

TP EXTRACTION ET SEPARATION D'ESPECES CHIMIQUES

I. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'UNE ESPECE CHIMIQUE

Une espèce chimique est un ensemble de molécules ou d'ions tous identiques. Chaque espèce chimique est caractérisée par son nom, son aspect, sa formule chimique, et des grandeurs physiques (solubilité, masse volumique, densité)

Il existe deux types d'espèces chimiques :

- les espèces chimiques naturelles, présentes dans la nature ;
- les espèces chimiques synthétiques, fabriquées par les chimistes au laboratoire (qui peuvent être identiques à certaines espèces naturelles ! (pour des raisons économiques et écologiques.)

Ex : l'acide salicylique présente dans la reine des prés : espèce synthétique identique à l'espèce naturelle ; l'acide acétylsalicylique ou aspirine a été inventée par l'homme.

Ex : Le menthol, la chlorophylle ou la vitamine C peuvent être extraits de plantes ou d'agrumes. L'indigo, l'éthanol, la vanilline sont des espèces chimiques d'origine naturelle pouvant être synthétisée)

1. La solubilité :

(Mélangée à un solvant donné, une espèce chimique va plus ou moins s'y dissoudre, voire former un mélange hétérogène si elle y est non soluble.)

La solubilité d'une espèce chimique dans un solvant, exprimée en g.L^{-1} , est la masse maximale d'une espèce chimique dissoute dans un volume de solvant donné, à une température donnée.

Ex : solubilité du sel : 350 g.L^{-1} .

La solubilité d'une espèce dépend de la température et du solvant :

Souvent la solubilité augmente à chaud Ex: dissolution du sucre dans une boisson chaude.

La solubilité du jaune de tartrazine, un colorant alimentaire, est de $0,11 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau. Elle est dix fois moindre dans l'éthanol. La solubilité du diiode dans le cyclohexane est de 28 g.L^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, et plus du double à $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Solution saturée : une solution est obtenue par dissolution d'un soluté dans un solvant. La solution est saturée lorsque le soluté introduit ne peut plus se dissoudre et forme un dépôt. Le mélange devient hétérogène : c'est la saturation.

Une espèce chimique dont la solubilité dans un solvant est presque nulle est qualifiée de non soluble dans ce solvant. Le mélange résultant est toujours hétérogène.

La solubilité dans l'eau du sulfate de cuivre, CuSO_4 , est de $3,17 \text{ g.L}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui signifie que le mélange d'une masse inférieure à $31,7 \text{ g}$ de sulfate de cuivre dans 100 ml d'eau est homogène. Si la masse dépasse $31,7 \text{ g}$ pour le même volume d'eau, la solution est saturée et l'excès de sulfate de cuivre ne peut plus être dissous par l'eau : le mélange formé est alors hétérogène

2. Masse volumique Mesure expérimentale : voir T.P.

La masse volumique d'une espèce chimique se note ρ . Elle est égale à la masse par unité de volume de cette espèce chimique. Elle est définie par le quotient de la masse m d'un échantillon d'une espèce chimique par le volume V qu'occupe l'échantillon. Unité usuelle : g.cm^{-3} , g.L^{-1} , kg.m^{-3} (S.I.)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Ex : ρ s'exprime en g.cm^{-3} si m en g et V en cm^{-3}

Ex : la masse volumique de l'eau est $1,0 \text{ kg.L}^{-1} = 1,0 \text{ g.cm}^{-3} = 1,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Ex : l'éthanol a une masse de $0,79 \text{ kg}$. Déterminer la masse volumique de l'éthanol en kg.L^{-1} , en kg.m^{-3} et en g.cm^{-3} .

$$\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ kg.L}^{-1} = 0,79.10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 7,9.10^2 \text{ kg.m}^{-3}$$

Ex : Déterminer la masse m d'un volume $V = 2,0 \text{ m}^3$ d'éthanol. Données : $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ kg.L}^{-1}$

$$m = \rho_{\text{éthanol}} \times V = 7,9.10^2 \times 2,0 = 1,6.10^3 \text{ kg}$$

