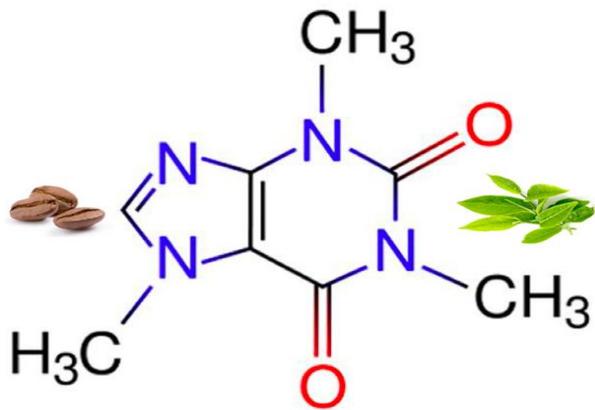


Modes d'obtention de la caféine



Problématiques

- Comparer chacune des méthodes d'obtention de la caféine
- Déduire la plus performante
- Trouver celle qui est la plus respectueuse de la chimie verte

Sommaire

0) Introduction

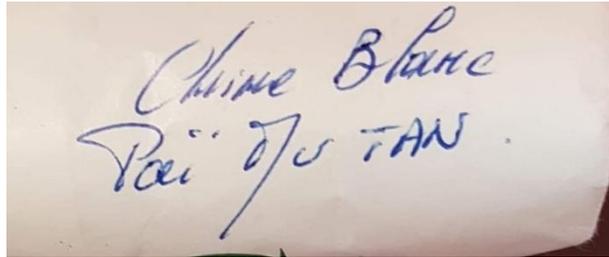
I) Extracteur de Soxhlet

- i) Présentation du dispositif
- ii) Protocole suivi
- iii) Modification de paramètres
- iv) Résultats puis bilan

II) Extraction par CO₂ supercritique

- i) Présentation
- ii) Etude détaillée de la manipulation
- iii) Bilan

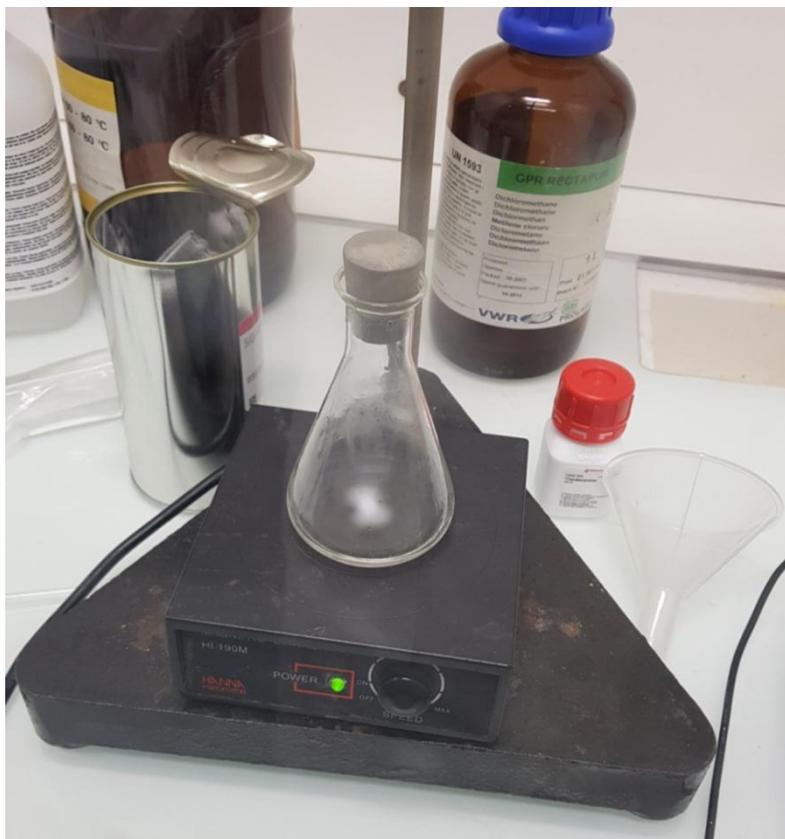
III) Conclusions sur les travaux menés



Choix du thé: Thé blanc

- feuilles encore entières
- première étape de décomposition du thé
- presque pas transformé
 - teneur en caféine maximale

Synthèse de la caféine

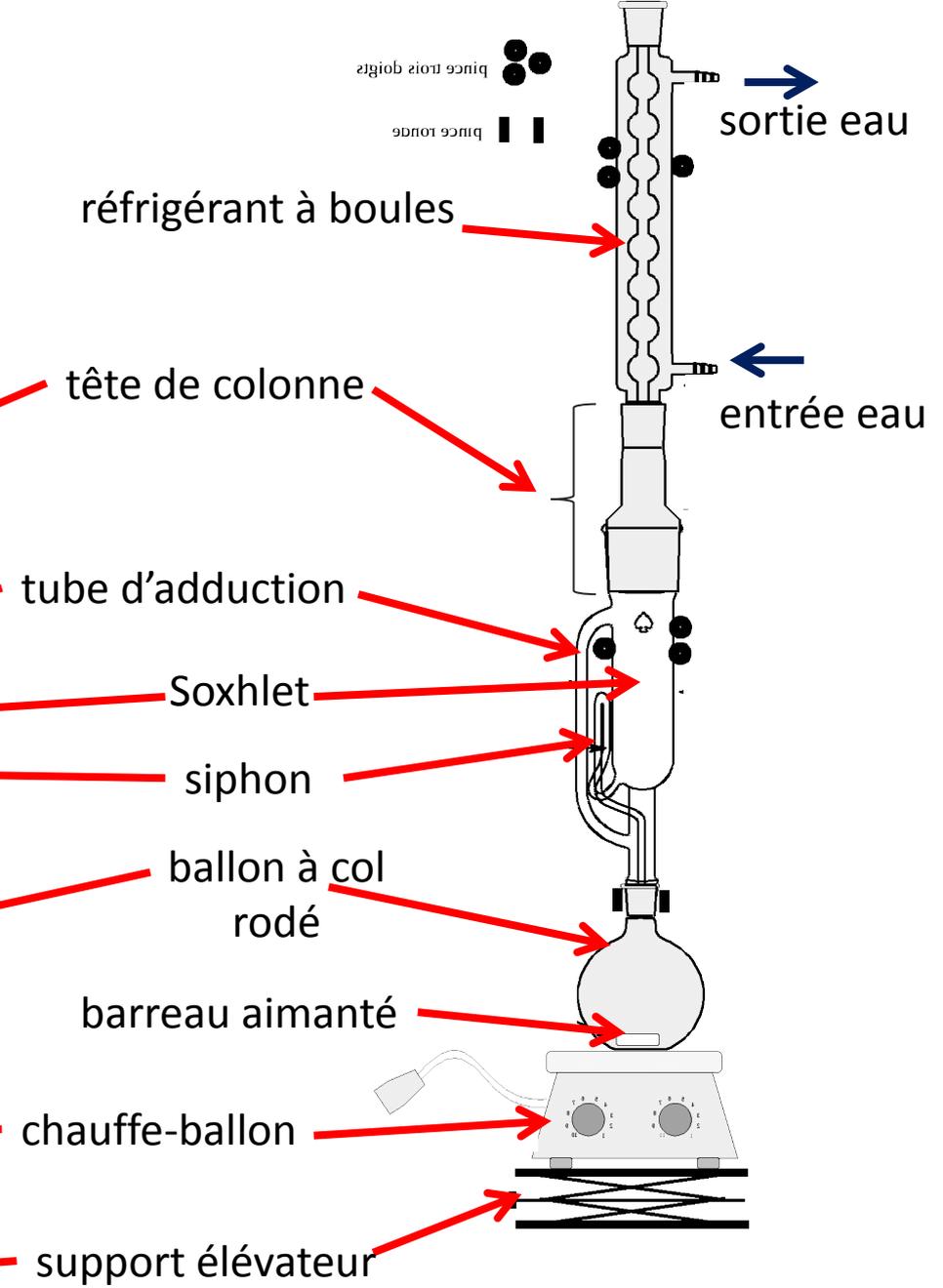
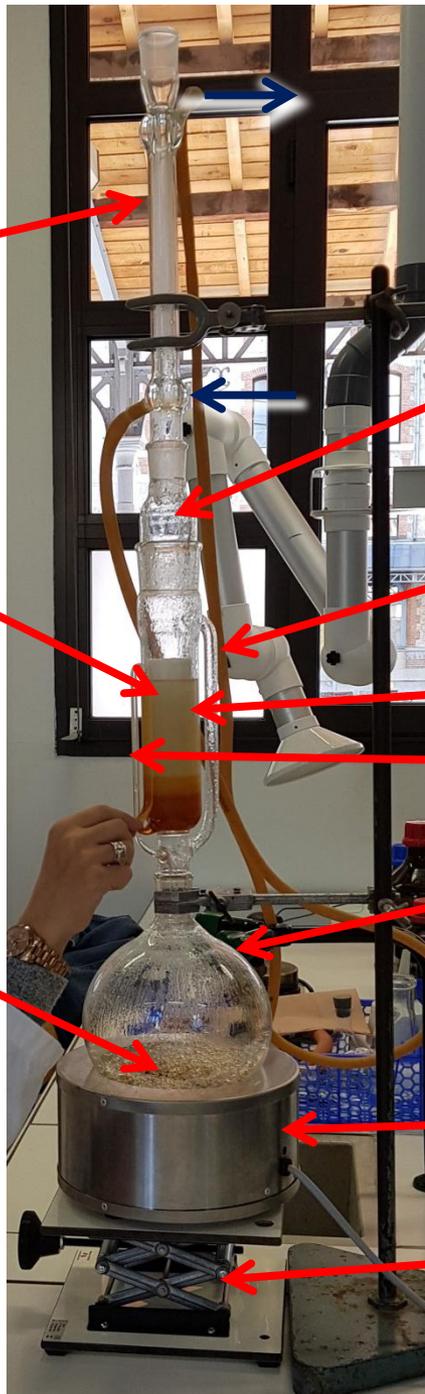


