

Établir un diagramme de phase de l'effet ouzo à l'aide de la spectroscopie UV-Vis à température régulée

Réalisation de mesures simultanées en transition de température à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 et de la fonctionnalité multizone du module d'échantillonnage Multicell

Auteurs

Marc-André Gagnon et
Claire Cislak
Agilent Technologies, Inc.

Introduction

Le diagramme de phase est un concept fondamental en chimie. Il montre l'évolution de l'état physique d'une substance en fonction de deux variables, telles que la température et la pression ou la température et la concentration. On établit les diagrammes de phases en traçant des courbes indiquant les conditions sous lesquelles différentes phases de la matière coexistent en équilibre. Sur un diagramme de phase, les lignes sont des limites de phase, représentant par exemple, la limite entre la phase solide et la phase liquide ou entre la phase liquide et la phase gazeuse. Ces limites indiquent les conditions dans lesquelles ont lieu les transitions de phase. Par conséquent, la modification, dans un diagramme de phase, de la variable spécifique permettant de passer une valeur d'un côté à l'autre de cette limite indique les conditions nécessaires à une transition de phase. L'établissement d'un diagramme de phase complet peut s'avérer chronophage, car il nécessite d'effectuer de nombreuses mesures.

Considérée comme apparentée au diagramme de phase, la courbe de solubilité souligne la manière dont une ou plusieurs substances se combinent avec une autre substance. Une courbe de solubilité donne des indications sur la solubilité (solutés formant des solutions avec des solvants en fonction de la concentration et de la température) et la miscibilité (substances se mélangeant pour former une solution homogène sans précipitation). Ces graphiques reposent sur les interactions favorables ou défavorables entre les produits chimiques étudiés.

Les courbes de solubilité et les diagrammes de phase offrent des informations sur la manière dont des produits chimiques interagissent physiquement les uns avec les autres et avec l'environnement. Ces études sont donc essentielles à la compréhension des principes de chimie.

Puisqu'il a été démontré que la spectroscopie UV-Vis est adaptée à la caractérisation d'échantillons troubles¹, elle a été utilisée pour étudier l'effet ouzo. L'effet ouzo désigne un type d'émulsification observé entre l'eau et les terpènes contenus dans des boissons alcoolisées telles que l'ouzo produit en Grèce ou le pastis produit en France. Par exemple, le pastis d'une marque très connue contient un terpène très hydrophobe, l'anéthole (Figure 1), qui donne à ce spiritueux sa saveur anisée. À l'état pur, ce spiritueux a une concentration en éthanol de 45 % (v/v). À une telle teneur en éthanol, les molécules d'anéthole sont entièrement solubles dans le mélange eau-alcool.



Figure 1. Structure chimique de l'anéthole, un terpène très hydrophobe présent dans certains pastis.

Le pastis est généralement servi avec de l'eau et des glaçons, ce qui diminue la teneur en alcool par dilution et abaisse la température du mélange. Cela entraîne la précipitation des molécules d'anéthole dans la fraction aqueuse, et résulte en un changement de coloration du spiritueux, qui passe d'une couleur ambrée transparente à une couleur jaune laiteuse (Figure 2). Le mécanisme de ce phénomène n'a pas été complètement élucidé, mais ce changement quasi instantané suscite la fascination tant des chimistes que des non-chimistes.²



Figure 2. Préparation d'un verre de pastis, illustrant l'effet ouzo. L'association du pastis pur (à gauche), de l'eau (au milieu à gauche) et des glaçons (au milieu à droite) donne une boisson d'un jaune laiteux (à droite).

Dans cette étude, la transition de phase a été évaluée dans différents mélanges eau-éthanol en mesurant l'amplitude de diffusion de la lumière due à la suspension d'anéthole dans un mélange de pastis et d'eau. Comme démontré précédemment, le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 présente des fonctionnalités particulièrement adaptées à la caractérisation d'échantillons troubles grâce à la conception unique de l'optique de l'instrument.¹

Spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500

Le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 est un système entièrement modulaire. Sa source est constituée d'une lampe flash au xénon (Xe), et il est équipé d'un double monochromateur Littrow hors plan. La bande passante spectrale (SBW) du monochromateur peut être réglée entre 0,1 et 4,0 nm. Le signal de la source est transmis directement et simultanément à toutes les cuves à l'aide de fibres optiques.

