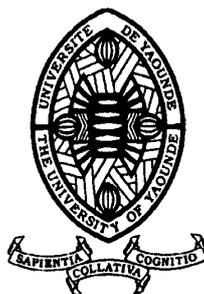


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE DÉPARTEMENT DE
CHIMIE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE
DEPARTMENT OF DEPARTMENT OF
CHEMISTRY

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE L'ACIDE ASCORBIQUE CONTENU DANS LE JUS DE CITRUS MEDICA

Présenté et soutenu publiquement en accomplissement partiel en vue de
l'obtention du Diplôme de Professeur de l'Enseignement Secondaire Deuxième
Grade(DI.P.E.S.II)

Par :

MISTE SAMAKA Pamela
Licenciée en Chimie

Sous la direction
Dr. René NGANSOP
Chargé de Cours



Année Académique
2015-2016



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

DÉDICACE

Je dédie très affectueusement ce travail :

A mes parents,

SAMAKA JOËL

TONGOU TODOU MARIE

A mon cher époux,

DAWAI DAVID T. M.

A mes enfants,

NAWLAN TONGOU MAELYS

ZOUNIANBA DAWAI NIELS L.

REMERCIEMENTS

- Au Seigneur Dieu tout puissant qui m'a donné de pouvoir réaliser ce travail
- Au Docteur NGANSOP René, Chargé de Cours à l'École Normale Supérieure de Yaoundé, pour avoir accepté de nous initier à la recherche, pour sa disponibilité, sa patience, son attention, ses conseils, et toute la documentation mise à notre disposition ;
- Aux enseignants des Départements de Chimie et de Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé pour leurs enseignements. En particulier Pr WAFO Pascal, M. MBENE Kenneth ;
- À tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier Jean-Pierre OMAN, Alain SOINTAR et Dr. TCHATAT
- À mes parents SAMAKA Joël et TONGOU T. Marie pour leur soutien moral et matériel inconditionnel
- A mon très cher époux DAWAI David pour ses encouragements, son assistance morale, intellectuelle, matérielle et financière ;
- À mes très chers frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien indéniable ;
- À mes camarades de promotion, en particulier NOUEMSI T. Nadège, NGAYAM H. Casimir, ZOUA Fred, DAWA Nadine, TEGASNE Cathie, SUENOU Ernest, EMCHEU et FOTSO avec lesquels j'ai passé des moments mémorables au cours de cette année de formation.

CERTIFICATION

Je soussigné, Dr. NGANSOP René, certifie que les travaux effectués par l'étudiante MISTE SAMAKA Pamela, matricule 08Y195, portant sur **L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE L'ACIDE ASCORBIQUE CONTENU DANS LE JUS DE CITRUS MEDICA** sont ses propres travaux et ont été faits sous ma supervision au laboratoire de Chimie Inorganique de l'ENS de l'Université de Yaoundé I.

Fait à Yaoundé le... 02 JUIN 2016

Le directeur de mémoire



NGANSOP René

Chargé de cours (ENS)

SOMMAIRE

DÉDICACE	ii
REMERCIEMENTS	iii
SOMMAIRE	iv
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	viii
ABREVIATIONS	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	x
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LA CINÉTIQUE CHIMIQUE, LE CITRON ET L'ACIDE ASCORBIQUE	3
1.1. Généralités sur la cinétique chimique	4
1.1.1. Vitesse des réactions	4
1.1.2 Ordre d'une réaction.....	5
1.1.2.1 Réaction d'ordre 0 (x=0).....	5
1.1.2.2 Réaction d'ordre 1 (x=1).....	5
1.1.2.3 Réaction d'ordre 2 (x=2).....	6
1.1.3 Degré d'avancement d'une réaction.....	6
1.1.4 Influence de la température	7
1. 2. Généralités sur le citron.....	8
1.2.1. Origine et expansion du citron	8
1.2.2. Variétés du citron	9
1.2.3. Composition et apport énergétique du jus de citron	9
1.2.4. Usages du citron	10
1.2.5. Acides du citron.....	12

1.3. Généralités sur l'acide ascorbique	13
1.3.2. Importance de la vitamine C	17
1.3.3. Principales sources naturelles de la vitamine C	17
1.3.4. Méthodes de dosage de la vitamine C.....	19
CHAPITRE 2 :MATÉRIAUX, RÉACTIFS, MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	20
2.1. Matériaux.....	21
2.1.1. Citron : origine et conditionnement	21
2.1.2. Matériel	21
2.2. Réactifs.....	21
2.3. Méthodes expérimentales.....	22
2.3.1. Dosage en retour de l'acide ascorbique aux différentes températures.....	22
2.3.1.1. Principe.....	22
2.3.1.2. Équations	22
2.3.1.3. Protocole expérimental.....	23
2.3.1.4. Formules littérales	23
CHAPITRE 3 :RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS	25
3.1. variation de la concentration de la vitamine c en fonction du temps de chauffage aux différentes températures	26
INTERPRÉTATIONS	35
3.2. Détermination des paramètres cinétiques.....	36
3.2.1. Ordre de la réaction, constantes de vitesse, temps de demi-réaction et vitesses initiales	36
3.2.2. Energie d'activation et facteur pré-exponentiel	44
INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES	46
CONCLUSION GÉNÉRALE	47
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48
ANNEXES	50

RÉSUMÉ

Ce travail est une contribution à l'étude cinétique de la dégradation thermique de la vitamine C du jus de « *citrus medica* » (citron récolté dans la localité de BAFIA dans la région du Centre au CAMEROUN) utilisé comme solvant dans les cures de revitalisation proposées en médecine douce. Cette étude est réalisée aux températures variant entre 295 et 363 K en dosant par la méthode iodométrique la vitamine du jus à 293 K, 313K, 333K, 343K, 353K et 363K. Les résultats obtenus au terme de l'étude montrent que l'acide ascorbique contenu dans le jus s'oxyde lentement à température ambiante, et se dégrade 50 fois plus rapidement quand on élève la température (entre 313K et 363K).

L'étude montre que la dégradation de la vitamine C dudit jus au cours du chauffage ne suit pas une loi linéaire et que la réaction est d'ordre 1. Aux différentes températures 333K, 343K, 353K et 363K, les constantes de vitesse obtenues sont respectivement $0,013\text{min}^{-1}$; $0,013\text{min}^{-1}$; $0,156\text{min}^{-1}$; $0,306\text{min}^{-1}$. Aux mêmes températures sus-évoquées, les temps de demi-réactions vont de 53,32 minutes à 2,27 min pendant que la vitesse de réaction augmente lorsque la température augmente.

L'étude montre enfin que l'énergie d'activation est de 25KJ/mol^{-1} et le facteur pré-exponentiel K_0 est égal à $0,726\text{s}^{-1}$.

ABSTRACT

This work is a contribution to the kinetics study of thermal degradation of vitamin C from the fruits of <<*citrus medica*>> (lemon harvested from a locality of Bafia in the Center region of Cameroon) used as a cure for revitisation proposed by traditional healers. This study is realized at a temperature interval from 295K to 363K and followed by iodometric titration of the fruit vitamin at 293K, 313K, 333K, 343K, 353K, and 363K. The results obtained showed that ascorbic acid contained in the fruit was oxidized gently at room temperature, and oxidation increases 50 times faster when the temperatures are between 313K and 363K.

The study revealed that the degradation of vitamin C of this fruit during heating does not follow the linear law of 1st order reaction. At different temperatures 333K, 343K, 353K, and 363K, the speed constants obtained were ; 0.013, 0.013, 0.156 min⁻¹ respectively. At the same temperatures, the time for the half reactions increased with increase in temperature.

This study finally revealed that the activation energy is 25 KJmol⁻¹ and the exponential factor K₀ is 0.726s⁻¹

ABREVIATIONS

BB : bleu de bromothymol

AA : Acide Ascorbique

ξ : Avancement maximal de la réaction

α : Degré ou taux d'avancement de la réaction

t: Temps

$t_{1/2}$: Temps de demi- réaction

K : Constante de vitesse

n_i : Nombre de mole initial

n_t : Nombre de mole à un instant quelconque

C_t : Concentration à un instant quelconque

C_0 : Concentration initiale du diiode

C_a : Concentration de l'Acide Ascorbique

V_0 : Volume de la solution de diiode préparée

V_1 : Volume d'Acide Ascorbique

T : Température

FF : Furfural

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Composition moyenne de 100g de jus de <i>citrus medica</i> (http : //cuisine.journaldesfemmes.com)	9
Tableau II: Composition moyenne de 100g de jus de citron (Apfebaum et al, 1981)	10
Tableau III : Teneurs en vitamine C de quelques aliments (DURANDEAU ET DURUPHTY, 1994).....	18
Tableau IV : Besoins journaliers indispensables en vitamine C pour l'organisme humain (Wikipédia.org)	19
Tableau V : Évolution des concentrations d'acide ascorbique en fonction de la durée d'exposition à la température ambiante (22°C).	26
Tableau VI : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 40°C.	27
Tableau VII : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 60°C	28
Tableau VIII : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 70°C	29
Tableau IX : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 80 °C	30
Tableau X : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 90°C	31
Tableau XI : facteurs de corrélation à différentes températures suivants les ordres	43
Tableau XII : paramètres cinétiques à différentes températures :	44

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Formule semi-développée de l'acide malique	13
Figure 2 : Formule semi-développée de l'acide citrique.....	13
Figure 3: Schéma moléculaire de l'acide ascorbique.....	14
Figure 4 : Formule semi-développée de l'acide ascorbique.....	15
Figure 5 : Acide L-ascorbique (vitamine C) (1a) ; acide D-ascorbique (1b) ; acide L-isoascorbique (2a) ; acide D-isoascorbique (2b)	16
Figure 6 : Protonation de l'ascorbate pour donner l'hydroxy-cétone.....	16
Figure 7 : photographie des fruits et un verre de jus de citrus medica	21
Figure 8 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée d'exposition à la température ambiante (22°C)	27
Figure 9 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 40°C	28
Figure 10 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 60°C	29
Figure 11 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 70°C	30
Figure 12 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 80 °C	31
Figure 13 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 90°C	32
Figure 14 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 22 °C.....	32
Figure 15 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 40 °C.....	33
Figure 17 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 70 °C.....	34
Figure 19 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 90 °C.....	35
Figure 20 : Principaux produits de la dégradation de l'acide L-ascorbique en présence de dioxygène (<i>JEHL et MADET, 2004</i>).	36

Figure 21 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à température ambiante (22 ⁰ C)	37
Figure 22 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à température ambiante (22 ⁰ C)	37
Figure 23 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 40 ⁰ C ...	38
Figure 24 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 40 °C	38
Figure 25 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 60 ⁰ C ...	39
Figure 26 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 60 °C	39
Figure 27 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps 70 ⁰ C	40
Figure 28 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 70 °C	40
Figure 29 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 80 ⁰ C ...	41
Figure 30 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 80 °C	41
Figure 31 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 90 ⁰ C ...	42
Figure 32 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 90 °C	42

INTRODUCTION

De nombreuses études ont démontré les effets bénéfiques d'un régime riche en fruits et légumes. Ces effets pourraient être dus en partie aux vitamines et sels minéraux contenus dans ces produits. Des effets antiscorbutique, protecteur capillaires, antiseptique ont été mis en évidence pour certains d'entre eux au nombre duquel le citron. Le citron a été étudié et s'est révélé très riche en acide citrique (qui alcalinise) et en vitamine C. D'après certaines études, la consommation régulière du jus d'un citron avec de l'eau chaude à jeun faciliterait la digestion, dissoudrait les calculs rénaux et le mauvais cholestérol (www.amelioretasanté.com). Sachant que la vitamine C contenu dans le jus est thermosensible, quel peut donc être l'impact de l'eau chaude sur ce constituant revitalisant très nécessaire à l'Homme qui ne peut la synthétiser naturellement? Cette recette étant d'un certain intérêt, des études ont été menées dans le laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure (E.N.S.) de Yaoundé sur la stabilité des acides (citrique et ascorbique) de ce jus. Parmi ces travaux on peut citer ceux de CHIMI (2009), ZOCC (2013) et NANA YOUMBI (2014). Les travaux des premiers cités ont porté juste sur le taux de dégradation de l'acide ascorbique à différentes températures ; le troisième était consacré à l'étude cinétique de la dégradation de l'acide ascorbique du jus de citron récolté dans la « Lékié ». Sachant que l'activité de l'acide ascorbique dépend de l'acidité du milieu, nous avons repris le travail de NANA(2014) en remplaçant le « citrus aurantifolia » par le « citrus medica » afin de:

- vérifier l'influence des conditions édaphiques ;
- rationaliser l'utilisation du jus de citron ;
- revaloriser le jus de citron ;
- de nous familiariser avec les techniques de laboratoire.

À cet effet, le présent travail sera bâti sur trois principaux chapitres :

- Le premier présente une revue de littérature sur la cinétique chimique, le citron et les éléments revitalisants
- Le deuxième présente les matériaux, les réactifs, le matériel et les méthodes expérimentales utilisées.
- Le troisième est relatif aux résultats obtenus, à leur interprétation et aux suggestions.

❖ Objectif général

Étudier les paramètres cinétiques de la dégradation thermique de l'acide ascorbique du jus de « citrus medica »

❖ Objectifs spécifiques

- Recenser les usages du citron ;
- Quantifier l'acide ascorbique du citron ;
- Étudier le devenir du jus de citron après chauffage ;
- Déterminer le temps au bout duquel le chauffage détitre à moitié ou entièrement l'acide ascorbique.

❖ Motivation

- L'inaccessibilité aux hôpitaux pour certains ;
- Le cout élevé des médicaments ;
- Le rôle de la vitamine C dans l'organisme.

CHAPITRE 1 :
GÉNÉRALITÉS SUR LA CINÉTIQUE
CHIMIQUE, LE CITRON ET L'ACIDE
ASCORBIQUE

1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution d'une réaction au cours du temps et des facteurs qui influent sur la vitesse des réactions.

1.1.1. Vitesse des réactions

Une vitesse de réaction est la variation d'une grandeur caractéristique (concentration, nombre de mole, masse...) en fonction du temps. La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres : la concentration des réactifs, la température, la pression, le solvant et la présence éventuelle d'un catalyseur ou d'un inhibiteur. Si on considère la réaction suivante :



La vitesse de la réaction (V) est donnée par la variation des concentrations de A, B ou C en fonction du temps :

$$\text{Vitesse} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \text{ exprimée en mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

On trouve expérimentalement que la vitesse peut dépendre de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse suivante :

$$\text{Vitesse} = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$$

Où k est la constante de vitesse pour la réaction considérée. Les exposants x et y sont les ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à A et B. L'ordre global de la réaction est la somme des ordres partiels (soient $x+y$ dans le cas présent).

Si on considère la réaction $mA+nB \rightarrow AmBn$

À volume constant, la vitesse v s'écrit :

$$v = \frac{d[AmBn]}{dt} = -\frac{1}{m} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^x [B]^y$$

La vitesse de la réaction sera d'autant plus grande que la concentration des réactifs est grande.

1.1.2 Ordre d'une réaction

L'ordre de la réaction ou ordre global est la somme des ordres partiels qui sont des données expérimentales. L'ordre peut être nul, entier ou fractionnaire. Lorsque la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration, l'ordre est nul. L'ordre d'une réaction est toujours positif et peut être déterminé en mesurant la concentration, soit d'un réactif ou d'un produit de la réaction à des temps différents, et en étudiant la variation de cette dernière en fonction du temps, les autres paramètres étant constants.