- Théobromine 
- Soude à 10% 
- Sulfate de diméthyle   
- Dichlorométhane 
- Sulfate de magnésium anhydre
- Acétone  
- Ether de pétrole   

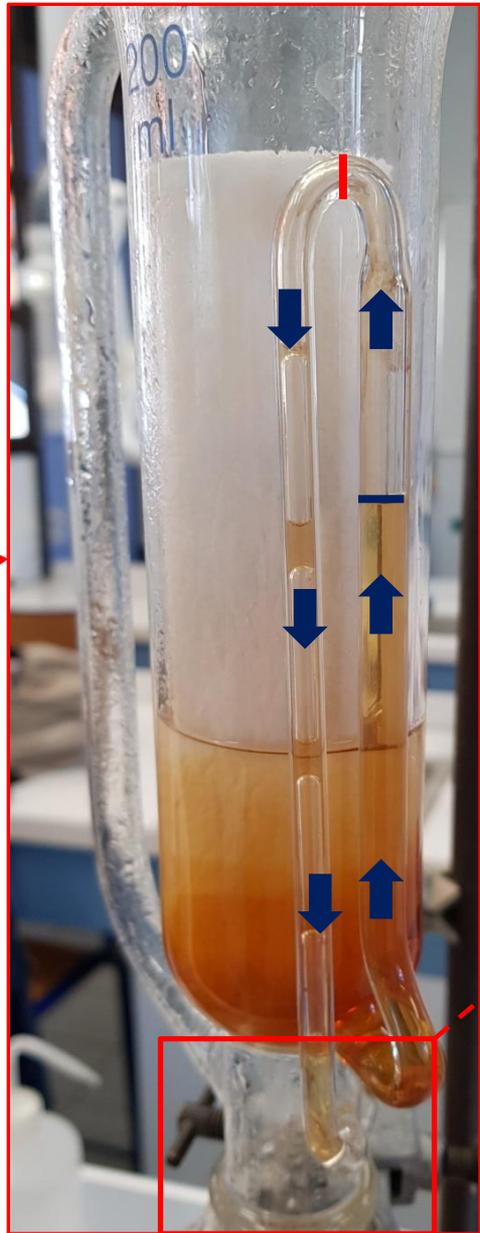
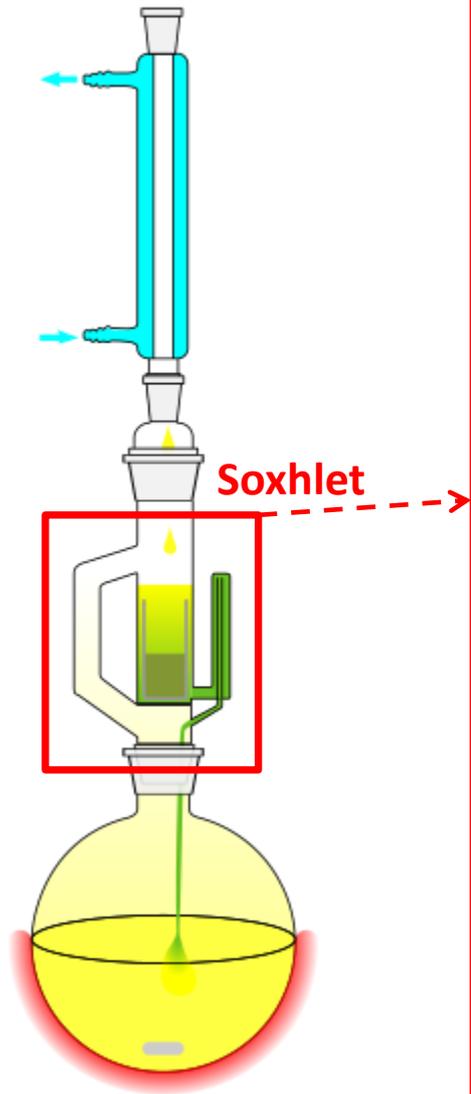
→ NON RETENU

1) Extracteur de Soxhlet
i) Présentation du dispositif

Réfrigérant droit
cartouche
liquide contenant les substances extraites



1) Extracteur de Soxhlet
i) Présentation du dispositif



1-Distillation soxhlet

Thé, carbonate
de calcium
($\text{CaCO}_3(\text{s})$), eau

Distillation
régulière pendant
2 heures

2-Séparation des phases

Extraction avec
dichlorométhane
($\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{l})$),
relargage avec
 $\text{NaCl}(\text{s})$

Isolement de la
phase organique
Puis séchage avec
 $\text{MgSO}_4(\text{s})$ anhydre

3-Evaporer le solvant

Évaporateur
rotatif pour
évaporer le
solvant

Dissoudre la poudre
récupérée dans de
l'acétone, à chaud

4- Recristallisation, purification

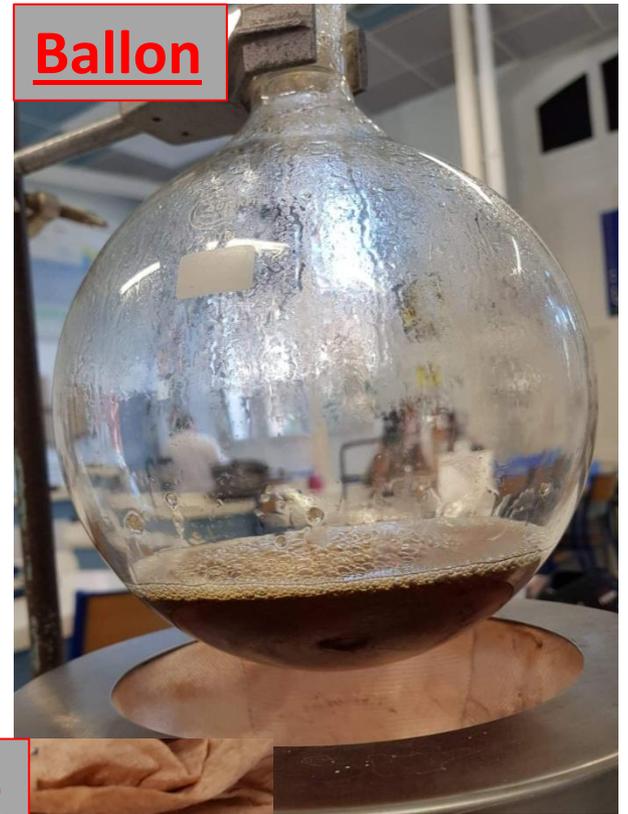
Ajouter l'éther de
pétrole pour
cristalliser la caféine

Essorer les cristaux
sur Büchner

- l)Extracteur de Soxhlet
- i)Protocole suivi



Montage



Ballon



Cartouche

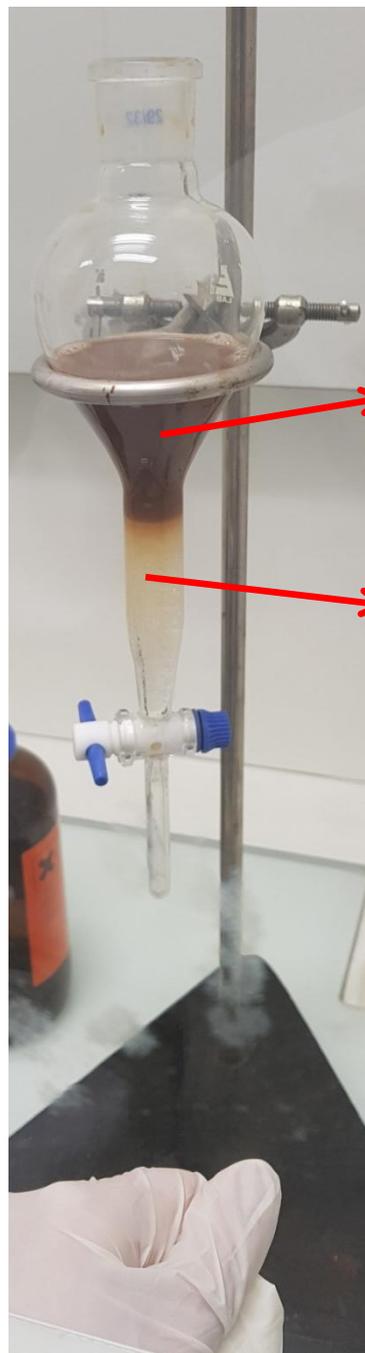
l)Extracteur de Soxhlet

i)Protocole suivi



Phase organique

Phase aqueuse



Séparation et extraction des deux phases avec du $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{l})$ puis avec du sel