Le système UV-Vis Cary 3500 peut être utilisé soit avec le module d'échantillonnage Agilent Compact, disposant de deux emplacements de cuves, soit avec le module d'échantillonnage Agilent Multicell, permettant d'utiliser huit cuves simultanément.

Les modules d'échantillonnage Compact Peltier et Multicell Peltier utilisent un système de régulation de la température par effet Peltier avec refroidissement à l'air. Ce système peut atteindre et maintenir une température entre comprise entre -5 et 110 °C, et permet d'effectuer des transitions de température à des vitesses de transition allant de 0,1 à 40 °C/min.

La caractéristique multizone unique du module d'échantillonnage Multicell permet d'effectuer simultanément quatre expériences à température régulée (quatre paires d'échantillons et de références) dans des zones distinctes. Cette propriété multizone accélère considérablement l'établissement de diagrammes de phase à plusieurs points.

Un spectrophotomètre Cary 3500 équipé d'un module d'échantillonnage Multicell Peltier a été utilisé dans cette étude pour réaliser simultanément des mesures en transition de température sur quatre mélanges différents d'alcool et d'eau. Pour chacun des quatre mélanges, la température a

été abaissée de 55 à $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous agitation constante, en utilisant huit cuves (quatre cuves d'échantillon et quatre de référence) dans le module d'échantillonnage. Les résultats démontrent que le système UV-Vis Cary 3500 Multicell Peltier peut être utilisé pour établir rapidement un diagramme de phase de solubilité à huit points de l'effet ouzo.

Méthode expérimentale

Préparation d'échantillons

Un total de huit dilutions d'échantillon de pastis ont été préparées directement dans des cuves en quartz standard de 10 mm auxquelles ont été ajoutés un couvercle et un barreau d'agitation aimanté en forme d'étoile. Les concentrations d'alcool des échantillons étaient de 45,0 (état pur), 44,0, 42,5, 40,0, 37,5, 35,0, 32,5 et 30,0 % (v/v). Par souci d'homogénéité, chaque cuve a été remplie d'un volume total de 2,00 mL de solution.

Les échantillons de référence contenant des dilutions correspondantes d'éthanol avec de l'eau déionisée (DI) ont été préparées dans des cuves en quartz de mêmes propriétés optiques, auxquelles ont également été ajoutés un barreau aimanté et un couvercle. L'utilisation de paires de cuves en quartz de mêmes propriétés optiques a éliminé la nécessité de mesure d'un blanc ou de la ligne de base avant le début des mesures. Toutes les cuves d'échantillon étaient munies d'une sonde de température, qui était placée à une hauteur bien déterminée afin que son extrémité soit complètement immergée dans la solution (Figure 4).

Instruments

Le spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 équipé d'un module d'échantillonnage Multicell Peltier a été piloté à l'aide du logiciel Agilent Cary UV Workstation.

Chaque cuve du module Multicell Peltier est associée à son propre détecteur et peut être équipée d'un barreau aimanté et d'une sonde de température indépendante. Dans cette étude, les quatre cuves d'échantillon ont donc été équipées d'une sonde de température, afin de suivre, mesurer et réguler la température de chaque zone (avec un échantillon et une référence par zone).

Balayages de gammes de longueurs d'onde des principaux mélanges/composants

Avant d'effectuer les mesures à température régulée des échantillons de différentes concentrations en alcool, des spectres UV-Vis du pastis pur, d'une solution de pastis diluée à 45 % d'alcool (v/v) dans de l'éthanol et d'une solution de pastis diluée à 30 % d'alcool (v/v) ont été obtenus à l'aide des réglages indiqués dans le Tableau 1. La solution correspondante en concentration d'éthanol dans de l'eau déionisée a été utilisée dans la cuve de référence.

