Nutri-Score des céréales

Question simple

Détermination de la concentration d'une espèce par spectrophotométrie : principe et mise en œuvre expérimentale.

Question ouverte

En 2025, les critères pour obtenir un Nutri-Score A pour les céréales a changé. Il est nécessaire à présent que le taux de sucres réducteurs ne dépasse pas les 7g pour 100g de produits et que celui des protéines lui soit supérieur à 5g pour 100 g de produits.

On s'intéresse aux céréales Chocapic® qui bénéficiaient jusque-là d'un Nutri-Score A.

Composition des céréales Chocapic® :

- Farine de blé complet
- Chocolat en poudre
- Farine de blé
- Semoule de maïs
- Sirop de glucose
- Extrait de malt d'orge
- Huile de tournesol
- Sel
- Arômes naturels
- Vitamines B3, B5, D, B6, B1, B2 et B9

A l'aide des documents mis à votre disposition, répondre aux questions suivantes :

1) **Discuter du maintien du Nutri-Score A pour les céréales Chocapic® selon les nouveaux critères de 2025**

   On complétera le script python fourni

2) Afin de déterminer la quantité de matières grasses dans les céréales, il est nécessaire de les extraire.
   Proposer une méthode pour extraire les matières grasses des céréales

Données :

$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ (25°C)

Masses molaires (en g/mol) : $C_6H_{12}O_6$: 180 $CuSO_4, 5H_2O$: 250 N = 14

Document 1 : Détermination de la teneur en protéine dans les aliments

Le % en masse de protéines dans un aliment peut être estimée par rapport au % en masse d'azote total contenu dans l'échantillon selon la formule :

$$\%prot\acute{e}ines = \%azote \times FC$$

où *FC*, appelé facteur de conversion, diffère selon les aliments dosés :

Milk and dairy products	5.85
Purified milk proteins	6.15
Meat, fish and eggs	5.6
Cereals: wheat, barley, oats, rye, triticale	5.4
Corn	5.6
Soybean	5.5
Other legume pulses	5.4
Vegetables and mushrooms	4.4
Other sources	5.6

Document 2 : Détermination de la teneur en azote dans un bioproduit

Le taux d'azote dans un bioproduit peut être déterminé par la méthode de Kjeldahl, qui repose sur trois étapes :

- Les protéines sont décomposées à chaud, sous l'action d'acide sulfurique et d'un catalyseur. Ce catalyseur contient du sulfate de potassium (K_2SO_4), qui permet d'augmenter la température d'ébullition de l'acide sulfurique, et du sulfate de cuivre ($CuSO_4$) qui agit comme catalyseur de la réaction. L'azote va donner quantitativement du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$. C'est l'étape de **minéralisation**.
- Les ions ammonium sont mis à réagir avec la soude et ainsi transformé en ammoniac, dont les vapeurs sont recueillies puis condensées. On obtient alors une solution aqueuse d'ammoniac. C'est l'étape de **distillation**.
- La solution aqueuse d'ammoniac est traitée par une quantité connue d'acide chlorhydrique en excès. La quantité d'acide chlorhydrique n'ayant pas réagi est dosée en retour par de la soude. C'est l'étape de **dosage**.

Le protocole expérimental réalisé avec les céréales Chocapic® est le suivant :

- *Une masse m =100 g de céréales sont broyés finement et décomposés à chaud comme décrit ci-dessus.*
- *à l'issue de l'étape de distillation, on obtient V_1 = 100 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac. On ajoute alors à cette solution, V_2 =100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à C_A =2,0 mol/L.*
- *A l'issue de la transformation, on prélève un volume V_0 =20,0 mL du mélange que l'on titre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à C_B = 1,0 mol/L. L'équivalence est observée pour un volume de V_e =8,3 mL.*

Document 3 : Détermination de la teneur en glucide réducteur dans un bioproduit

Un glucide est qualifié de réducteur seulement si sa forme à chaîne ouverte comporte une fonction aldéhyde (ou un groupe hémiacétal pouvant donner un aldéhyde). Ainsi le glucose, le fructose et le maltose sont tous des glucides réducteurs.