Phase aqueuse + sel

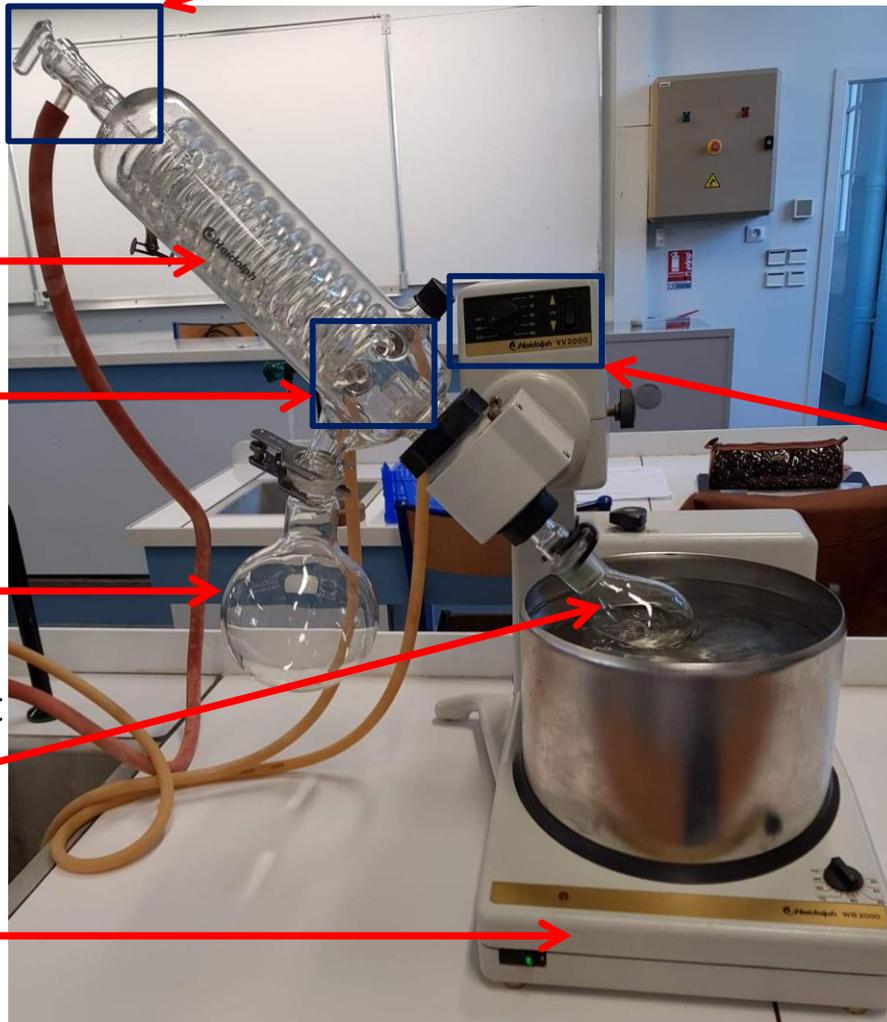
Phase organique + CH_2Cl_2

Toute la phase organique dans un ballon rodé



l) Extracteur de Soxhlet
i) Protocole suivi

Vanne de mise
en dépression



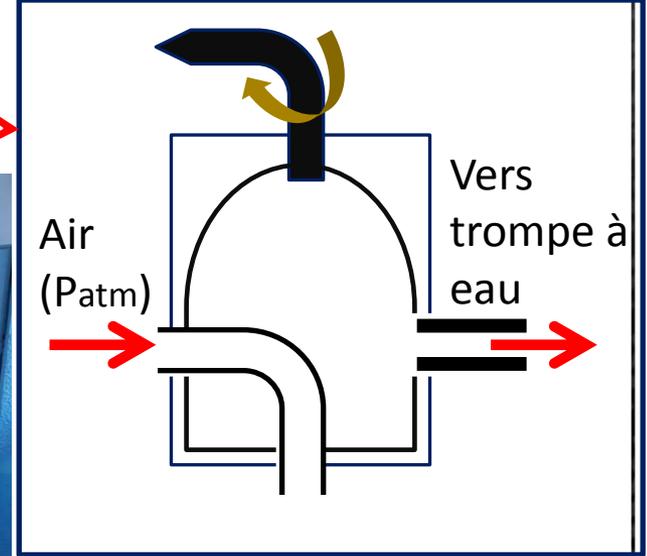
Réfrigérant
à eau

Entrée et
sortie d'eau

Ballon de
récupération

Ballon contenant
le mélange à
traiter

Bain chauffant



Air
(P_{atm})

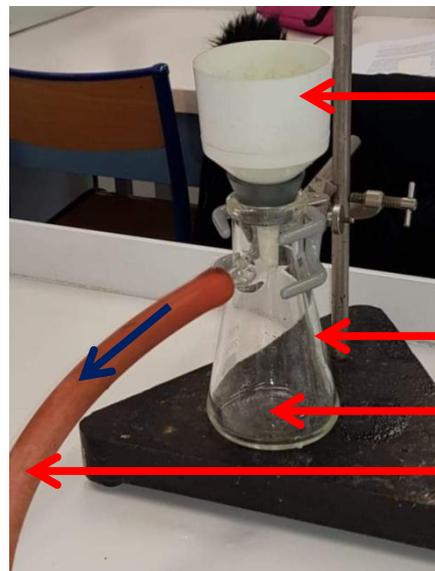
Vers
trompe à
eau

Boutons de
commandes

**Ballon en fin
d'évaporation**



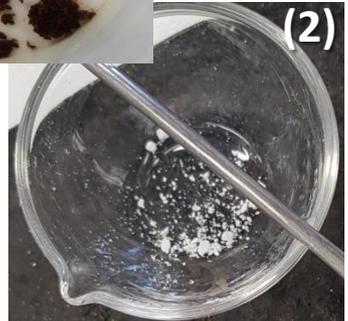
1^{ère} recristallisation



Entonnoir Büchner + papier filtre
Fiole à vide
Filtrat
Trompe à eau



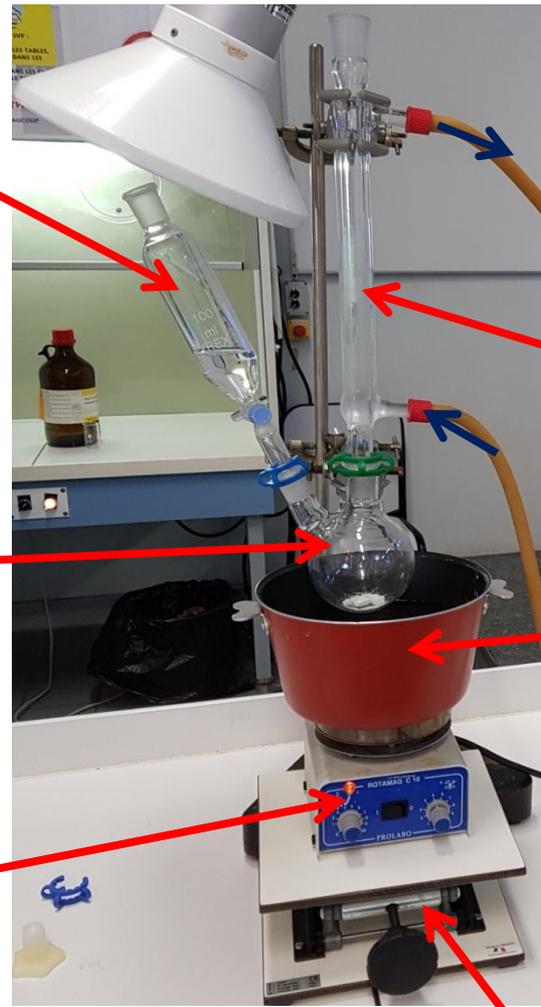
(1)



(2)

2^{ème} recristallisation

(à deux solvants)