Tableau 1. Paramètres du spectrophotomètre UV-Vis Agilent 3500 utilisés pour l'acquisition de spectres UV-Vis d'échantillons de pastis pur et dilué à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Paramètre	Valeur
Gamme de longueurs d'onde	200 à 1 100 nm
Intervalle de données	1,00 nm
Durée d'intégration	0,02 s
Bande passante spectrale	4,0 nm
Vitesse d'agitation	800 tr/min
Température	$25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Étude de la température de solubilité

Les paramètres de transition de température utilisés pour mesurer la température de solubilité de chaque mélange de pastis et d'eau sont résumés dans le Tableau 2. Pour toutes les mesures, une température de départ de $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été sélectionnée. Certains mélanges étaient déjà insolubles à température ambiante. L'étape 1 du programme d'augmentation de la température a donc consisté à augmenter la température de la cuve jusqu'à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour s'assurer que toutes les particules en suspension étaient entièrement solubilisées. L'acquisition des données effectives a ensuite été effectuée de 55 à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en mode absorbance durant l'étape 2. Pour toutes les mesures, la sonde de température immergée dans la cuve d'échantillon de chaque zone a été utilisée pour la boucle de rétrocontrôle du régulateur de la température. La sélection de ces paramètres sera détaillée dans la prochaine partie.

Tableau 2. Paramètres du spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 pour chaque étape du programme de transition de température.

	Étape 1 (chauffage)	Étape 2 (refroidissement)
Longueur d'onde	750,0 nm	750,0 nm
Durée d'intégration	1,0 s	1,0 s
Bande passante spectrale	4,0 nm	4,0 nm
Vitesse d'agitation	400 tr/min	400 tr/min
Température initiale	$25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$55,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Température finale	$55,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Durée du palier	10,0 min	0 min
Intervalle de données	$1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Vitesse de transition de température	$5,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$1,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Le module d'échantillonnage Cary 3500 Multicuve Peltier est équipé d'une ligne de purge afin de prévenir la condensation sur l'extérieur des parois de la cuve lors de la réalisation de mesures à des températures inférieures au point de rosée. Puisque l'étude du diagramme de phase de solubilité de l'effet ouzo a nécessité des mesures d'absorbance en dessous de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, point de congélation de l'eau, de l'azote (N_2) a été utilisé comme gaz de purge à un débit de 10 L/min.

Résultats et discussion

Détermination de la gamme de longueurs d'onde

La couleur ambrée caractéristique du pastis pur à 45 % (v/v) d'alcool est due à des chromophores présents dans la formule du spiritueux utilisé dans cette étude. Quelques balayages de contrôles initiaux ont donc été effectués, afin d'établir la gamme de longueurs d'onde adaptée aux mesures de transition de phase de ces échantillons.

Le pastis pur (spectre bleu, Figure 3) absorbe fortement aux longueurs d'onde inférieures 500 nm, avec des valeurs d'absorbance égales aux valeurs maximales de la gamme photométrique du Cary 3500 équipé d'un module Multicell Peltier, soit environ 4,5 unités d'absorbance.

Pour distinguer les chromophores du pastis, une solution de pastis diluée a été préparée en maintenant une concentration constante en éthanol afin de prévenir la précipitation de l'anéthole. Le spectre jaune de la Figure 3 présente deux pics distincts à 244 et 297 nm, ainsi qu'une traînée jusqu'à 460 nm, correspondant probablement à un pic non résolu. Cette traînée se propage vraisemblablement jusqu'à 600 nm dans le cas du spectre du pastis pur (spectre bleu). Ces mesures montrent qu'aucun signal significatif n'est obtenu avec ces chromophores au-dessus de 600 nm. Sur la Figure 3, le spectre vert, qui correspond à un mélange contenant un pourcentage moindre d'alcool (30 %), est représentatif d'une solution trouble de pastis à température ambiante.

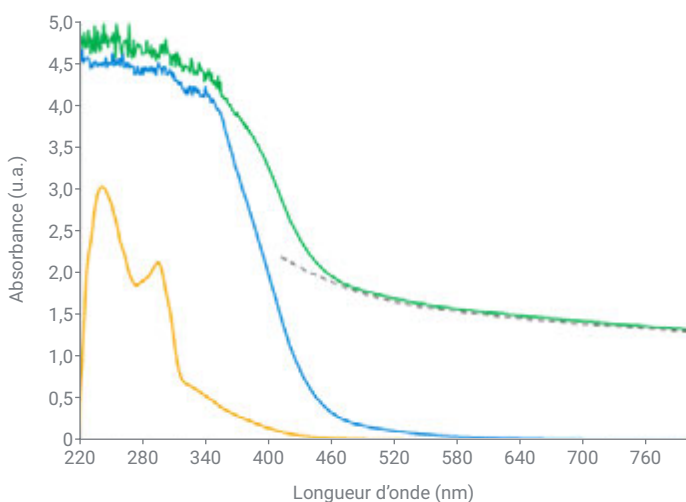


Figure 3. Spectres UV-Vis de pastis non dilué (en bleu), de pastis dilué 10 fois contenant 45 % d'éthanol (v/v) (en jaune) et d'une solution trouble de pastis à 30 % d'alcool (v/v) (en vert). L'effet de la diffusion de la lumière sur le spectre vert est indiqué par la ligne discontinue grise.