Les unités et conversions :

$$1,0 \text{ kg} = 1,0.10^3 \text{ g} ; \quad 1,0 \text{ m}^3 = 1,0.10^3 \text{ dm}^3 \quad 1,0 \text{ L} = 1,0.10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1,0 \text{ L} = 1,0.10^3 \text{ mL} ; \quad 1,0 \text{ dm}^3 = 1,0.10^3 \text{ cm}^3 ; \quad 1,0 \text{ mL} = 1,0 \text{ cm}^3$$

$$1,0 \text{ m}^3 = 1,0.10^3 \text{ dm}^3 = 1,0.10^3 \text{ L} = 1,0.10^6 \text{ mL}$$

$$1,0 \text{ cm}^3 = 1,0 \text{ mL} = 1,0.10^{-3} \text{ L}$$

3. Densité :

La densité d'un corps liquide ou solide est égal au quotient de sa masse volumique par la masse volumique de l'eau, dans les mêmes conditions de température et de pression.

d est une grandeur sans unité.

Attention : les 2 masses volumiques doivent avoir la même unité.

Le corps de référence est l'eau pure pour les liquides et les solides, avec $\rho_{\text{eau}} = \rho_0 = 1,00 \text{ kg.L}^{-1} = 1,00 \text{ g. mL}^{-1}$.

Ex : Déterminer la densité de l'éthanol connaissant sa masse volumique $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

Réponse : $d_{\text{éthanol}} = \frac{\rho_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{eau}}} = \underline{0,79} = 0,79$

$$\rho_{\text{eau}} \quad \mathbf{1,00}$$

Rem : On détermine la masse d'un échantillon d'une espèce chimique à partir de la densité et du volume V occupé par l'échantillon : $m = \rho \times V$

Ex : Déterminer la masse d'un volume $V = 0,50 \text{ m}^3$ d'éthanol. Donnée : $d_{\text{éthanol}} = 0,79$ et $\rho_{\text{eau}} = 1,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Réponse : $m = \rho \times V = d \times \rho_0 \times V = 0,79 \times 1,0 \times 10^3 \times 0,50 = 4,0.10^2 \text{ kg}$

Application :

Le cyclohexane est un solvant dont la densité vaut 0,78.

1. Calculer la masse volumique du cyclohexane à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ connaissant la masse volumique de l'eau.
2. Calculer la masse d'un volume de 15 mL de cyclohexane.
3. L'eau et le cyclohexane n'étant pas miscibles, déterminer le liquide surnageant quand ces deux solvants sont mélangés dans un tube à essais.

Remarque : Le solvant ayant la densité la plus faible se place au-dessus : c'est la phase surnageante.

Réponses :

1. La masse volumique du cyclohexane est : $\rho_{\text{cyclohexane}} = d \cdot \rho_{\text{eau}} = 0,78 \times 1000 = 7,8 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2. La masse volumique du cyclohexane s'écrit aussi $0,78 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. La masse d'un volume de 15 mL de cyclohexane vaut:

$$m_{\text{cyclohexane}} = \rho_{\text{cyclohexane}} V_{\text{cyclohexane}} = 0,78 \times 15 = 11,7 \text{ g}.$$

3. Le mélange des deux solvants forme un mélange hétérogène dont la phase surnageante est le liquide de densité la plus faible. Dans ce cas, $d_{\text{cyclohexane}} < d_{\text{eau}}$, et le cyclohexane constitue la phase surnageante.

II. EXTRACTION ET SEPARATION D'ESPECES CHIMIQUES

1. Définitions :

a) L'extraction et la séparation des espèces chimiques

L'extraction et la séparation consistent à isoler une ou plusieurs espèces chimiques de leur milieu d'origine.

La nature, et notamment les végétaux (feuille, écorce, fruit, etc.), constitue une source précieuse de remèdes. En effet, certaines molécules d'origine végétale ont des propriétés spécifiques à caractère thérapeutique. **Comme un végétal est un mélange de plusieurs milliers d'espèces chimiques, le chimiste doit savoir extraire et isoler les espèces chimiques afin de les analyser, d'étudier leur efficacité et éventuellement de les utiliser comme principe actif.**

De nombreuses techniques d'extraction existent.

b) Corps purs – Mélanges :

Une substance constituée d'une seule espèce chimique est un corps pur. On représente le corps pur par une formule chimique. Ex : le dioxygène O_2 ; l'acide salicylique de formule $C_7H_6O_3$.