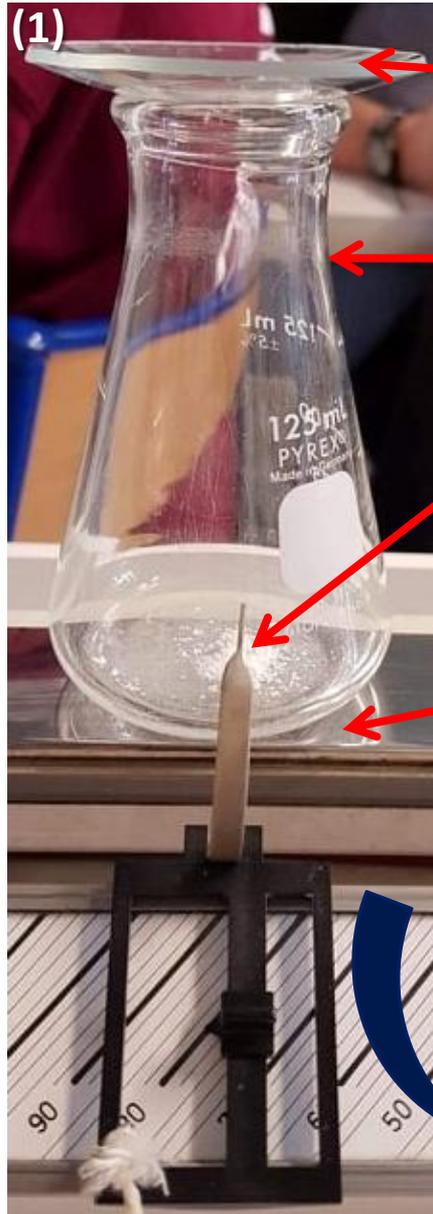


Ampoule de coulée (acétone)
Ballon Bicol
Agitateur magnétique chauffant

Réfrigérant droit
Moule à charlotte + eau

Support élévateur

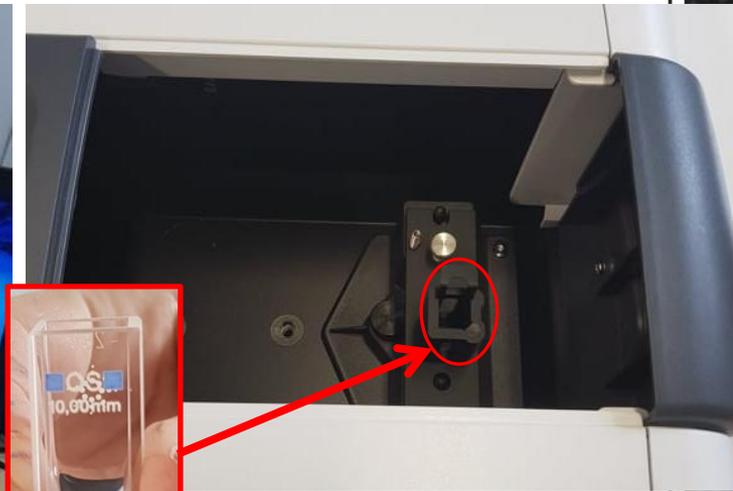
3^{ème} recristallisation



Caféine recristallisée

- l)Extracteur de Soxhlet
- i)Protocole suivi

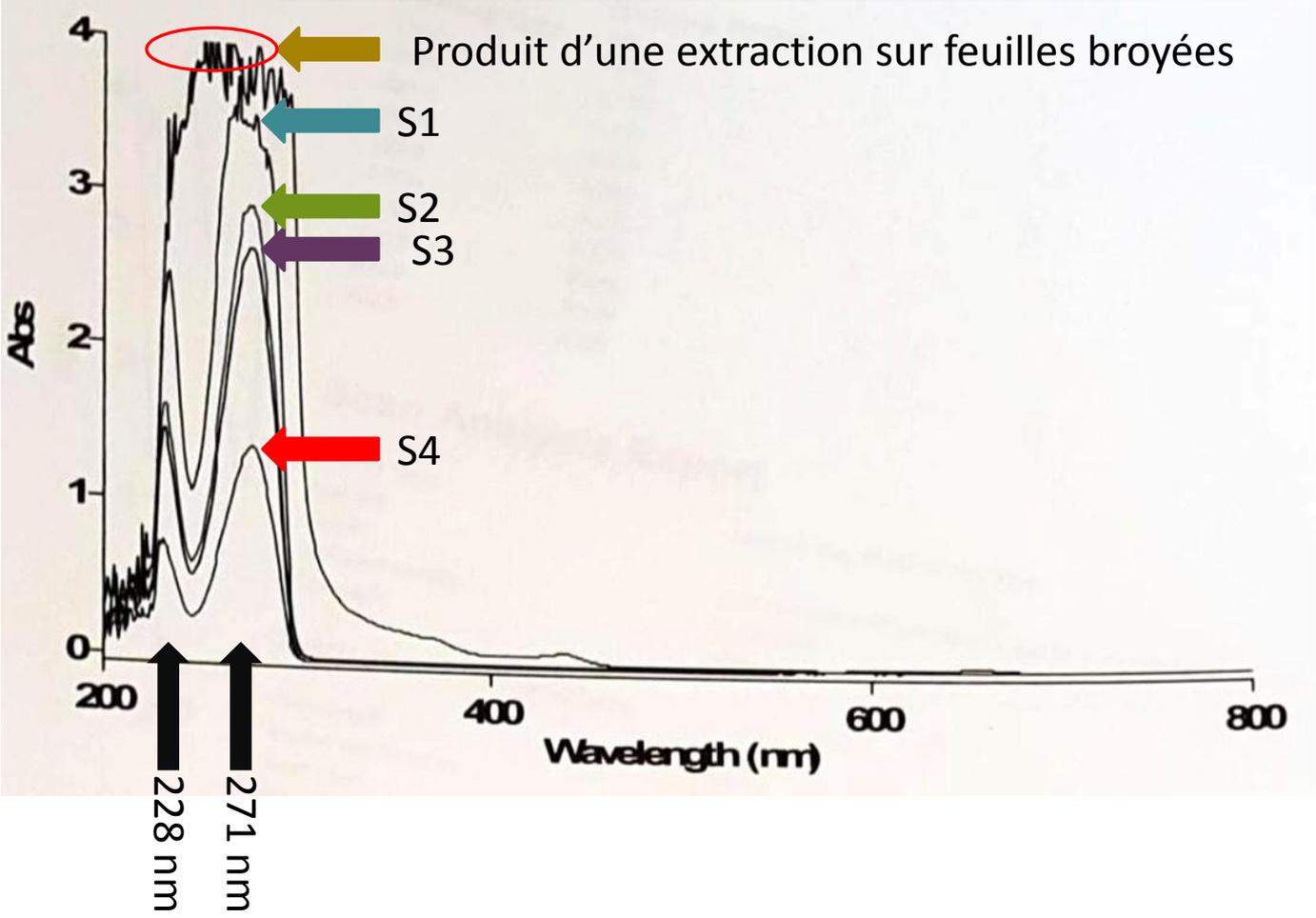
Dosage de la caféine par spectrophotomètre UV



Cuve en quartz

Solution	S1	S2	S3	S4
Cm (mg/L)	0,100	0,064	0,050	0,025
C (mol/L)	$5,150 \times 10^{-4}$	$3,300 \times 10^{-4}$	$2,575 \times 10^{-4}$	$1,287 \times 10^{-4}$

Courbe d'absorption de la caféine (UV)



i)Extracteur de Soxhlet

iii)Modification de paramètres

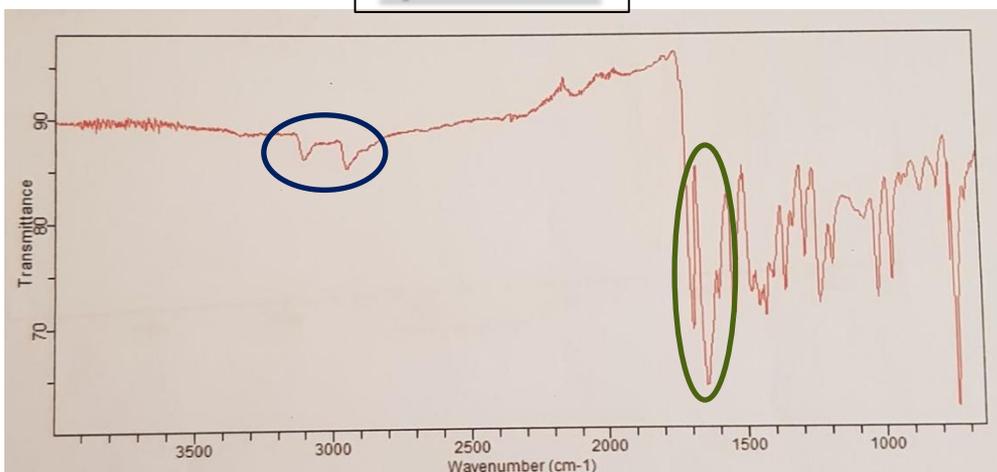
Type	Sel dans la phase aqueuse lors du lavage	Masse de feuilles de thé dans la cartouche	Masse de caféine récupérée	Rendement
Feuilles de thé non broyées + mouillées	non	28,00 g	m=0,15 g	$\eta=0,5\%$
Feuilles de thé non broyées + sèches	oui	16,38 g	m=0,30 g	$\eta=1,8\%$
	non	28,00 g	m=0,30 g	$\eta=1,1\%$
Feuilles de thé broyées + sèches	oui	16,44 g	m=0,31 g	$\eta=1,9\%$
	non	28,00 g	m=0,24 g	$\eta=0,8\%$

