



SYNTHESE ET ELIMINATION DE L'ACIDE CLOFIBRIQUE

ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET

DOCUMENT DESTINÉ AU JURY

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 5 pages.

NOTES IMPORTANTES

- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet, en particulier les données de sécurité.*
- *Les candidats commenceront obligatoirement l'épreuve par la partie A.*
- *Les parties A et B sont indépendantes.*
- *Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

IL EST ATTENDU DU CANDIDAT UN RESPECT DE L'ENSEMBLE DES RÈGLES DE SÉCURITÉ POUR LES PERSONNES ET LES BIENS.

REMERCIEMENTS :

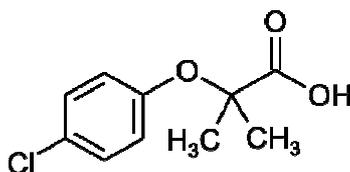
- *Monsieur M. OTURAN et Madame N. OTURAN respectivement professeur et ingénieure de recherche à l'Université de Paris-Est Marne La Vallée pour leurs précieux conseils pour la mise en œuvre du procédé électro-Fenton,*
- *Madame Hong XU professeure de physique à l'Université de Lorraine pour la traduction d'une publication chinoise relative à la synthèse de l'acide clofibrique,*
- *La société MERSEN pour la fourniture du feutre de carbone utilisé dans la cellule électrochimique du procédé électro-Fenton.*

Introduction :

L'eau sera l'un des grands enjeux du XXI^e siècle. En France, le défi principal lié à cette ressource sera sans doute celui de sa disponibilité et de sa dépollution. Le développement des activités humaines a pour conséquence la libération de milliers d'espèces chimiques dans l'environnement. Depuis les années 1980, la présence de traces de médicaments dans les effluents des stations d'épuration et dans les eaux naturelles a été décelée. Ces espèces chimiques sont considérées comme des micropolluants pour l'environnement et pour l'Homme parce qu'elles ont été développées dans l'intention de produire un effet biologique sur l'organisme. Un des composés le plus souvent retrouvé dans les effluents des stations d'épuration est l'acide clofibrique, un produit de dégradation d'un hypolipémiant (le clofibrate) servant à réduire le taux de cholestérol sanguin. Sa demi-vie est suffisamment longue pour le retrouver dans toutes les eaux de rejet. Les polluants organiques, dont l'acide clofibrique, peuvent être détruits par les radicaux hydroxyle HO[•]. Ces entités qui possèdent un électron célibataire peuvent être produites par un procédé électrochimique.

L'épreuve comporte deux parties :

- Partie A : Synthèse de l'acide clofibrique,



Acide clofibrique (ou acide 2-(4-chlorophénoxy)-2-méthylpropanoïque)

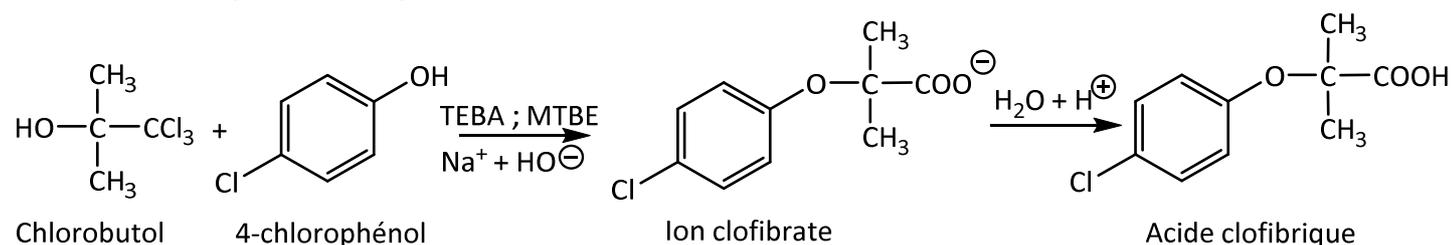
- Partie B : Mise en œuvre d'une méthode utilisée pour éliminer l'acide clofibrique présent dans une eau polluée : le procédé électro-Fenton

A. Synthèse de l'acide clofibrique

La synthèse de l'acide clofibrique est réalisée ici à partir du 4-chlorophénol et du chlorobutol (ou 1,1,1-trichloro-2-méthylpropan-2-ol). Elle nécessite l'utilisation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium non miscible avec le reste du milieu réactionnel. Pour permettre les interactions entre les réactifs, du chlorure de triéthylbenzylammonium (TEBA) est ajouté.

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'efficacité de cette voie de synthèse.

Les différentes étapes de cette synthèse sont schématisées ci-dessous :



- Préparer un montage comportant un ballon bicol de 100 mL, une ampoule de coulée **placée verticalement** et un réfrigérant à eau. Le bicol sera placé dans un bain-marie à 40-45°C réalisé à l'aide d'un cristalliseur rempli d'eau à mi-hauteur.
- Dans le bicol, introduire une olive magnétique et les espèces chimiques suivantes prépesées :
 - 5,827 g de chlorobutol,
 - 3,214 g de 4-chlorophénol finement divisé,
 - 0,570 g de chlorure de triéthylbenzylammonium (TEBA).
- Ajouter environ 20 mL de solvant, le méthyl-tertbutyléther (MTBE).
- Agiter le contenu du ballon jusqu'à dissolution.
- Introduire dans l'ampoule de coulée 12,5 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50 %.

