

EXTRAIRE DES ESPÈCES CHIMIQUES D'UN SOLVANT

Cristina Da Cruz

Objectif Être capable de comprendre la notion d'extraction liquide-liquide et de solubilité dans un solvant.

1^{ère} générale - enseignement de spécialité **Constitution et transformation de la matière**

Thème 2 • De la structure des entités aux propriétés physiques de la matière.

Partie B • De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques.

Capacités Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités. Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.

Compétences mobilisées Restitution de connaissances **RCO**
S'approprier **APP**
Analyser / Raisonner **ANA/RAI**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Communiquer **COM**

NOS SENS EN ALERTE !

Le plaisir est un bienfait indéniable de l'alimentation. Nous sommes dotés de sens qui nous permettent d'apprécier ce que nous mangeons et influent fortement sur notre comportement alimentaire. L'une des principales questions que l'on se pose sur la caractéristique d'un aliment, c'est son goût.

Quand nous mangeons, nous percevons toutes ces molécules constituant les aliments parce qu'elles se fixent sur des récepteurs, qui sont des protéines situées sur notre langue, dans notre nez, etc. Nous sommes ainsi dotés de près de 380 récepteurs olfactifs différents qui ont une affinité plus ou moins spécifique pour une certaine de molécules odorantes. Aujourd'hui, dans le cadre de la formulation des produits alimentaires industriels, le choix des additifs et leur quantité, que ce soit pour améliorer la saveur, l'arôme ou pour relever le goût restent assez empiriques. Il faut donc comprendre comment les arômes sont libérés de la matrice alimentaire et comment ils cheminent ensuite jusqu'à nos récepteurs olfactifs.



Les voies olfactives © Patrick J. Lynch medical illustrator, CC by 2.5 - Crissa, Pixabay, DP

PARTIE A : LA CHIMIE AU SERVICE DU GOÛT

Document 1 : L'extraction liquide-liquide

La séparation des composés peut se faire de façon grossière par des extractions liquide-liquide successives. L'extraction est utilisée en chimie pour séparer des mélanges. On met en contact deux liquides non-miscibles appelés phase organique et phase aqueuse dans une ampoule à décanter. Dans l'une de ces deux phases, la molécule à extraire est initialement mélangée avec d'autres. Après agitation et repos du mélange, la molécule à extraire se retrouve présente en plus grande quantité dans la phase où elle est la plus soluble, séparée des autres. En utilisant différentes phases liquides qui solubilisent plus ou moins efficacement certaines familles de molécules, on peut successivement les séparer.

D'après *La chimie des plantes, avenir de la cosmétique*

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-des-plantes-avenir-de-la-cosmétique>



1 APP Quelle est la condition sur les deux liquides pour que deux phases apparaissent dans l'ampoule à décanter ?

Document 2 : Où se solubilise l'arôme ?

La plupart des arômes sont solubles dans les graisses, et peu dans l'eau. Ce qui se traduit scientifiquement par un coefficient de partage solvant/eau en faveur de la phase solvant qui mime la phase lipidique de l'aliment. C'est ainsi que les molécules d'arôme préfèrent généralement rester dans les lipides lesquels sont présents dans la plupart des rations alimentaires.

La propension d'une molécule à se mélanger (voire à se solubiliser) dans un liquide plutôt qu'à un autre est mesurée par une grandeur appelée coefficient de partage. Dans le cas où l'on veut quantifier son caractère hydrophile ou lipophile, on mesure le coefficient de partage suivant :

$$\text{Log } P = \text{Log} (C_{\text{oct}}/C_{\text{eau}})$$

où C_{oct} est la concentration de la molécule mesurée dans de l'octane (un hydrocarbure, donc lipophile et non miscible à l'eau : c'est la phase en brun dans l'ampoule à décanter sur la figure du Document 3), et C_{eau} sa concentration dans l'eau (la phase en bleu).