Valeur théorique (livre [1]): $\eta=1,2-1,3\%$

Contrôle des produits obtenus

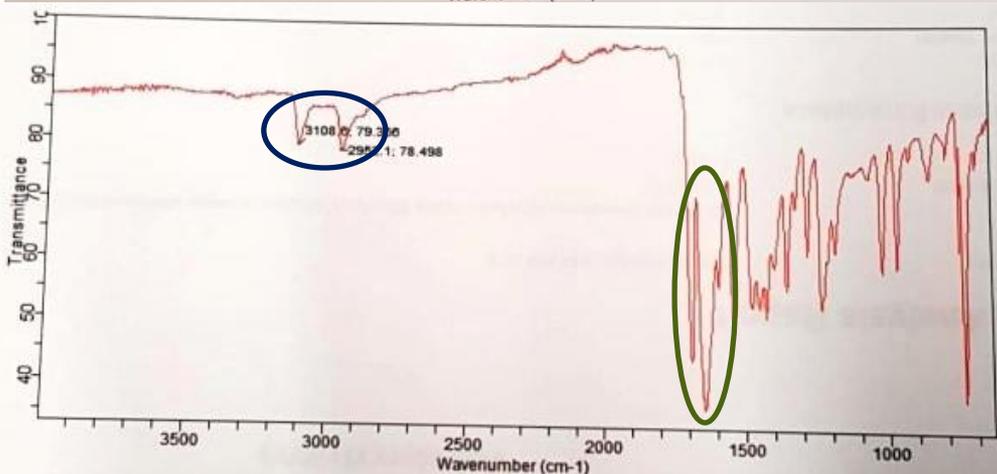
Méthode utilisée	Spectroscopie UV (λ_{max})	Point de sublimation, fusion
Valeur(s) théorique(s)	Pics vers 271 nm et 228 nm	178°C, 235°C
Valeur(s) expérimentale(s)	Pics vers 272 nm et 222 nm	178°C,

Spectres IR



Caféine pure (commerce)

- $\sigma(\text{C-H})=3134 \text{ cm}^{-1}$
 $\sigma(\text{C-H de N-CH}_3)=2850 \text{ cm}^{-1}$
- $\sigma(\text{C=O})=1705 \text{ cm}^{-1}$
 $\sigma(\text{C=C tétra substituée})=1660 \text{ cm}^{-1}$

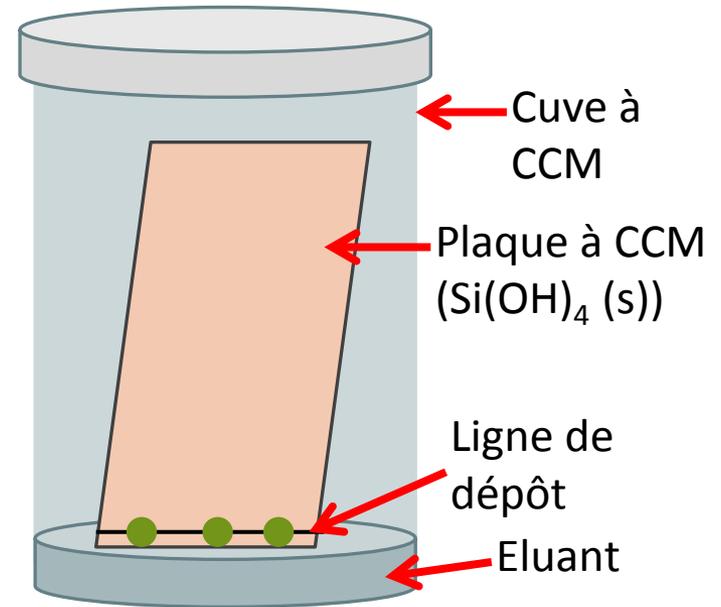
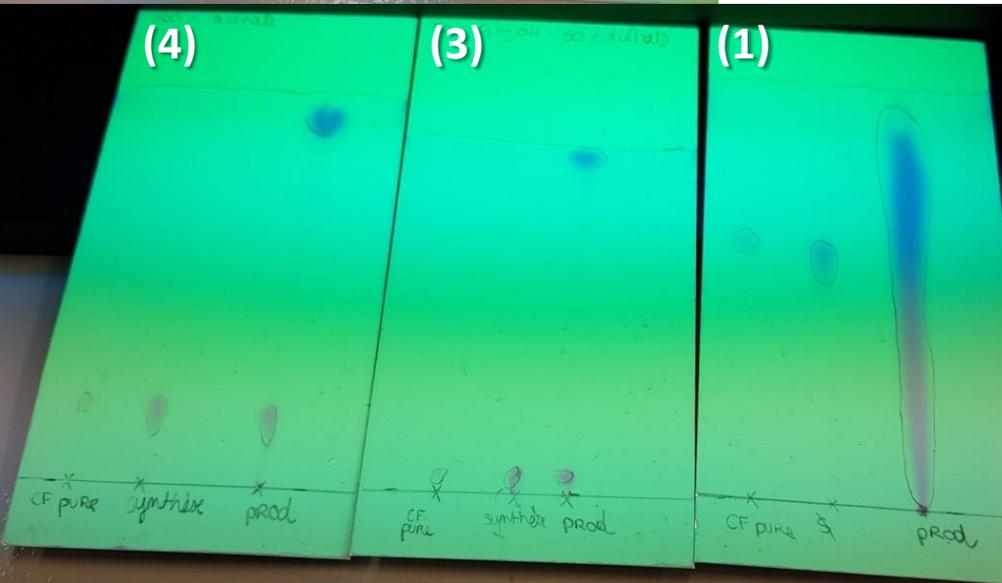
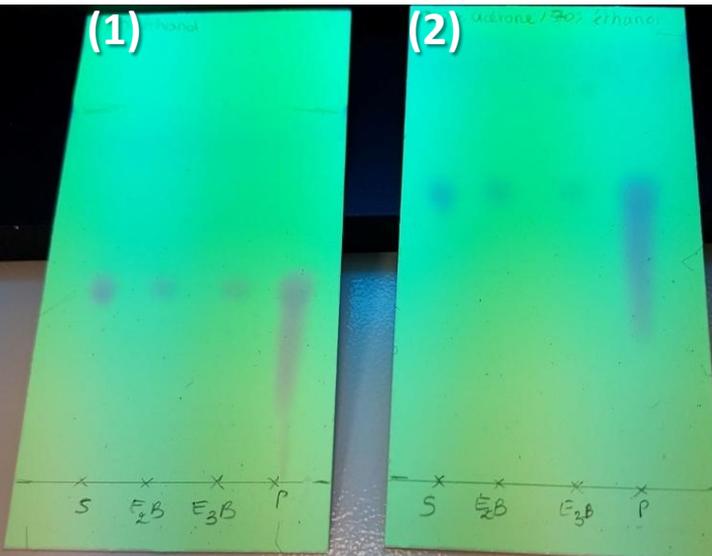


Caféine obtenue expérimentalement

- $\sigma(\text{C-H})=3108 \text{ cm}^{-1}$
 $\sigma(\text{C-H de N-CH}_3)=2952 \text{ cm}^{-1}$
- $\sigma(\text{C=O})=1690 \text{ cm}^{-1}$
 $\sigma(\text{C=C tétra substituée})=1647 \text{ cm}^{-1}$