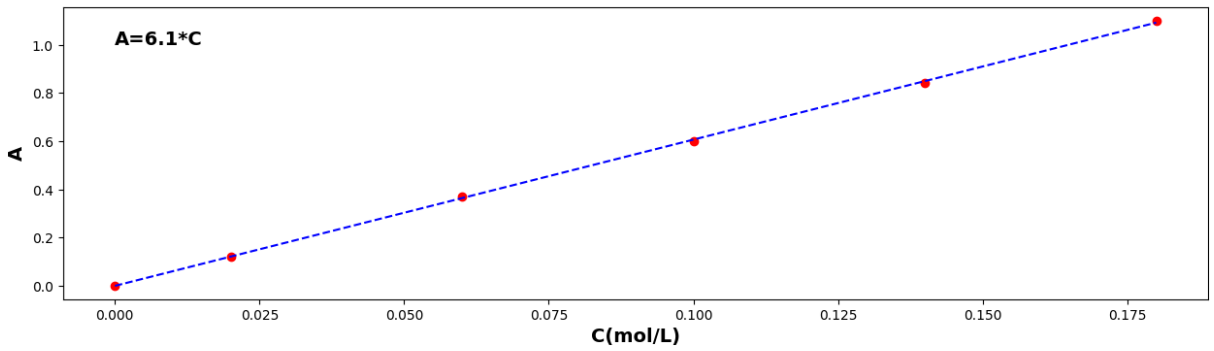
Il est possible de doser les glucides réducteurs en les traitant en milieu basique et à chaud par le cuivre II complexé en présence d'ions tartrate T^{2-} : $[CuT_2]^{2-}$. Ce complexe, de couleur bleu, est ajouté en excès. La transformation est totale et donne, en assimilant les sucres réducteurs au glucose ($C_6H_{12}O_6$), l'ion gluconate $C_6H_{11}O_7^-$ et l'oxyde de cuivre $Cu_2O(s)$ de couleur rouge brique. L'oxyde de cuivre est filtré, et l'absorbance du filtrat est mesurée à 650 nm.

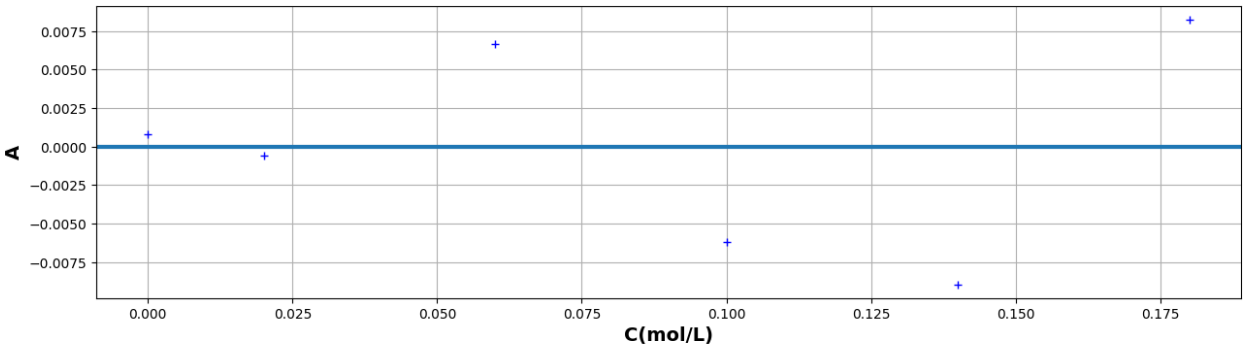
Le protocole expérimental réalisé avec les céréales Chocapic® est le suivant :

- *Une solution S_1 est préparée en introduisant dans 0,5 L d'eau, 40,0 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4$, $5H_2O$), 130 g d'hydroxyde sodium et 160 g de tartrate de potassium. On précise que cette transformation menant au complexe $[CuT_2]^{2-}$ est quasi-totale.*
- *Une solution S_2 est préparée en introduisant dans 0,5 L d'eau basique 20g de broyats fins de céréales.*
- *Les deux solutions sont mélangées et laissées réagir à chaud pendant 1h. Après retour à température ambiante, l'oxyde de cuivre est filtré. L'absorbance du filtrat est alors mesurée à 0,67 à 650 nm.*

