

Partie X1 - EXTRAIRE IDENTIFIER FORMULER

Tp X1 - EXTRACTION ET IDENTIFICATION D'ESPECES CHIMIQUES

- Objectifs:** Réaliser l'extraction de l'huile essentielle d'orange ou de citron par hydrodistillation.
Réaliser une extraction liquide-liquide dans une ampoule à décanter.
Identifier le limonène dans l'huile essentielle d'orange ou de citron.

I EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE PAR HYDRODISTILLATION

1) Principe

Les agrumes contiennent dans leurs cellules des composés organiques **odorants**. Ces composés, **peu solubles dans l'eau**, sont difficiles à extraire par macération ou décoction dans l'eau. D'autre part, la présence de résidus rend difficile l'extraction par d'autres solvants (comme le cyclohexane) puis la filtration.

On préfère utiliser la technique de **l'hydrodistillation**. On porte à ébullition, un mélange d'agrumes et d'eau. Sous l'action de la chaleur, les cellules des agrumes éclatent et libèrent **des composés organiques volatiles**. La vapeur d'eau entraîne les composés organiques à l'état gazeux vers le réfrigérant. La condensation de ce mélange gazeux, provoque sa séparation en deux phases liquides:

- la **phase organique** supérieure, **huileuse et très odorante**, dite «**huile essentielle**», contenant la majorité des composés odorants. La substance aromatique principale est le limonène.
- la **phase aqueuse** inférieure, odorante, dite «**eaux aromatiques**», qui n'en contient que très peu.

2) Hydrodistillation de l'écorce d'orange ou de citron

Préparation de la décoction

- Laver soigneusement **deux oranges**, ou **deux citrons**, afin d'éliminer au mieux les produits de conservation (diphénylamine,...) généralement pulvérisés sur les agrumes.
- Les éplucher en évitant de prendre la partie interne blanche de la peau, puis les couper en morceaux avec une paire de ciseaux.
- Introduire les morceaux dans un ballon, ajoutez de l'eau pour faire environ 50 mL agitez puis placez dans le ballon à distiller.

Hydrodistillation

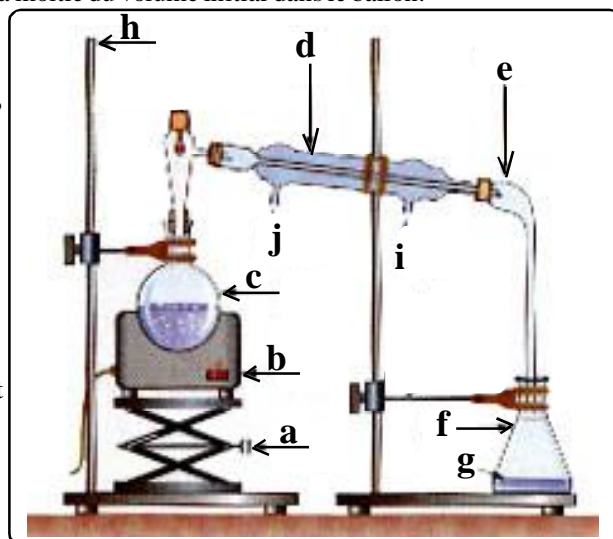
- Réaliser le montage ci-dessus et le faire vérifier.
- Mettez doucement en route la circulation d'eau dans le réfrigérant puis ensuite le chauffage (modéré pour commencer)
- Portez le mélange à ébullition douce en surveillant (thermostat ~1/2).
- Recueillez le distillat dans l'erenmeyer jusqu'à ce qu'il reste environ la moitié du volume initial dans le ballon.
- Pendant le chauffage, répondez aux questions suivantes:

- 1°) Reproduire et légénder le montage d'hydrodistillation ci-contre.
- 2°) Que se passe-t-il lorsque l'on chauffe le mélange écorce d'agrumes – eau ?
- 3°) Qu'observe-t-on dans le réfrigérant à eau au cours du chauffage ?
- 4°) Quelle est le rôle du réfrigérant à eau ?
- 5°) Que peut-on dire de la température de la phase gazeuse pendant l'ébullition ? Comparer avec celle de l'eau.

3) Séparation des phases aqueuses et organiques

Elle utilise les différences de solubilité et de densité des liquides.

- Ajouter une demi-spatule de chlorure de sodium dans l'erenmeyer et dissolvez: opération appelée **relargage**.
- Verser la totalité du distillat dans une ampoule à décanter et laisser reposer.
- Plaver 10 mL de cyclohexane dans l'ampoule à décanter.
- Agiter et laisser reposer à nouveau. Repérez la position de la phase aqueuse et celle de la phase organique
- Bouchez et agitez vigoureusement, dégazez puis laissez décanter.
- Identifiez la phase contenant l'huile essentielle et recueillez-la..
- Lorsque les phases sont bien séparées :
 - évacuer la phase aqueuse dans un **erenmeyer**
 - recueillir l'huile essentielle dans un **becher**.



