

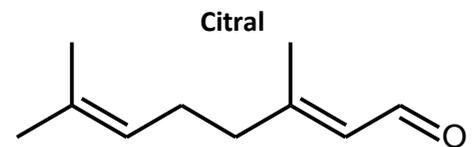
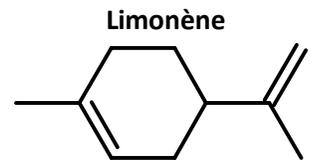
**OBJECTIFS**

- 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 OU DE CITRON PAR HYDRODISTILLATION****a. LES HUILES ESSENTIELLES**

- Les huiles essentielles sont des mélanges de **composés organiques odorants** utilisés en **cosmétique** ou dans l'**alimentation** comme agent de saveur.
- Les **agrumes** contiennent dans leurs zestes des **composés organiques volatils** (limonène, citral, ...). Les **formules topologiques** du **limonène** et du **citral** sont données ci-contre :

1. Quelles sont les formules brutes du limonène et du citral ?
2. Le limonène et le citral sont des **dérivés éthyléniques** : justifier ce qualificatif.
3. Quelle fonction oxygénée est présente dans le citral ? Comment peut-on la mettre en évidence expérimentalement ?

**b. PRINCIPE DE L'HYDRODISTILLATION**

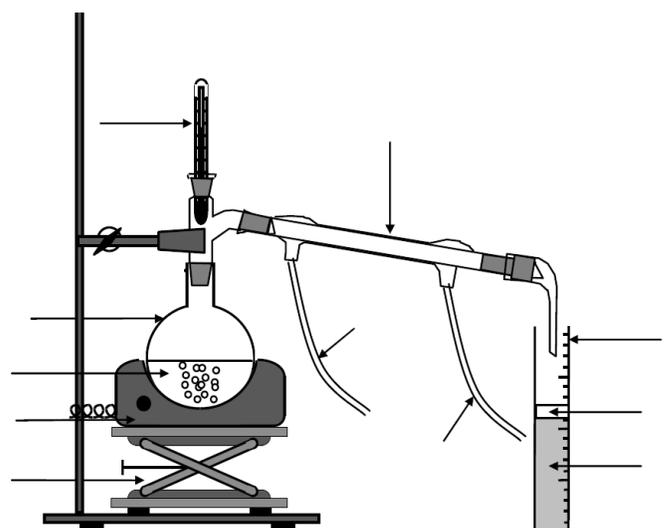
- Les composés organiques dans les agrumes sont **peu solubles dans l'eau** : ils sont donc difficiles à extraire par **macération dans l'eau** ou par **décoction dans l'eau**. D'autre part, la présence de résidus rend difficile l'**extraction** par d'autres **solvants** (comme le cyclohexane) puis la filtration.
- On préfère utiliser la technique de l'**hydrodistillation**.

**L'hydrodistillation** consiste à porter à ébullition, un mélange de zestes d'agrumes et d'eau. Sous l'action de la chaleur, les cellules des agrumes éclatent et libèrent des **composés organiques odorants et volatils**. La vapeur d'eau formée entraîne les composés organiques à l'état gazeux vers le **réfrigérant**. La **condensation** de ce mélange gazeux, provoque sa séparation en deux phases liquides :

- une **phase organique huileuse et très odorante**, appelée "**huile essentielle**", contenant la majorité des composés odorants.
- une **phase aqueuse**, odorante, appelée "**eaux aromatiques**", qui n'en contient que très peu.