Chaque espèce chimique est caractérisée par son aspect (état physique, couleur), son nom, sa formule chimique et Une substance constituée de plusieurs espèces chimiques est un mélange. Ex : l'air constituée de 20 % de O_2 et de 80 % de N_2 , un comprimé d'aspirine effervescent ; eau salée, alliage de métaux.

c) Miscibilité :

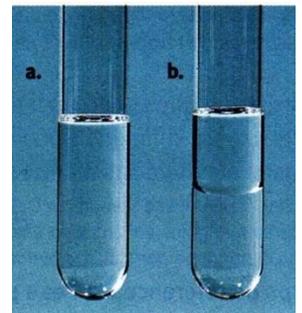
Deux liquides sont miscibles s'ils forment un mélange homogène (1 seule phase). Deux liquides sont non miscibles s'ils forment un mélange hétérogène (2 phases).

Après décantation d'un mélange hétérogène, le liquide le moins dense surnage (phases supérieure).

Exemple :

Lorsque de l'éthanol est ajouté à de l'eau, il se forme après agitation un mélange homogène : les deux solvants sont dits miscibles entre eux : schéma a.

Lorsque de l'eau est ajoutée à du cyclohexane, il se forme, après agitation, un mélange hétérogène : les deux liquides ne sont pas miscibles : schéma b.



2. Quelles sont les techniques d'extraction et de séparation ? (à titre documentaire)

Ces techniques sont très anciennes. L'Homme a toujours cherché à extraire certaines espèces chimiques des matières premières présentes dans son environnement. Toutes ces techniques de séparation et d'extraction ont été perfectionnées et sont encore utilisées aujourd'hui. D'autres ont vu le jour, comme l'extraction au dioxyde de carbone *supercritique*.

- **L'expression ou pressage** : consiste à presser les fruits ou les plantes pour en extraire le jus, l'huile (pressage des graines), le suc... (jus de canne à sucre (ou vesou) : broyage des tiges) ;
- **La filtration** permet de séparer les constituants d'un mélange solide-liquide.
- **La décantation solide – liquide** : laisser reposer une eau boueuse pour avoir de l'eau limpide
- **La décantation liquide – liquide** : consiste à séparer les espèces liquides non miscibles, de densités différentes.

- **L'évaporation** permet d'éliminer une ou plusieurs espèces sous forme de vapeur
- **L'extraction par solvant** consiste à laisser un végétal au contact du solvant froid ou chaud afin que certains de ses constituants s'y dissolvent :

- **l'enfleurage** est une extraction d'espèces aromatiques préféré pour les plantes fragiles. On les dépose sur des graisses inodores, (solide ou liquide, froide ou chaude) puis on récupère les arômes par malaxage des graisses avec de l'alcool.

- **la macération** consiste à mettre une plante dans un solvant généralement froid pendant quelques heures à quelques semaines pour récupérer les arômes et les espèces colorées. Ex : Lors de la vinification, la macération pelliculaire permet au jus (moût), en contact avec les peaux de raisin, de se charger en espèces colorées et en arômes ;

- **l'infusion** consiste à verser un liquide chaud sur la plante hachée. Ex : Un thé est préparé par infusion dans l'eau chaude des feuilles de théier séchées. La technique est similaire pour le café.

- **la décoction** consiste à chauffer un végétal (généralement les parties les plus dures des plantes telles que les racines, les graines ou l'écorce) avec de l'eau, jusqu'à ébullition. La tisane de queues de cerises en est une illustration.

- **L'hydrodistillation** est l'un des plus anciens procédés d'extraction. Cette technique remonte au moins à l'Ancienne Égypte. Elle permet d'obtenir les huiles essentielles, composés odorants d'origine végétale pour les fleurs, les fruits, les écorces d'arbre ...

3. Extraction par solvant (appelée aussi extraction directe) :

1) Principe de l'extraction par solvant (appelée aussi extraction directe)

Pour isoler une substance chimique d'un milieu, on la solubilise dans un solvant extracteur, dans lequel la solubilité de l'espèce est très élevée.

Une espèce passe spontanément d'un solvant où elle est peu soluble dans un solvant où elle est plus soluble.

Puis le solvant extracteur est évaporé.