Parmi les rares arômes à être solubles dans l'eau, on trouve l'acide acétique et l'éthanol. C'est ce qui permet d'avoir sous une forme homogène et limpide le vinaigre (vinaigre = environ 8 % d'acide acétique dans l'eau) et des alcools comme le vin et la bière. À l'inverse, les ionones ont un **coefficient de partage élevé de 4**, ce qui revient à dire que dans un mélange d'octanol et d'eau, 10 000 de ces molécules d'ionone vont se retrouver dans l'octanol, contre une seule dans l'eau.

D'après *La chimie au service du goût*

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-au-service-du-goût>



- 2 **APP** Pour laquelle des deux phases, organique ou aqueuse, un arôme a-t-il la plus grande affinité si son coefficient de partage est supérieur à 1 ?

.....

.....

- 3 **APP** L'arôme est-il alors hydrophile ou lipophile ?

.....

.....

- 4 **ANA** Expliquer comment doit être le coefficient de partage d'un arôme A pour qu'il soit plus soluble qu'un autre arôme B dans les graisses que dans l'eau.

.....

.....

- 5 **REA** Le coefficient de partage de la vanilline est de 1,70. Calculer la concentration de la vanilline dans l'octane sachant que celle dans l'eau est de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol / L.

.....

.....

Point maths

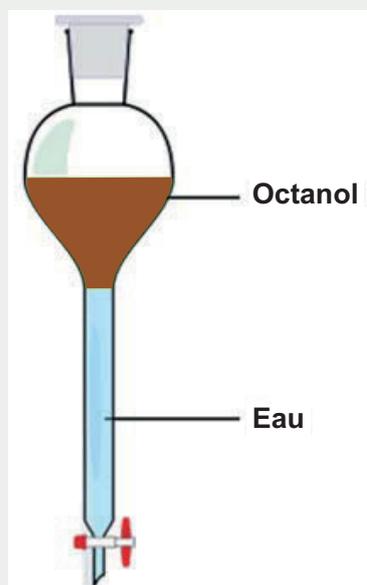
Si $\log a = x$ alors $a = 10^x$

- 6 **REA** À partir de la donnée en gras du Document 2, retrouver les indications fournies par la phrase soulignée.

.....

.....

Document 3 : Schéma d'une ampoule à décanter contenant un arôme extrait



D'après *La chimie au service du goût*

- 7 **APP** D'après le Document 3, identifier et expliquer quelle phase possède la densité la plus importante.

Document 4 : L'arôme se volatilise-t-il ou restera-t-il fixé aux protéines alimentaires ?

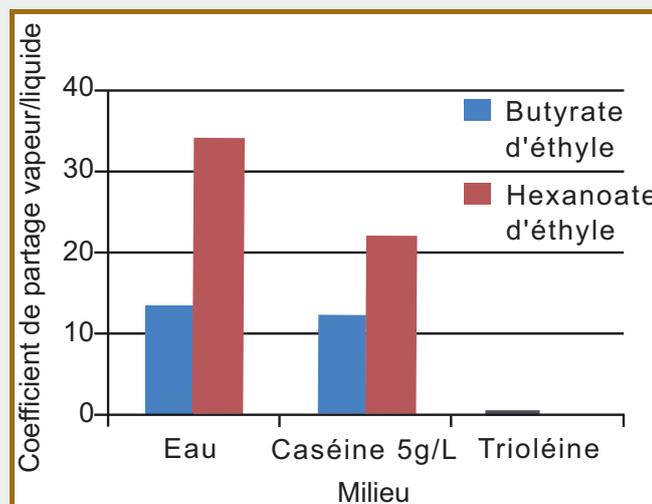
La propension d'une molécule à se volatiliser plutôt qu'à rester dans une phase condensée telle que l'eau ou une solution riche en protéines (par exemple la caséine du lait) est mesurée par le coefficient de partage vapeur/liquide suivant :

$$\text{Log } P = \text{Log} (C_{\text{vap}}/C_{\text{liq}})$$

où C_{vap} est la concentration d'arôme qui s'est volatilisé, et C_{liq} la concentration d'arôme qui reste dans la phase liquide (eau, liquide contenant une suspension de protéines, par extension phase semi-liquide et solide).