Contrôle des produits obtenus

CCM



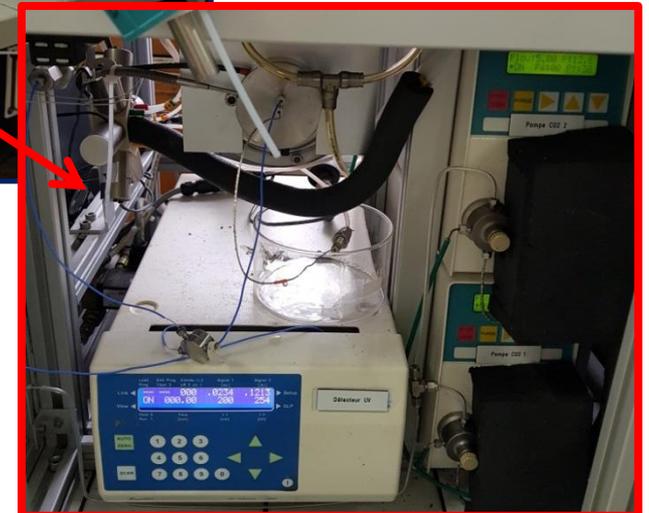
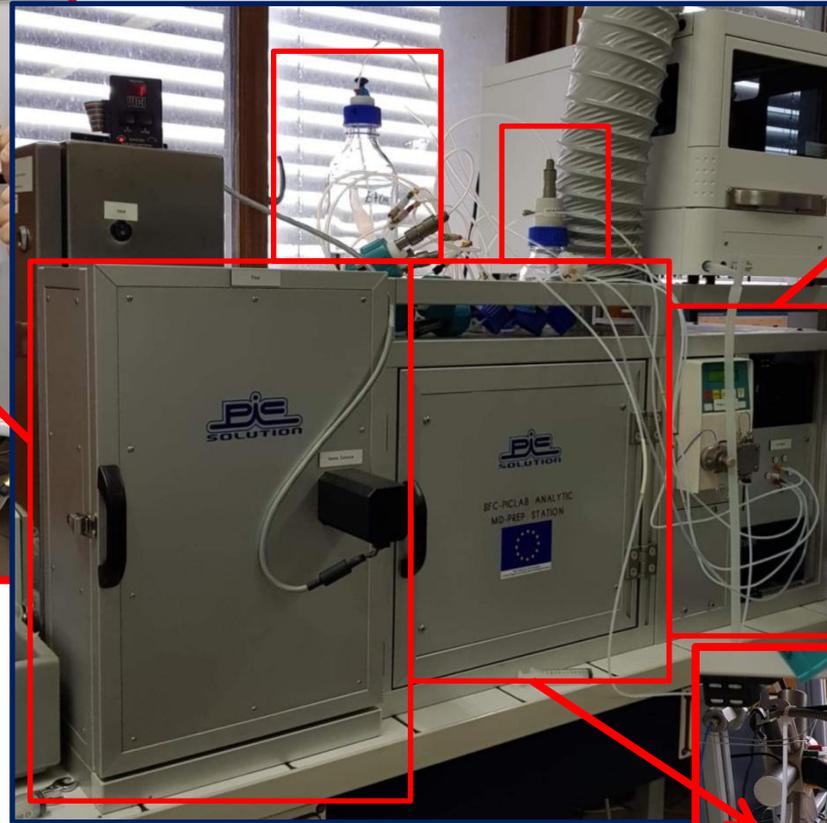
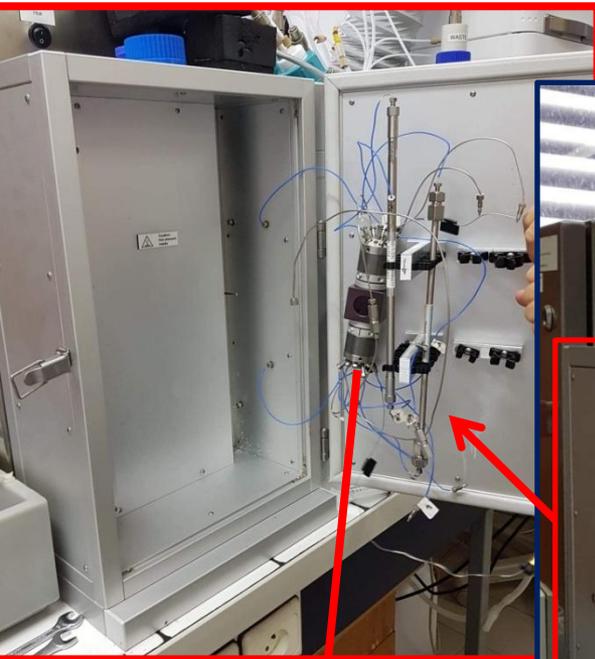
Recherche d'un éluant adapté :

- (1) 100% éthanol ($C_2H_5OH(l)$)
- (2) 30% acétone-70% éthanol
- (3) 50% acétone- 50% éthanol
- (4) 100% acétone

Bilan

- ✓ - Facilité de mise en œuvre
- ✓ - Pas de filtration après extraction
- ✓ - Bon rendement
- ✓ - Matériel accessible
- ✓ - Utilise peu de produits, non toxiques (eau, thé et CaCO_3 (s))
- ✗ - Temps de manipulation
- ✗ - Besoin de plusieurs étapes de purification de la caféine qui demande l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux
- ✗ - Difficile de contrôler certains paramètres de la manipulation
- ✗ - Risque de destruction du produit dû à la chaleur

II) Extraction par CO2 supercritique
i) Présentation

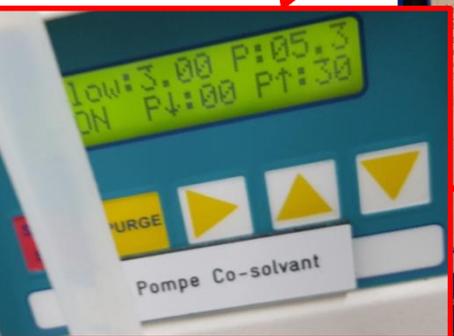
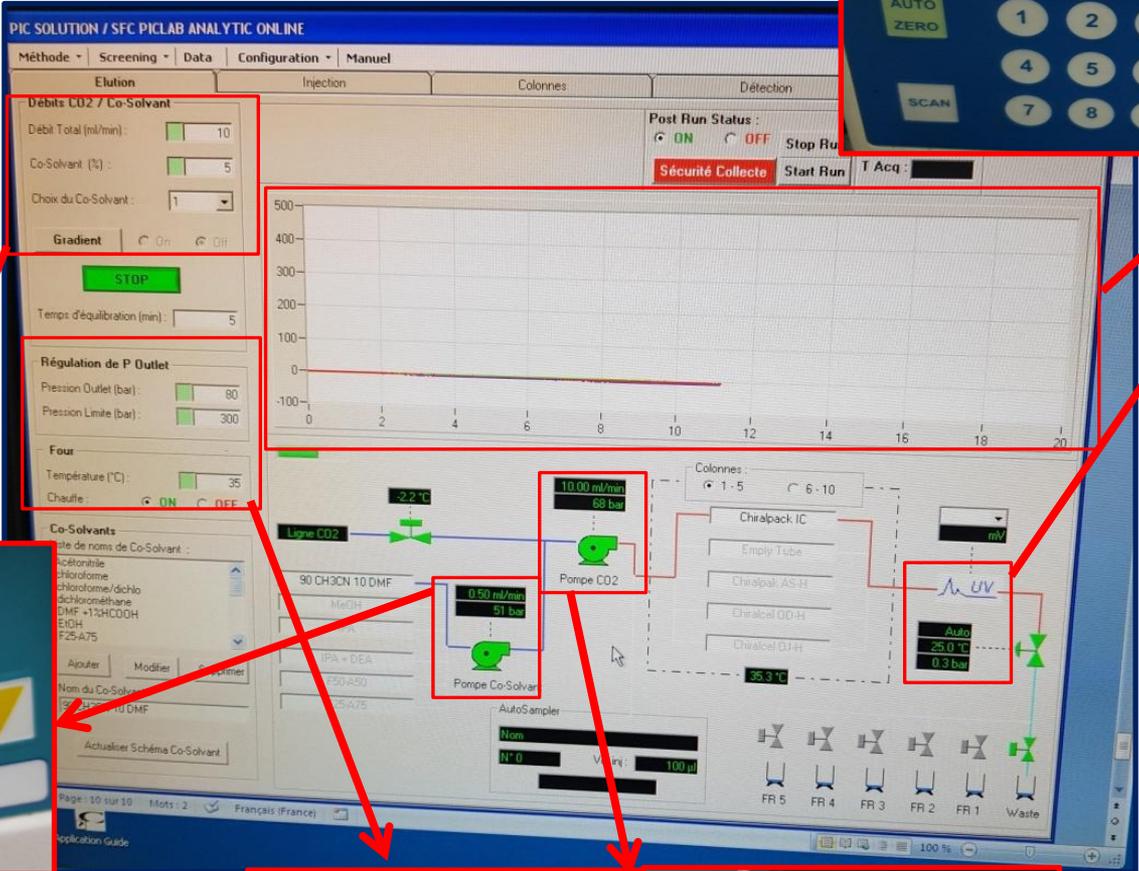


II)Extraction par CO2 supercritique
i)Présentation

**Détecteur
UV**



Co-solvant



CO2

- ii) Extraction par CO₂ supercritique
- ii) Etude détaillée de la manipulation

	(1): Feuilles entières	(2): Feuilles broyées
Pompe co-solvant	Ethanol (C ₂ H ₅ OH(l)), solvant polaire	Ethanol (C ₂ H ₅ OH(l)), solvant polaire
	53 bar	53 bar
	≈20°C	≈20°C
	0 à 4,0 mL/min (+0,5 mL/min toutes les 10 minutes)	0 à 6,5 mL/min (+0,5 mL/min toutes les 10 minutes)
Pompe CO ₂	80 bar	80 bar
	35°C	35°C
	10,0 mL/min	10,0 mL/min
Spectro UV	λ=0 à 280nm (λ _{max} =272nm)	λ=0 à 280nm (λ _{max} =272nm)
Masse de thé	m=2,0824g	m=12,7973g

ii)Extraction par CO2 supercritique
ii)Etude détaillée de la manipulation



Extraction (1)