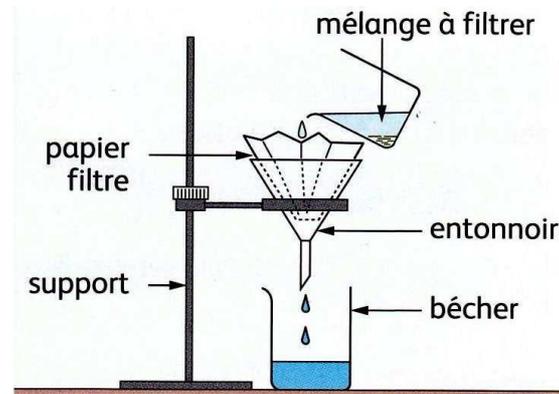
2) Extraction solide – liquide :

Lorsque l'espèce à extraire est initialement présente dans un solide. Le solvant extracteur est le plus souvent l'eau.

➤ On fait agir le solide avec de l'eau, à froid (macération) ou à chaud (infusion ou décoction).

Il peut être nécessaire de broyer le produit afin de faciliter l'extraction.

➤ Puis le produit naturel solide est séparé de l'eau par filtration



Schématisme de la filtration simple.

Ex : des feuilles de menthe contiennent du menthol et de la chlorophylle, très solubles dans l'éthanol. On les fait macérer les feuilles de menthe dans l'éthanol : les espèces chimiques sont extraites des feuilles et se dissolvent dans l'éthanol. L'éthanol est le solvant extracteur. Il faut ensuite procéder à une filtration pour séparer la phase liquide contenant l'éthanol, le menthol et la chlorophylle, de la phase solide contenant les feuilles.

3) Extraction liquide – liquide :

Principe de l'extraction liquide-liquide :

Si l'espèce à extraire est initialement contenue dans une solution aqueuse (dans de l'eau), on ajoute un solvant organique dans lequel elle est plus soluble.

L'espèce chimique est extraite de la solution aqueuse et se retrouve majoritairement dans le solvant d'extraction

L'extraction est réalisée dans une ampoule à décanter.

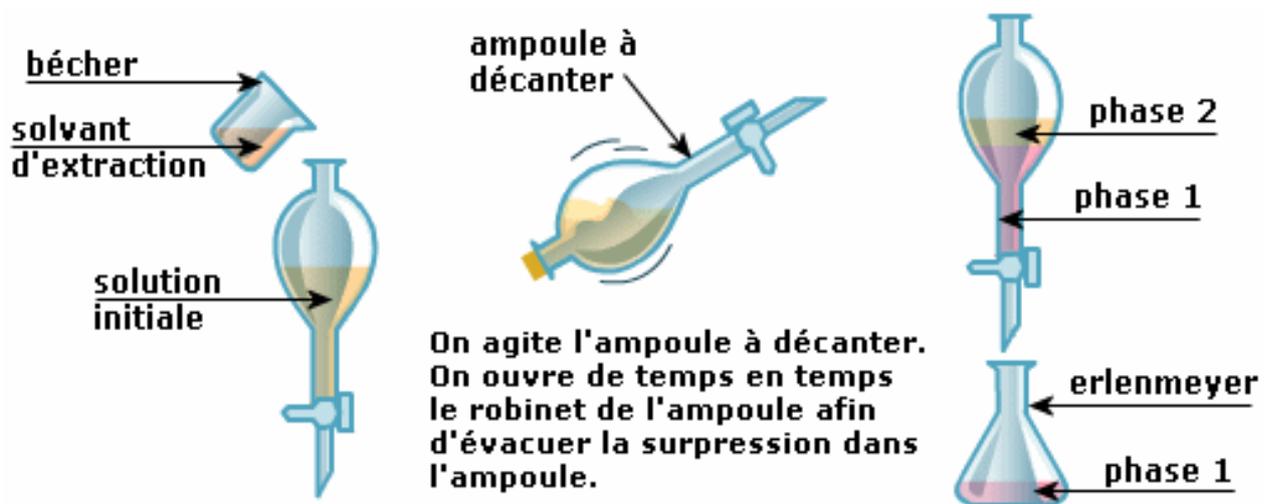
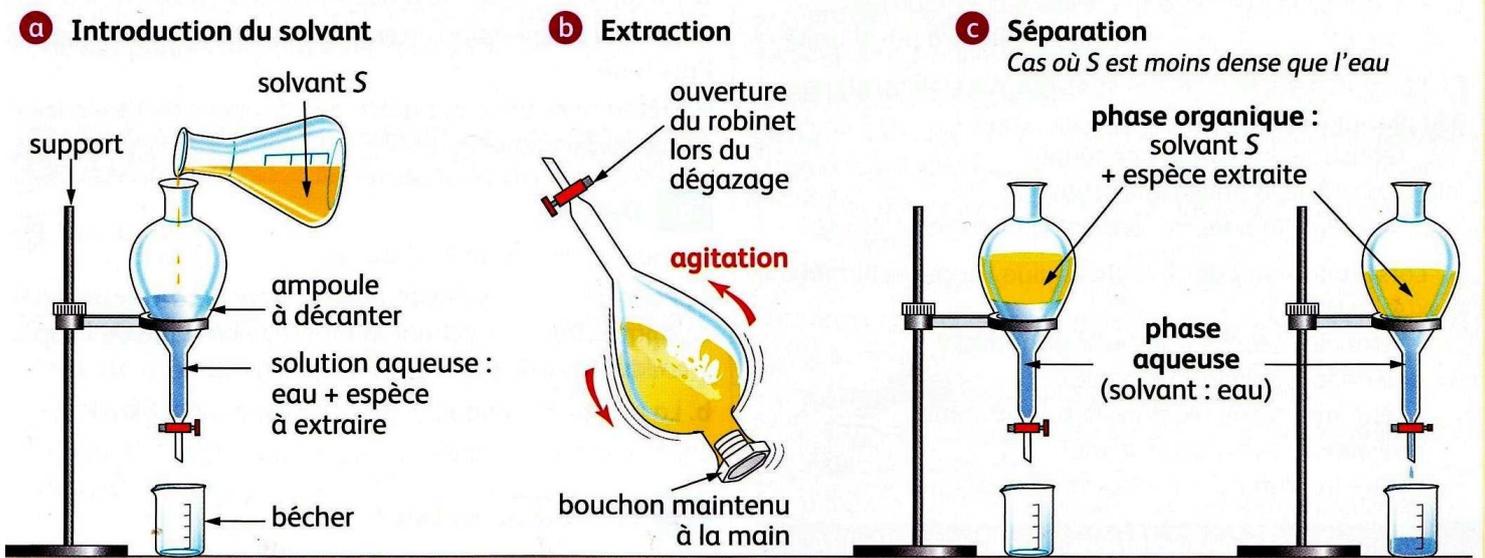
Les 2 phases sont disposées l'une sur l'autre en fonction de leur densité.