- Ajouter goutte à goutte et sous agitation la solution d'hydroxyde de sodium en 5 à 10 minutes en maintenant la température du bain-marie aux alentours de 40°C.
- Une fois l'addition terminée compléter avec de l'eau très chaude le bain-marie de manière à porter sa température aux alentours de 52°C. Laisser sous agitation vive pendant une heure en maintenant cette température.

PENDANT CE TEMPS PASSER OBLIGATOIREMENT À LA PARTIE B.

- À l'issue de cette heure sous agitation, refroidir le contenu du ballon à 20°C puis ajouter 50 mL d'eau.
- Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter de 250 mL et rincer le ballon avec 2 fois 20 mL d'eau.
- Laisser décanter et séparer la phase organique.
- Laver la phase aqueuse avec 10 mL d'éther diéthylique.
- Transvaser la phase aqueuse obtenue dans un erlenmeyer de 250 mL et vérifier qu'elle est basique.

Appel n°01 : Proposer un mode opératoire permettant d'isoler l'acide clofibrique solide.

Mettre en œuvre le mode opératoire fourni.

Appel n°02 : Proposer un protocole permettant de caractériser le produit obtenu par CCM et prévoir son interprétation.

Mettre en œuvre le mode opératoire fourni.

B. Etude de l'élimination d'une espèce organique par le procédé électro-Fenton

L'objectif de cette partie est de déterminer la durée nécessaire pour éliminer 99 % du bleu de méthylène contenu initialement dans une solution.

1. Préparation du dispositif expérimental

Le procédé électro-Fenton est utilisé pour éliminer des composés organiques, tels que l'acide clofibrique, présents dans une eau. Afin de visualiser le processus de dégradation, l'acide clofibrique est ici remplacé par un colorant organique : le bleu de méthylène.

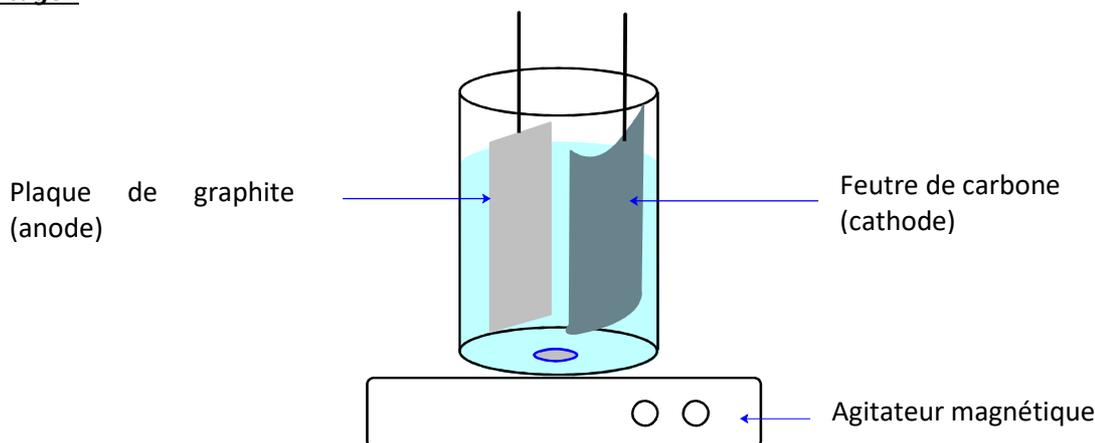
Description du procédé électro-Fenton

Le bleu de méthylène peut être détruit par des radicaux hydroxyle HO[•]. Dans le procédé Fenton, ces radicaux sont produits in situ par électrolyse d'une solution aqueuse contenant, outre le bleu de méthylène :

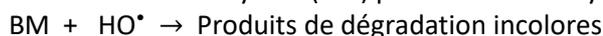
- du sulfate de sodium dont la concentration est voisine de 0,05 mol·L⁻¹,
- du sel de Mohr contenant des ions Fe²⁺ dont la concentration est voisine de 4,5 × 10⁻³ mol·L⁻¹.

Les électrodes utilisées sont une plaque de graphite à l'anode et du feutre de carbone à la cathode.

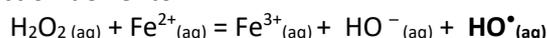
Schéma du montage :



L'équation de réaction relative à la dégradation du bleu de méthylène (BM) par les radicaux hydroxyles HO^\bullet peut s'écrire :



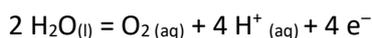
Les radicaux HO^\bullet sont produits par la réaction de Fenton :



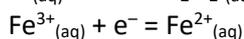
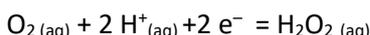
Les réactifs nécessaires pour cette dernière réaction sont produits au niveau des électrodes.

