

### A. EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU CLOU DE GIROFLE

#### I. PARTIE DOCUMENTAIRE

##### 1. Les huiles essentielles

De nombreux végétaux contiennent des substances odorantes, volatiles et peu solubles dans l'eau, appelées « huiles essentielles ». Les principaux constituants des huiles essentielles responsables de l'odeur appartiennent aux différentes fonctions de la chimie organique. La volatilité des huiles essentielles les oppose aux huiles fixes qui sont des lipides. Ces huiles essentielles sont des mélanges de constituants plus ou moins nombreux, généralement liquides. Leurs propriétés physiques rendent leur extraction par entraînement à la vapeur particulièrement aisée.



##### 2. Les clous de girofle

Le giroflier, *eugenia caryophyllata* (nom donné par Pline, du grec *phullon* : feuille et *karyon* : noyau, noix) est un bel arbre de 12 à 15 m de haut, de la famille des Myrtacées à feuillage persistant, exigeant un climat doux et humide.

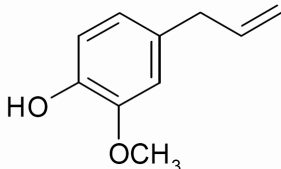


Les clous de girofle, *pimenta dioica*, sont les bourgeons séchés, non éclos, du giroflier et sont parmi les plus anciennes épices et drogues décrites dans l'histoire. Le clou de girofle est connu en Chine au III<sup>ème</sup> siècle avant notre ère, en Europe seulement au XII<sup>ème</sup> siècle. Il reste au début peu consommé en raison de son prix élevé et la consommation se généralise seulement au XVI<sup>ème</sup> siècle. Ce sont les Portugais qui, parvenus au pays du girofle, l'ont expédié par cargaisons à Lisbonne. En 1605, les Hollandais prennent possession des Moluques et ont le monopole commercial. Sous Louis XV, Pierre Poivre réussit à se procurer des pieds de girofliers et de muscadiers et les introduit en France et aux îles Bourbon (aujourd'hui La Réunion et Maurice). Les grands pays exploitants sont la république Malgache, la Tanzanie, l'Indonésie et le Sri Lanka. Les clous de girofle sont aujourd'hui principalement utilisés en cuisine comme épice. (En Indonésie, ce produit est largement utilisé dans la fabrication de cigarettes : 60 % de tabac, 40 % de girofle).

##### 3. L'eugénol

L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol (75 à 85 %), de l'acétate d'eugénol ou acétyl'eugénol (4 à 10 %), un peu d'hydrocarbures et de petites quantités de dérivés cétoniques et d'esters. L'huile essentielle de clous de girofle possède de nombreuses propriétés médicinales : elle est anti-inflammatoire, antiseptique, parasiticide et c'est un anesthésiant local.

##### Fiche caractéristique de l'eugénol (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>):

| Nom     | Formule développée                                                                  | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | Densité | T <sub>eb</sub> (°C) sous 1,0 bar | Solubilité                                                                                                                                                                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eugénol |  | 164                      | 1,06    | 253                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- très peu soluble dans l'eau</li> <li>- insoluble dans l'eau salée</li> <li>- très soluble dans le dichlorométhane (d = 1,33)</li> </ul> |

## II. MANIPULATION

**exp1**

- Objectifs :
- Réaliser un montage pour extraire l'eugénol du clou de girofle
  - Repérer les différents éléments du montage d'hydrodistillation
  - Réaliser une extraction liquide-liquide en justifiant le choix du solvant

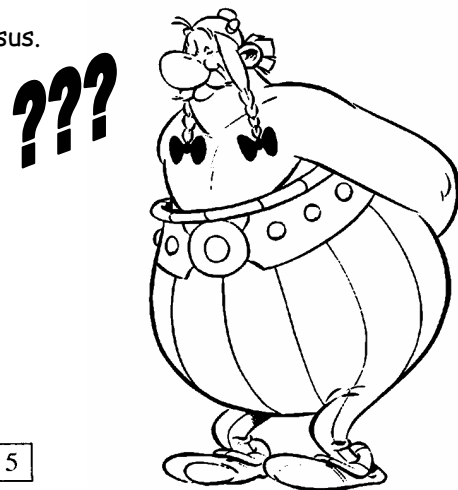
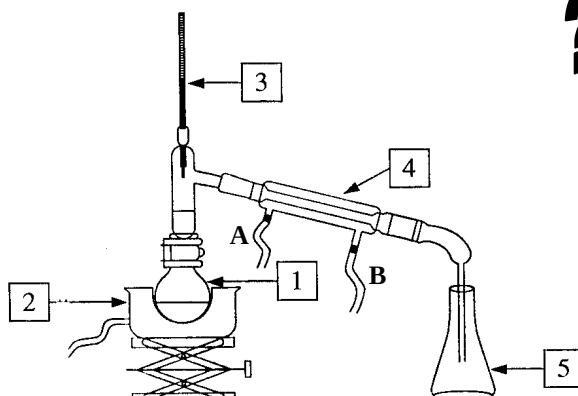
### 1. Hydrodistillation

- Introduire 10 g de clous de girofle préalablement broyés dans le ballon à disposition et ajouter 20 mL d'eau distillée et quelques grains de pierre ponce.
- Monter la tête de distillation, le réfrigérant, le thermomètre, éventuellement (si ballon bicol) une ampoule de coulée pour ajouter de l'eau afin que le milieu ne soit jamais sec. Placer une éprouvette graduée ou un erlenmeyer à la sortie du réfrigérant.
- Effectuer l'hydrodistillation pendant 50 minutes environ. (chauffer à fond au début puis baisser au moment opportun).

