

Aspic, lavande et lavandin

par Francis CANAUD

Lycée Claude Bernard - 69400 Villefranche-sur-Saône

et Marie-Odile MARTINEU

Lycée Frédéric Fays - 69100 Villeurbanne

L'hydrodistillation du lavandin peut être réalisée sans difficulté, elle met en œuvre un matériel simple, et il est possible d'utiliser des épis plusieurs mois après la récolte (qui a lieu en juillet - août).

Ce sujet de travaux pratiques de chimie fait partie des nouveaux programmes de terminale S, il s'ajoute aux deux sujets proposés dans le document d'accompagnement chimie : extraction de l'eugénol du clou de girofle et extraction du limonène de l'écorce d'orange.

L'huile essentielle de lavandin obtenue est analysée par Chromatographie sur Couche Mince (C.C.M.), elle conduit à la révélation rapide de trois taches, avec identification possible et facile de trois composants principaux (sur quatre) de l'essence. L'ensemble hydrodistillation + C.C.M. constitue le T.P. élèves (partie A).

Le lavandin a été choisi pour son abondance dans les jardins et les massifs d'ornement. L'huile essentielle se trouve aisément dans les départements producteurs (Drôme, Alpes-de-Haute-Provence, Ardèche...) où sont implantées des distilleries saisonnières.

La lavande (dite fine) est la plus recherchée, c'est aussi la plus chère. L'aspic, très camphré, est rarement cultivé, donc difficile à trouver. Le lavandin est un hybride de la lavande et de l'aspic.

La seconde partie (B) traite des analyses comparées par C.C.M. de la lavande, de l'aspic et du lavandin. C'est l'occasion de faire la relation entre les résultats des analyses données dans le tableau 1 et les résultats pratiques, mais aussi de mesurer les limites de ces techniques chromatographiques : le camphre, quatrième constituant important du lavandin, et surtout de l'aspic, ne peut pas être mis directement en évidence.

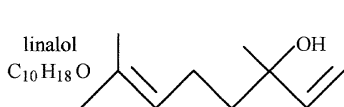
Essence	Aspic	Lavande	Lavandin
<i>Caractéristique</i>			
densité à 20°C	0.9091	0.8794	0.8887
pouvoir rotatoire à 20°C	+ 3.40°	– 9°	– 4.90°
indice de réfraction à 20°C	1.4662	1.4618	1.4621
type de colonne	OV 1	DBWAX méthode «1»	DBWAX méthode «1»
<i>Composant – %</i>			
α -pinène	1.8	0.25	0.63
camphène	0.8	0.09	0.37
β -pinène	1.95	0.08	0.37
sabinène	0.6	0.04	0.14
myrcène	0.6	0.35	0.44
limonène	0.3	0.16	0.79
cinéole-1,8	25.5	0.40	4.30
cis- β -ocimène	–	7.20	0.73
trans- β -ocimène	–	3.30	0.29
octanone-3	–	0.90	< 0.05
p-cymène	–	0.09	0.14
camphre	18.5	0.18	6.45
linalol	27.3	25.20	31.57
acétate de linalyle	2.9	35.90	30.76
acétate de lavandulyle	0.3	4.00	1.10
terpinène-1-ol-4	0.65	3.50	3.10
β -caryophyllène	1.55	5.00	2.28
lavandulol	0.25	0.70	0.55
α -terpinéol	1.0	0.18	0.22
bornéol	2.5	0.6	2.34
acétate de néryle	–	0.6	0.43
acétate de géranyle	–	0.16	0.36
nérol	–	0.18	0.30
géraniol	–	0.16	0.08

Tableau 1 : Analyses chromatographiques C.P.G. des essences utilisées dans cette étude.

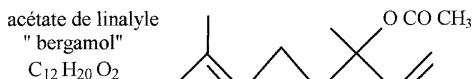
Caractéristiques			Pourcentages en masse (mini-maxi)		
constituant	t_{fus} (°C)	$t_{\text{éb}}$ (°C)	lavandin	lavande	aspic
acétate de linalyle		220	28 - 38	25 - 45	traces - 1
linalol		199	24 - 35	25 - 38	25 - 50
cinéole - 1,8	1,5	176-177	4 - 7	traces - 1	20 - 35
camphre	176-178	204	6 - 8	traces - 0,5	8 - 20
cis- β -ocimène		177	0,5 - 1,5	4 - 10	~ 0
trans- β -ocimène		177	traces - 1	1,5 - 6	~ 0

Tableau 2 : Analyses chromatographiques en phase vapeur - profil chromatographique des huiles essentielles d'aspic, de lavande fine et de lavandin «grosso» (% limites).

Les formules développées des constituants sont données figure 1.

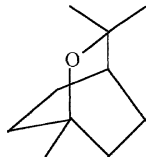


3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-ol



éthanoate de 3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-yle

cinéole - 1, 8
"eucalyptol"
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$



1,3,3-triméthyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octane

camphre
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$



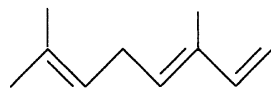
1,7,7-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one

cis- β -ocimène
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$



(Z)-3,7-diméthyl-octa-1,3,6-triène

trans- β -ocimène
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$



(E)-3,7-diméthyl-octa-1,3,6-triène

Figure 1 : Les molécules des constituants des essences.

A - Hydrodistillation du lavandin

L'huile essentielle de lavandin est extraite de la fleur par un entraînement à la vapeur.

Cette opération qui est rapide, met en œuvre un matériel de distillation simple et peut être réalisée en T.P.

Dans le distillat se retrouve l'essence de lavandin qui surnage et libère son parfum.