6°) A l'aide du tableau de données, justifier la position des phases aqueuses et organiques.

7°) Quel est l'intérêt du relargage ?

	Huile essentielle	Eau	Eau salée	Cyclohexane
Densité	0,86	1,0		
Solubilité des composés organiques		Peu soluble	Insoluble	Soluble

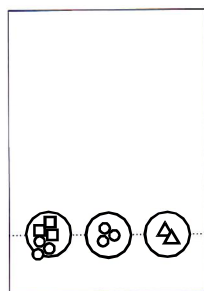
II CHROMATOGRAPHIE SUR CCM DE L'HUILE ESSENTIELLE

1) Le principe

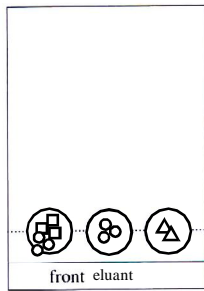
Elle est destinée à identifier les espèces extraites en les comparant à une substance de référence.

Révélation de constituants colorés

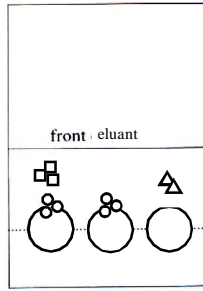
Le dépôt de gauche est un mélange de deux espèces chimiques: l'une représentée par les ronds verts, l'autre par les carrés rouges. Des espèces chimiques de référence constituent les deux autres dépôts. L'une d'elle est représentée par les mêmes ronds verts que le dépôt de gauche; l'autre espèce chimique, dont on veut montrer qu'elle n'est pas dans le mélange à identifier, est représentée par des ronds noirs.



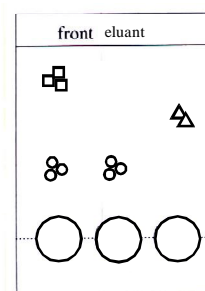
Dépôt du mélange (à gauche) et de deux échantillons de référence.



La plaque est plongée dans le solvant. Le front de l'éluant monte petit à petit.



L'éluant entraîne les espèces chimiques à des vitesses différentes.



Une espèce chimique est identifiée: celle correspondant aux ronds verts.

Révélation de constituants incolores

Si les constituants du mélange sont incolores, il faut, après chromatographie, rendre les taches visibles par «révélation». Pour cela, on peut:

- Plonger la plaque dans un réactif susceptible de réagir avec les espèces séparées en donnant un produit coloré (dans KMnO_4 par exemple).
- Placer le chromatogramme dans un récipient saturé de vapeur de diiode.
- Faire la chromatographie sur un support contenant un corps fluorescent sous UV, puis placer le chromatogramme sous une lampe à UV : si les espèces séparées absorbent les UV, elles empêchent la fluorescence là où elles se trouvent ; il apparaît donc des taches sombres sur un fond fluorescent.

2) Chromatographie: Mode opératoire.

2.1) Préparation de la cuve:

- Sous la hotte, placez environ 10 mL d'éluant (ici un mélange de 90% cyclohexane et 10% d'acétone) dans la cuve à chromatographie
- Bouchez. et laissez les vapeurs d'éluant saturer la cuve au repos.

2.2) Préparation la plaque CMM:

- Sur la plaque de chromatographie, tracez un trait au crayon (ne pas appuyer pour ne pas endommager la couche de silice) à environ 1 cm du bas et marquez 3 points :O, R et C
- A l'aide d'un cure-dents dont vous aurez écrasé un peu la pointe (usage unique), déposez un peu de produit sur chaque point
 - en O : solution extraite de l'écorce d'orange : répétez le dépôt une dizaine de fois en laissant le solvant s'évaporer entre chaque goutte
 - en R : solution de référence (solution de limonène dans le cyclohexane)
 - en C, essence d'orange du commerce.
- Placez délicatement la plaque dans la cuve, ne pas bouger et laissez l'éluant monter jusqu'à ~1 cm du haut de la plaque.
- Sortez la plaque, marquez au crayon l'emplacement du front de l'éluant.

2.3) Révélation:

- Sortir la plaque du bécher et laisser sécher. Placer la plaque sous la lampe à UV et observer: noter vos observations.
- Laissez s'évaporer le solvant restant sur la plaque (hotte ou extérieur) puis placez la plaque sous la lampe révélatrice à UV (lunettes de protection indispensables).
- Laissez sécher ou marquez s'il y a lieu l'emplacement des taches. Interprétez le chromatogramme et répondez aux questions suivantes:

8°) Quelle espèce chimique peut-on identifier dans l'huile essentielle ? Pourquoi ?

9°) Interpréter le chromatogramme de (E).

10°) Calculer le rapport frontal du limonène (L) et du citral (C). Comparer avec la valeur donnée dans les tables pour le limonène $R_f = 0,90$.