On peut ainsi comparer les comportements de deux arômes fruités que l'on trouve dans la pomme et la poire : le butyrate d'éthyle et l'hexanoate d'éthyle qui sont introduits respectivement dans l'eau, la caséine et la trioléine (une huile).

Ces mesures donnent donc une idée de l'affinité relative des molécules d'arôme pour l'eau, les protéines et les lipides.



D'après *La chimie au service du goût*

- 8 **APP** Que peut-on dire de façon générale sur la valeur du coefficient de partage vapeur/liquide dans un milieu pour un arôme donné ?

- 9 **ANA** Expliquer dans le détail les informations fournies par l'histogramme du Document 4.

PARTIE B : EXTRACTION D'UN ARÔME DE L'ÉCORCE D'ORANGE

Le limonène est produit naturellement par divers végétaux, notamment les agrumes et représente le principal constituant des huiles extraites des pelures de ces fruits. Utilisé depuis plus de cinquante ans comme arôme, il prend depuis quelques années un essor en tant que nettoyant et dégraissant.

L'objectif de cette activité est d'extraire le limonène à partir de l'écorce d'orange.

Quelques caractéristiques

Limonène : insoluble dans l'eau mais soluble dans le dichlorométhane, le cyclohexane et l'éther.

Solvants organiques à disposition :

- le cyclohexane : non miscible avec l'eau ;
- le dichlorométhane : non miscible avec l'eau.

- 1** APP Rechercher quelques applications du limonène en tant que nettoyant et dégraissant.

- 2** APP/RAI Repérer les pictogrammes de sécurité des solvants organiques disponibles et choisir en fonction de leurs caractéristiques le solvant le plus adéquat.

Document 1 : Protocole d'extraction du limonène

- Mixer le zeste d'une orange et le placer dans un erlenmeyer contenant 20 mL de solvant extracteur.
- Boucher l'erlenmeyer et le placer sous agitation pendant 15 min.
- Réaliser une filtration sur Büchner.
- Récupérer le filtrat et le placer dans une ampoule à décanter.
- Ajouter un peu d'eau distillée pour augmenter le volume de phase aqueuse.
- Extraire le limonène.

- 3** REA Rechercher la valeur de la densité du cyclohexane. Par quelle manipulation simple pourrait-on retrouver cette valeur ?

Document 2 : Matériel à disposition

- erlenmeyers et bouchons ;
- éprouvette graduée de 25 mL ;
- entonnoir Büchner ;
- ampoule à décanter ;
- orange ;
- cyclohexane ;
- dichlorométhane ;
- eau distillée.

4. **RAI** Donner les critères que doit remplir le solvant extracteur.

.....
.....

5. **REA** Réaliser le protocole.

.....
.....

6. **REA** Schématiser l'ampoule à décanter une fois la décantation terminée, en identifiant les différentes phases obtenues.

7. **ANA** Comment pourrait-on vérifier expérimentalement la position de la phase aqueuse ?

.....
.....

8. **RAI** Expliquer l'étape supplémentaire à réaliser pour récupérer le limonène pur.

.....
.....

