septembre_2000_Chimie_1.htm (consulté le 20 février)

Site internet
http://parlons-chimie.olympiades-chimie.fr/IMG/pdf/travaux_pratiques_sur_l_acidite_oleique.pdf?368/2041bdbc4b712223f3618b5603e21c7bc144b809 (consulté le 20 février)

Site internet
http://www.olympiades-chimie.fr/Concours%202007/Limoges/concours2007sujet%20TP.pdf (consulté le 22 février)