En plus des résultats dus aux chromophores observés dans la gamme 200–600 nm, un autre signal est observé à > 600 nm, représenté par la ligne discontinue grise sur la Figure 3. Ce signal, qui diminue lentement et décale l'ensemble du spectre, correspond à la diffusion de lumière due aux particules non dissoutes en suspension.

Une longueur d'onde de 750,0 nm a été sélectionnée pour la détermination des températures de transition de phase. Le signal d'absorbance à 750,0 nm n'est dû qu'à la diffusion de la lumière et est exempt de toute contribution de chromophores.

Optimisation des paramètres de température et des vitesses de refroidissement

Dans cette étude, les mélanges contenant les pourcentages d'alcool les moins élevés avaient des températures de transition proches de la température ambiante. La Figure 4 représente une courbe de solubilité typique pour un échantillon contenant un faible pourcentage d'alcool. À la température de départ de 25,0 °C, l'absorbance apparente à 750 nm est importante en raison de la diffusion de la lumière due à l'anéthole non dissous en suspension. Le chauffage initial des échantillons à 55,0 °C (l'étape 1 dans le Tableau 2) fait diminuer l'absorbance jusqu'à ~ 0 , car toutes les particules d'anéthole qui avaient précipité se dissolvent à nouveau dans la fraction éthanol de la solution de pastis. La vitesse de chauffage de cette étape n'a aucune importance puisque l'objectif est de dissoudre toutes les particules pouvant entraîner la diffusion de la lumière. Les échantillons sont maintenus à cette température pendant 10 minutes afin que les processus de dissolution plus lents puissent se terminer.

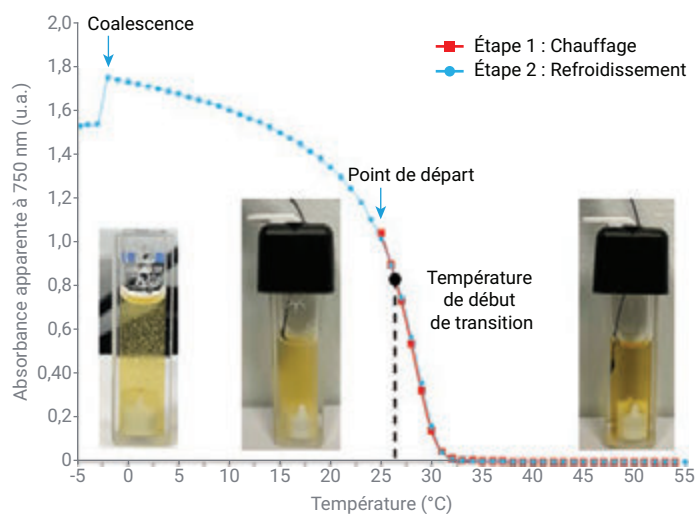


Figure 4. Courbe caractéristique de transition de phase d'un échantillon de pastis à 30 % (v/v) d'alcool. Pendant l'étape 1 (■), les échantillons ont été chauffés à 55 °C sous agitation constante, ce qui a permis d'obtenir une solution transparente, comme illustré par la cuve de droite. Pendant l'étape 2 (●), l'échantillon a été lentement refroidi jusqu'à -5 °C, et la solution est devenue trouble, comme illustré par la cuve du milieu. Une transition de phase supplémentaire est survenue près du point de congélation de l'eau, comme illustré par la cuve de gauche.

Pendant la phase de refroidissement (l'étape 2 dans le Tableau 2), la température de chaque zone a été lentement abaissée jusqu'à $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Des tests préliminaires menés avec une vitesse de refroidissement supérieure ($> 2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ont révélé que la transition de phase de l'anéthole n'atteignait pas l'équilibre malgré l'agitation adéquate de la solution. La cinétique de la transition de phase était trop lente à la vitesse de refroidissement supérieure, ce qui a entraîné une hystérésis dans la courbe de refroidissement/chauffage (résultats non présentés).

