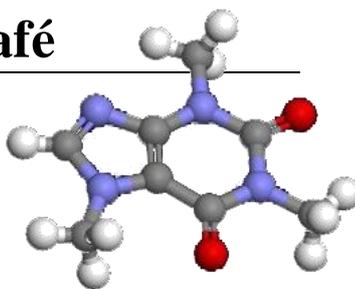
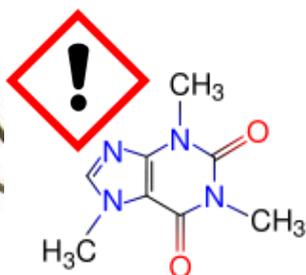


Extraire la caféine du café



La caféine (1,3,7-triméthylxanthine) $C_8H_{10}N_4O_2$.

La caféine pure est dangereuse car elle a un effet important sur l'organisme : insomnie, palpitations cardiaques, nausées, anxiété, polyurie. La dose létale

estimée (quantité moyenne mortelle) est entre 5 et 10 g pour un adulte. Ne pas goûter la caféine pure ! Pris à forte dose, on peut considérer le café (et la caféine) comme une drogue.



Le dichlorométhane est un solvant suspecté de provoquer le cancer à long terme. Afin de manipuler en toute sécurité, il est donc impératif de travailler sous hotte, avec l'équipement de protection habituel.

Protocole d'extraction

1. Extraction solide-liquide par décoction

Verser 25 g de café réduit en poudre dans le ballon de 250 mL. Ajouter 100 mL d'eau et 12,5 g de carbonate de calcium $CaCO_3$. L'idéal est d'obtenir un pH de 9 (L'acide gallique présent dans le café sera sous une forme peu soluble dans le dichlorométhane lors de l'étape suivante).

Munir le ballon du réfrigérant à boules, de façon à pouvoir chauffer sans perte de matière. Maintenir le mélange à ébullition douce durant **deux heures**.

1.1. Schéma, Légende.

1.2. Rôle du réfrigèrent, de la pierre ponce

Document 1 : « Toutes les extractions consistent à utiliser habilement les différences de solubilité selon les molécules, la température ou les solvants, afin de sélectionner les espèces à extraire. Dans le cas présent, l'extraction est basée sur une propriété de la caféine, rencontrée chez de nombreuses molécules, qui est la suivante : la caféine est peu soluble dans l'eau froide (22 g/L à 25°C), mais l'est considérablement dans l'eau chaude (455 g/L à 65°C). De plus, cette molécule est très soluble dans plusieurs solvants organiques, dont le dichlorométhane utilisé ici (142 g/L à 25°C). Grâce à cette différence de solubilité selon la température, on réalise tout d'abord une décoction de la matière première solide, le café, dans l'eau bouillante. La caféine, alors très soluble, passe donc en solution aqueuse. Mais, la température diminuant, la caféine voit sa solubilité décroître. L'ajout de dichlorométhane dans la phase aqueuse refroidie permet donc à la caféine de s'y dissoudre efficacement, celle-ci y étant bien plus soluble que dans l'eau froide. De cette façon, il a été possible de sélectionner une molécule et de l'extraire. Mais d'autres espèces chimiques du café pourraient présenter la même propriété : c'est justement le cas des colorants végétaux contenus dans cette plante. Afin d'éviter le passage de ces colorants dans le solvant organique, une seconde parade est utilisée. En effet, la solubilité dépend également d'un autre paramètre : le pH, c'est à dire le caractère acide ou basique de la solution. En modifiant le pH, par l'ajout de carbonate de sodium, la solution est rendue légèrement basique (pH = 9). Les colorants réagissent alors, devenant bien plus solubles en phase aqueuse que dans la phase organique, et l'on évite ainsi de les extraire en même temps que la caféine, qui ne réagit pas de cette façon en milieu basique. »

http://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=La_caféine

1.3. À partir du **document 1** précédent et 3 en fin de protocole, préciser en quelques mots, le rôle du carbonate de calcium.

On utilise la décoction préalablement préparée de façon à obtenir 150 mL de filtrat.