Document 4 : Script python

```python
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#Données
#Concentration en quantité de matière en complexe cuivre(II)-tartrate
C = np.array([0,0.02,0.06,0.10,0.14,0.18])
#Mesures d'absorbance
A = np.array([0,0.12,0.37,0.60,0.84,1.1])

#Régression linéaire

#droite de régression

#Calculs des résidus

#Tracés
plt.subplot(211)
plt.plot(C,A,'ro')
plt.plot(C,regression,'b--')
plt.xlabel("C(mol/L)",fontsize=14, fontweight='bold')
plt.ylabel("A",fontsize=14, fontweight='bold')
around=round(a,1)
bround=round(b,3)
plt.text(0,1,f"A={around}*C",fontsize=14, fontweight='bold')


plt.subplot(212)
plt.plot(C,residus,'b+')
plt.xlabel("C(mol/L)",fontsize=14, fontweight='bold')
plt.ylabel("A",fontsize=14, fontweight='bold')
plt.axhline(linewidth=3)

plt.tight_layout()
plt.grid()
plt.show()
```





Document 5 : Informations sur divers solvants

	Température d'ébullition (°C) (sous 1,0 bar)	Fiche toxicologique
Ethanol	78,4	 **Danger** ▪ H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
Ethoxyéthane	34,6	 **Danger** ▪ H224 - Liquide et vapeurs extrêmement inflammables ▪ H302 - Nocif en cas d'ingestion ▪ H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges ▪ EUH019 - Peut former des peroxydes explosifs ▪ EUH066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
Cyclohexane	80,75	 **Danger** ▪ H225 - Liquide et vapeurs très inflammables ▪ H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires ▪ H315 - Provoque une irritation cutanée ▪ H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges ▪ H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Dichlorométhane	39,6	 **Attention** ▪ H351 - Susceptible de provoquer le cancer
Acide éthanoïque	117,9	 **Danger** ▪ H226 - Liquide et vapeurs inflammables ▪ H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
Toluène	110,6	

		Danger ▪ H225 - Liquide et vapeurs très inflammables ▪ H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires ▪ H315 - Provoque une irritation cutanée ▪ H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges ▪ H361d - Susceptible de nuire au fœtus ▪ H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

Nutri-Score des céréales - Correction

Question simple

Attendus entre autres :

- Schéma du principe de mesure (I_0, I_t) ; nécessité de faire le blanc
- Définition de l'absorbance
- Choix de la longueur de travail
- Loi de Beer-Lambert (une ou plusieurs absorbantes) et conditions de validité
- Dosage par étalonnage

Question ouverte

1) Détermination de la teneur en protéines (doc 1 et 2) :

(1) $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4{}^+ + H_2O$ $\quad K^0{}_1 = 10^{9,2}$ quasi-totale
(2) $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$ $\quad K^0{}_2 = 10^{14}$ quasi-totale

A l'équivalence du titrage (2) : $n_{H_3O^+,restant,dilué} = n_{HO^-,E} = C_B V_e$

Seuls 20mL / 200mL du mélange ont été titrés, donc à l'issue de (1) dans le mélange réactionnel : $n_{H_3O^+,restant} = 10 C_B V_e$

Or $n_{H_3O^+,0} = n_{H_3O^+,réagit\ 1} + n_{H_3O^+,restant}$ avec $n_{H_3O^+,réagit\ 1} = n_{NH_3,0}$ et $n_{H_3O^+,0} = C_A V_2$

$\Longrightarrow n_{NH_3,0} = C_A V_2 - 10 C_B V_e = n_{azote} \Longrightarrow m_{azote} = (C_A V_2 - 10 C_B V_e) \times M(azote)$
$\Longrightarrow m_{protéines} = 5{,}4 \times (C_A V_2 - 10 C_B V_e) \times M(azote)$

AN : $\boldsymbol{m_{protéines}} = 8{,}8\ \boldsymbol{g}$ **quantité suffisante pour le label Nutri-Score A**

