Spécialité : Extraction du limonène et du citral dans l'écorce d'orange

Bac S 2008 La Réunion (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

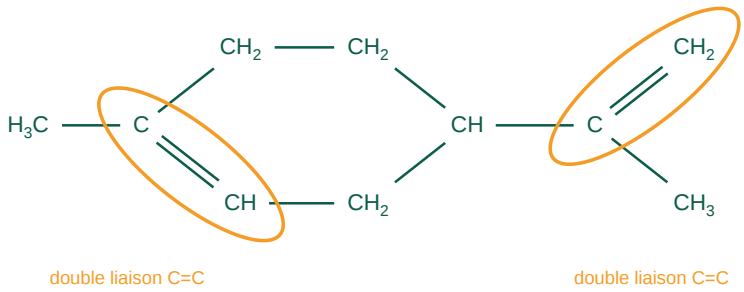
1.1 L'eau de brome est décolorée en présence de limonène. Recopier la formule de la molécule et entourer la ou les parties responsables de la décoloration.

Le dibrome, qui colore l'eau de brome, réagit avec les doubles liaisons carbone-carbone. Le limonène en possède deux : l'une dans le cycle, l'autre sur la chaîne latérale.

Les deux doubles liaisons $C{=}C$ du limonène sont responsables de la décoloration.

PIÈGE
N'entourer qu'une seule double liaison. La consigne dit « la (ou les) partie(s) » : il faut repérer celle du cycle et celle du groupe porté par le cycle.

COMPRENDRE
Le citral possède lui aussi deux doubles liaisons $C{=}C$: il décolorerait également l'eau de brome. Ce test ne distingue donc pas les deux espèces.



1.1 · Limonène : les deux doubles liaisons C=C entourées

1.2 Le test à la liqueur de Fehling est positif en présence de citral. Quel groupe caractéristique du citral est ainsi mis en évidence ?

À chaud, la liqueur de Fehling donne un précipité rouge brique avec les aldéhydes. Le citral porte en effet, en bout de chaîne, le groupe $-CHO$.

Le test révèle le groupe carbonyle $C{=}O$ placé en bout de chaîne : le citral est un aldéhyde.

PIÈGE
Répondre seulement « groupe carbonyle ». Une cétone possède aussi ce groupe mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling : il faut préciser sa position en bout de chaîne.

2.1 Donner le nom et l'utilité des trois montages de l'annexe. En déduire celui qui est adapté à l'étape 1.

Montage 1 : distillation fractionnée (colonne et thermomètre en tête). Il sépare des liquides miscibles de températures d'ébullition différentes.

Montage 2 : chauffage à reflux (réfrigérant vertical à boules). Il accélère une transformation en chauffant sans perte de matière : les vapeurs condensées retombent dans le ballon.

Montage 3 : hydrodistillation. La vapeur d'eau entraîne les espèces organiques du zeste ; le mélange est condensé puis recueilli.

L'étape 1 se réalise avec le montage 3.

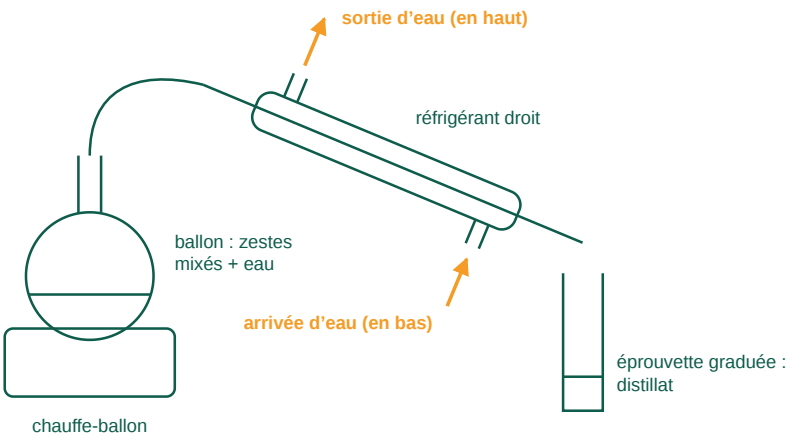
MÉTHODE
Pour reconnaître un montage, regarder ce qui surmonte le ballon : colonne et thermomètre (distillation fractionnée), réfrigérant vertical (reflux), simple coude vers un réfrigérant incliné (hydrodistillation).