1.1.2.1 Réaction d'ordre 0 (x=0)

$$\text{Vitesse} = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{d'où } d[A] = -kdt$$

L'intégration entre 0 et t donne $[A]_t = [A]_0 - kt$ où $[A]_0$ est la concentration de A au temps $t=0$ et $[A]_t$ est la concentration de A au temps t. Une réaction d'ordre zéro est caractérisée par une dépendance linéaire de la concentration [A] en fonction du temps. La constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$.

1.1.2.2 Réaction d'ordre 1 (x=1)

$$\text{vitesse} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{d'où } \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

L'intégration entre 0 et t donne $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt$. Une réaction du premier ordre est caractérisée par une dépendance linéaire du logarithme népérien de la concentration [A] en fonction du temps. La constante k s'exprime en s^{-1} .

1.1.2.3 Réaction d'ordre 2 (x=2)

$$\text{vitesse} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{d'où} \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

$$\text{L'intégration entre 0 et t donne} \quad \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Une réaction du second ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de l'inverse de la concentration [A] en fonction du temps. La constante k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.1.3 Degré d'avancement d'une réaction

L'avancement chimique molaire, noté ξ , est défini comme la variation de quantité de matière d'un réactif ou d'un produit exprimée en mole et ramenée à son coefficient stœchiométrique. Il s'agit d'une grandeur qui caractérise l'état d'avancement de la réaction étudiée, en s'affranchissant de l'influence des coefficients stœchiométriques de la réaction on a:

$$d\xi = \frac{dn_{Ai}}{\nu_{Ai}}$$

Avec n_{Ai} le nombre de moles du constituant A_i et ν_{Ai} coefficient stœchiométrique algébrique ; $d\xi$ représente une variation élémentaire (entre deux instants très proches, t et t+dt).

C'est une grandeur positive, lorsque la réaction a lieu dans le sens direct de transformation des réactifs en produits. Elle devient négative, dans le cas contraire.

L'avancement chimique initial étant nul, l'avancement chimique molaire ξ s'exprime, après intégration, comme suit :

$$\xi = \frac{n_{A_i}^t - n_{A_i}^0}{\nu_{A_i}}$$

La valeur de l'avancement de réaction peut alors, lorsque la réaction est incomplète, être inférieure à la valeur maximale de l'avancement de réaction ξ_{\max} . On peut donc, pour mesurer l'évolution de la réaction par rapport à l'évolution maximale, définir un taux d'avancement de réaction que l'on notera x , x étant une grandeur sans dimension, qui représentera la fraction de réactifs ayant réagi par rapport à celle qui aurait disparu si la réaction était totale. Le taux ou degré d'avancement de réaction x s'écrit :

$$x = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Lorsque la réaction est totale, c'est à dire lorsqu'elle consomme la totalité d'au moins un des réactifs, le taux d'avancement de réaction vaut 1 (ou encore 100%). Si ce n'est pas le cas, le taux d'avancement de réaction est compris entre 0 et 1 (ou entre 0 et 100%). À volume constant on a : $x = \frac{C_i - C_t}{V_i C_i}$

1.1.4 Influence de la température

La température a une grande influence sur la vitesse des réactions chimiques. L'influence de la température a été établie par Arrhénius en 1935. La relation qui porte son nom relie la température à la constante de vitesse. C'est ainsi que pour deux températures T_1 et T_2 on a l'équation :

$K_1 = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT_1}}$ $K_2 = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT_2}}$ dans laquelle K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse aux températures respectives T_1 et T_2 . K_0 est le facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation (qui représente la barrière énergétique que la ou les molécules de réactifs doivent franchir pour devenir produit). Pour déterminer ces deux paramètres, il faut disposer de plusieurs valeurs du coefficient de vitesse déterminées à des températures différentes sur une plage assez large. La vérification de l'alignement des points ($\ln K = f(1/T)$) permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation à partir du coefficient directeur de la droite passant par ces points et le

facteur pré exponentiel à partir de son ordonnée à l'origine. En admettant que la réaction ait bien un comportement d'Arrhenius, on peut écrire :

$$\ln K_1 = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT_2}$$

En soustrayant ces deux expressions membre par membre, on obtient :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

D'où l'on obtient l'expression de E_a :

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

1. 2. GÉNÉRALITÉS SUR LE CITRON

1.2.1. Origine et expansion du citron

Le citron est un agrume fruit du citronnier, un arbre appartenant à la famille des rutacées. Originaire d'Inde le citron gagne la Chine il y a environ 3000 ans puis, tout le moyen orient et ensuite les hébreux qui commencèrent sa culture car l'utilisaient lors de cérémonies religieuses. Il était également indispensable lors de certaines cérémonies en Grèce Antique. Là, il était considéré davantage comme médicament. C'est grâce aux Arabes, enfin, que le citron a conquis tout le bassin Méditerranéen, avec une préférence pour l'Espagne et l'Italie. C'était autour du Xe siècle. En France, il connut le succès aux alentours du XVIIIe siècle, en tant que produit de beauté mais surtout comme remède contre le scorbut, notamment dans la marine. (<https://fr.m.wikipedia.org>)

Il est aujourd'hui bien implanté sur tout le pourtour méditerranéen. Les feuilles du citronnier sont persistantes, vert intense, ses fleurs odorantes ont la forme de petits lys. Le citron est l'un des fruits les plus employés en médecine naturelle.

1.2.2. Variétés du citron

Les nombreuses qualités du citron sont connues depuis si longtemps qu'il n'existe plus de forme sauvage. On trouve plusieurs variétés sur les marchés :

- "l'euréka" américain
- "l'interdonato" de Sicile
- le "verna" d'Espagne
- la "lime" ou citron vert cultivé dans les pays tropicaux (Antilles, Côte d'Ivoire, Mexique, Brésil). (www.lesfruitsetlegumesfrais.com).

1.2.3. Composition et apport énergétique du jus de citron

Le jus de citron contient des vitamines B1, B2 et C (50 mg pour 100 g), des sels minéraux (en particulier le potassium), des oligo-éléments, des sucres, des mucilages, des acides organiques (citrique, malique, acétique et formique) et des flavonoïdes (hespéridine). On lui attribue de nombreux effets, mais nous citerons uniquement ceux qui sont démontrés scientifiquement. Le tableau I donne la composition moyenne de 100 grammes de jus de *citrus medica*. (www.mr-plantes.com)

Tableau I: Composition moyenne de 100g de jus de *citrus medica*([http : //cuisine.journaldesfemmes.com](http://cuisine.journaldesfemmes.com))

SUBSTANCES NUTRITIVES	VALEURS NUTRITIONNELLES POUR 100g DE JUS DE CITRON(en g)
Protides	0,9
Glucides	2,5
Lipides	0,4

Dans le tableau II, nous avons la composition moyenne de 100 grammes de jus citron

Tableau II: Composition moyenne de 100g de jus de citron (Apfebaum et al, 1981)

composants	Masse(en g)
Eau	88.5
Acides organiques	5
Glucides	2.5
Protéines	0,90
Lipides	0,3
Fibres	2,70
Potassium	0,153
Calcium	0,025
Fer	0,005
Vitamine c	0,053
Énergie	121kj (29kcal)

1.2.4. Usages du citron

➤ Antiscorbutique

C'est la propriété la plus importante du citron, due à sa teneur en vitamine C. Bien qu'il existe des végétaux présentant une concentration beaucoup plus grande de vitamine C que le citron, comme l'églantier (500-800 mg pour 100 g) et le groseillier (jusqu'à 400 mg), l'effet antiscorbutique du citron est très marqué à cause de sa composition équilibrée en sels minéraux et acides organiques.

Le **scorbut** est la maladie qui survient en raison d'une carence en vitamine C (acide ascorbique). Cette vitamine se trouve uniquement dans les aliments végétaux frais. Bien que les déficiences graves en vitamine C soient aujourd'hui très rares, on peut en rencontrer des cas légers chez les gens qui ont une alimentation déséquilibrée ou pauvre en légumes verts et fruits frais.

➤ **Tonifiant**

Par sa teneur en vitamines, sels minéraux et acides, le citron stimule l'activité des organes digestifs et a un effet revitalisant sur tout l'organisme. Il convient aux dyspeptiques (personnes présentant une digestion difficile) et, si paradoxal que cela puisse paraître, à ceux qui souffrent d'acidité gastrique. Malgré sa saveur acide, le citron se comporte chimiquement comme un amphotère et neutralise aussi bien l'excès d'alcalinité que l'excès d'acidité.

En cas d'indigestion ou d'embarras gastrique, le citron constitue un remède populaire qui s'administre sous forme de jus dissout dans un demi-verre d'eau, avec une cuillerée à café de bicarbonate de soude.

➤ **Alcalinisant et dépuratif**

Le citron provoque une alcalinisation de tout l'organisme, ce qui est très bénéfique pour ceux qui ont une alimentation riche en viandes ou protéines, entraînant un excès de résidus acides comme l'acide urique. Quand le pH (degré d'acidité ou d'alcalinité) vire vers l'alcalinité dans le sang et l'urine, la dissolution et l'élimination des sédiments uriques des reins et des articulations sont facilitées. Le jus de citron est hautement recommandable aux personnes souffrant de calculs rénaux, goutte ou arthrite, comme à celles qui désirent dépurifier leur sang et améliorer leur santé.

➤ **Dissolvant des calculs rénaux**

Les citrates (sels d'acide citrique) contenus dans le jus de citron, en particulier le citrate de potassium, empêchent la formation de calculs rénaux et facilitent leur dissolution. Cela a été vérifié par des expériences scientifiques, à la fois avec les calculs iniques et les calculs oxaliques (les types les plus fréquents).

Cette propriété des citrates, combinée à l'action alcalinisante décrite, fait du jus de citron un authentique médicament pour les malades du rein.

➤ **Protecteur capillaire et vénotonique**

Par sa teneur en hespéridine, diosmine et autres flavonoïdes, d'action similaire à la vitamine P, le citron renforce la stabilité des vaisseaux capillaires et améliore la circulation veineuse. Il se révèle très utile en cas de jambes enflées, œdèmes, varices, hémorroïdes, thromboses et embolies. Il est très conseillé aux hypertendus.

➤ Antiseptique

Appliqué directement sur les amygdales ou à l'intérieur du nez à l'aide d'une coton tige, le jus de citron fait disparaître les bacilles diphtériques chez les malades atteints de cette maladie. Ce fait a été prouvé personnellement par le Dr Ernst Schneider, et coïncide avec d'autres expériences qui démontrent le pouvoir bactéricide du citron. Citons comme exemple l'épidémie de choléra qui se produisit au Venezuela en 1855, et qui fut jugulée grâce à une consommation massive de citron par la population.

Appliqué localement, le jus de citron se révèle très utile contre les amygdalites (angines) et les pharyngites. Il se montre également bénéfique comme antiseptique pour tout type de blessures et d'ulcères cutanés.

Appliqué localement, le jus de citron se révèle très utile contre les amygdalites (angines) et les pharyngites. Il se montre également bénéfique comme antiseptique pour tout type de blessures et d'ulcères cutanés.

➤ Cosmétique

Le jus de citron adoucit et hydrate la peau, fortifie les ongles fragiles, fait briller les cheveux tout en atténuant les pellicules.

1.2.5. Acides du citron

Le jus de citron contient essentiellement 3 acides dont 2 (l'acide malique et l'acide ascorbique) sont en teneurs faibles face au troisième l'acide citrique ($\pm 6,08\text{g}$ d'acide citrique pour 100g de jus). On considère que ce dernier intervient pour 95% de l'acidité globale du citron. (*mr-gingseng.com*)

- Acide Malique

L'acide malique (acide 2-hydroxybutane-1,4-dioïque) de formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ est un acide alpha hydroxylé de formule semi-développée $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$ (figure 1) répandu dans le règne végétal. C'est un acide naturel présent dans la plupart des fruits et spécifique dans les pommes et les raisins et dans de nombreux légumes. Il est commercialement fabriqué par synthèses chimiques. L'acide malique possède des propriétés diurétiques et fournit de l'énergie cellulaire en intervenant dans le processus de production de glucose. Sa fermentation par des bactéries permet également la production du vin, notamment le vin rouge. L'absorption

d'acide malique serait réputée pour diminuer les risques de calculs rénaux. L'acide malique est parfois utilisé dans le traitement de la fibromyalgie.

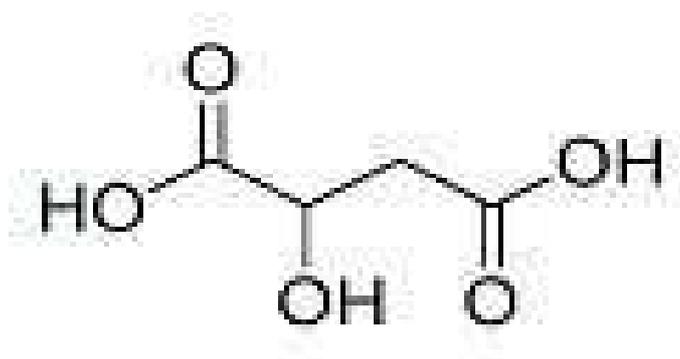


Figure 1: Formule semi-développée de l'acide malique

- Acide Citrique

L'acide citrique est à l'origine de 95 % de l'acidité totale du jus de citron; (*@t home, ressources scientifiques s maj. 08/2000*)

Il est très présent dans les citrons, les cerises, le raisin ; il est également présent dans le sang à raison de 25 mg/L. A la température ambiante, l'acide citrique est une poudre blanche. Sa formule semi-développée est donnée à la figure 2.

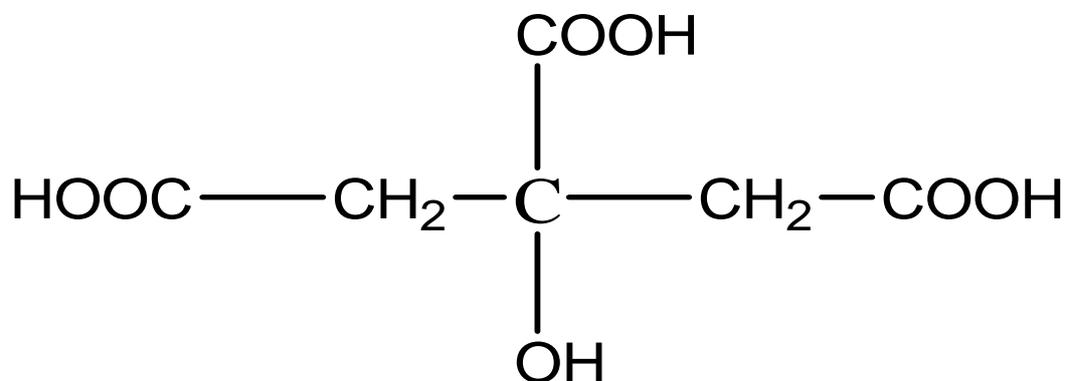


Figure 2 : Formule semi-développée de l'acide citrique

Il est utilisé en tant qu'antioxydant dans les boissons gazeuses sous le sigle E330 ; il est présent dans les cosmétiques et les shampooings à base de fruits.

1.3. Généralités sur l'acide ascorbique

L'acide ascorbique se présente sous l'aspect de poudre cristalline blanche ou légèrement jaunâtre. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol, insoluble

dans l'éther. Il est relativement stable à l'air sec, oxydable en solution aqueuse et en mélanges, surtout en présence d'alcalin, de cuivre et de fer. Son pH se situe entre 2,4 à 2,8 dans une solution aqueuse à 2 %. Sa température de fusion est comprise entre 189°C-193°C avec une légère décomposition.