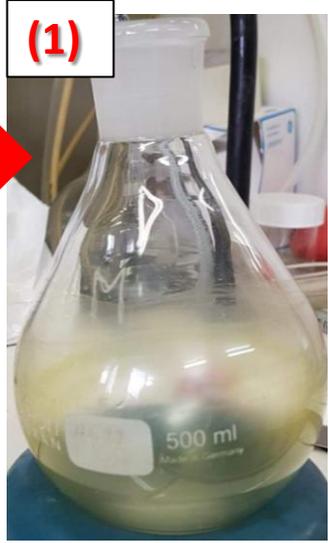
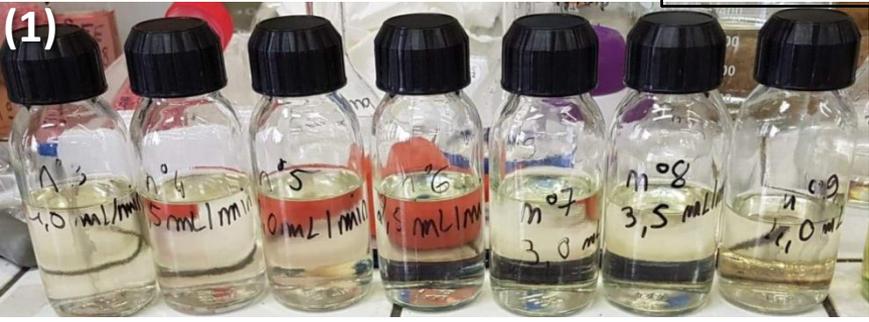
Extraction (2)



Balance au 10^3 ième de gramme

- ii)Extraction par CO2 supercritique
- ii)Etude détaillée de la manipulation

Produits d'extractions

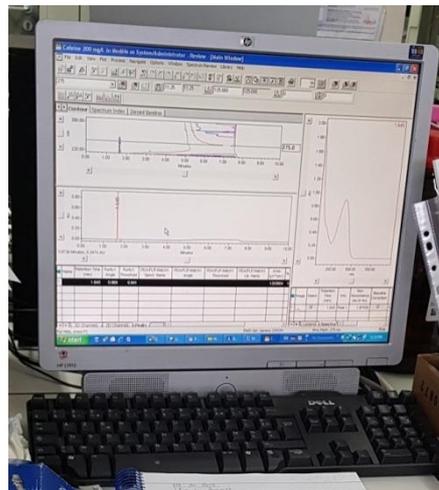


Fin d'évaporation

ii)Extraction par CO2 supercritique
iii)Bilan

Contrôle des produits

UPLC + Spectro UV



Paramètres:

Volume d'injection=1,0 μ L

Colonne= CSH C18

Phase mobile= H₂O/CH₃OH

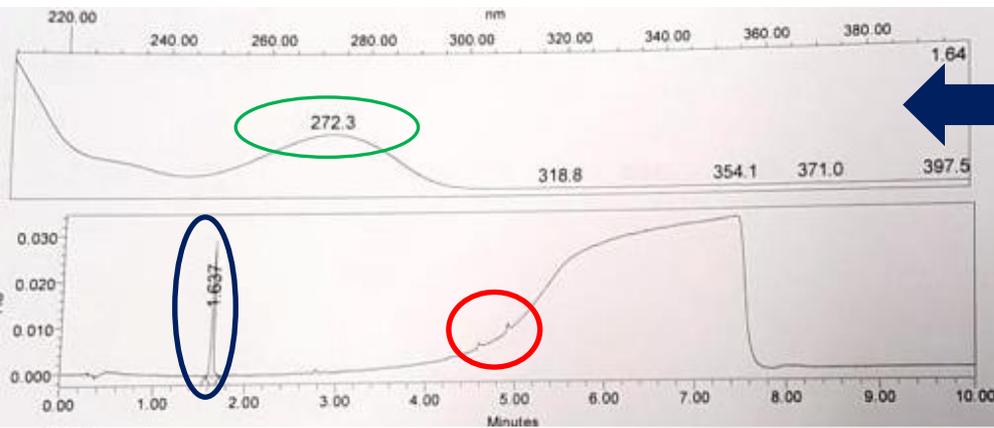
Débit= 0,5 mL/min

Longueur d'onde= 275 nm

ii)Extraction par CO2 supercritique
 iii)Bilan

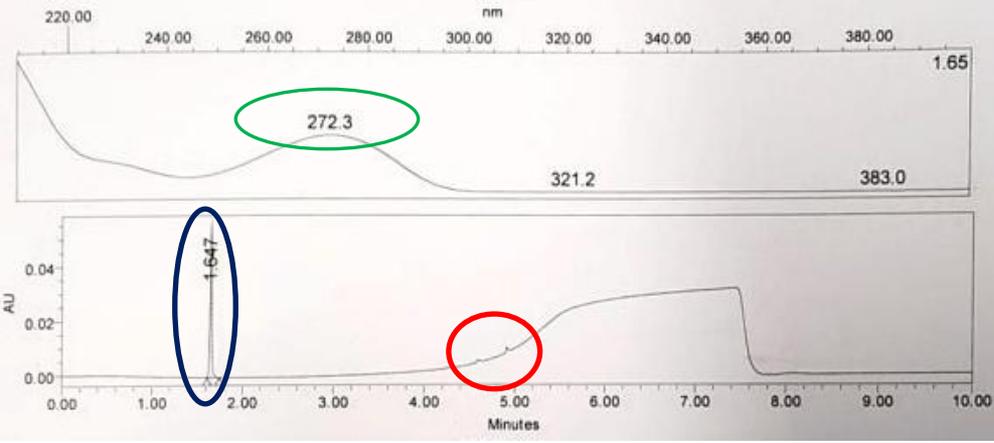
Extrait F8 (1) caféine à 9,1 mg/L

← Spectre UV



Caféine pure à 12,5 mg/L

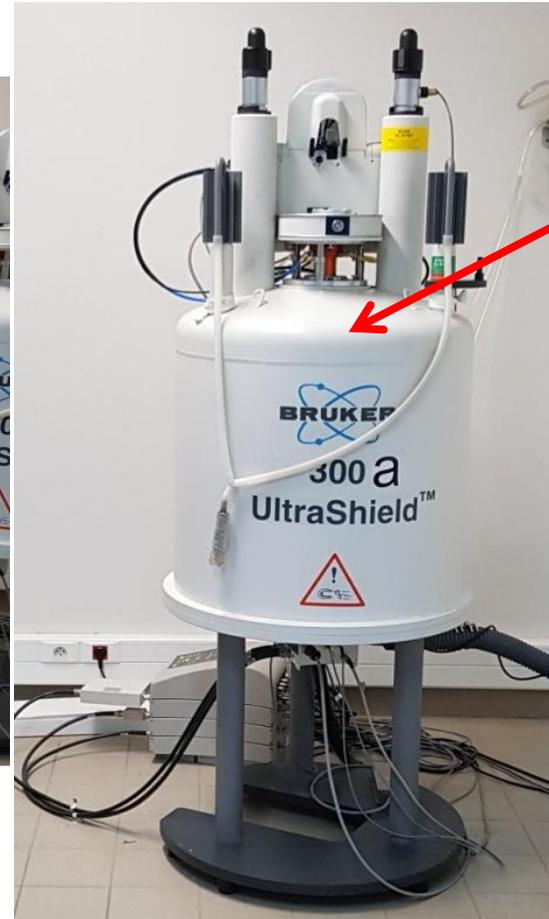
○ λ_{max} de la caféine



Solution	théorique	*F3 (1)	F4 (1)	F5 (1)	F6 (1)	F7 (1)	F8 (1)	F9 (1)
Temps de rétention(min)	1,647(12,5 mg/L) 1,644(25,0 mg/L)*	1,638	1,639	1,638	1,638	1,639	1,637	1,637