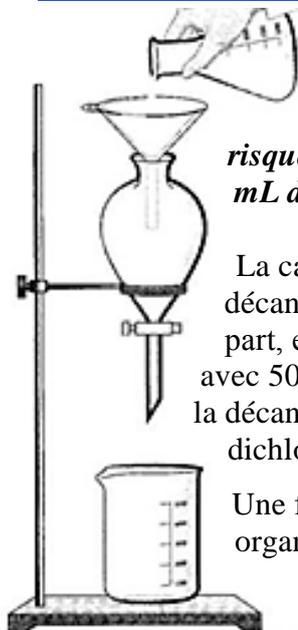


Au terme de cette décoction, filtrer sur büchner et recueillir le jus marron. Laisser refroidir la solution.

Attention, il est nécessaire d'utiliser un papier filtre léger tant la décoction est « épaisse » et l'aspiration d'air rendue difficile.

1.4. Schéma, Légende.

2. Extraction liquide-liquide



Introduire 150 mL du jus marron dans l'ampoule à décanter et ajouter 50 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2 . Agiter très lentement, en retournant l'ampoule et en dégazant régulièrement, car *une agitation trop vigoureuse risque de provoquer une émulsion. Si une émulsion se produit ajouter quelques mL d'une solution saturée de NaCl afin de la casser.*

Attention à ne jamais diriger l'ampoule vers le voisin !

La caféine change alors de phase et passe dans le dichlorométhane. Laisser décanter (**sans bouchon**) et récupérer la phase organique (le dichlorométhane) d'une part, et la phase aqueuse d'autre part. Sur cette phase aqueuse, refaire une extraction avec 50 mL de dichlorométhane, de façon à extraire le maximum de caféine. Répéter la décantation et une nouvelle extraction des 150 mL de phase aqueuse avec 50 mL de dichlorométhane.

Une fois ces extractions réalisées, regrouper les phases organiques dans un Erlenmeyer.

2.1. En tenant compte du **document 2** en fin de protocole, expliquer ce qu'il se passe

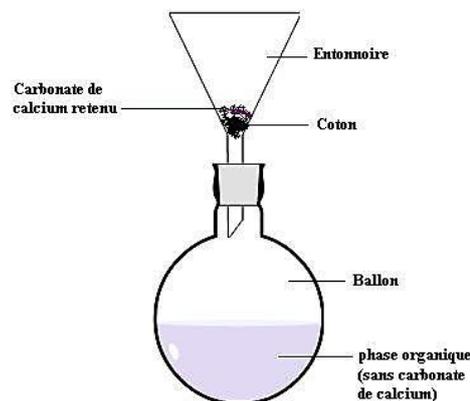
lorsqu'on agite les liquides contenus dans l'ampoule à décanter et déterminer si la caféine se trouve dans le dichlorométhane ou dans l'eau. Justifier.

2.2. Faire un schéma légendé du mélange après agitation et décantation en précisant les places et contenus des deux phases.

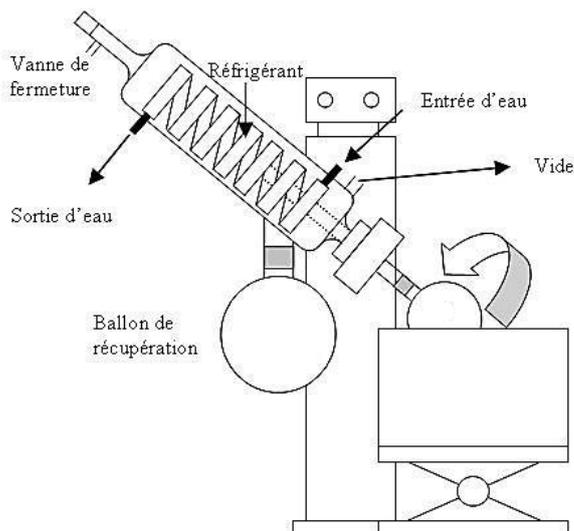
Afin de sécher la phase organique (éliminer les traces d'eau), ajouter, spatule par spatule dans l'Erlenmeyer, du chlorure de calcium anhydre ou du sulfate de magnésium anhydre, tout en remuant, jusqu'à ce que le sel versé ne s'agglomère plus au fond de l'Erlenmeyer mais reste mobile. Les molécules d'eau sont captées par le sel anhydre.

