

LC02 – SÉPARATION, PURIFICATION, CONTRÔLE DE PURETÉ

29 septembre 2015

David Germain & Paul Haddad

"Certainty of death, small chance of success... What are we waiting for?"

GIMLI - THE LORD OF THE RINGS

Niveau : Lycée

Bibliographie

- ♣ *Chimie PCSI*, **Grécias** → Explications de quelques méthodes d'extractions et purifications.
- ♣ *Chimie organique expérimentale*, **Blanchard** → Distillations, extractions, filtrations.
- ♣ *Chimie organique expérimentale*, **Chavanne** → Les différentes manipulations sont très détaillées
- ♣ *CAPES de Sciences physiques Tome 2*, **Stéphane Bach** → D'ici sont tirés la plupart des schémas des montages, on y trouve également une brève explication de leur fonctionnement.
- ♣ *Physique chimie TS Spé*, **Durandau-Durupthy** → Protocole d'extraction de l'eugénol, de sa purification et du contrôle de pureté.
- ♣ *Physique Chimie TS Nouveau Microméga*, **JFLM Antczak** → Spectroscopie IR

Prérequis

- Groupements organiques
- Solubilité

Expériences

- ♣ Extraction de l'eugénol du clou de girofle (hydrodistillation, décantation, évaporateur rotatif, chromatographie sur couche mince)
- ♣ Purification de l'acide benzoïque (recristallisation, filtration sur entonnoir Büchner, banc Kofler)

Table des matières

1	Techniques de séparation	2
1.1	Extraction de l'huile essentielle	2
1.2	Extraction liquide-liquide	3
2	Purification et isolement	4
2.1	Évaporateur rotatif	4
2.2	Recristallisation	4
3	Contrôle de pureté	5
3.1	Chromatographie sur couche mince	5
3.2	Mesure du point de fusion	6
3.3	Spectroscopie infrarouge	7

Introduction

L'obtention de produits chimiques peut se réaliser de 2 manières différentes, la première est la synthèse, la seconde est l'extraction du milieu naturel. Toutefois, que ce soit dans un cas comme dans l'autre, le ou les produits souhaités sont rarement les seuls produits obtenus, d'où la nécessité de les isoler pour pouvoir les utiliser. La question se pose alors, comment effectuer cette séparation entre le produit qui nous intéresse et les autres produits obtenus ? Également, en supposant que cette étape ait été réalisée, comment vérifier que notre produit a atteint un stade de pureté suffisant ? Obtenir un produit pur peut-être crucial selon le domaine considéré. En industrie pharmaceutique, entre autre, un médicament ne doit contenir que des éléments actifs non dangereux pour le patient. On retrouve le même type de problème dans l'industrie agroalimentaire pour tout ce qui concerne colorants, arômes, conservateurs, etc.

Nous allons ici réaliser l'étude du protocole complet, c'est-à-dire l'extraction d'un produit, ici l'eugénol du clou de girofle, sa purification et le contrôle de sa pureté. Cela permettra de mettre en évidence la technique de l'hydrodistillation suivi d'une séparation liquide-liquide. Afin de vérifier la pureté de l'eugénol obtenu, nous réaliserons un test par chromatographie sur couche mince. Une deuxième expérience sera également réalisée en partie, permettant la mise en évidence d'une autre technique de purification, à savoir la recristallisation, ainsi qu'une autre méthode de contrôle de pureté : la mesure du point de fusion à l'aide d'un banc Kofler. Plutôt qu'une étude théorique, cette leçon aura pour but de présenter expérimentalement les différents montages existants, leurs réalisations et leurs fonctionnements.

1 Techniques de séparation

1.1 Extraction de l'huile essentielle

➤ Durandeu-Duruphty chapitre 11 p.130

Afin d'extraire l'eugénol du clou de girofle, nous allons utiliser un montage permettant d'effectuer une hydrodistillation. Ce montage se base sur la mise en commun dans un ballon d'eau et des composants desquels on veut extraire notre composé.