Détermination de la teneur en glucose (sucre présent dans les céréales d'après la composition fournie) (doc 3)

Réaction en mélangeant S_1 et S_2 :

$C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_6H_{11}O_7{}^- + 3H^+ + 2e^-$

$2[CuT_2]^{2-} + H_2O + 2e^- = Cu_2O_{(s)} + 4T^{2-} + 2H^+$

Bilan : $C_6H_{12}O_6 + 2[CuT_2]^{2-} + 2H_2O = C_6H_{11}O_7{}^- + Cu_2O_{(s)} + 4T^{2-} + 5H^+$

En milieu basique : $\boldsymbol{C_6H_{12}O_6 + 2[CuT_2]^{2-} + +5HO^- = C_6H_{11}O_7{}^- + Cu_2O_{(s)} + 4T^{2-} + 3H_2O}$

Quantité de matière en complexe $[CuT_2]^{2-}$ dans S_1 : $n_{cx,0} = \frac{40}{250} = 0{,}16\ mol$

Quantité de matière de complexe ayant réagi avec le glucose : $n_{cx,réagi} = 2 \times n_{glucose}$

Il reste alors dans le mélange de $V_{tot} = 1{,}0\ L$: $n_{cx,restant} = n_{cx,0} - 2 \times n_{glucose}$

En concentration : $[cx, restant] = \frac{n_{cx,0} - 2 \times n_{glucose}}{V_{tot}}$ avec $[cx, restant] = \frac{A}{6{,}1}$

On en déduit : $\frac{A}{6{,}1} = \frac{n_{cx,0} - 2 \times n_{glucose}}{V_{tot}} \Longrightarrow n_{glucose} = \frac{1}{2} \times \left(n_{cx,0} - \frac{A \times V_{tot}}{6{,}1}\right)$
AN : $n_{glucose} = 2{,}5\ \times 10^{-2}\ mol \Longrightarrow m_{glucose} = n_{glucose} \times M(glucose) = 4{,}5\ g$

Donc pour 100g de céréales, la masse de glucose est de $5 \times 4{,}5 = 22{,}6\ \boldsymbol{g}$

quantité bien trop élevée pour conserver le label Nutri-Score A

Script python complété (doc 4)**:**

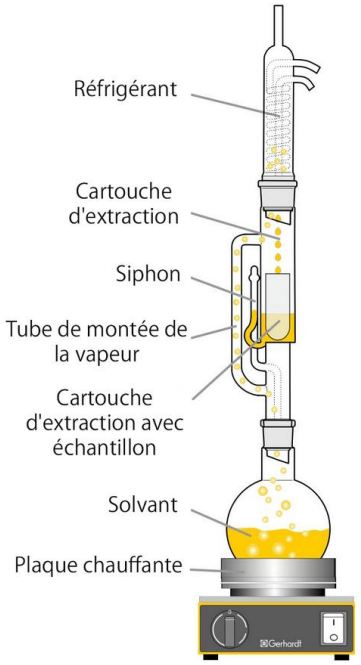
```python
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#Données
#Concentration en quantité de matière en complexe cuivre(II)-tartrate
C = np.array([0,0.02,0.06,0.10,0.14,0.18])
#Mesures d'absorbance
A = np.array([0,0.12,0.37,0.60,0.84,1.1])

#Régression linéaire

a,b=np.polyfit(C,A,1)

#droite de régression

regression=a*C+b

#Calculs des résidus

residus=A-regression
```

2) (doc 5) Après broyage des céréales, on réalise une extraction par solvant :

Le mieux = solvant apolaire aprotique : toluène ou cyclohexane, peut-être mieux avec le cyclohexane car Teb plus basse, mais de toute manière choix moyen vu les pictogrammes à critiquer (peut-être que l'élève choisira un solvant polaire aprotique moins dangereux du point de vue de la toxicité)

Montage à reflux puis évaporation du solvant (évaporateur rotatif)

Pour information (doc supplémentaire ?), peut aussi se réaliser dans un montage type Soxhlet :



Représentation schématique d'un appareil d'extraction Soxhlet classique