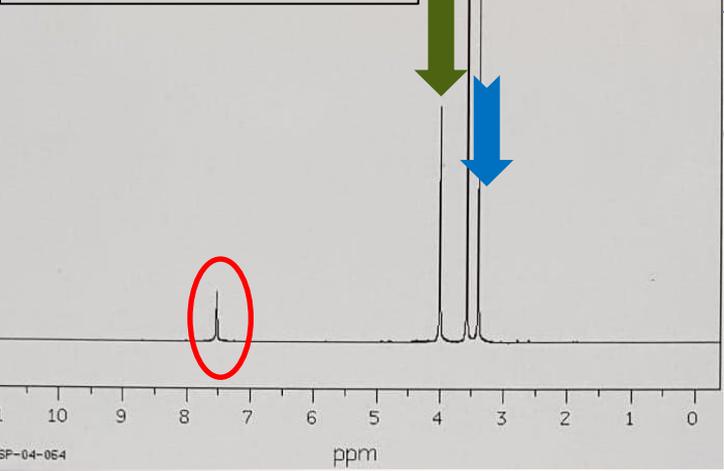
Contrôle des produits

RMN

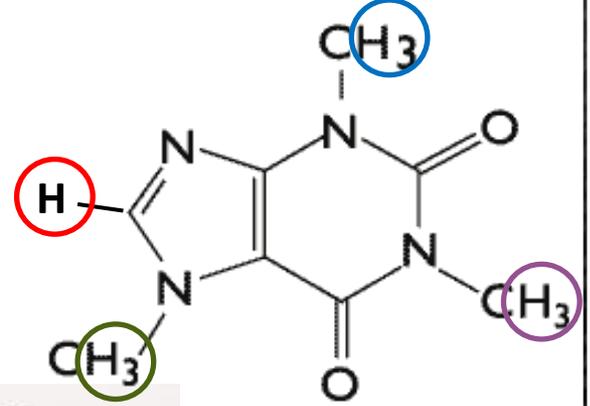


II) Extraction par CO2 supercritique
iii) Bilan

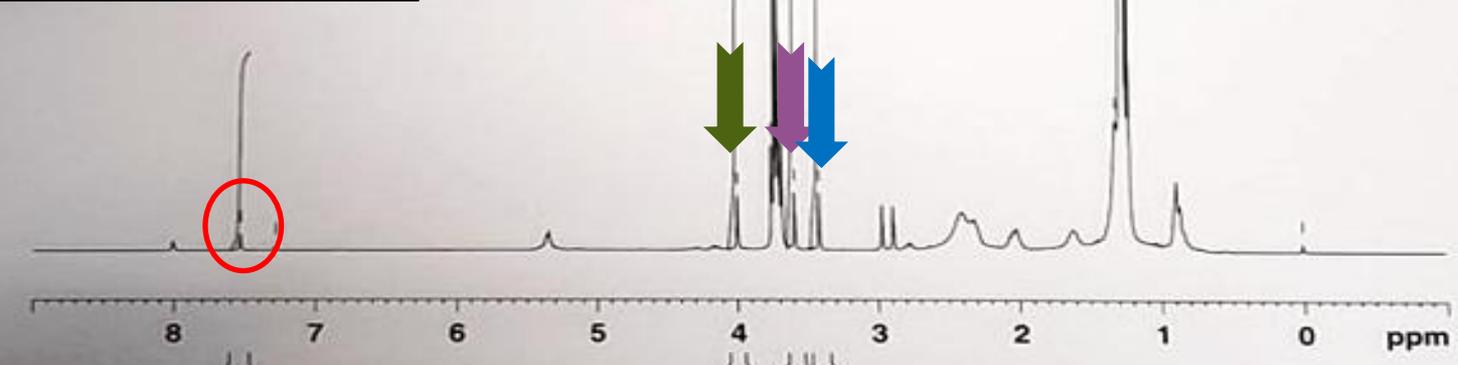
**Spectre théorique
(sbds) caféine**



- (a) 7,527 ppm
 - (b) 3,999 ppm
 - (c) 3,574 ppm
 - (d) 3,395 ppm
- J(a,b) 0,6 hz



**Spectre extraction
(1) caféine**

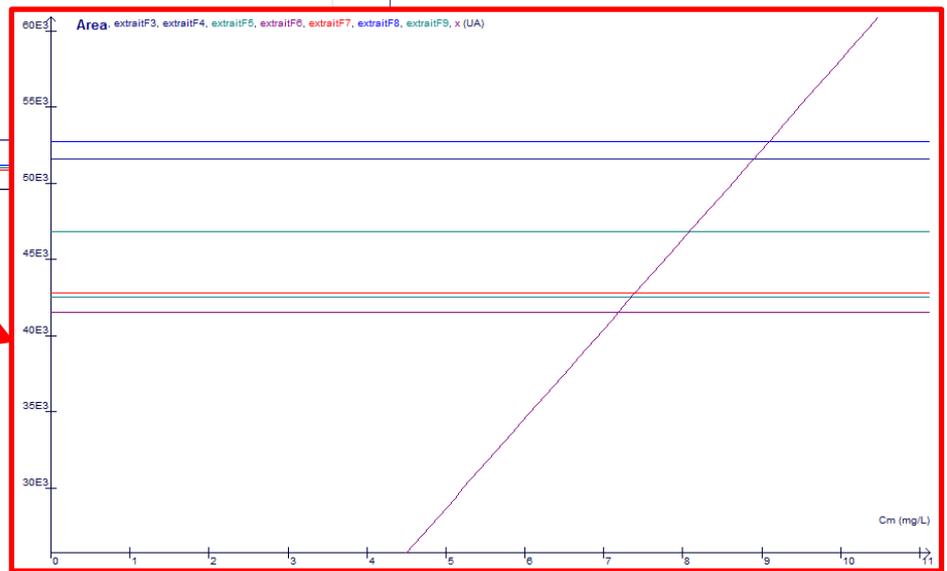
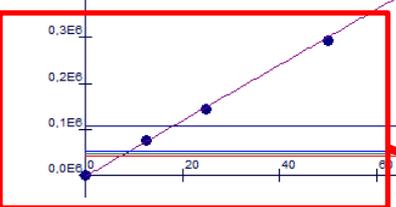
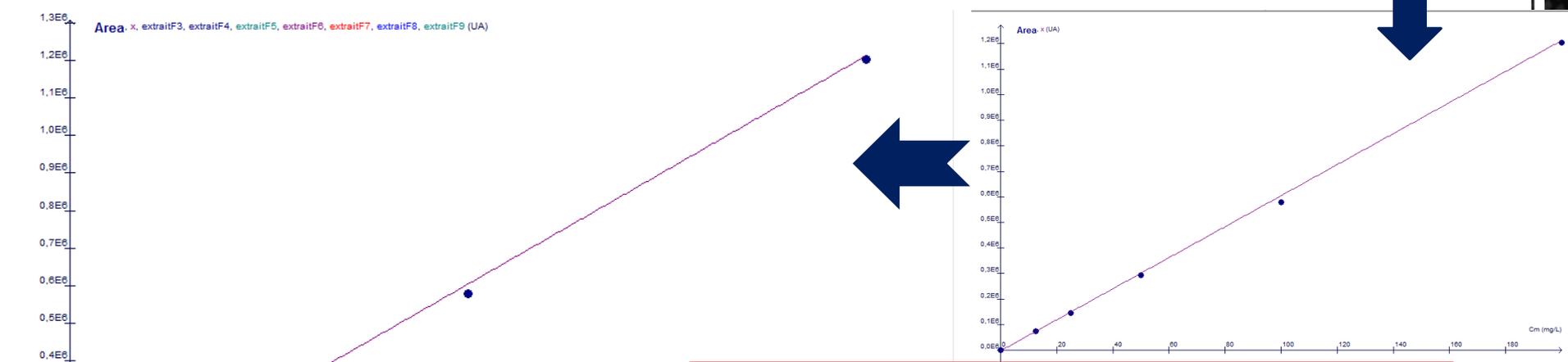


- (a) 7,53 ppm
- (b) 3,99 ppm
- (c) 3,59 ppm
- (d) 3,41 ppm

ii) Extraction par CO2 supercritique
 iii) Bilan

Bilan

Solution	S1	S2	S3	S4	S5
Cm (mg/L)	12,5	25,0	50,0	100,0	200,0
Area	74 955	144 702	292 838	578 977	1 203 604



Pureté et comparaison avec la lirairie

Name	RT	Area	% Area	Purity 1 Angle	Purity 1 Threshold
1	1.647	74955	100.00	1.408	0.897

Solution(1)	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	Concentration totale
Area	106 805	51 596	42 532	41 526	42 828	52 749	46 826	
Cm(mg/40mL)	18,42	8,91	7,35	7,18	7,40	9,11	8,09	
Cm(mg/L)	73,68	35,66	29,41	28,72	29,62	36,44	32,34	 <u>37,98 mg/L</u>

- ✓-Conditions supercritiques douces, faciles
- ✓-Le CO₂ n'est pas toxique, non inflammable
- ✓-Il est stable, disponible à pureté élevée, peu couteux, inerte
- ✓-Solvant vert
- ✓-Utilisable à basses températures
- ✓-Temps d'extraction plus court
- ✓-Sélectivité élevée
- ✓-Facile d'utilisation (totalité du contrôle par ordinateur)
- ✓-Facile d'éliminer le solvant

- ✗-Solvant non polaire → co-solvant
- ✗-Peu accessible
- ✗-Matériel couteux
- ✗-Solvant en contact avec l'échantillon


η=1,8%

III) Conclusions sur les travaux menés

	Extraction par CO2 supercritique	Extraction avec un soxhlet
Facile d'utilisation	V	V
Accessible	X	V
Temps	V	X
Coût(matériel, produits...)	X	V
Toxicité	V	X
Economie d'atomes	≈	X
Contrôle de paramètres	V	X
Echelle industrielle	V	X