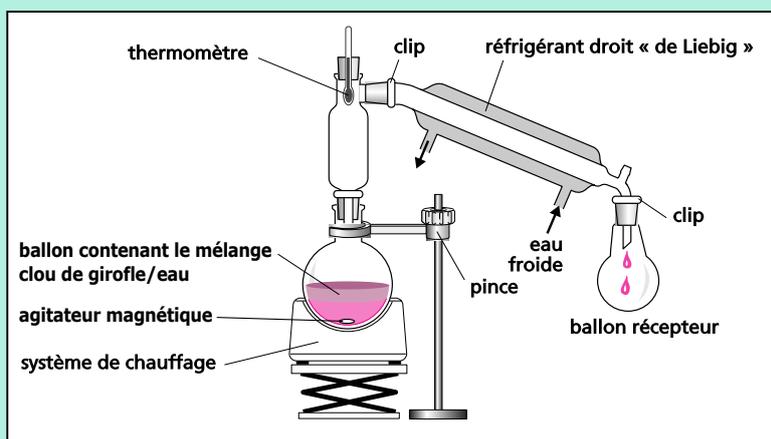


Hydrodistillation

➤ CAPES de sciences physiques p 772

⊖ 2h

Nous allons ici extraire l'eugénol du clou de girofle via un montage d'hydrodistillation.



- Le clou de girofle est broyé, cela permet d'accélérer le processus de distillation en augmentant la surface de contact avec l'eau.
- L'agitateur magnétique permet d'homogénéiser l'ébullition.
- L'introduction d'eau froide dans le réfrigérant se fait toujours depuis le bas afin que l'eau remplisse totalement celui-ci.

L'hydrodistillation consiste en une extraction d'un mélange non miscible à l'eau, ici l'huile essentielle contenant l'eugénol. L'ensemble eau huile possède une température d'ébullition plus faible que chaque constituants pris séparément, les rendant ainsi plus volatils. La vapeur d'eau entraîne les composants organiques à extraire dans le col du

ballon avant de se recondenser dans le réfrigérant. On voit ainsi tomber dans le ballon récepteur des gouttes constituées en partie d'eau et en partie d'eugénol sous forme d'huile essentielle. Après environ deux heures de distillation, on obtient une quantité de distillat d'environ 50 mL.

↓ Il convient à présent d'extraire l'eugénol contenu dans l'huile.

1.2 Extraction liquide-liquide

➤ Durandea-Duruphty chapitre 11 p.130

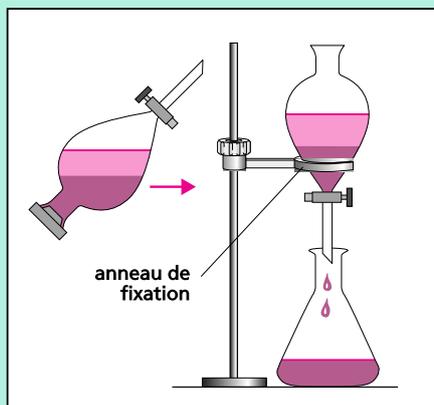
Maintenant que l'huile essentielle a été obtenue, nous allons en extraire seulement l'eugénol. Pour ce faire, nous allons verser notre distillat, ainsi qu'une petite quantité (~ 30 mL) d'éther éthylique dans une ampoule à décanter. Une fois l'ampoule fermée avec un bouchon, les liquides sont mélangés en retournant l'ampoule et en effectuant des mouvements de rotation.

Ampoule à décanter

➤ CAPES de sciences physiques p 774

⊖ 15 min

L'ampoule à décanter va permettre à la fois le passage de l'eugénol d'un solvant à l'autre, ainsi que la séparation entre les phases organique et aqueuse grâce à la différence de densité.



- Lors de l'agitation, bien penser à maintenir le bouchon avec la main. Il serait bête de perdre tout son distillat parce que le bouchon s'est ouvert...
- L'agitation doit être brève, après quoi il faut dégazer en ouvrant le robinet pour éviter les surpressions. Une fois le gaz échappé, on recommence le processus d'agitation.
- On considère que la procédure terminée lorsque l'on n'entend plus de sifflements lors du dégazage.
- Laisser ensuite décanter sans oublier de retirer préalablement le bouchon.

Après avoir laissé décanter on observe dans l'ampoule deux phases transparentes. La phase du bas correspond à la phase aqueuse, plus dense ($\rho = 1$) et la phase du haut correspond à la phase organique ($\rho = 0,713$ dans notre cas) dans laquelle se trouve l'eugénol. Il suffit donc de transférer la phase organique dans un erlenmeyer.