Des résultats reproductibles ont été obtenus à une vitesse de refroidissement de $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ou inférieure. Quand les conditions de température adaptées sont atteintes, l'absorbance apparente augmente rapidement avant d'atteindre un plateau. Ce point de bascule est la température de début de la transition de phase. La quantité de lumière diffusée augmente avec la précipitation de l'anéthole, et il y a une certaine précipitation de l'anéthole dans la fraction aqueuse des échantillons de pastis, même légèrement dilués.

Dans certaines solutions, une diminution soudaine de l'absorbance a été observée en dessous de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette baisse est illustrée sur la Figure 4. L'observation visuelle des cuves a confirmé que certaines solutions ont commencé à se déstabiliser et à présenter une séparation de phase en dessous de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, malgré l'agitation continue de la solution. Déjà observé précédemment, ce phénomène avait été attribué à la coalescence (dans laquelle les gouttelettes d'anéthole se combinent en gouttelettes de plus grande taille), à la floculation (dans laquelle les gouttelettes d'anéthole s'assemblent sans se combiner), à la sédimentation (c.-à-d. la séparation en raison de différences de densité) et au mûrissement d'Ostwald (c.-à-d. l'augmentation de la taille des gouttelettes d'anéthole).² Chacun de ces processus entraîne une diminution notable de l'absorbance, car le nuage uniforme de molécules d'anéthole précipitées s'effondre. Cette transition de phase à basse température s'est avérée irréversible, et a entraîné l'apparition d'une hystérésis lorsque la solution a été de nouveau chauffée. À la suite de ces observations, les températures inférieures à $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ n'ont pas été incluses dans le diagramme de phase de solubilité puisqu'elles n'avaient aucune influence sur le début de la précipitation initiale.

Effets du % d'alcool sur la température de précipitation

Les mesures ont été répétées à l'aide de solutions contenant différents pourcentages d'alcool (allant du pastis pur à 30,0 % v/v) préparées juste avant chaque mesure. Les courbes de refroidissement des différents échantillons sont présentées à la Figure 5. Les résultats montrent que même une légère addition d'eau dans le spiritueux entraîne un changement de la température de début de précipitation de l'anéthole. On observe une tendance nette d'augmentation de la température de précipitation à mesure que diminue le pourcentage d'éthanol dans la solution.

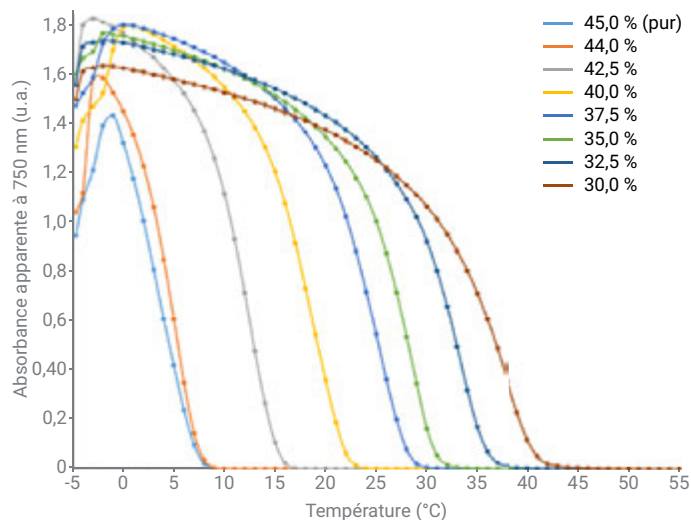


Figure 5. Courbes de refroidissement obtenues par spectroscopie UV-Vis (étape 2) à partir de solutions de pastis à des concentrations en alcool de 45, 44, 42,5, 40, 37,5, 35, 32,5 et 30 % (v/v).

L'expérience a été limitée à 30 % (v/v) d'alcool. En effet, la solubilisation de mélanges contenant des concentrations d'alcool plus basses nécessiterait d'atteindre des températures proches du point d'ébullition de l'éthanol/eau.