1.3.1. Structure chimique et propriétés physico-chimiques de l'acide ascorbique

➤ Structure chimique

L'acide ascorbique, plus connu sous le nom de vitamine C est un acide organique ayant des propriétés antioxydantes. Il est présent sous une forme particulière (acide L-ascorbique ou vitamine C) dans de très nombreux aliments, en particulier dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. Le nom ascorbique vient du préfixe grec *a* (privatif) et scorbut, signifiant littéralement anti-scorbut qui est une maladie due à une déficience en vitamine C. Il est synthétisé par presque tous les animaux sauf l'homme, certains singes et certains oiseaux. Sa formule chimique est $C_6H_8O_6$.

Les figures 3 et 4 représentent respectivement le schéma moléculaire de l'acide ascorbique et sa formule semi-développée.

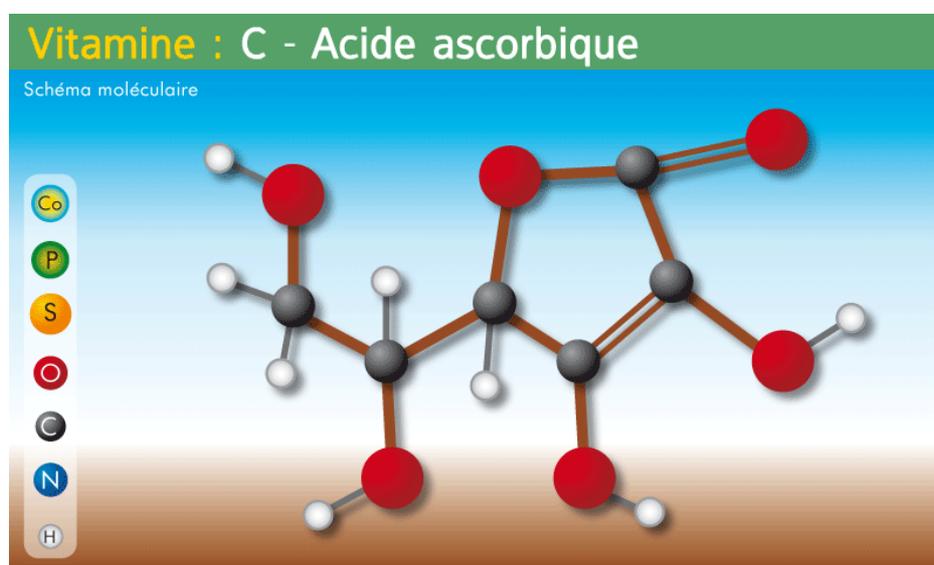


Figure 3: Schéma moléculaire de l'acide ascorbique

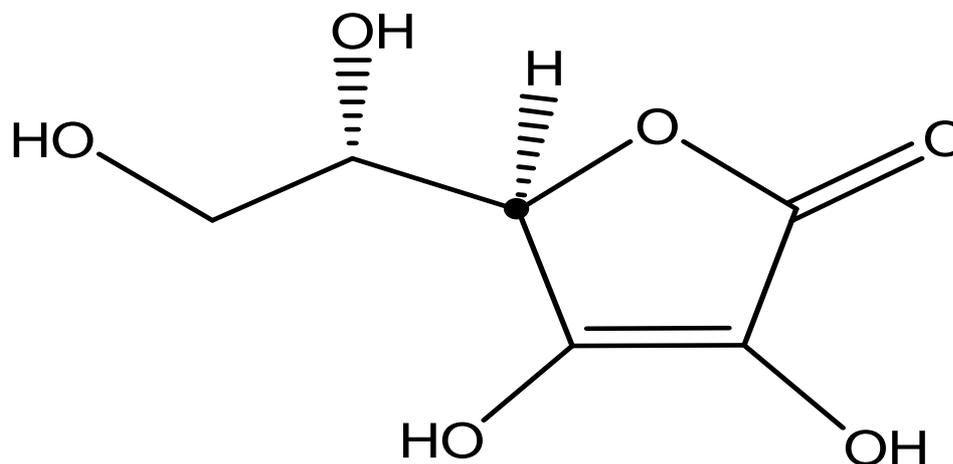


Figure 4 : Formule semi-développée de l'acide ascorbique

➤ **propriétés physico-chimiques**

-Stéréoisomérisation

L'acide ascorbique se présente sous la forme de deux paires d'énantiomères, diastéréoisomères entre elles car ayant deux atomes de carbone asymétriques et étant sans plan de symétrie. Une paire d'énantiomères est connue sous le nom acide ascorbique alors que l'autre est distinguée par le nom d'acide isoascorbique. Les structures de ces énantiomères sont représentées par la figure 5.

- (2*R*)-2-[(1*S*)-1,2-dihydroxyéthyl]-4,5-dihydroxyfuran-3-one ou acide L-(+)-ascorbique, numéro CAS 50-81-7, forme naturelle et connue sous le nom de vitamine C
- (2*S*)-2-[(1*R*)-1,2-dihydroxyéthyl]-4,5-dihydroxyfuran-3-one ou acide D-(-)-ascorbique, numéro CAS 10504-35-5
- (2*R*)-2-[(1*R*)-1,2-dihydroxyéthyl]-4,5-dihydroxyfuran-3-one ou acide D-isoascorbique, numéro CAS 89-65-6
- (2*S*)-2-[(1*S*)-1,2-dihydroxyéthyl]-4,5-dihydroxyfuran-3-one ou acide L-isoascorbique, numéro CAS 26094-91-7

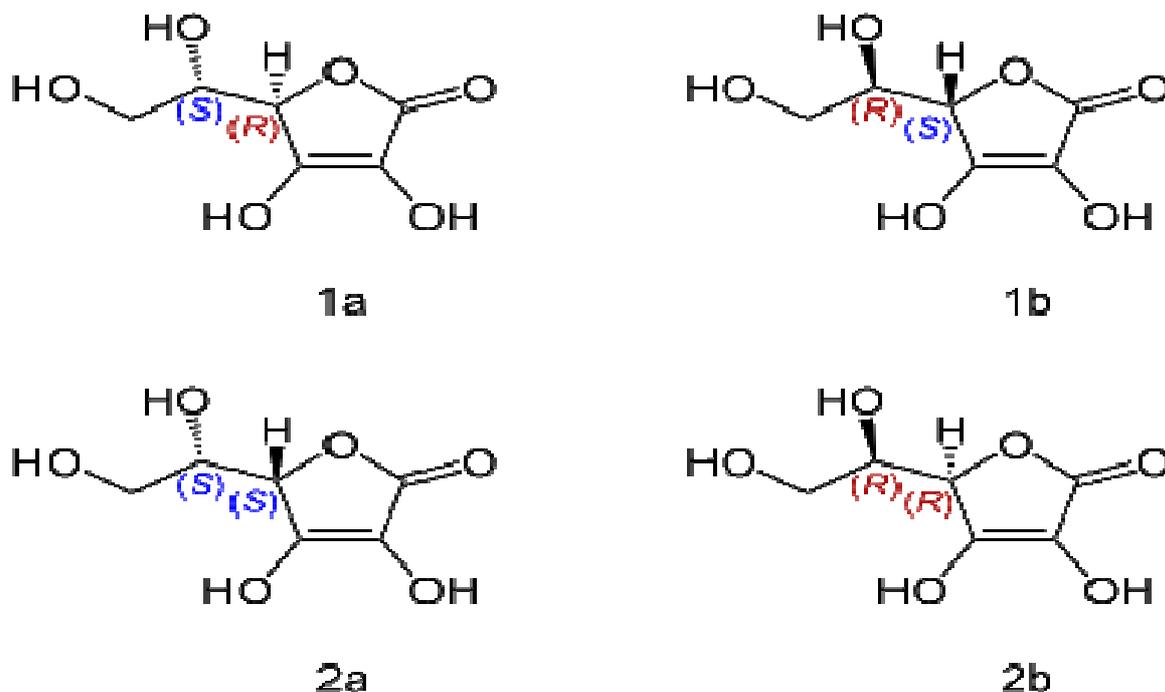


Figure 5 : Acide L-ascorbique (vitamine C) (1a) ; acide D-ascorbique (1b) ; acide L-isoascorbique (2a) ; acide D-isoascorbique (2b)

-Tautomérie

L'acide ascorbique se présente majoritairement sous sa forme stable « énolique » car cette dernière fait apparaître une conjugaison des liaisons doubles, ce qui est stabilisant. Néanmoins cette forme est en équilibre avec une hydroxy-cétone par transfert de proton. La réaction associée est une tautomérisation céto-énolique. Il y a deux formes possibles d'hydroxycétone (figure 6).

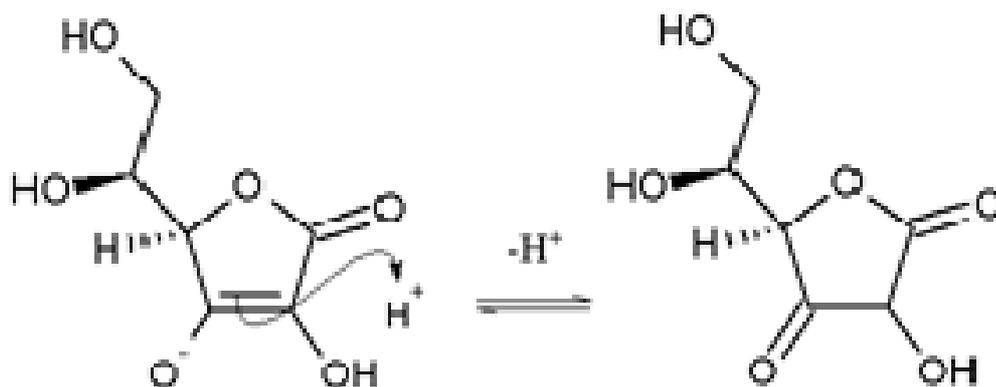


Figure 6 : Protonation de l'ascorbate pour donner l'hydroxy-cétone.

1.3.2. Importance de la vitamine C

L'acide ascorbique ou vitamine C est indispensable au corps humain. Toutefois, le corps humain ne le fabrique pas. Ainsi, seul un apport extérieur permet d'éviter une carence en vitamine C. Cette vitamine est présente dans les fruits et légumes. Elle sert de médicament; elle est antiscorbutique. Enfin, elle renforce les défenses naturelles de l'organisme, accroît les performances physiques et sert d'antirides. L'acide ascorbique intervient dans diverses réactions d'oxydoréduction cellulaires. Elle favorise le développement des os, des tendons et des dents. C'est un additif alimentaire indiqué par le code E300.

1.3.3. Principales sources naturelles de la vitamine C

On la trouve dans les agrumes (orange, citron, pamplemousse) et les légumes (poivrons, pommes de terre). Le cassis, le kiwi, le brocoli et le persil sont également très riches en Vitamine C. C'est le Camu-camu, fruit à baie d'Amazonie, qui a la plus forte teneur régulière en vitamine C naturelle au monde, loin devant l'acerola. Le tableau III donne la teneur moyenne en vitamine C de quelques aliments et le tableau IV les besoins journaliers indispensables en vitamine C pour l'organisme humain par tranche d'âge.

Tableau III : Teneurs en vitamine C de quelques aliments (DURANDEAU ET DURUPHTY, 1994)

ALIMENT	TENEUR MOYENNE EN VITAMINE C (en mg pour 100g d'aliment)
Camu-camu	2800
Lycium	2500
Acérola	1500
Cynorrhodon	1200
Argousier	750
Feuilles de Manioc	285
Cajou (fruit)	219
Cassis	200
Persil	170
Kiwi	80
Citron	65
Oseille de Guinée	65
Orange	60
Fraise	60
Pamplemousse	40
Manioc (racine)	30
Papaye	36 à 109
Vin de palme frais	26
Patate douce	25
Ananas	15 à 40
Pomme de terre	15
Cerise	10
Taro	10
Macabo rouge	08
Mangue	7 à 147
Banane	4 à 15
Raisin	4 à 15
Igname	04

Tableau IV : Besoins journaliers indispensables en vitamine C pour l'organisme humain (Wikipédia.org)

Tranche d'âge	Besoins journaliers indispensables en vitamine C(en mg)
0 à 1 an	35
1 à 10 ans	40
11 ans et au-dessus	45
Individus ayant un mode de vie sain	45
Période de grossesse	60
Femmes allaitantes	80
Atmosphère polluée, période de stress, surmenage	100 à 200

1.3.4. Méthodes de dosage de la vitamine C

On peut doser la vitamine C en utilisant deux méthodes de dosage :

- Le dosage acido-basique

On réalise un dosage pH-métrique de la solution d'acide ascorbique par une solution d'hydroxyde de Sodium (soude).

- Le dosage par oxydoréduction

L'acide ascorbique est oxydé par une solution de diode en excès ; lequel excès est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon

CHAPITRE 2 :
MATÉRIAUX, RÉACTIFS, MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES

2.1. Matériaux

2.1.1. Citron : origine et conditionnement

Les citrons utilisés ont été récoltés dans la localité de BAFIA chef lieu du département du MBAM ET INOUBOU dans la région du Centre au Cameroun.

Les citrons fraîchement cueillis sont lavés, découpés et pressés. Le jus brut obtenu est tamisé puis filtré à travers du coton pour obtenir du jus de citron homogène. Le jus est mis dans des bouteilles et est conservé au frais. La figure 7 représente les fruits de *citrus medica* et le jus extrait de ces fruits.



Figure 7 : photographie des fruits et un verre de jus de citrus medica

2.1.2. Matériel

- Verrerie courante de laboratoire : Bécher, Erlen-meyer, Burette (au zéro automatique), entonnoir, pipette, pissette...
- Balance AND GF-200, d =0 ,0019
- Entonnoir
- Coton ordinaire
- Couteau de cuisine
- Presse-fruits

2.2. Réactifs

- L'acide ascorbique
- Le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ probus à 98% pur (MERK).
- L'iodure de potassium(KI) pur

- Le diiode(Merk)
- La soude 1N
- L'empois d'amidon

2.3. Méthodes expérimentales

2.3.1. Dosage en retour de l'acide ascorbique aux différentes températures

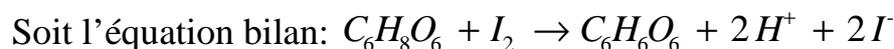
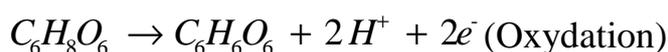
2.3.1.1. Principe

Pour doser l'acide ascorbique nous effectuons un dosage « en retour » (méthode de Durandau). L'acide ascorbique est mis en présence d'un excès de diiode de quantité connue. Une réaction a lieu entre le diiode et l'acide ascorbique. La totalité de la vitamine C est oxydée (réactif limitant) puis, l'excès de diiode est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium.

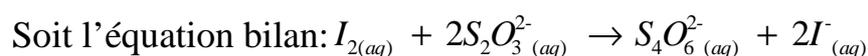
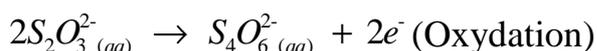
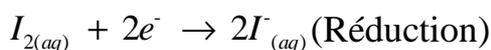
Les différents couples rédox mis en jeu sont : $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$; $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$ et I_2 / I^-

2.3.1.2. Équations

Les demi-équations puis l'équation bilan de la réaction entre la vitamine C et le diiode.



L'excès de diiode est dosé par les ions thiosulfates suivant l'équation bilan ci-dessous:



2.3.1.3. Protocole expérimental

Première étape: oxydation de l'acide ascorbique.

Le jus de citron est porté à une température donnée. L'acide ascorbique est oxydé par une solution de diiode I_2 (aq) en excès: on verse dans un erlen-meyer un volume $V_1 = 5$ mL de la solution d'acide ascorbique et après refroidissement de cette solution dans un bain de glace, on y ajoute un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Deuxième étape: dosage du diiode en excès.