Remarque

Le choix du solvant d'extraction (ici l'éther éthylique), n'est pas choisi au hasard. Ce dernier doit être non miscible avec la phase aqueuse et le composé à extraire doit être davantage soluble dans le solvant d'extraction que dans l'eau. Également, il est choisi de telle sorte qu'il soit plus facile de séparer le composé à extraire du solvant d'extraction que du solvant de base.

Notre phase organique contient toutefois encore des traces d'eau qu'il convient d'éliminer. Pour ce faire, nous allons réaliser ce qu'on appelle un **séchage**. Cela consiste en l'introduction d'un sel anhydre dans la phase organique qui va absorber l'eau restante. Le sel est ajouté jusqu'à ce qu'il reste en suspension, après quoi il suffit de filtrer la phase organique sur papier filtre.

↓ Maintenant que l'eugénol se trouve dans la phase étherée, nous allons évaporer l'éther pour ne garder que l'eugénol.

2 Purification et isolement

2.1 Évaporateur rotatif

📖 p201-211 Chavanne

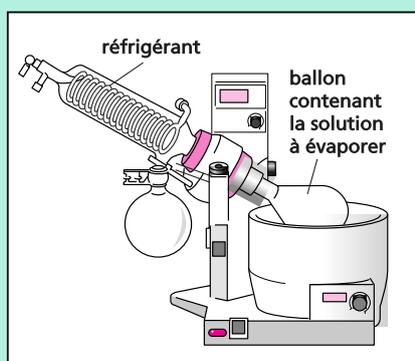
Nous allons maintenant éliminer l'éther que nous avons introduit lors de l'extraction liquide-liquide afin de ne récupérer que le produit final à savoir l'eugénol. Pour cela nous utilisons un évaporateur rotatif. Le principe est le suivant : nous fixons le ballon contenant l'eugénol et l'éther sur un évaporateur rotatif. Celui-ci va alors, à l'aide d'une pompe, diminuer la pression et, ainsi, abaisser le point d'ébullition de l'éther. Ce dernier s'évapore et est récupéré par recondensation via une colonne réfrigérante. Cette technique présente l'avantage de récupérer le solvant.

Évaporateur rotatif

📖 CAPES de sciences physiques p 771

⌚ 10 min

L'évaporateur va permettre l'évaporation totale de l'éther, ne laissant dans le ballon que l'eugénol.



- Lorsque l'on place le ballon dans la cuve, tant que le vide n'est pas fait, il faut bien penser à le maintenir pour éviter qu'il ne tombe. Une fois le vide fait, ce n'est plus nécessaire.
- L'abaissement de pression entraîne également une baisse de température à l'intérieur du ballon. Le bain marie permet l'accélération de l'ébullition.
- La rotation permet via la force centrifuge de garder le liquide au fond du ballon lors du pompage pour créer le vide.

2.2 Recristallisation

Dans le cas où le composé que l'on veut obtenir est un solide (contrairement à l'eugénol par exemple), il est nécessaire d'utiliser des méthodes alternatives pour effectuer la purification. Nous allons présenter ici une méthode connue sous le nom de recristallisation.

Cette méthode se base sur le principe suivant. On va utiliser un solvant pour lequel, le composé à extraire est peu soluble à froid mais soluble à chaud. On chauffe alors un erlenmeyer contenant de l'eau et le composé afin de le dissoudre. On libère ainsi les impuretés dans le solvant. On arrête ensuite le chauffage et on laisse refroidir le tout. Le solide va se recristalliser tandis que les impuretés resteront en solution. Finalement, à l'aide d'un filtre Büchner, il ne reste plus qu'à récupérer les cristaux.

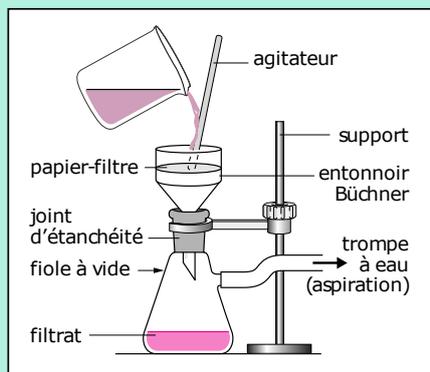
A titre d'exemple, nous avons réalisé ici la recristallisation de l'acide benzoïque, connu pour ses propriétés de conservateur alimentaire (E210). On voit donc ici la nécessité pour l'industriel de savoir le purifier.