CORRIGÉ LA CHIMIE AU SERVICE DU GOÛT

1. Les deux liquides doivent être non miscibles.
2. Un arôme de coefficient de partage supérieur à 1 a la plus grande affinité pour la phase organique car sa concentration y est plus importante.
3. L'arôme est donc lipophile, c'est-à-dire qu'il possède plus d'affinité pour l'octanol que pour l'eau.
4. Le coefficient de partage d'un arôme A doit être plus important que celui de l'arôme B pour que A soit plus soluble que B dans les graisses.
5. $C_{\text{oct}} = C_{\text{eau}} \times 10^{1,7} = 1,0 \text{ mol/L}$.
6. On sait que $\log P = 4$ donc

$$P = 10^4 = 10000 = C_{\text{oct}} / C_{\text{eau}}$$

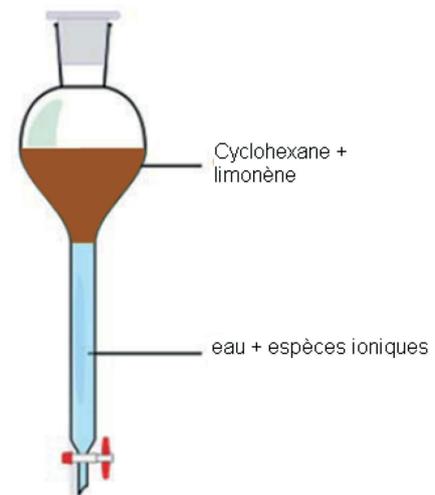
On retrouve bien que 10000 de ces molécules d'ionone vont se retrouver dans l'octanol, contre une seule dans l'eau car $C_{\text{oct}} = C_{\text{eau}} \times 10000$.

7. D'après le Document 3, la phase qui possède la densité la plus importante est l'eau, c'est celle qui est en bas dans l'ampoule à décanter.
8. Plus le coefficient de partage vapeur/liquide de l'arôme dans un milieu (eau, aliment) est élevé, plus il est volatil et peut s'échapper de ce milieu.
9. Dans l'eau, on observe une plus faible solubilité de l'hexanoate d'éthyle. Lorsque l'on rajoute à la solution de la caséine, la solubilité des deux arômes augmente mais ceci est particulièrement net pour l'arôme le moins soluble. Ce qui traduit bien le fait que ces deux molécules, et en particulier l'hexanoate d'éthyle, auront plus de mal à quitter la caséine et à se volatiliser. Cela s'explique à la fois par le fait que l'hexanoate d'éthyle est le plus lipophile des deux arômes, mais aussi parce que la forme de sa molécule permet des interactions plus fortes avec des groupements fonctionnels principalement hydrophobes portés par des acides aminés de la protéine.

À titre de comparaison, on observe un effondrement du coefficient de partage dans la trioléine, qui est une huile : les deux arômes sont encore plus fortement piégés qu'en présence de caséine, et ne peuvent que très faiblement se volatiliser dans l'huile où ils préféreront rester.

CORRIGÉ EXTRACTION D'UN ARÔME DE L'ÉCORCE D'ORANGE

1. On le retrouve dans de nombreuses applications notamment dans l'entretien mécanique, la fabrication de produits métalliques, le nettoyage de fuselage des avions et le nettoyage des modules de circuits imprimés.
2. Le dichlorométhane est le solvant le plus nocif pour la santé donc il ne doit pas être employé.
3. La densité du cyclohexane est de 0,78. On peut peser un volume donné de cyclohexane dans une éprouvette graduée et diviser la masse obtenue par le volume et la valeur obtenue nous donne la valeur de la masse volumique du cyclohexane en g/mL. En divisant par 1 g/mL (masse volumique de l'eau), on retrouve la valeur de la densité du cyclohexane.
4. Le solvant extracteur doit être non miscible avec l'eau, l'espèce à extraire doit être très soluble dans le solvant extracteur et ce dernier doit être le moins nocif possible pour l'opérateur et pour l'environnement.
5. Le protocole est mis en œuvre.
6. Dans l'ampoule à décanter la phase supérieure est constituée du cyclohexane et du limonène, la phase inférieure de l'eau et des autres espèces ioniques.



7. Il suffit d'ajouter une goutte d'eau distillée dans l'ampoule à décanter et on observe dans quelle phase se dirige la goutte, il s'agit de la phase aqueuse.
8. Il faut évaporer le solvant pour récupérer le limonène pur.