2.2 Indiquer le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant sur le montage choisi.

L'eau froide entre par la tubulure la plus basse du réfrigérant et ressort par la tubulure la plus haute. Le manchon reste ainsi entièrement rempli d'eau et les vapeurs sont refroidies sur toute sa longueur.

Arrivée d'eau par le bas, sortie par le haut (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
Faire entrer l'eau par le haut : elle s'écoulerait directement sans remplir le manchon et le refroidissement serait insuffisant.



2.2 · Montage 3 (hydrodistillation) : sens de circulation de l'eau

2.3 Quel est le nom donné à l'étape 2 du protocole ? Préciser son intérêt.

Données utiles limonène et citral : très peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau salée

L'étape 2 est un relargage.

Le limonène et le citral sont très peu solubles dans l'eau mais insolubles dans l'eau salée. Ajouter du chlorure de sodium fait donc sortir de la phase aqueuse l'huile essentielle qui y était dissoute.

Relargage : il diminue la solubilité de l'huile essentielle dans la phase aqueuse et prépare ainsi son extraction.

COMPRENDRE
« Très peu soluble » ne veut pas dire « insoluble » : sans relargage, une partie de l'huile resterait dans l'eau et serait perdue.

2.4 Pour l'étape 3, représenter l'ampoule à décanter en justifiant les positions des deux phases. Préciser, en le justifiant, la phase qui contient majoritairement l'huile essentielle.

Données utiles densités : eau salée $d = 1{,}1$; dichlorométhane $d = 1{,}30$; limonène et citral : solubles en toutes proportions dans le dichlorométhane, insolubles dans l'eau salée

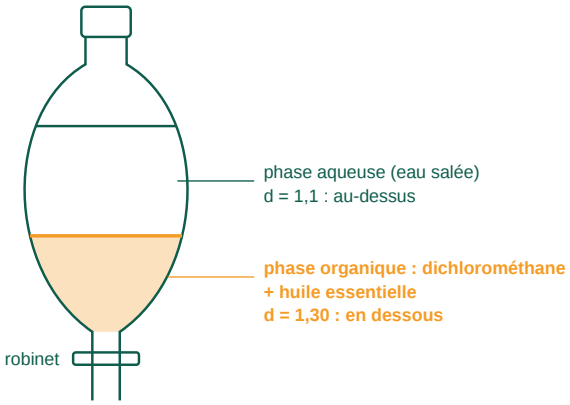
Les deux liquides ne sont pas miscibles. La phase organique, surtout du dichlorométhane, a une densité voisine de $1{,}30$, supérieure à celle de l'eau salée $(1{,}1)$: elle se place en dessous.

Le limonène et le citral sont insolubles dans l'eau salée et solubles en toutes proportions dans le dichlorométhane.

L'huile essentielle se trouve majoritairement dans la phase organique, c'est-à-dire la phase inférieure.

PIÈGE
Placer d'office la phase organique au-dessus. Ce sont les densités qui décident, et le dichlorométhane est plus dense que l'eau.

MÉTHODE
Un bon solvant d'extraction réunit deux qualités : l'espèce à extraire y est bien plus soluble que dans l'eau, et il n'est pas miscible à l'eau.



2.4 · Ampoule à décanter après décantation

2.5 Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

Après la décantation, la phase organique contient encore des traces d'eau. Le sulfate de magnésium anhydre capte cette eau ; on l'élimine ensuite par filtration.