Filtre Büchner

🔗 CAPES de sciences physiques p 775

⌚ 5 min

Le filtrage via entonnoir Büchner va permettre de séparer le composant recristallisé du solvant.



- La trompe à haut permet d'effectuer une aspiration, accélérant ainsi la tombée du liquide dans l'erenmeyer.
- Avec un tapon, il est possible de broyer les cristaux d'acide benzoïque afin d'optimiser la filtration.

3 Contrôle de pureté

3.1 Chromatographie sur couche mince

🔗 Stéphane Bach, François Buet, Gisèle Volet-CAPES de sciences physiques Tome 2 Chimie, cours et exercices, 3ème édition-Belin (2005) p777

Le principe de la chromatographie sur couche mince est de caractériser une espèce chimique. Pour cela on utilise une plaque en silice sur laquelle on trace un trait à environ 1 cm du bas de la plaque. Sur cette ligne on va venir déposer le composé chimique à identifier (ici l'eugénol) ainsi qu'un dépôt témoin de la même espèce dont on est sûr de la composition (typiquement de l'eugénol commercial dans notre cas). On va ensuite placer cette plaque dans une cuve contenant un mélange de solvants que l'on appelle éluant. La hauteur de l'éluant ne doit pas dépasser la hauteur des dépôts sur la plaque.

L'éluant va alors monter par capillarité le long de la plaque en silice et il va alors entraîner avec lui les dépôts. Lorsque l'éluant arrive à environ un 1 cm du haut de la plaque on retire cette dernière de la cuve et on trace un trait pour marquer la hauteur de l'éluant.

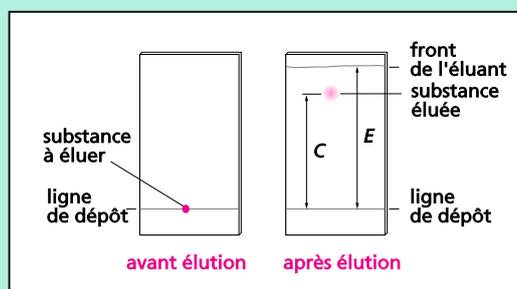


Chromatographie sur couche mince

⚡ CAPES de sciences physiques p 778

⌚ 20 min

La comparaison des rapports frontaux de notre espèce et de l'espèce témoin nous permet de conclure sur la pureté que nous avons atteint.



- Si le composé chimique à analyser est coloré, on repère alors facilement les tâches sur la plaque en silice. Dans le cas contraire il est souvent possible de les révéler à l'aide d'une lampe à UV.
- La montée de l'éluant par capillarité prend un certain temps. Il ne faut cependant pas oublier de sortir la plaque avant que l'éluant n'ait atteint le sommet de celle-ci.

On peut alors définir ce que l'on appelle le rapport frontal d'une espèce chimique défini comme :

$$R_f = \frac{d_{\text{solvant}}}{d_{\text{dépot}}}$$

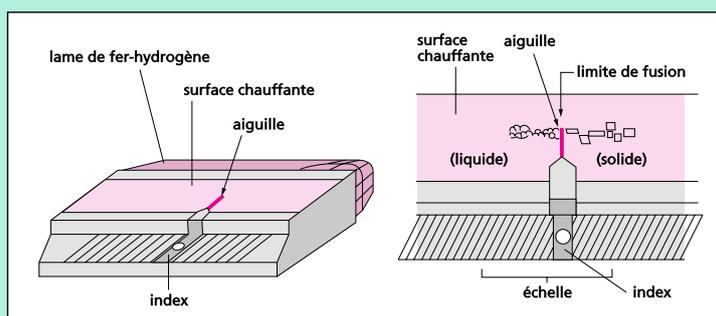
Il est possible de comparer deux rapports frontaux pour une même espèce uniquement si les conditions chromatographiques sont identiques à savoir l'éluant, la nature de la plaque ainsi que la quantité d'échantillon déposée. Si les deux dépôts ont migré à la même hauteur alors on peut conclure que les espèces sont les mêmes.