Le diiode en excès est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_4^{2-}$) de concentration $C_3 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon (Le diiode en solution se caractérise par une coloration jaune. On peut accentuer sa visibilité en ajoutant de l'empois d'amidon, qui conduit à un complexe de couleur bleu foncé ou de thiodène. Le volume versé à l'équivalence est celui obtenu au virage de l'indicateur au bleu ($V_E = ?$)).

2.3.1.4. Formules littérales

A l'équivalence, la quantité de matière du réactif titrant versé est égale à la quantité de matière du réactif titré en solution et est donnée par:

$$n_{\text{thiosulfate de sodium}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{C_r \cdot V_r}{2}$$

La quantité de matière d'acide ascorbique ayant réagi avec le diiode est donnée par:

$$n_{\text{acide ascorbique}} = C_0 V_0 - \frac{C_r \cdot V_r}{2}$$

La concentration molaire d'acide ascorbique ayant réagi avec le diiode est donnée par :

$$C_{\text{acide ascorbique}} = \frac{n_{\text{acide ascorbique}}}{V_1} = \frac{2C_0 V_0 - C_r \cdot V_r}{2V_1}$$

La concentration d'acide ascorbique a été déterminée en fonction de la durée de chauffage à différentes températures. Par la suite, le jus de citron est exposé à la température ambiante et la concentration d'acide ascorbique est dans ce cas déterminée en fonction de la durée d'exposition à l'air libre.

CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

3.1 Variation de la concentration de la vitamine c en fonction du temps de chauffage aux différentes températures

Les tableaux IV, V, VI, VII, VIII, IX présentent les différents volumes de thiosulfate (V_t) obtenus à différentes températures en fonction de la durée d'exposition à température ambiante et des temps de chauffage. Les concentrations d'acide ascorbique (C_a) déduites de ces descentes de burettes y sont aussi regroupées.

Les traductions graphiques de ces résultats sont représentées par les figures 8, 9, 10,11, 12, 13.

Tableau V : Évolution des concentrations d'acide ascorbique en fonction de la durée d'exposition à la température ambiante (22°C).

Durée d'exposition (en heure)	0	12	24	48	72	96
V_t(en mL)	6,5 ±0,1	8,4 ±0,1	9,5 ±0,1	11,5 ±0,1	12,5 ±0,1	13,0 ±0,1
C_a(en mmol /L)	4,6 ±0,3	3,3 ±0,2	2,5 ±0,2	1,07 ±0,08	0,36 ±0,05	0,01 ±0,04
Ln (C_a)	1,53	1,19	0,92	0,068	-1,02	-4,60
1 / C_a	0,22	0,30	0,40	0,93	2,78	100
α	0	0,28	0,46	0,77	0,92	1

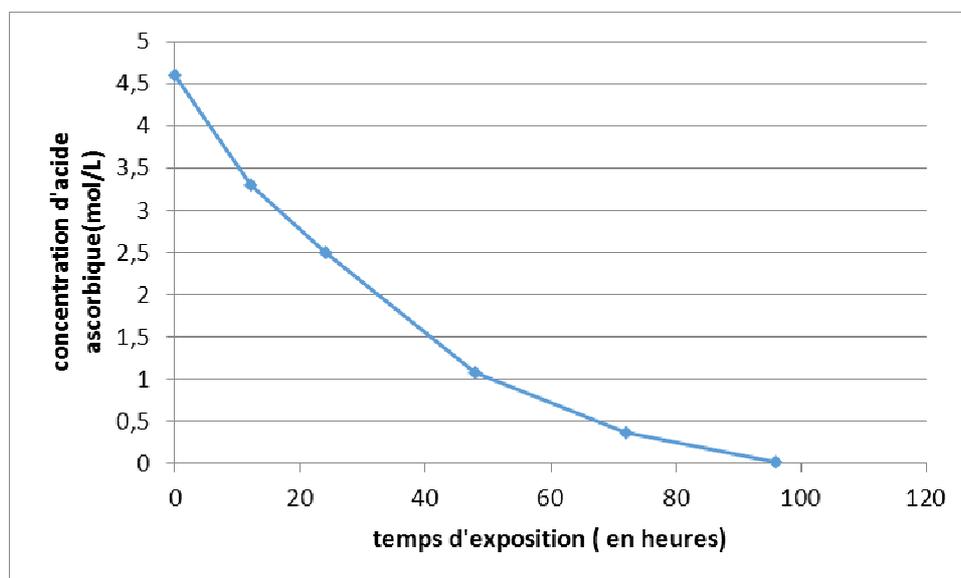


Figure 8 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée d'exposition à la température ambiante (22°C)

Tableau VI : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 40°C.

Durée de chauffage (en min)	0	10	20	30	40	50	60
V_t (en mL)	6,5 ±0,1	6,6 ±0,1	6,9 ±0,1	7,1 ±0,1	7,2 ±0,1	7,3 ±0,1	7,4 ±0,1
C_a (en mmol/L)	4,6 ±0,3	4,6 ±0,3	4,4 ±0,3	4,2 ±0,3	4,1 ±0,3	4,1 ±0,3	4,0 ±0,3
$\ln(C_a)$	1,53	1,53	1,48	1,44	1,41	1,41	1,39
$1 / C_a$	0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,24	0,25
α	0	0	0,04	0,09	0,11	0,11	0,13

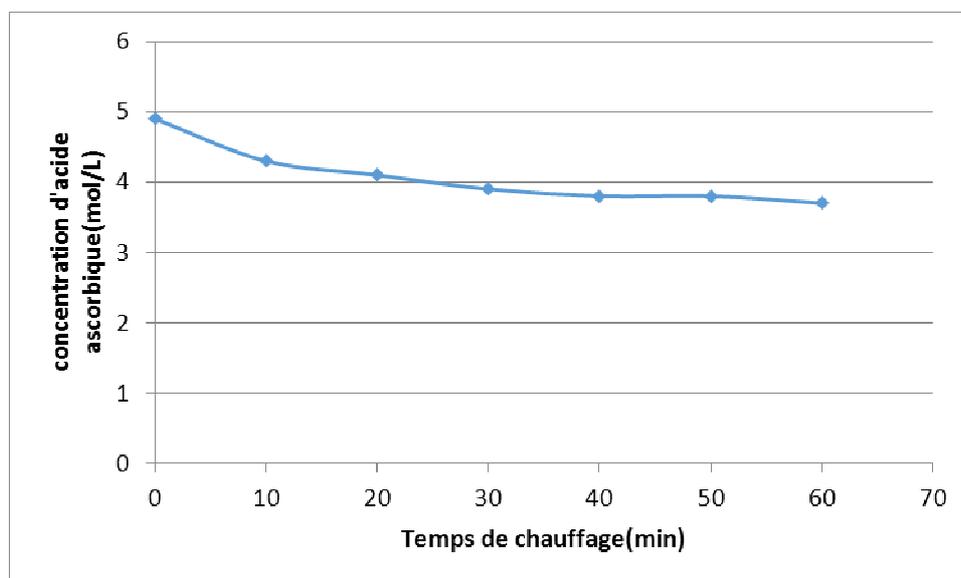


Figure 9 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 40°C

Tableau VII : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 60°C

Durée de chauffage (en min)	0	10	20	30	40	50	60
V_t (en mL)	6,5 ±0,1	8,25 ±0,1	8,5 ±0,1	9,0 ±0,1	9,3 ±0,1	9,9 ±0,1	10,3 ±0,1
C (en mmol/L)	4,6 ±0,3	3,4 ±0,2	3,2 ±0,2	2,9 ±0,2	2,6 ±0,2	2,2 ±0,1	1,9 ±0,1
$\ln(C_a)$	1,53	1,22	1,16	1,06	0,96	0,79	0,64
$1 / C_a$	0,22	0,29	0,31	0,34	0,38	0,45	0,53
α	0	0,26	0,30	0,37	0,43	0,52	0,59

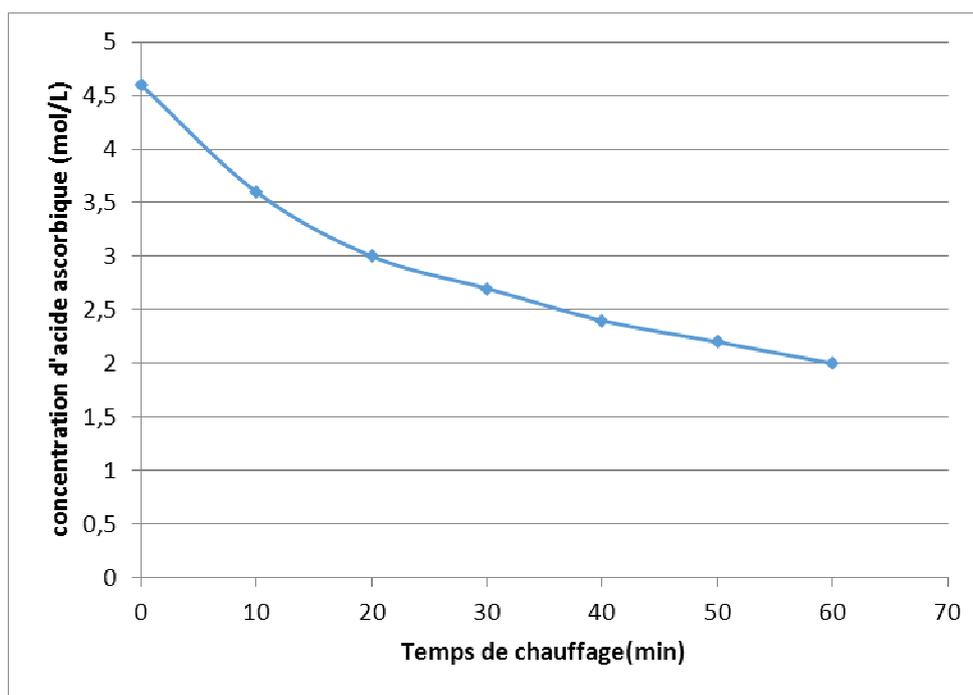


Figure 10 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 60°C

Tableau VIII : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 70°C

Durée de chauffage (en min)	0	10	20	30	40	50	60
V_t (en mL)	6,5 ±0,1	8,3 ±0,1	8,7 ±0,1	9,0 ±0,1	9,5 ±0,1	9,9 ±0,1	10,4 ±0,1
C_a (en mmol/L)	4,6 ±0,3	3,3 ±0,2	3,1 ±0,2	2,9 ±0,1	2,5 ±0,1	2,2 ±0,1	1,8 ±0,1
$\ln(C_a)$	1,53	1,19	1,13	1,06	0,92	0,79	0,59
$1 / C_a$	0,22	0,30	0,32	0,34	0,40	0,45	0,56
α	0	0,28	0,33	0,37	0,46	0,52	0,61

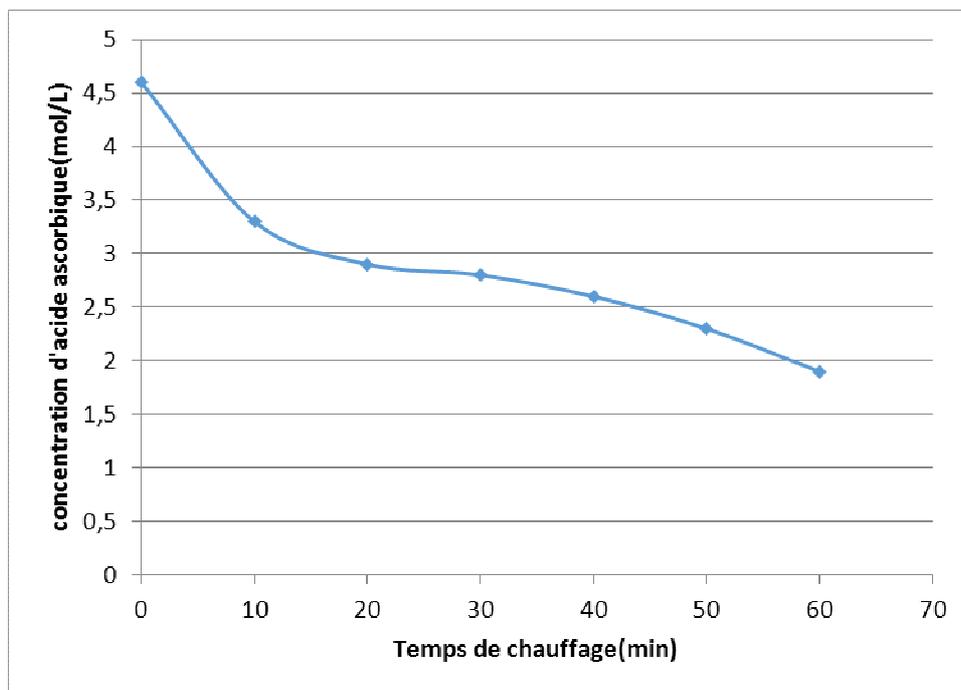


Figure 11 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 70°C

Tableau IX : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 80 °C

Durée de chauffage (en min)	0	10	20	30	40	50	60
V_t (en mL)	6,5 ±0,1	9,0 ±0,1	9,2 ±0,1	9,5 ±0,1	10 ±0,1	10,4 ±0,1	10,6 ±0,1
C_a (en mmol/L)	4,6 ±0,3	3,3 ±0,2	3,0 ±0,2	2,7 ±0,2	2,3 ±0,1	1,9 ±0,1	1,7 ±0,1
$\ln(C_a)$	1,53	1,19	1,10	0,99	0,83	0,64	0,53
$1 / C_a$	0,22	0,30	0,33	0,37	0,43	0,53	0,59
α	0	0,28	0,35	0,41	0,50	0,59	0,63

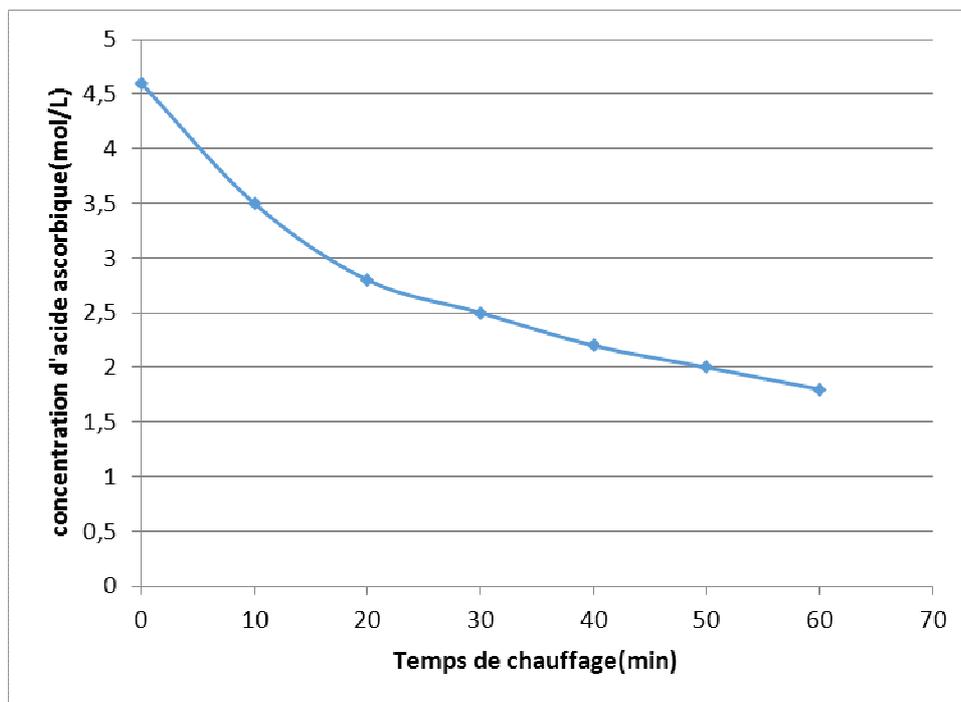


Figure 12 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 80 °C

Tableau X : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 90°C

Durée de chauffage (en min)	0	10	20	30	40	50	60
V_t (en mL)	6,5 ±0,1	9,7 ±0,1	9,2 ±0,1	10,3 ±0,1	11,0 ±0,1	11,6 ±0,1	12 ±0,1
C_a (en mmol/L)	4,6 ±0,3	3,1 ±0,1	2,7 ±0,1	1,9 ±0,1	1,40 ±0,08	1,00 ±0,07	0,70 ±0,05
$\ln(C_a)$	1,53	1,13	0,99	0,64	0,34	0	-0,36
$1 / C_a$	0,22	0,32	0,37	0,53	0,71	1	1,43
α	0	0,33	0,41	0,59	0,70	0,78	0,85