La phase la moins dense constitue la phase supérieure et la plus dense la phase inférieure

Le choix du solvant répond alors à trois critères :

- l'espèce à extraire doit y être très soluble (plus soluble dans ce solvant extracteur que dans l'eau) ;
 - le solvant extracteur et l'eau ne sont pas miscibles (ils forment 2 phases)
 - le solvant extracteur ne doit pas réagir chimiquement avec l'espèce à extraire.
- Avant d'utiliser un solvant, il faut étudier son étiquette pour prendre les précautions nécessaires et le manipuler en toute sécurité.

Mise en oeuvre de l'extraction liquide-liquide



Extraction par solvant

a. Principe de l'extraction par solvant

On peut **extraire une substance** grâce à un solvant lorsque l'espèce chimique à extraire est **solubilisée** préférentiellement dans ce solvant.

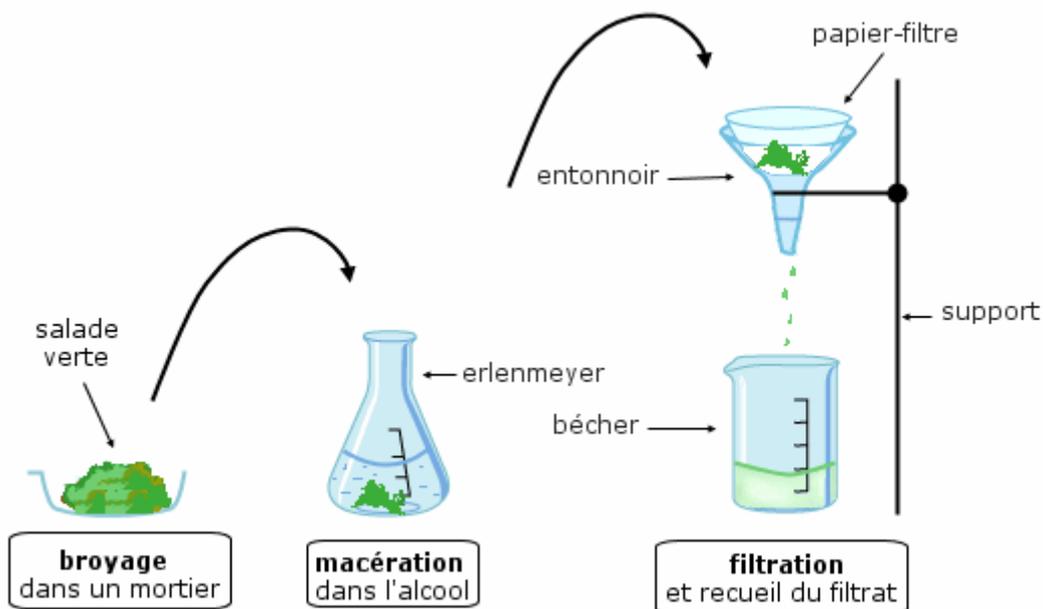
Pour choisir un solvant dans lequel l'espèce chimique à extraire y soit **le plus soluble possible**, il faut tenir compte de la solubilité de l'espèce dans ce solvant qui doit être la plus grande possible.