3.2 Mesure du point de fusion

Mesure du point de fusion de l'acide benzoïque

⚡ CAPES de sciences physiques p 775

⌚ 5 min



Déposer un peu d'acide benzoïque sur le banc Kolfer et le déplacer à l'aide de la spatule jusqu'à ce que la première goutte de liquide apparaisse. Mesurer alors la température de fusion à l'aide de l'aiguille.

- Il ne faut pas oublier d'étalonner le banc à l'aide de cristaux dont on connaît précisément la température de fusion. Dans notre cas, nous avons utilisé de l'acetanilide ($T_f = 114.5^\circ\text{C}$).

Il s'agit d'un banc constitué d'une plaque en métal sur laquelle il y a une variation de température allant de 50°C à 250°C . Ce dispositif est utilisé pour vérifier la pureté d'un cristal. On vérifie simplement son point de fusion en déplacement ce même cristal sur la plaque et on regarde l'endroit où les premières gouttes de liquides apparaissent. Si la température de fusion est identique avec celle de tabulée alors on peut en conclure que le cristal est pur.

3.3 Spectroscopie infrarouge

☞ p112-114 Physique Chimie TS Nouveau Microméga JFLM Antczak

Le principe est le suivant, on envoie un rayonnement électromagnétique d'intensité I_e et de longueur d'onde λ appartenant au domaine de l'infrarouge ($25\ \mu\text{m}$ à $2.5\ \mu\text{m}$) sur le composé chimique à analyser. Puis on mesure I_s l'intensité lumineuse à la sortie, on peut alors définir ce que l'on appelle le coefficient de transmittance T défini comme $T = \frac{I_s}{I_e}$ que l'on exprime en pourcentage. Si l'on trace cette transmittance en fonction de l'inverse de la longueur d'onde $\frac{1}{\lambda}$ que l'on appelle nombre d'onde σ (cm^{-1}), on obtient ce que l'on appelle le spectre infrarouge d'un composé.

Si $T(\sigma)$ vaut $\sim 100\%$ alors le composé a laissé passer le rayonnement à cette longueur d'onde sinon si $T \neq 100\%$ alors le rayonnement a en partie été absorbé par le composé. Cela va alors créer sur le spectre ce que l'on appelle des bandes d'absorption caractéristiques. Ces bandes vont nous donner des informations sur la nature des liaisons et des groupes caractéristiques du composé.