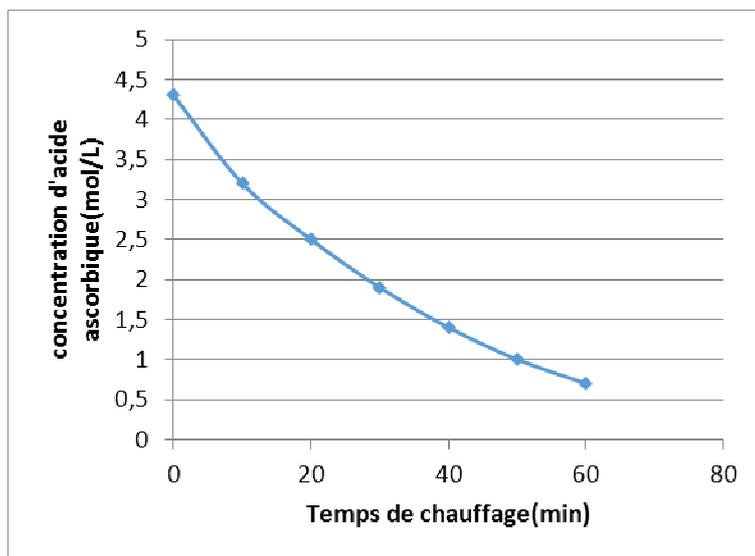


Figure 13 : Évolution de la concentration d'acide ascorbique en fonction de la durée de chauffage à 90°C

Les figures 14, 15, 16, 17, 18,19 donnent la variation du degré d'avancement en fonction du temps à différentes températures

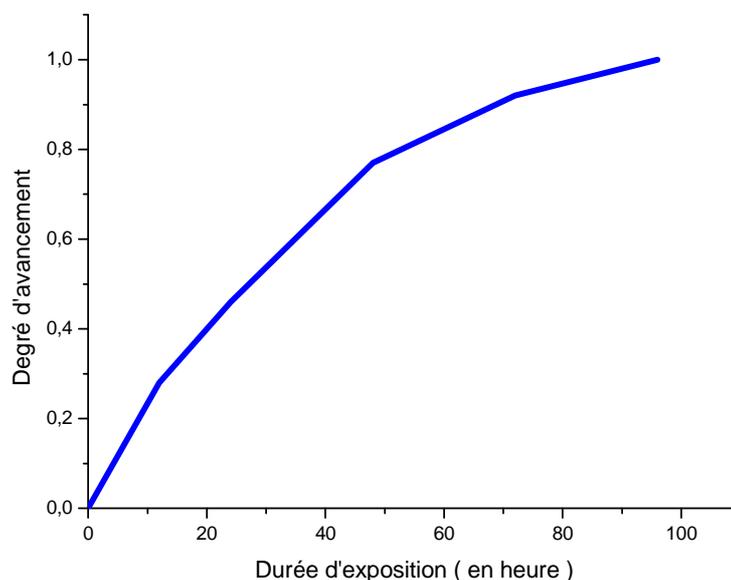


Figure 14 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 22°C

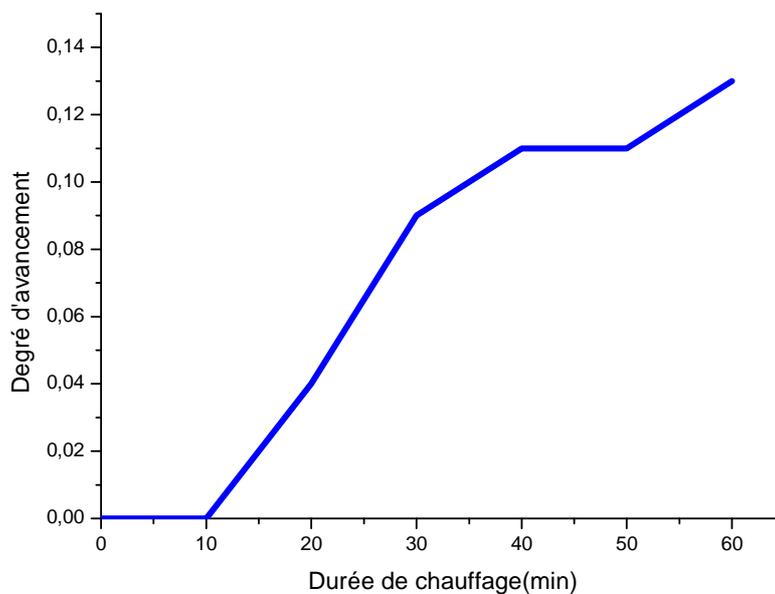


Figure 15 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 40 °C

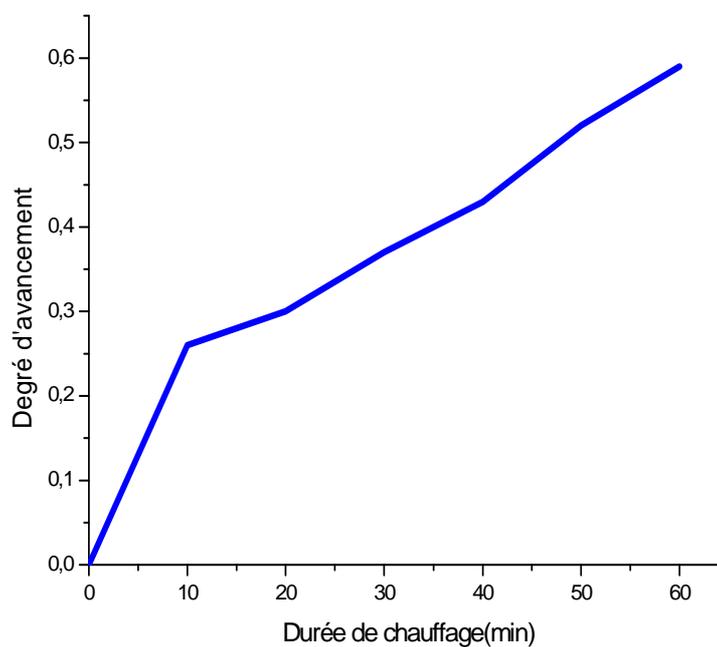


Figure 16 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 60 °C

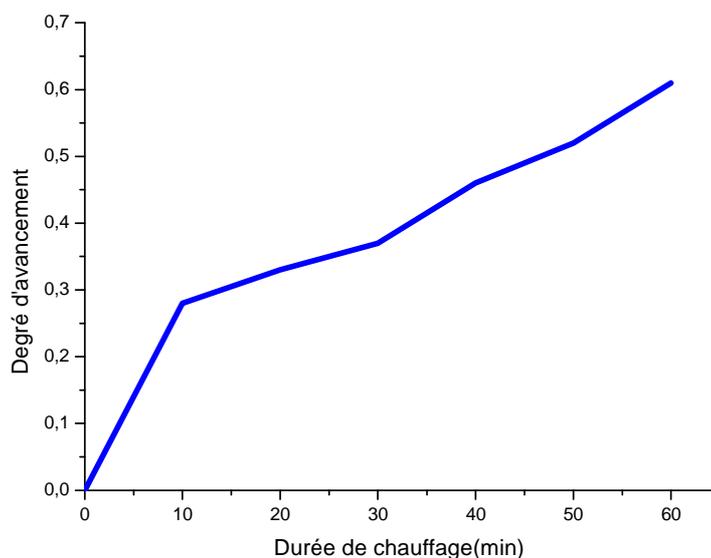


Figure 17 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 70 °C

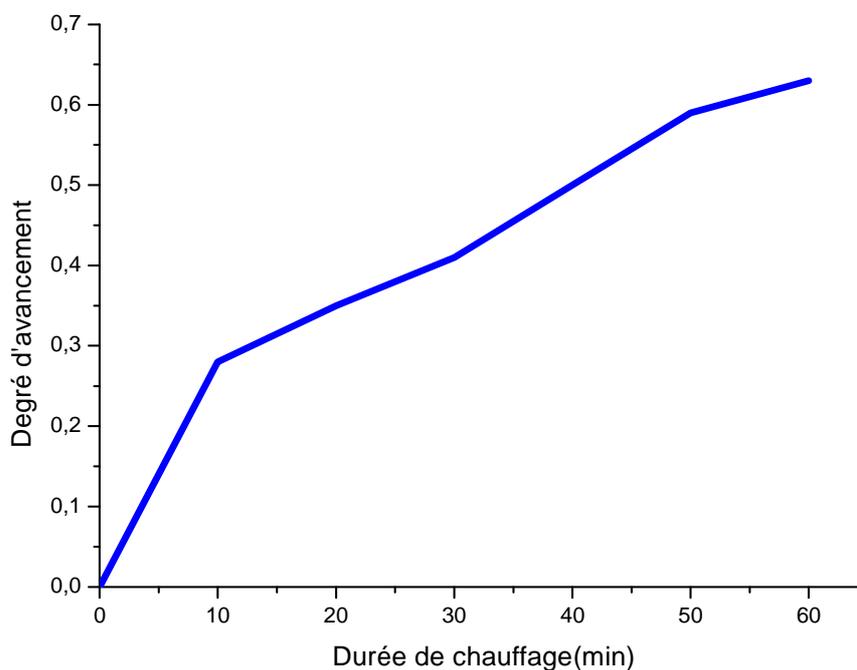


Figure 18 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 80 °C

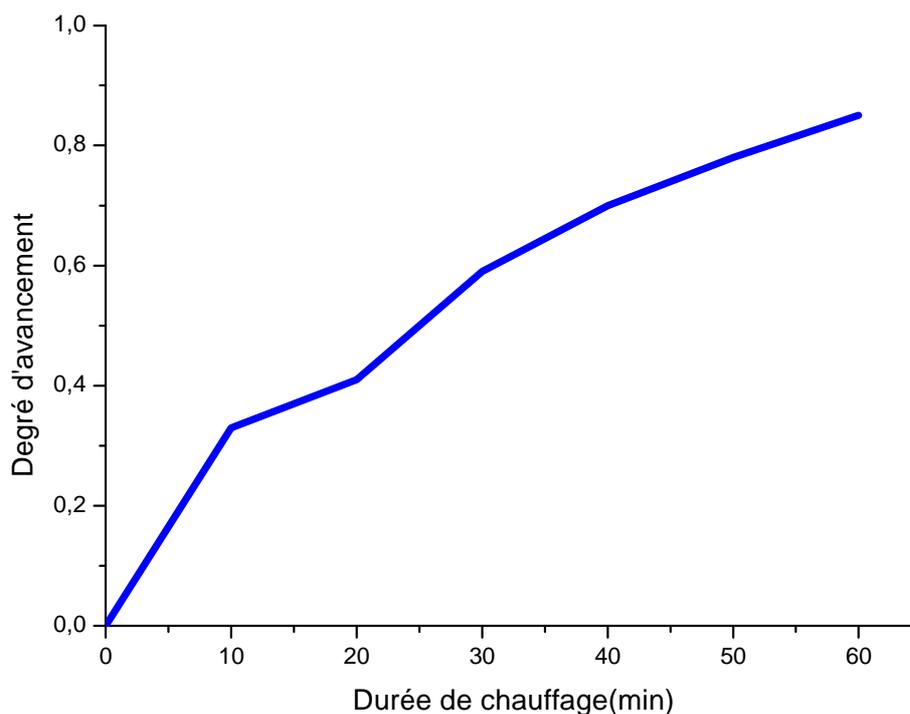


Figure 19 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps à 90 °C

INTERPRÉTATIONS

Les figures 8 à 13 illustrent une diminution de la concentration d'acide ascorbique avec la durée d'exposition à la température ambiante (22°C) et la durée de chauffage. Ceci signifie que la concentration de l'acide ascorbique varie avec la durée d'exposition à température ambiante, la température et le temps de chauffage. Par ailleurs, les figures 14 à 19 illustrent les degrés d'avancement qui augmentent aussi fonction de la température et du temps d'exposition. Toutes ces observations traduisent la formation en solution du furfural suivant l'équation:



Le jus de citron laissé à température ambiante et donc en présence du dioxygène de l'air donnent les produits de la dégradation suivant le mécanisme :

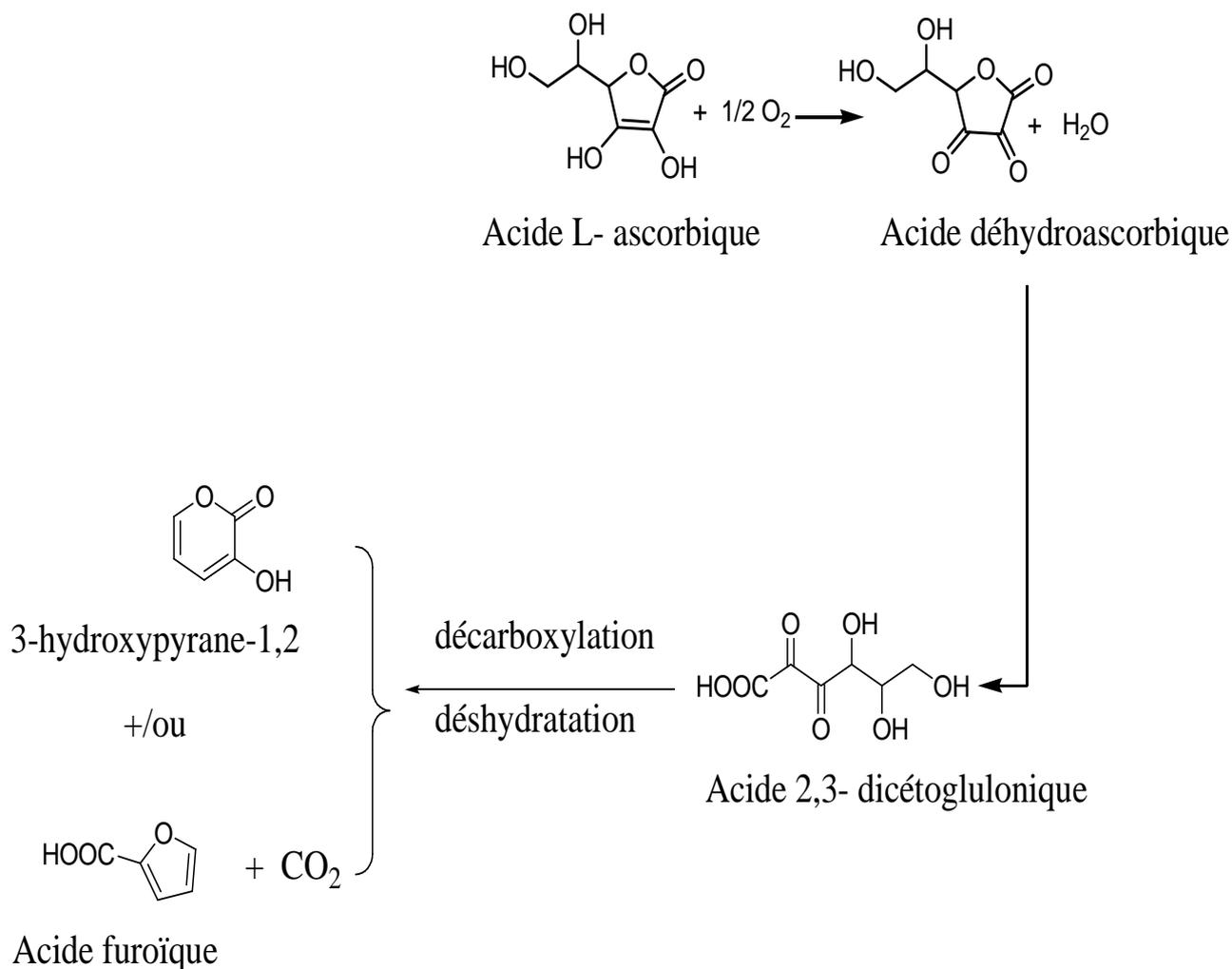


Figure 20 : Principaux produits de la dégradation de l'acide L-ascorbique en présence de dioxygène (JEHL et MADET, 2004).