La solubilité d'une espèce chimique dans un solvant est égale à sa concentration dans une solution saturée de cette espèce dans le solvant considéré. Elle s'exprime en g/L.

b. Extraction solide-liquide

La macération de plantes broyées ou de graisses dans un solvant froid ou chaud permet d'en extraire les espèces solubles dans le solvant utilisé.

La figure suivante présente un exemple d'extraction solide-liquide réalisée en laboratoire. **Il s'agit de l'extraction de la chlorophylle.**



c. Extraction liquide-liquide

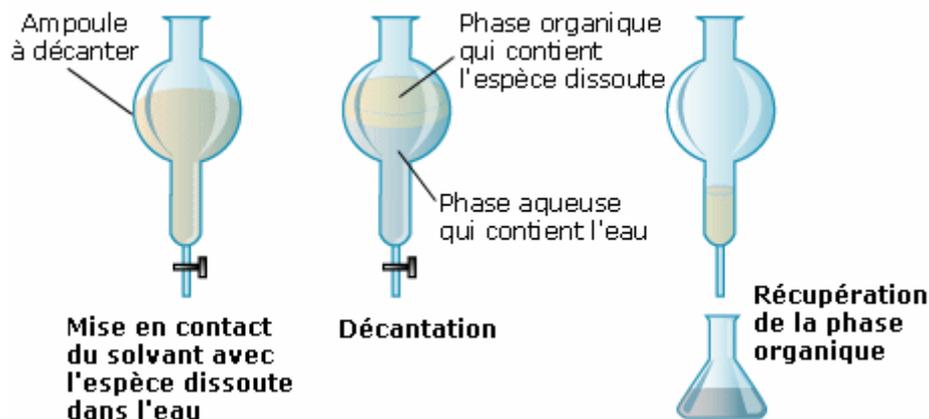
L'extraction d'une substance chimique d'un **solvant A** vers un autre solvant, dit **extracteur, B** est basée sur la plus **grande solubilité de la substance** à extraire dans le solvant B, en utilisant une **ampoule à décanter**.

Une autre condition est nécessaire. Il doit exister une **différence de densité** entre les solvants A et B pour qu'ils ne soient **pas miscibles** :

La densité d'un liquide par rapport à l'eau est égale au rapport de la masse m d'1 L du liquide par la masse m_0 d'1 L d'eau : $d = m/m_0$. La densité s'exprime par un nombre sans unité.

Le liquide le **moins dense** se retrouve **au-dessus** de l'autre liquide non miscible.

Si le solvant A est l'eau ($d = 1,00$) et que le solvant B est l'acétone ($d = 0,79$) alors l'eau (plus dense) se trouvera dans la phase inférieure de l'ampoule à décanter. On l'appellera **phase aqueuse** :



La **manipulation de l'ampoule à décanter** nécessite l'application de règles de sécurité :

- Verser le mélange des deux liquides à l'aide d'un **entonnoir** ;
- après une première **agitation** (en maintenant le bouchon avec l'index et en dirigeant l'extrémité du côté du robinet vers l'extérieur) ;
- **dégazer** aussitôt et fréquemment ensuite pour éviter une surpression dans

l'ampoule à décanter ;

- après plusieurs agitations et dégazages successifs, **laisser reposer** l'ampoule en la **débouchant** pour que les deux phases se discernent bien