**c. HYDRODISTILLATION DE L'ÉCORCE D'ORANGE OU DE CITRON**

- Laver soigneusement **deux oranges**, ou **deux citrons**, afin d'éliminer au mieux les produits de conservation 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 le ballon et le remplir à moitié d'eau distillée.
- Réaliser le montage ci-dessus et **LE FAIRE VÉRIFIER**.
- Faire circuler doucement l'eau froide dans le réfrigérant à eau, puis, à l'aide du chauffe-ballon, porter le mélange à ébullition (thermostat maximum).
- Recueillir environ **40 mL de ce distillat** et stopper le chauffage.
- Pendant le chauffage, répondre aux questions suivantes :



4. Légender le montage d'hydrodistillation ci-dessus.
5. Que se passe-t-il lorsque l'on chauffe le mélange écorces d'agrumes - eau ?
6. Qu'observe-t-on dans le réfrigérant à eau au cours du chauffage ? Quel est le rôle du réfrigérant à eau ?
7. Que peut-on dire de la température de la phase gazeuse pendant l'ébullition ? Comparer avec celle de l'eau.
8. Quel est le volume d'huile essentielle dans les 40 mL de distillat ? Conclure.

#### d. SÉPARATION DES PHASES AQUEUSES ET ORGANIQUES

- Elle utilise les différences de solubilité et de densité des liquides.
- Verser la totalité du distillat dans une ampoule à décanter et laisser reposer.
- Ajouter environ 20 mL d'une solution de chlorure de sodium saturée. Agiter et laisser reposer à nouveau.

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



Ampoule à décanter

9. Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter et de son contenu.
10. À l'aide du tableau de données, justifier la position des phases aqueuse et organique.
11. Quel est l'intérêt de cette opération appelée **relargage** ?
- Lorsque les phases sont bien séparées :
- évacuer la phase aqueuse dans un **erlenmeyer**
  - recueillir l'huile essentielle dans un **bécher**.

## II. CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM) DE L'HUILE ESSENTIELLE

### a. RÉVÉLATION DE CONSTITUANTS INCOLORES

**Principe :** si les constituants d'un mélange homogène sont **incolores**, il faut, après la 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 (solution de permanganate de potassium 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.

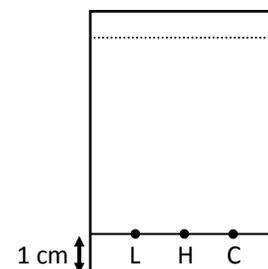
### b. CHROMATOGRAPHIE

- Dans la cuve à chromatographie, verser **5 mL de l'éluant** (50 % cyclohexane + 50 % éther diéthylique).
- Couvrir la cuve avec une boîte de Pétri afin de permettre à son atmosphère de se saturer en vapeurs d'éluant.
- Échantillons :

- Échantillon n°1 : **solution déjà prête** : 1 mL de **limonène pur** dans 4 mL de cyclohexane.
- Échantillon n°2 : à **PRÉPARER** : **huile essentielle** du bécher + 2 mL de cyclohexane.
- Échantillon n°3 : **solution déjà prête** : 1 mL de **citral pur** dans 4 mL de cyclohexane.

→ Préparation de la plaque CMM : avec des piques en bois différentes faire :

- 1 dépôt de l'échantillon n°1 : (L) Limonène.
- 3 dépôts de l'échantillon n°2 : (H) Huile essentielle.
- 1 dépôt de l'échantillon n°3 : (C) Citral.



→ Élution : placer la plaque dans le bécher et laisser évoluer jusqu'à ce que le front de l'éluant arrive à 5 mm du haut de la plaque. Retirer la plaque du bécher et marquer aussitôt au crayon le niveau atteint par l'éluant.

→ Révélation :

- Sortir la plaque du bécher et la laisser sécher.
- Placer la plaque sous la lampe à UV et observer :

12. *Noter vos observations.*

- Verser un peu de solution de permanganate de potassium dans une boîte de Pétri (mettre en dessous une feuille d'essuie-tout). Plonger la plaque (face silice en dessous) en la tenant avec une pince, la sortir immédiatement et la poser sur la feuille d'essuie-tout : il apparaît des taches marron sur fond violet. Laisser sécher la plaque puis entourer les taches observées.

13. *Quelle(s) espèce(s) chimique(s) peut-on identifier dans l'huile essentielle ? Pourquoi ?*

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

