

TP 5 : Purification de l'allantoïne

Capacités expérimentales travaillées :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée.
- Déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.
- Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation.
- Réaliser une filtration sous pression réduite, justifier les différentes étapes du lavage d'un solide.

Fiches méthode à consulter :

- Dosages et Titrages
- Recristallisation
- Filtration

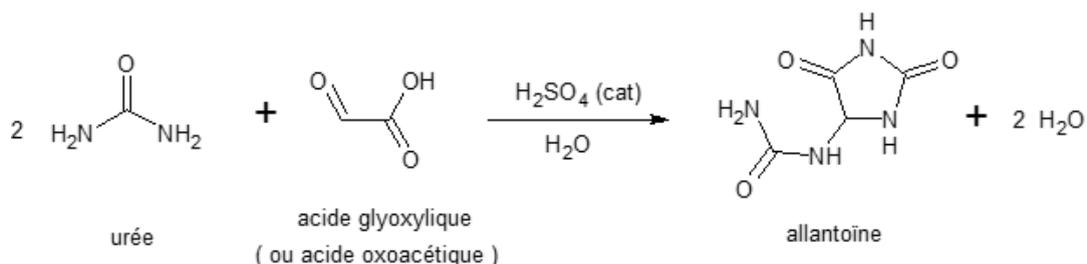
L'**allantoïne** est un composé naturellement présent dans le monde animal et végétal. On le retrouve notamment dans la bave d'escargot, connue pour ses **propriétés cicatrisantes et apaisantes**, dues en grande partie à ce composé. Ce produit chimique est donc très utilisé dans l'**industrie cosmétique**, dans des composés tels que des crèmes après-soleil, des baumes pour les lèvres ou encore des gels douches.

L'industrie cosmétique privilégie la **synthèse chimique de ce composé**, malgré son origine naturelle. Cette synthèse peut être réalisée à partir de deux produits chimiques assez peu onéreux : l'urée (produite industriellement à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone) et l'acide glyoxylique (produit par oxydations contrôlées de l'éthène).

Objectifs : Déterminer le degré de pureté de l'allantoïne synthétisée.
Purifier l'allantoïne.

Document 1 : Présentation de la synthèse de l'allantoïne

Protocole de synthèse de l'allantoïne à partir d'urée et d'acide glyoxylique selon le bilan suivant :



- Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à eau, introduire 8,0 g d'urée et 5,0 mL de solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50 % en masse. Agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Introduire lentement, sous agitation magnétique, 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble avec l'apparition d'un précipité blanchâtre au bout de 15 à 20 minutes.
- Une fois le reflux terminé, refroidir le ballon en remplaçant le chauffage par un bain d'eau glacée.
- Filtrer sous vide le solide obtenu à l'aide d'un filtre Büchner. Rincer avec de l'eau glacée. On obtient de l'allantoïne sous forme solide. Une masse $m = 7,87$ g de produit brut est obtenu.

Document 2 : Données de sécurité sur les composés utilisés

	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	Sécurité
Acide glyoxylique	C ₂ H ₂ O ₃	74,0	
Urée	CH ₄ ON ₂	60,0	
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,0	
Allantoïne	C ₄ H ₆ O ₃ N ₄	158,0	
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	

Document 3 : Quelques données physico-chimiques sur les espèces mises en jeu

Masse volumique de la solution d'acide glyoxylique à 50% en masse : 1,34 g.mL⁻¹

Constantes d'acidité :

- Acide glyoxylique / glyoxylate : $pK_A = 3,1$
- Allantoïne / allantoïdate : monoacide $pK_A = 9,1$
- Acide sulfurique : $pK_A(H_2SO_4/HSO_4^-) < 0$ et $pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$

Données de solubilités :

Acide glyoxylique	Très soluble dans l'eau
Urée	Très soluble dans l'eau
Acide sulfurique	Très soluble dans l'eau
Allantoïne	Solubilité dans l'eau bouillante : 150 g.L ⁻¹ Solubilité dans l'eau froide : 5 g.L ⁻¹ Très peu soluble dans l'acétone
Hydroxyde de sodium	Très soluble dans l'eau
Acétone	Miscible avec l'eau en toute proportions

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Déterminer le réactif limitant lors de la synthèse de l'allantoïne présentée dans le *document 1*.
2. Calculer le rendement brut de la synthèse. Justifier que le brut réactionnel ne contient pas l'allantoïne pure. Quelles peuvent être les impuretés présentes dans le produit brut ?

On souhaite donc titrer le produit brut synthétisé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour déterminer le pourcentage en masse d'allantoïne.

3. Quelle propriété de l'allantoïne utilise-t-on pour la titrer ? Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante de réaction.
4. On suppose que le solide brut ne contient que de l'allantoïne. Quelle masse de solide faut-il prélever pour avoir un volume équivalent proche de 10 mL ?
5. L'allantoïne sera ensuite purifiée par recristallisation. Justifier que l'eau est un solvant adapté pour la recristallisation de l'allantoïne.

Travail pratique

① Détermination du degré de pureté du produit brut par titrage

- Préparer une solution de solide brut par dissolution de 0,20 g de solide dans 60 mL d'eau distillée chaude.
- Réaliser le titrage de l'allantoïne dans ce prélèvement par une solution de soude de concentration $c_b = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer le degré de pureté d'allantoïne brut, c'est-à-dire le pourcentage en masse d'allantoïne dans le solide.

$$d.p. = \frac{m_{\text{allantoïne}}}{m_{\text{solide}}} \times 100$$

En déduire le rendement réel de la synthèse présentée dans le *document 1*.

② Recristallisation du produit brut

- Réaliser la recristallisation de 2,00 g d'allantoïne dans l'eau.
- Filtrer sous vide avec un montage de Büchner.
- Laver le solide obtenu sur le filtre avec de l'eau froide puis avec de l'acétone froid.
- Sécher puis peser le solide obtenu.

Indiquer la masse de solide obtenue après recristallisation.

Comparer à la masse d'allantoïne dans le produit brut.

Calculer le rendement de la recristallisation. a

③ Vérification de la pureté du produit recristallisé

☐ Proposer des méthodes pour vérifier la pureté de l'allantoïne obtenue après recristallisation

? A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme présentant la démarche suivie pour purifier l'allantoïne. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour la purification d'un produit par recristallisation

Présentation de la synthèse étudiée

- Bilan de la réaction
- Détermination du réactif limitant
- Calcul du rendement

Détermination du degré de pureté du produit brut par titrage

- Principe du titrage : équation support, constante d'équilibre, caractéristique d'une réaction support de titrage, choix du suivi
- Si suivi conductimétrique : prévision de l'allure de la courbe
- Schéma du dispositif légendé
- Courbes annotées
- Valeur du volume équivalent
- Relation à l'équivalence
- Calcul du degré de pureté du produit brut
- Calcul du « vrai » rendement de la synthèse

Purification du produit brut par recristallisation

- Prévision des impuretés possiblement présentes dans le produit brut
- Choix du solvant de recristallisation
- Schéma du montage annoté
- Masse du produit obtenu après recristallisation et rendement de recristallisation

Méthodes pour vérifier la pureté du produit recristallisé