Détermination des températures de phase

Une dérivée a été appliquée à chacune des courbes de la figure 5 afin de déterminer la température de phase avec exactitude. Les températures moyennes ont été utilisées pour établir le diagramme de phase de solubilité présenté à la Figure 6. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des valeurs de trois réplicats.

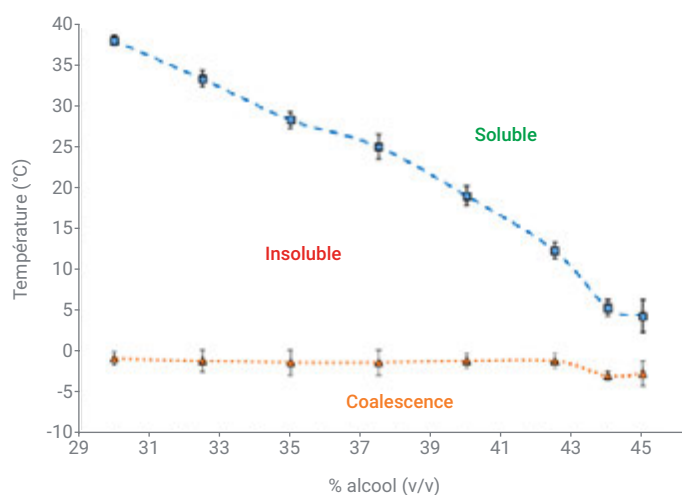


Figure 6. Diagramme de phase de solubilité de l'anéthole dans le pastis. Chaque point correspond à la valeur moyenne de la température, et les barres d'erreur représentent l'écart-type de trois réplicats.

La spectroscopie UV-Vis n'est peut-être pas l'outil le mieux adapté à l'étude de la séparation de phase qui se produit près du point de congélation de l'eau. Néanmoins, la température à laquelle survient la séparation de phase peut aussi être estimée à l'aide de la méthode de la dérivée première. Cette transition de phase supplémentaire semble indépendante de la teneur en alcool de la solution, comme le montre la ligne pointillée orange de la Figure 6. Puisque cette transition se produit à une température très proche de 0 °C, elle pourrait être associée aux domaines d'eau pure présents au sein de l'émulsion.

Conclusion

Le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 équipé d'un module d'échantillonnage Agilent Multicell Peltier a été utilisé pour établir un diagramme de phase à huit points de l'anéthole dans le pastis.

La caractéristique multizone du module Peltier à température régulée a simplifié la réalisation en parallèle de quatre séries de mesures en transition de température, avec des cuves contenant l'échantillon et des cuves contenant la référence correspondante. Cette fonctionnalité a permis d'établir un diagramme de phase de solubilité complet du pastis en deux analyses de 73 minutes effectuées sur le système UV-Vis Cary 3500, soit beaucoup plus rapidement qu'avec d'autres techniques.

Pour prévenir toute sédimentation pendant les mesures, chacune des huit cuves dans le module Multicell était munie d'un agitateur indépendant. L'agitation constante a aussi permis d'assurer l'uniformité de la température de chaque cuve, ce qui est essentiel aux mesures réalisées en transition de température. Grâce à l'association d'un système Peltier refroidi à l'air et d'une purge au gaz d'azote, des températures nettement au-dessus de la température ambiante et en dessous du point de congélation de l'eau ont pu être obtenues sans condensation.

Cette étude a démontré que le système UV-Vis Cary 3500 est un système efficace et simple d'utilisation pour établir des diagrammes de phase d'échantillons complexes et obtenir des informations sur l'effet Ouzo.

Références

1. United States Pharmacopeia (2024). General Chapter, {855} Nephelometry and Turbidimetry. USP-NF. Rockville, MD: United States Pharmacopeia. DOI: https://doi.org/10.31003/USPNF_M9373_03_01
2. Sitnikova, N. L.; Sprik, R.; Wegdam, G.; Eiser, E. Spontaneously Formed *trans*-Anethol/Water/Alcohol Emulsions: Mechanism of Formation and Stability. *Langmuir* **2005**, *21*, 16, 7083–7089.

Informations complémentaires (en anglais)

- Spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicell
- Spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Compact
- Logiciel Cary UV Workstation
- Spectroscopie et spectrophotomètre UV-Vis – FAQ

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-000868

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Imprimé aux États-Unis, le 12 septembre 2024
5994-7767FR