1.1. Quelle technique est utilisée dans cette étape, et quel est son but ?

1.2. Indiquer le nom des différents appareils numérotés sur le schéma ci-dessus.

Où se situe l'arrivée puis la sortie de l'eau du réfrigérant (en A ou en B) ?



1.3. Quel est le rôle de l'eau introduite dans le ballon ?

1.4. Quel est le rôle du réfrigérant ?

1.5. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

1.6. Observer le distillat. Quelle est sa couleur ? son odeur ? Pourquoi le distillat obtenu n'est-il pas limpide ? On appelle cela une émulsion. Rechercher la définition de ce terme.

1.7. En quoi la température de sortie des vapeurs permet-elle d'affirmer que le distillat n'est pas de l'eau pure ? Comment évoluera la température une fois que toute l'huile essentielle aura été extraite ?

### 2. Extraction liquide-liquide

#### a. Relargage

- Ajouter une spatule de chlorure de sodium dans le distillat. Agiter et attendre la dissolution du sel.
- ☒ Noter la place de la phase organique par rapport à la phase aqueuse.

2.1. En utilisant les données de la fiche caractéristique, justifier l'ajout de chlorure de sodium.

2.2. D'après les données, où doit se trouver la phase organique après l'ajout du sel ? Est-elle à "sa" place ?

2.3. Quelle est l'utilité du relargage ? Sur quel "principe" ou propriété repose cette opération ?

#### b. Extraction par solvant

- Lire le pictogramme du dichlorométhane (sous la hotte) et vérifier la valeur de sa densité.
- Sous la hotte, munis de lunettes et de gants, verser le distillat dans une ampoule à décanter. Ajouter environ 10 mL de dichlorométhane ; agiter, dégazer avec précaution et laisser décanter. Situer la phase aqueuse et la phase organique dans l'ampoule et récupérer la phase organique dans un erlenmeyer sec et propre.
- Renouveler cette extraction deux nouvelles fois et rassembler les trois extraits organiques dans le même erlenmeyer puis le boucher.

2.4. Qu'appelle-t-on phase aqueuse et phase organique ? Justifier leurs positions respectives dans l'ampoule à décanter. Schématiser l'ensemble.

2.5. Rappeler le principe d'une extraction liquide-liquide.

### c. Elimination du solvant

- Cette opération s'effectue collectivement au fond de la salle. Le dichlorométhane, solvant très volatile ( $T_{eb} = 40^\circ\text{C}$  sous 1 bar), peut être aisément éliminé par tirage sous vide et chauffage modéré.
- Regrouper les phases organiques des différents groupes de TP dans la fiole vide bouchée et maintenue au bain-marie à  $50^\circ\text{C}$  environ. Cette fiole est reliée par l'intermédiaire d'un flacon de garde à une trompe à eau.
- La phase organique débarrassée du dichlorométhane est alors conservée pour pouvoir procéder à son identification dans le prochain TP.

2.6. Quel est le rôle de la trompe à eau ?

2.7. Que trouve-t-on dans le flacon de garde ? Pourquoi avoir installé ce flacon ?

## B. IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS PAR CHROMATOGRAPHIE

**exp2**

- Objectifs :
- Maîtriser la technique de chromatographie
  - Identifier l'huile essentielle des clous de girofle

- Sous la hotte, verser, sur une hauteur d'environ 7 mm, l'éluant préparé (dichlorométhane + éther de pétrole) dans la petite cuve à chromatographie et couvrir.
  - Prendre une plaque de silice sensible aux UV de dimension 4x7 cm avec précaution pour éviter d'y laisser des traces de doigts ; tracer au crayon à papier un trait horizontal à 1 cm du bord inférieur.
  - Marquer au crayon à papier 2 repères suffisamment espacés entre eux et des bords de la plaque. Noter E pour « extraction » et R pour « référence ».
  - A l'aide de tubes capillaires stériles déposer une micro goutte de la solution d'extraction des clous de girofle et de la solution d'eugénol de référence sur chacun des repères.
  - Réaliser l'élution en déposant délicatement la plaque de silice dans la cuve à chromatographie.
  - Stopper l'élution lorsque l'éluant est presque en haut de la plaque et repérer au crayon à papier le front de l'éluant.
  - Sécher la plaque à l'air.
  - Révéler les taches sous la lampe UV ; entourer les au crayon à papier et repérer le centre de ces taches.
- ☞ Reproduire le chromatogramme sur votre feuille.

1.1. Quel est le type de chromatographie réalisée ? Rappeler son principe. Identifier la phase mobile et la phase fixe.

1.2. Interpréter le chromatogramme obtenu. Justifier.

1.3. Définir le rapport frontal  $R_f$  d'une espèce chimique.  $R_f$  dépend-il de l'éluant ? Est-il modifié si l'espèce est contenue dans un mélange ?

1.4. Déterminer le rapport frontal  $R_f$  de l'eugénol.

1.5. La valeur trouvée pour ce rapport frontal est-elle indépendante de la concentration de l'eugénol ? Justifier.

Un TP bien préparé  
est un TP presque  
déjà réussi !