3.2 DÉTERMINATION DES PARAMETRES CINÉTIQUES

3.2.1 Ordre de la réaction, constantes de vitesse, temps de demi-réaction et vitesses initiales

Les figures 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 et 32 donnent la variation du logarithme et de l'inverse de la concentration de l'acide ascorbique en fonction du temps :

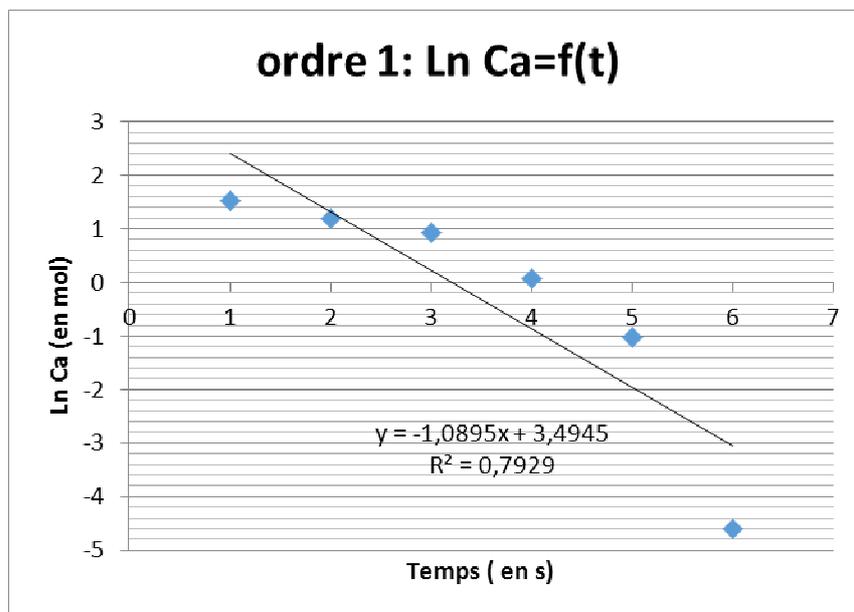


Figure 21 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à température ambiante (22°C)

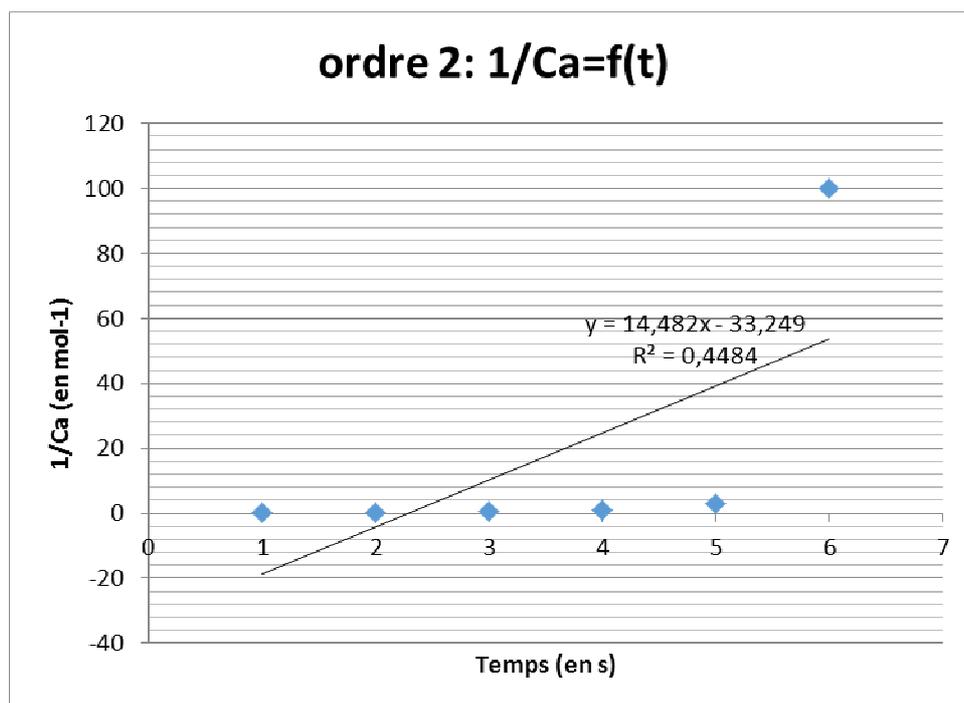


Figure 22 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à température ambiante (22°C)