Filtrer le tout à l'aide d'un entonnoir contenant un bout de coton (voir schéma).

Récupérer la phase organique dans un ballon sec rodé.



3. Évaporation du dichlorométhane



Au moyen d'un évaporateur rotatif ou par distillation du solvant dans un montage de distillation simple (ballon + réfrigérant descendant) en surveillant la température (si celle-ci était trop élevée la caféine serait détruite).

Une fois que tout le solvant est évaporé, il reste au fond du ballon une poudre jaune pâle : il s'agit de caféine brute.

3.1. Quel est le but de cette opération ? (exploiter le **document 2**)



4. Purification

Deux méthodes permettent de purifier cette caféine : par recristallisation ou par sublimation.

Recristallisation : Dissoudre la caféine brute dans quelques mL d'acétone, dans le cristallisateur. Laisser l'acétone s'évaporer (sous hotte !), ce qui provoque la cristallisation de la caféine en petites aiguilles blanches.

Sublimation : Introduire la caféine brute dans un bécher qui sera fermé avec un verre de montre. Chauffer doucement le bécher : la caféine se sublime, sous forme d'abondantes vapeurs blanches à l'intérieur du bécher. Une fois que toute la caféine brute s'est sublimée, stopper le chauffage. La caféine se dépose alors sur les parois du bécher et de la plaque sous formes d'aiguilles.

5. Identification

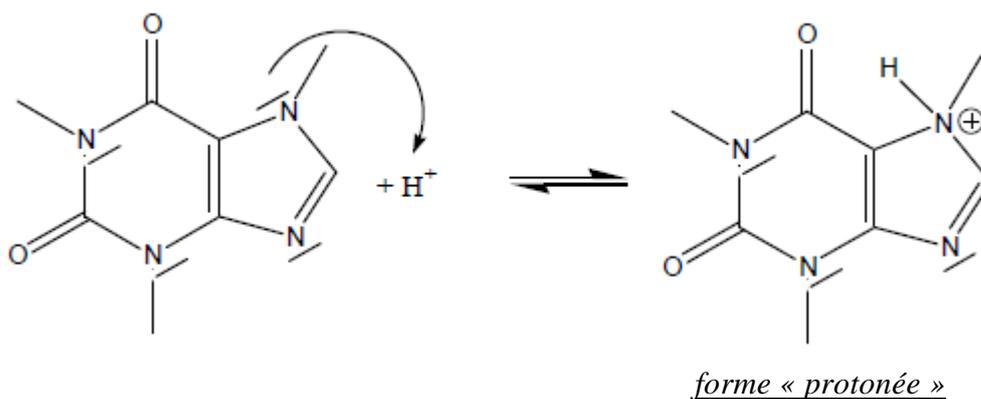
À suivre par l'observation des bandes d'absorption en IR ... CCM.

Document 2 : Tableau de données

	Eau	Eau (en milieu basique)	dichlorométhane
Solubilité de la caféine	22g/L à 25°C 455 g/L à 65°C	22 g/L à 25°C	142 g/L à 25°C
Solubilité des colorants végétaux du café	moyenne	bonne	moyenne
Température d'ébullition	100°C	100°C	40°C
Densité	1,00	1,00	1,33

Document 3 : L'équilibre de la caféine

La caféine possède des fonctions basiques susceptibles de capter un proton selon l'équation suivante :



Différents sites de « protonation » sont possibles, en l'occurrence la plupart des azotes (grâce à leur doublet non liant). Sous forme « protonée », la caféine est une espèce ionique : elle est donc beaucoup plus soluble dans l'eau que sous forme « non-protonée ».

Rendre le milieu basique permet de diminuer la solubilité de la caféine dans l'eau et donc favoriser son extraction ultérieurement.

Le carbonate de calcium, une base est ajoutée pour enlever ces acides tanniques (phénols) en tant que sels de calcium solubles dans l'eau.