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 consommé par la réaction de Fenton est produit par électrolyse selon les demi-équations électroniques suivantes :

A l'anode (plaque de graphite) :



A la cathode (feutre de carbone) :



Appel n°03 : Indiquer les polarités du générateur qui doit être inséré dans le circuit ainsi que le branchement du multimètre destiné à mesurer l'intensité du courant circulant dans le circuit.

Après accord de l'examineur, insérer le générateur et le multimètre dans le montage électrique sans les mettre en service.

Le réacteur fourni contient :

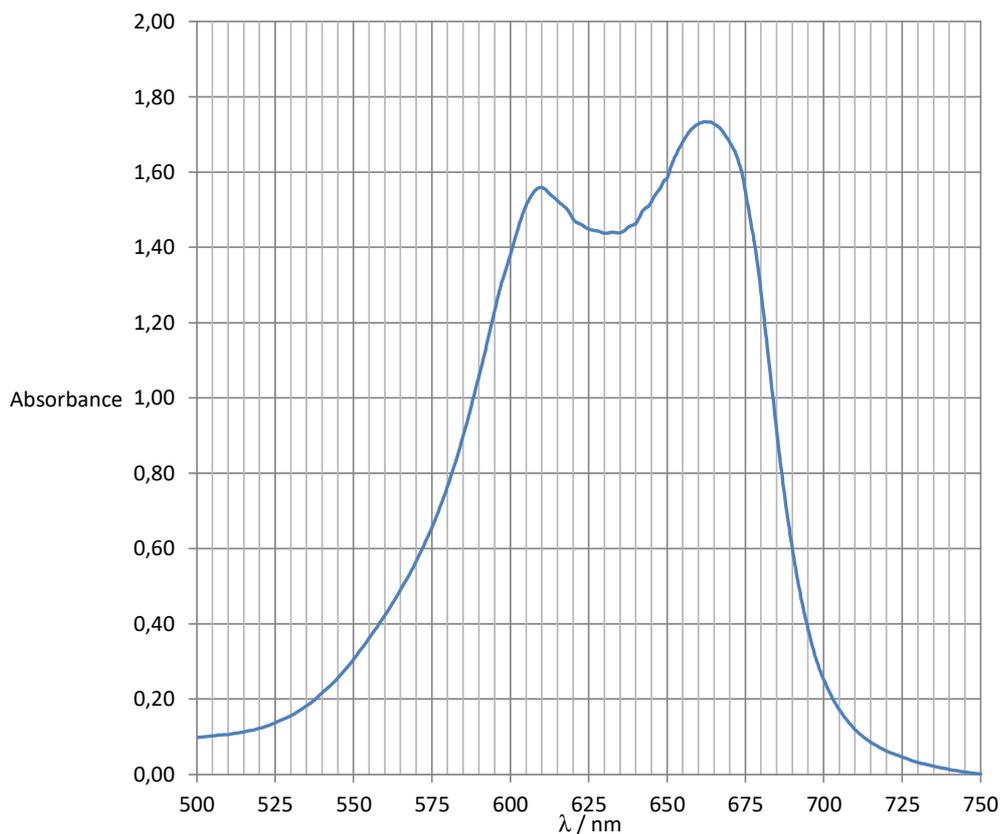
- 170 mL de solution aqueuse de bleu de méthylène à $0,050 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dont le pH a été ajusté à une valeur de 3 avec quelques gouttes d'acide sulfurique.
- 10 mL de solution aqueuse de sel de Mohr (contenant les ions Fe^{2+}) à $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dont le pH a été ajusté à une valeur de 3 avec quelques gouttes d'acide sulfurique.

Ajouter une masse prépesée de 2,9g de sulfate de sodium décahydraté $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ sans rincer le pilulier.

2. Suivi cinétique de la réaction de destruction du bleu de méthylène

Pour cela, l'évolution temporelle de sa concentration dans la solution est suivie par spectrophotométrie.

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à $0,050 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est fourni ci-dessous.



Appel n°04 : Proposer à l'examineur un protocole opératoire permettant d'effectuer le suivi temporel de la réaction.

Mettre en œuvre le mode opératoire fourni.

Dans les conditions de l'expérience, la vitesse de disparition du bleu de méthylène peut être modélisée par une loi cinétique du premier ordre. De fait, l'évolution temporelle de la concentration du bleu de méthylène, notée [BM], est donnée par la relation :

$$\ln [BM] = \ln [BM]_0 - k \times t$$

où [BM]₀ désigne la concentration initiale du bleu de méthylène
 k est une constante caractéristique de la vitesse de la réaction
 t désigne le temps en seconde.

À l'aide des valeurs expérimentales obtenues, vérifier que le modèle cinétique proposé s'applique bien à la réaction étudiée puis conclure quant à l'objectif de cette partie.