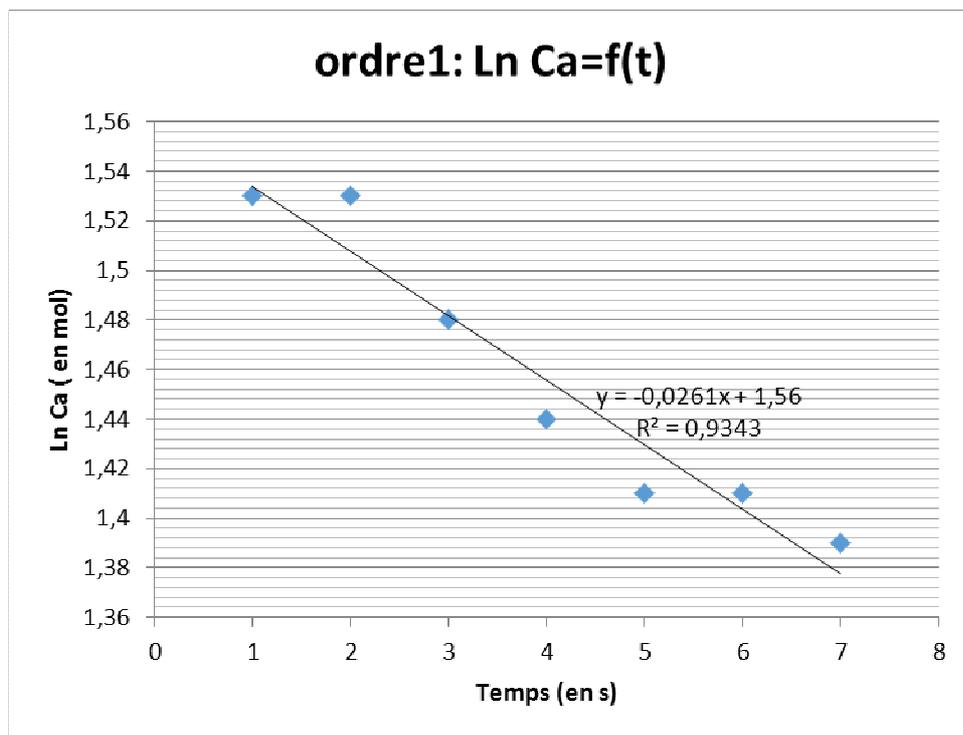


Figure 23 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 40°C

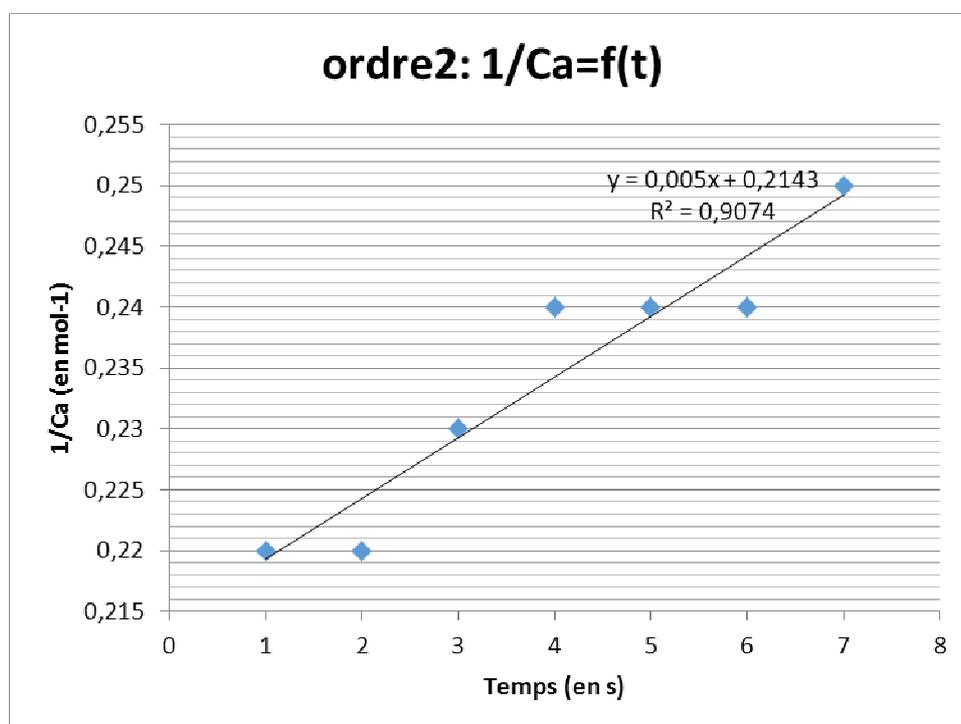


Figure 24 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 40 °C

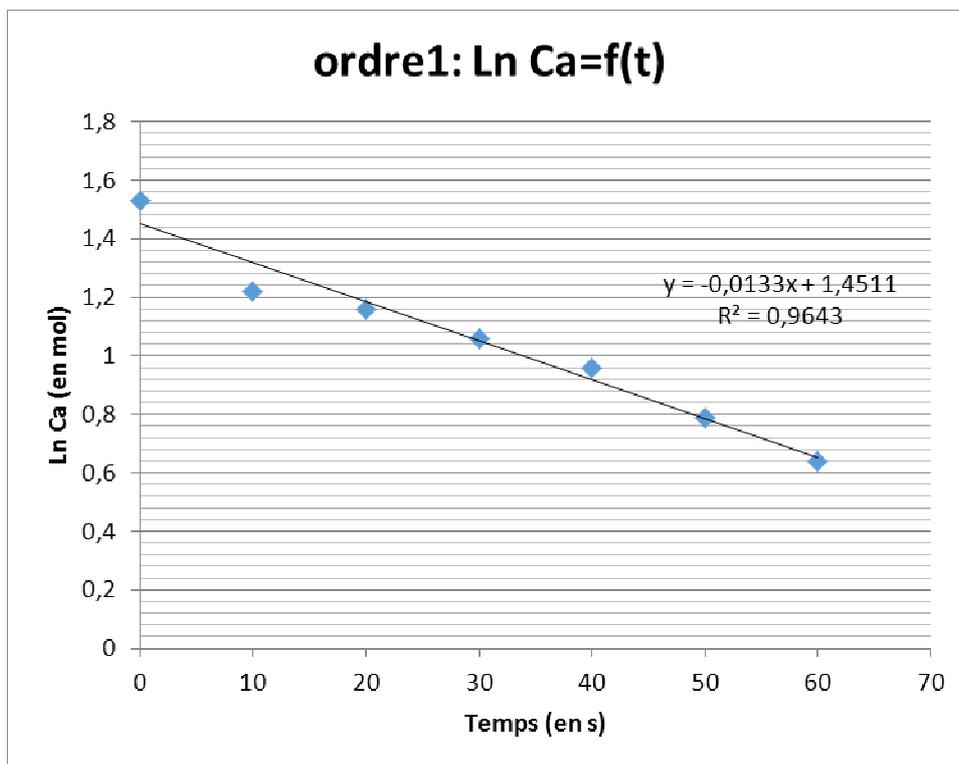


Figure 25 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 60°C

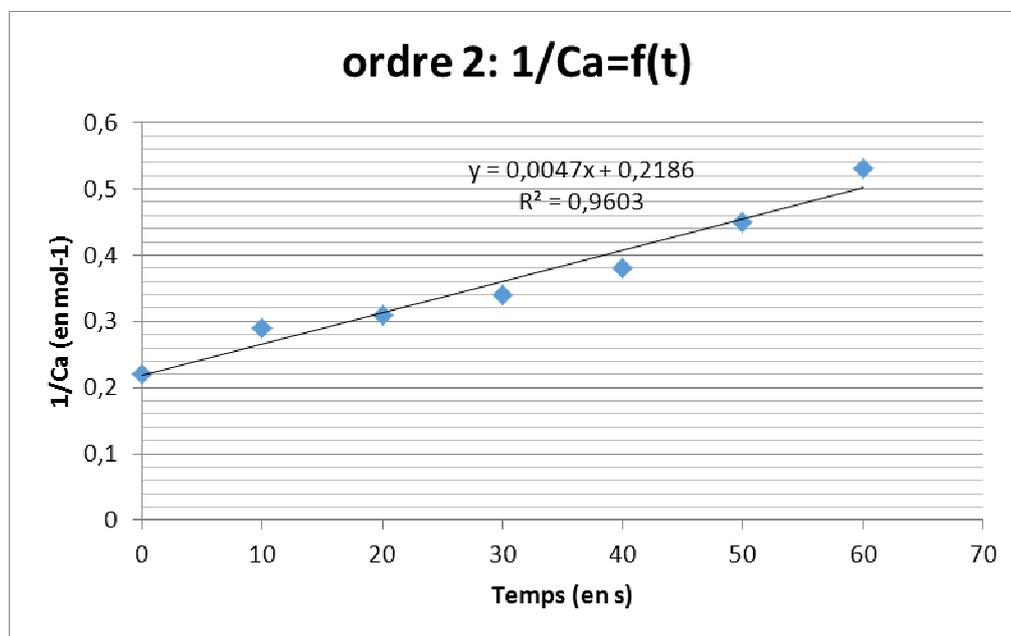


Figure 26 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 60 °C

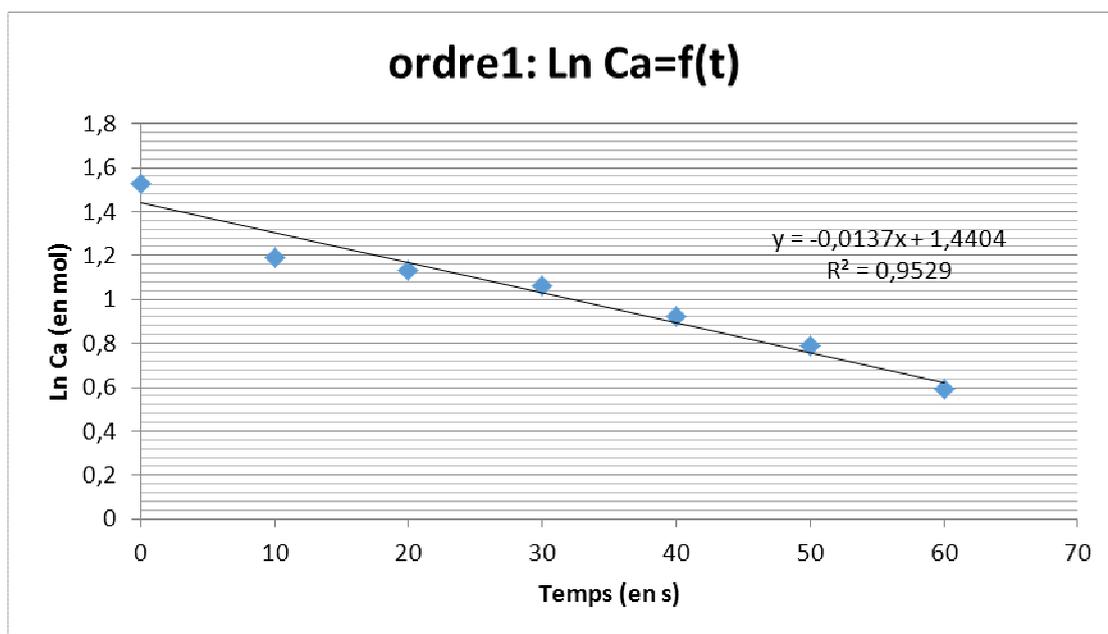


Figure 27 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps 70°C

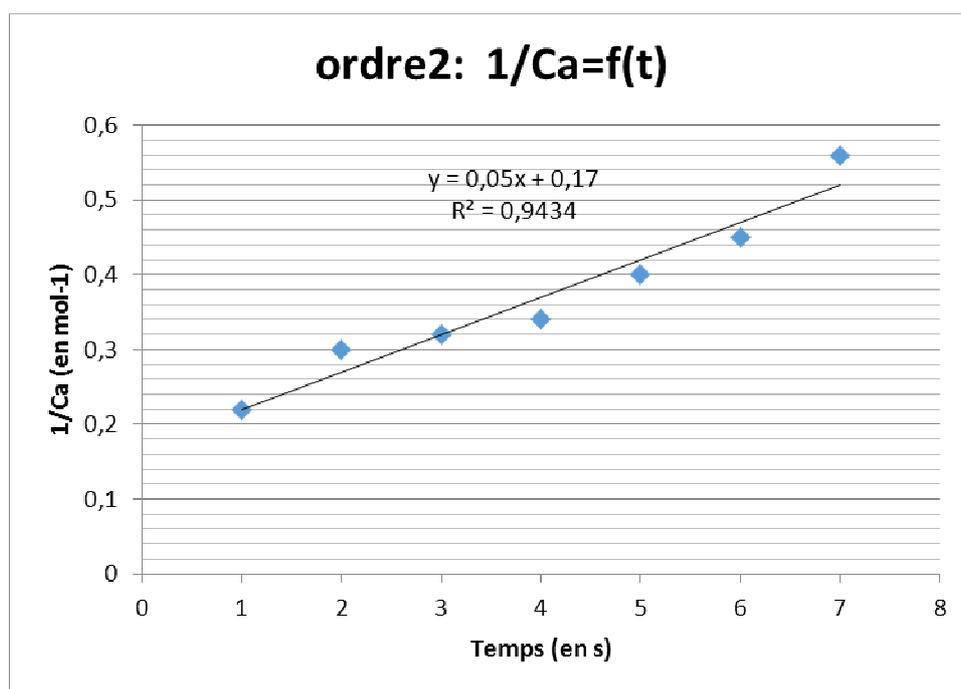


Figure 28 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 70 °C

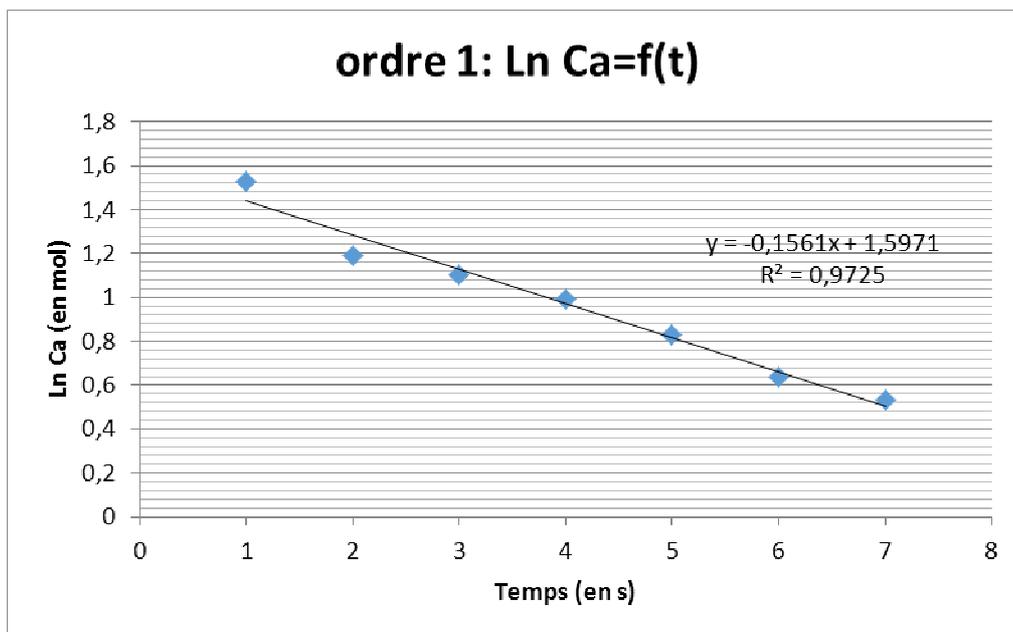


Figure 29 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 80°C

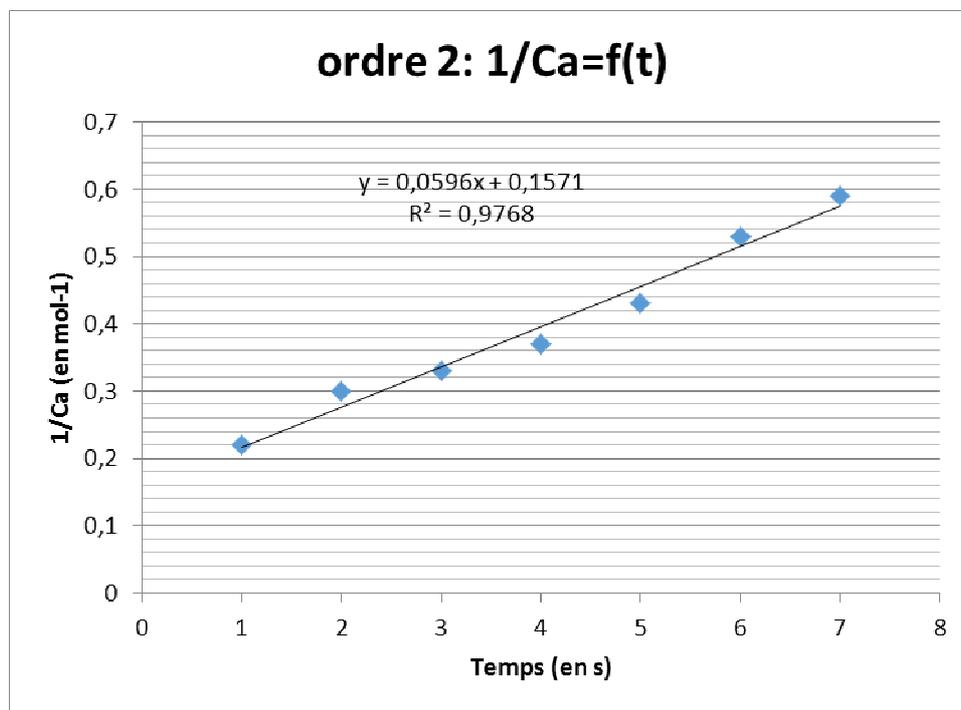


Figure 30 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 80 °C

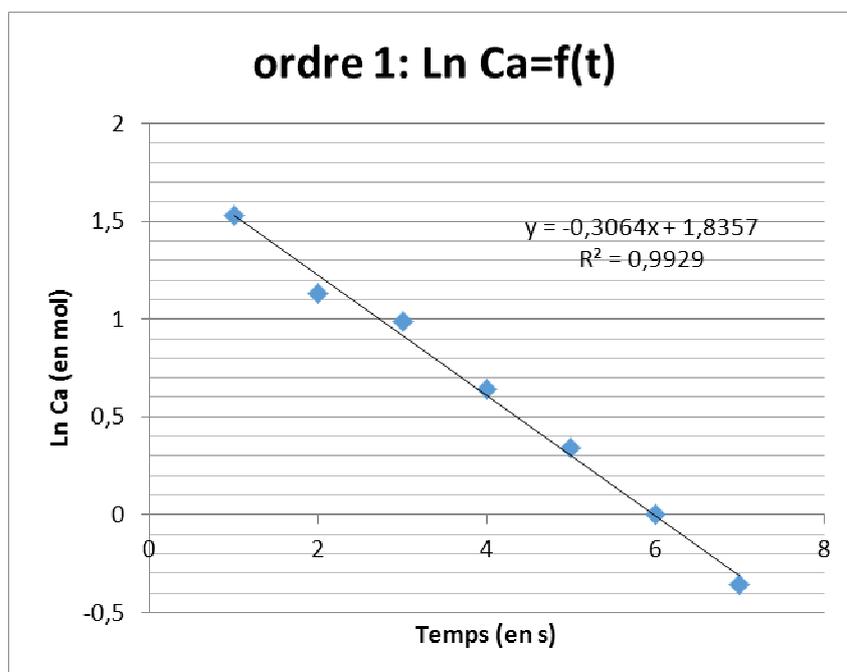


Figure 31 : variation du logarithme de la concentration en fonction du temps à 90°C

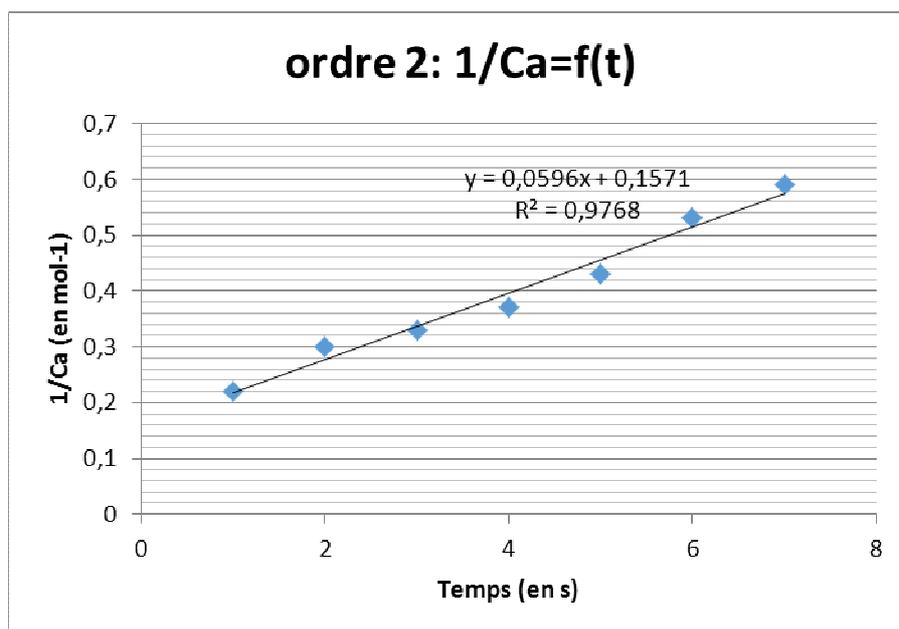


Figure 32 : variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps à 90 °C

Le tracé des courbes à 22°C, 40°C, 60°C, 70°C, 80°C et 90°C donnent les coefficients de corrélation listés dans le tableau XI:

Tableau XI : facteurs de corrélation à différentes températures suivants les ordres

Température (en °C)	Coefficient de corrélation	
	Ordre 1	Ordre 2
22 °C	0,79	0,44
40°C	0,93	0,90
60°C	0,96	0,96
70°C	0,95	0,94
80°C	0,97	0,97
90°C	0,99	0,97

Ce tableau montre qu'en dehors des températures de 60 et 80 °C où ils sont identiques, les coefficients de corrélation de l'ordre 1 sont supérieurs à ceux de l'ordre 2 et sont plus proches de 1. Aussi, lorsqu'on observe les nuages de points pour chaque température aux ordres 1 et 2, on constate une tendance plus linéaire sur les graphes à l'ordre 1 qu'à l'ordre 2. Tout ceci nous permet de déduire que l'ordre de la réaction de dégradation est 1. De plus, l'équation bilan de la réaction qui s'y déroule montre qu'elle est mono moléculaire car on passe de l'acide ascorbique au furfural. Ce résultat est identique à celui de la littérature et à celui de YOUMBI (2014) obtenu lors de la dégradation thermique de la vitamine C du jus de citron récolté dans la Lékié.

Considérant que notre réaction est d'ordre 1, l'on s'intéressera aux courbes $\text{Ln } C = f(t)$ afin de déduire des pentes les constantes de vitesse et donc de déterminer les temps de demi-réaction et les vitesses initiales pour chaque température. Ces valeurs sont consignées dans le tableau XII :

Tableau XII : paramètres cinétiques à différentes températures :

Température (T en K)	Constante de vitesse (K en min^{-1})	Temps de demi-réaction (en min)	Vitesses initiales (en $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$)
295	0,018	38,19	$1,80 \times 10^{-3}$
313	0,026	26,66	0,03
333	0,013	53,32	0,12
343	0,013	53,32	0,13
353	0,156	4,44	0,13
363	0,306	2,27	0,15

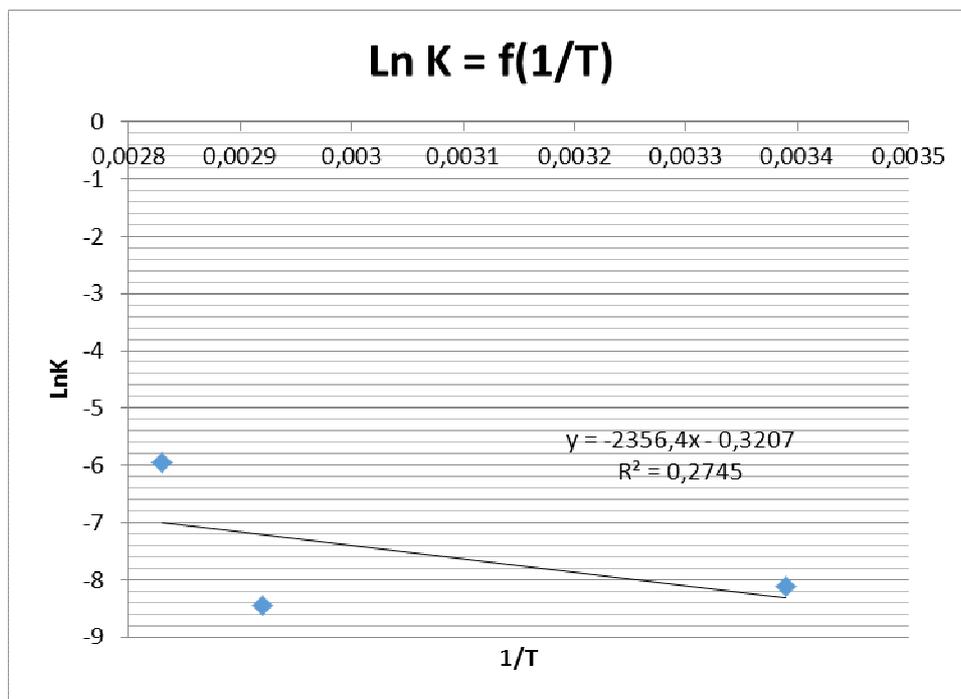
Des données du tableau XII, il ressort que plus la température augmente plus la vitesse initiale de réaction augmente. Dans l'intervalle de températures 60-90°C le temps de demi-réaction diminue considérablement car on passe de 53,32minutes à 2,27minutes. Ces données concordent avec celles de la littérature. On peut donc en conclure que la dégradation du réactif est plus rapide lorsque la température est la plus élevée.