Le sulfate de magnésium anhydre est un desséchant : il élimine les traces d'eau de la phase organique.

COMPRENDRE
« Anhydre » signifie « sans eau » : c'est parce que le solide n'en contient pas qu'il peut en fixer.

3.1 Que matérialisent les deux traits repérés par les lettres A et B, en haut et en bas du chromatogramme ?

Le trait B porte les repères L, H et C : c'est la ligne de dépôt. Le trait A marque le niveau atteint par l'éluant quand la plaque a été retirée de la cuve.

A : front de l'éluant ; B : ligne de dépôt.

3.2 Décrire le protocole qui a permis d'obtenir ce chromatogramme.

1. Tracer au crayon à papier un trait en bas de la plaque (ligne de dépôt) et y marquer trois repères L, H et C. 2. Déposer sur chaque repère, avec un capillaire ou une pique propre, une microgoutte de l'échantillon correspondant ; laisser sécher. 3. Sous la hotte, verser un fond d'éluant (mélange de cyclohexane et d'éther) dans la cuve : son niveau doit rester sous la ligne de dépôt. Fermer la cuve. 4. Poser la plaque verticalement dans la cuve, refermer et laisser l'éluant monter. 5. Sortir la plaque avant que l'éluant atteigne le bord supérieur, repérer aussitôt au crayon le front de l'éluant, puis sécher. 6. Si les taches sont incolores, les révéler (lampe UV ou révélateur chimique) et les entourer au crayon.

Dépôts sur la ligne tracée au crayon, élution, repérage du front, séchage, révélation.

PIÈGE
Laisser la ligne de dépôt tremper dans l'éluant : les dépôts se dissoudraient dans la cuve au lieu de migrer sur la plaque.

COMPRENDRE
Le trait se fait au crayon, jamais à l'encre : les colorants d'une encre migreraient avec l'éluant et fausseraient le chromatogramme.

3.3 Interpréter ce chromatogramme.

Les dépôts L et C donnent chacun une seule tache : le limonène et le citral utilisés comme références sont des espèces pures.

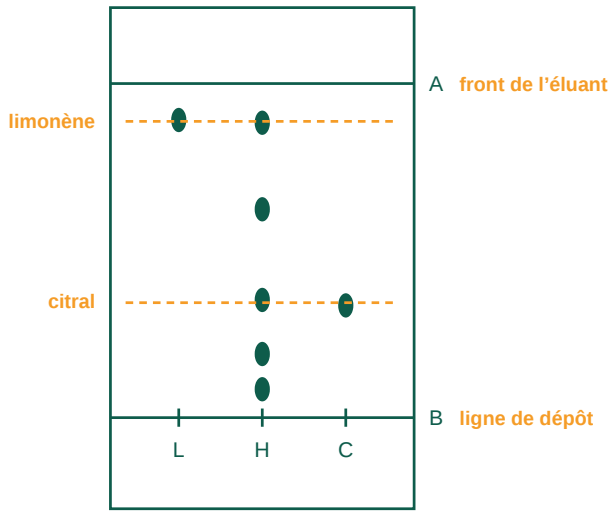
Le dépôt H donne cinq taches : l'huile essentielle est un mélange d'au moins cinq espèces chimiques.

Deux espèces qui migrent à la même hauteur sur une même plaque sont identiques. Or la tache la plus haute de H est au niveau de celle de L, et une autre tache de H est au niveau de celle de C.

L'huile essentielle extraite contient du limonène et du citral, ainsi que trois autres espèces non identifiées ici.

COMPRENDRE
Le limonène monte presque jusqu'au front, le citral beaucoup moins : dans ces conditions, le limonène est davantage entraîné par l'éluant.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : verticalement, on compte les taches d'un dépôt (pur ou mélange) ; horizontalement, on compare les hauteurs avec celles des références (identification).



3.3 · Chromatogramme de l'annexe, complété