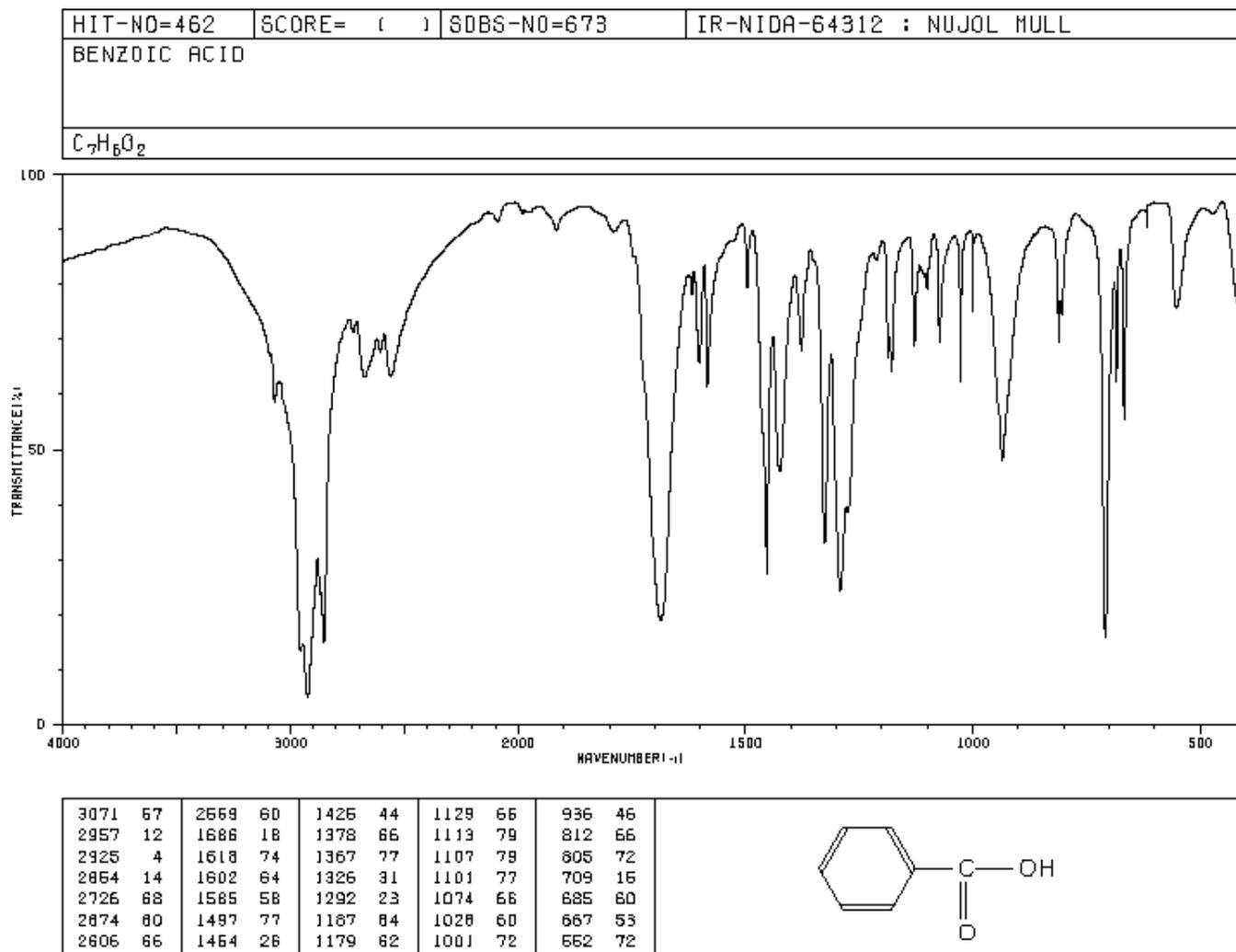
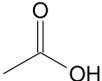
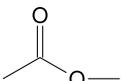
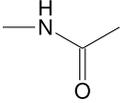
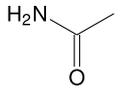


FIGURE 1 – Spectre IR de l'acide benzoïque.

Groupes caractéristiques	Formule	Fonction	Bandes caractéristiques (1 cm ⁻¹)
Hydroxyle		Alcool	O-H alcool libre : 2580 - 3670 O-H alcool lié : 3200 - 3400
Carbonyle (Fin de chaîne)		Aldéhyde	C=O : 1650 - 1730 C _{ald} -H : 2750 - 2900 (2 bandes)
Carbonyle (Milieu de chaîne)		Cétone	C=O : 1650 - 1730
Carboxyle (Fin de chaîne)		Acide Carboxylique	O-H : 2500 - 3300 C=O : 1680 - 1710
Carboxyle (Milieu de chaîne)		Ester	C=O : 1700 - 1740
Amino	 ou 	Amine	N-H : 3100 - 3500 (Souvent 2 bandes) et 1560 -1640 (large)
Amide	 ou 	Amide	N-H : 3100 - 3500 et 1560 -1640 C=O : 1640-1690

Conclusion

Nous avons vu au cours de cette leçon différentes techniques de séparations. Comme l'hydrodistillation qui nous a permis d'extraire l'eugénoïl à partir de clous de girofle broyés. Nous avons ensuite procédé à une extraction liquide-liquide permettant un transfert de solvant, que nous avons ensuite éliminer à l'aide d'un évaporateur. Ces techniques sont très utilisées en parfumerie pour l'extraction d'arômes naturels. Nous avons aussi vu le cas de la purification d'un solide ainsi que le contrôle de sa pureté via la mesure de son point de fusion. Enfin nous avons terminé par l'étude d'une méthode plus général pour connaître la composition d'une espèce à savoir la spectroscopie infrarouge qui permet d'identifier les groupes caractéristiques du composé.

↓ Ouvertures vers d'autres techniques d'extractions, purifications. Synthèse de l'aspirine afin d'appliquer les différentes techniques vu dans le cours.