3.2.2. Energie d'activation et facteur pré-exponentiel

En utilisant la loi d'Arrhenius, pour les couples de températures (343 ; 353) et (295 ; 353) on obtient respectivement les énergies d'activation :

$$E_{a1}=249988,5779 \text{ J/mol}^{-1} \text{ et } E_{a2}=32235,0827 \text{ J/mol}^{-1}$$

Aux mêmes températures la détermination graphique de l'énergie d'activation donne :



Si a est la pente à la courbe $\text{Ln}K=f(1/T)$, E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfait ($R=8,314$), on a : $a=-E_a/R$ ↔

$$E_a = -a \times R = -(-2356 \times 8,314) = 19587 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} . E_a = 19,587 \text{ K J} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

$$\text{Ln } K_0 = -0,320 \rightarrow K_0 = 0,726 \text{ s}^{-1}$$

Cette énergie est plus proche de E_{a1} , trouvé plus haut que de E_{a2} . Ceci pourrait s'expliquer par le fait que, aux températures proches de l'ambiante, le mécanisme de dégradation (figure 20) n'est pas le même qu'à de températures plus élevées où il se forme du furfural et du gaz carbonique.

INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES

De ce travail effectué au laboratoire, il se dégage un certain nombre d'intérêts pédagogiques se rattachant au programme officiel de chimie de l'enseignement secondaire général. On peut citer entre autres :

- ❖ L'application à la notion de préparation des solutions étudiée dans les classes de T^{le} C et D ;
- ❖ L'application des techniques de laboratoire ;
- ❖ La familiarisation avec les techniques volumétriques qui nous sera d'une grande utilité lors de l'enseignement de la notion de dosages dans les classes de 1^{ère} C et D ;
- ❖ La préparation du cours sur la cinétique en classe de Terminale ;
- ❖ L'esprit critique et de synthèse qui est d'une importance capitale dans l'élaboration des cours.
- ❖ Le développement des habiletés d'investigation scientifique et l'humilité scientifique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de ce travail était de nous familiariser avec les techniques courantes de laboratoire à travers l'étude cinétique de la dégradation thermique du jus de citron utilisé comme solvant en médecine douce. Les résultats obtenus au cours de notre étude montrent que pendant le chauffage aux températures supérieures à 40°C le jus de citron perd en moyenne 0,86% d'acide ascorbique par minute et 0,017% d'acide ascorbique par minute à température ambiante.

Les résultats obtenus nous ont aussi permis de déterminer les constantes de vitesses initiales, les temps de demi-réaction, et l'énergie d'activation. Ces différents résultats nous permettent de conclure que :

- La variation de la concentration d'acide ascorbique en fonction du temps n'est pas linéaire ;
- Les temps de demi-réaction vont de 53 minutes à 3 minutes entre 60 et 90°C ;
- Le taux de dégradation est 50 fois plus élevé aux températures supérieures à 40°C qu'à la température ambiante ;
- L'énergie d'activation est de l'ordre de 25 KJ/mol⁻¹

Ceci nous permet de dire que, plus la température augmente plus la réaction est rapide. Ces résultats nous montrent que le jus de citron utilisé comme solvant en médecine douce n'a pas la même teneur en acide ascorbique au cours du traitement, ce dernier se dégradant avec le temps et la température. Pour pallier à cette dégradation, il est serait préférable de ne pas conserver longtemps le jus de citron et de ne pas le chauffer le jus de citron avant consommation ou mieux le conserver à une température très basse (température de congélation). Aussi, l'on constate à partir de ces résultats que le milieu de récolte du citron n'a aucune influence sur les paramètres cinétiques de la vitamine C.

Il serait intéressant d'exploiter les résultats de cette étude en vue d'effectuer un dosage des produits de la décomposition de l'acide ascorbique dans le but de savoir si sa dégradation conduit effectivement à la formation du furfural mais aussi d'étudier l'influence des facteurs tels que les catalyseurs chimiques et le pH sur la dégradation des produits revitalisants du jus de citron.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **ATIBU, K. E. (2004)** Cinétique de l'élimination du cyanure dans le manioc. Université de Kinshasa (Mémoire online) [en ligne] (consulté le 24-03-16).
- **BARTOSZ G. (2003)** Generation of reactive oxygen species in biological systems. Comments on Toxicology .P. 9, 5; 21.
- **BOURGEOIS C. (2003)** Les vitamines dans les Industries Agro-Alimentaires. Collection Sciences et Techniques Agro-Alimentaires. Editions Lavoisier-Tec & Doc. PARIS, P. 712 pages
- **DURANDEAU et DURUPHTY, 1994** ; Physique-chimie ; Terminale S ; page 19-21
- **JEHL B. et MADET N., 2004** « l'acide ascorbique et son utilisation en tant qu'additif dans les industries alimentaires ». université de paris XII, pp.9-10
- **MEYOUGANG NOUDJOM (2011)** contribution à l'étude de la stabilité thermique du jus du *citrus medica*, mémoire de DIPES II, E.N.S. de Yaoundé.
- **NANA YOUNBI (2014)**, Etude cinétique de la dégradation de l'acide ascorbique contenu dans le jus de *Citrus aurantifolia*
- **ZOCK André(2013)** Etude de la stabilité thermique des acides ascorbique et citrique contenus dans le jus de citrus medica lemonum. Mémoire de DI.P.E.S.II Ecole normale Supérieure de Yaoundé.
- APRIFEL « le citron » [en ligne] <http://www.aprifel.com/fiches,produits,impr.php?p=18> (consulté le 16/04/16)
- <http://www.2-fiche-170-Acide+ascorbique+vitamine+C.html> (consulté le 10/03/16)
- <http://www.citron-jaune-59.html> (consulté le 10/03/16)
- <http://www.citron.htm> (consulté le 10/03/16)
- <http://www.books.htm> (consulté le 10/03/16)
- http://www.acide_ascorbique.htm (consulté le 16/04/16)
- <http://www.affiche.php3.htm> (consulté le 16/04/16)
- <http://www.ASCORBIQUE%20ACIDE%20ou%20VITAMINE%20C%20-%20Encyclop%C3%A9die%20Universalis.htm> (consulté le 16/04/16)

- <http://www./bexo1.htm> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.he-citron-petit-grain-10-ml-huile-de-madagascar.html> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.index.php.htm> (consulté le 05/04/16)
- http://www.labo_10.html (consulté le 05/04/16)
- http://www.nmauric_citrus_limon.htm (consulté le 05/04/16)
- <http://www.pHsolac5.htm> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.proprietes-vitamine-c.html> (consulté le 12/04/16)
- <http://www.quels-sont-ses-bienfaits.htm> (consulté le 12/04/16)
- http://www.Vitamine_C.htm (consulté le 12/04/16)
- <http://www.vitamine-c-acide-ascorbique.html> (consulté le 12/04/16)
- <http://www.8007-acide-malique-definition.htm> (consulté le 12/04/16)
- Naturosanté(2016). « le citron » [en ligne] www.naturosanté.com (consulté le 12/04/16)
- http://www.wikipedia.org/wiki/Acide_ascorbique (consulté le 05/04/16)
- http://www.julientap.free.fr/travail_fichiers/Vitamine_C.pdf (consulté le 05/04/16)
- <http://www.infosciences8.ulb.ac.be/videos/pds2011/expo/C4a.pdf> (consulté le 05/04/16)
- http://www.Le_citron_-_Gerbeaud.com (consulté le 05/04/16)
- http://www..cpma.ca/fr/fruits-and-vegetables/.../FruitAndVegetableStorage.aspxaluttrin.free.fr/Lycee/Contenu%20lycee/1.../7_Conservation_prof.htm
www.saineshabitudesdevie.gouv.qc.ca/index.php?tableau...conservation (consulté le 05/04/16)
- <http://www..chimix.com/concours/concours02/armes20.htm> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.amelioretasanté.com> (consulté le 05/04/16)
- <https://fr.m.wikipedia.org> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.lesfruitsetlegumesfrais.com> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.cuisine.journaldesfemmes.com> (consulté le 05/04/16)
- <http://www.mr-gingseng.com> (consulté le 05/04/16)

ANNEXES

ANNEXE I : PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. préparation de jus de citron

Les fruits de citron sont lavés et rincés à l'eau distillée. Ils sont ensuite coupés et pressés, le jus de citron ainsi obtenu est tamisé puis filtré à l'aide d'un coton.

2. Solution de thiosulfate de sodium $7,15 \times 10^{-3}$ mol/L

Pour 1 litre de solution à partir du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de pureté 98% ; la masse à prélever est donnée par la relation $m = CVM/0,98$ soit $m = 1,154\text{g}$. Cette masse est ensuite dissoute dans une fiole jaugée d'un litre dans de l'eau distillée et on complète le volume au trait de jauge en ajoutant de l'eau distillée ; on réalise la même opération jusqu'à obtention de 5L de solution de thiosulfate de sodium pour une masse totale $m = 5,77\text{g}$.

3. Solution de diiode $4,65 \times 10^{-3}$ mol/L

Pour 5L de solution, on dissout 9,073g de diiode I_2 . Le diiode étant très peu soluble dans l'eau on ajoute à la solution 20g d'iodure de potassium KI et on homogénéise le mélange.

4. Solution de soude 1N

On pèse 41g de soude à 96% que l'on introduit dans une fiole jaugée de 1L rempli d'eau au 2/3. On agite pour homogénéiser le mélange puis on complète le volume jusqu'au trait de jauge.

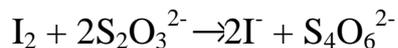
ANNEXE 2 : CALCUL DE CONCENTRATIONS ET DE L'INCERTITUDE

1. Calcul de la concentration et de l'incertitude sur la concentration de thiosulfate de sodium

$$C_r = \frac{nS_{2032}}{V_r} = \frac{m_r}{M_r \cdot V_r} \Rightarrow \Delta C_r = C_r \left(\frac{\Delta m_r}{m_r} + \frac{\Delta V_r}{V_r} \right)$$
 avec $m_r = 1,154\text{g}$; $\Delta m_r = 0,01\text{g}$; et $\Delta V_r = 0,1\text{ mL}$

2. Calcul de la concentration du diiode et de son incertitude

D'après l'équation bilan du dosage de diiode par le thiosulfate de sodium suivante :



$$\text{On a à l'équivalence: } \frac{nI_2}{1} = \frac{nS_2O_3^{2-}}{2} \Rightarrow C_0 \cdot V_0 = \frac{Cr \cdot Vr}{2}$$

$$C_0 = \frac{nI_2}{V_0} = \frac{m_0}{M_0 \cdot V_0} \Rightarrow \Delta C_0 = C_0 \left(\frac{\Delta m_0}{m_0} + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right) \text{ avec } m_0 = 1,82g ; \Delta m_0 = 0,01g \text{ et } \Delta V_0 = 0,1$$

mL

3. Calcul de la concentration d'acide ascorbique et son incertitude

Un volume V_1 connu de jus de citron est mis en présence d'une quantité connue de I_2 en excès. I_2 oxyde l'acide ascorbique suivant l'équation :



L'excès de diode est dosé par les ions thiosulfates suivant l'équation bilan ci dessous:



D'après les équations (1) et (2), on peut écrire: $nI_2 \text{ initial} = nI_2 \text{ ayant réagi avec l'acide ascorbique} + nI_2 \text{ ayant réagi avec le } S_2O_3^{2-}$. D'après (1) on a : $nI_2 \text{ ayant réagi avec l'acide ascorbique} = nC_6H_8O_6$. L'équation (2) permet d'écrire : $nI_2 \text{ ayant réagi avec le } S_2O_3^{2-} = \frac{1}{2} nS_2O_3^{2-}$

$$\text{D'où } nI_2 \text{ total} = nC_6H_8O_6 + \frac{1}{2} nS_2O_3^{2-} \Rightarrow C_0 \cdot V_0 = C_{As} \cdot V_1 + Cr \cdot Vr$$

$$C_{As} = \frac{nAs}{V_1} = \frac{2C_0 \cdot V_0 - Cr \cdot Vr}{2V_1} \text{ or } C_0 = 4,65 \times 10^{-3} \text{ mol/L; } Cr = 7,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow C_{As} = \frac{Cr}{2V_1} (2V_0 - Vr)$$

$$\text{D'où, } \text{Log } C_{As} = \text{Log } \frac{Cr}{2V_1} + \text{Log } (2V_0 - Vr)$$

$$\Rightarrow \text{Log } C_{As} = \text{Log } Cr - \text{Log } 2V_1 + \text{Log } (2V_0 - Vr)$$

$$\Rightarrow \text{Log } C_{As} = \text{Log } Cr - \text{Log } 2 - \text{log } V_1 + \text{Log } (2V_0 - Vr)$$

$$\frac{d C_{As}}{C_{As}} = \frac{d Cr}{Cr} - \frac{d V_1}{V_1} + \frac{d (2V_0 - Vr)}{2V_0 - Vr}$$

$$\frac{d C_{As}}{C_{As}} = \frac{d Cr}{Cr} - \frac{d V_1}{V_1} + \frac{1}{V_1} (2dV_0 - Vr)$$

$$\frac{\Delta C_{As}}{C_{As}} = \frac{\Delta Cr}{Cr} - \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{2\Delta V_0 + \Delta Vr}{|2V_0 - Vr|}$$

$$\Delta C_{As} = C_{As} \left[\frac{\Delta Cr}{Cr} + \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{2\Delta V_0 + \Delta Vr}{|2V_0 - Vr|} \right]$$

$$\text{Or } \Delta V_o = \Delta V_r = 0,1 \text{ mL}$$

$$\Delta C_{As} = C_{As} \left[\frac{\Delta C_r}{C_r} + \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{3\Delta V_r}{2V_o - V_r} \right]$$

4. Concentration de l'acide citrique et son incertitude

À l'équivalence, on a : $N_{\text{acide citrique}} = \frac{N_{\text{soude}} \cdot V_{\text{soude}}}{V_{\text{acide citrique}}}$

$$N_{Ac} = 3C_{Ac} \Rightarrow C_{Ac} = \frac{N_{\text{soude}} \cdot V_{\text{soude}}}{3V_{\text{acide citrique}}} \text{ et } N_{\text{soude}} = N_b = C_b$$

$$\text{D'où } C_{Ac} = \frac{C_b \cdot V_b}{3V_{Ac}}$$

$$\text{Son incertitude est : } \text{Log} C_{Ac} = \text{Log} \frac{C_b \cdot V_b}{3V_{Ac}}$$

$$\text{Log } C_{Ac} = \text{Log} (C_b \cdot V_b) + \text{Log} (3V_{Ac})$$

$$\text{Log } C_{Ac} = \text{Log } C_b + \text{Log } V_b + \text{Log } 3 + \text{Log } V_{Ac}$$

$$\frac{d C_{Ac}}{C_{Ac}} = \frac{d C_b}{C_b} + \frac{d V_b}{V_b} + \frac{d V_{Ac}}{V_{Ac}}$$

$$\Rightarrow \Delta C_{Ac} = C_{Ac} \left[\frac{\Delta C_b}{C_b} + \frac{\Delta V_b}{V_b} + \frac{\Delta V_{Ac}}{V_{Ac}} \right]$$