1. ENTRAÎNEMENT À LA VAPEUR : HYDRODISTILLATION (figure 2)

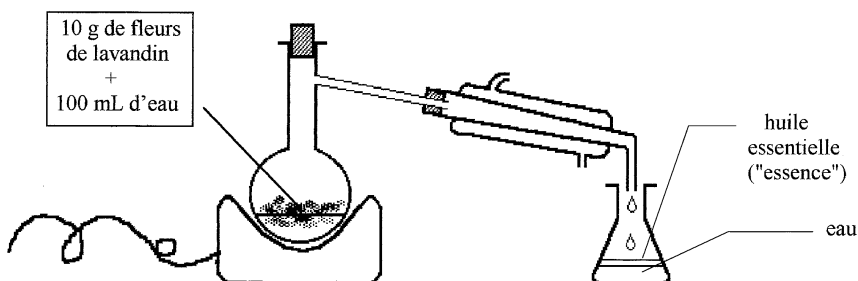


Figure 2

La durée de l'opération varie de vingt à trente minutes : 50 à 60 mL de distillat conduisent à 0,5 à 1 mL d'essence.

2. EXTRACTION DE L'ESSENCE DE LAVANDIN

- Ajouter au distillat 3 g de chlorure de sodium pour faciliter la séparation de l'essence.
- Introduire le distillat dans une ampoule à décanter, agiter, laisser reposer. Après séparation des deux phases évacuer la phase aqueuse, puis recueillir l'huile essentielle qui surnage.
- A l'huile essentielle ajouter une demi-spatule de sulfate de sodium anhydre et agiter : l'huile est déshydratée, elle devient limpide et très odorante.

3. ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CHROMATOGRAPHIE (C.C.M.)

- Une goutte d'essence pure est diluée dans 1 mL de dichlorométhane : un à trois dépôts sont réalisés en A (voir figure 3).

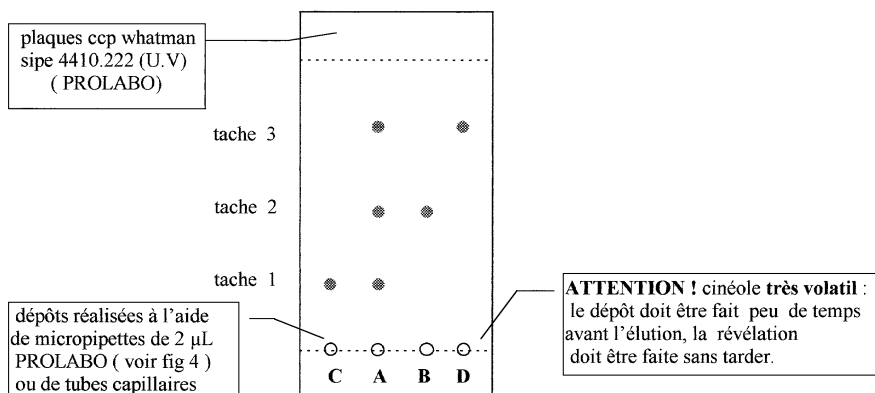


Figure 3 : Chromatogramme de l'essence de lavandin et de trois de ses constituants principaux.

Si vous disposez des composés ci-dessous, vous pouvez ajouter les taches de référence :

- une goutte d'acétate de linalyle dans 1 mL de dichlorométhane permet le dépôt **B**.
- une goutte de linalol dans 1 mL de dichlorométhane correspond au dépôt **C**.
- un volume de cinéole + un volume de dichlorométhane correspond au dépôt **D**.

Éluant : dichlorométhane. Éluer sur six centimètres (durée environ six minutes).

Révélation à l'iode sur gel de silice

Dans un petit bocal de verre mélanger le quart du volume de silice fine pour chromato et quelques cristaux d'iode, agiter. Agiter à nouveau le lendemain, la coloration de la silice indique que l'iode peut être utilisé, et ceci sans vapeurs nocives. Déposer la plaque de chromato «sèche» dans le bocal, fermer soigneusement et agiter quelques secondes (la durée de la révélation dépend de la teneur en iode de la silice) : la révélation de trois taches est nette (figure 3). Ces taches disparaissent progressivement, mais si leurs emplacements n'ont pas été repérés il suffit de replonger la plaque dans le bocal avec révélateur.

Révélation au permanganate de potassium

Utiliser une solution de $2 \text{ à } 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Mouiller la face avec silice, laisser égoutter. Les taches sont nettes, et restent visibles longtemps après le séchage.

Trois constituants principaux sont facilement séparés :

Tache 1	linalol	Rf = 0,3
Tache 2	acétate de linalyle	Rf = 0,5
Tache 3	cinéole - 1,8	Rf = 0,8

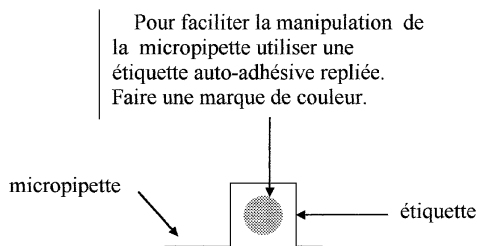


Figure 4 : Pour manipuler plus facilement la micropipette.

B - Chromatographies comparées des trois essences

Une goutte de chacune des essences de lavande fine, de lavandin et d'aspic est diluée dans 1 mL de dichlorométhane.

1. RÉVÉLATION PAR L'IODE OU PAR LE PERMANGANATE : IDENTIFICATION DE L'ASPIC (figure 5)

Il est pratiquement impossible de différencier la lavande du lavandin.

Le linalol et l'acétate de linalyle étant majoritaires dans ces deux essences, la similitude des deux premières taches était attendue.

Pourtant le tableau des compositions connues montre qu'il n'y a que très peu de cinéole dans la lavande fine : la tache 3 de la lavande n'est pas le cinéole.

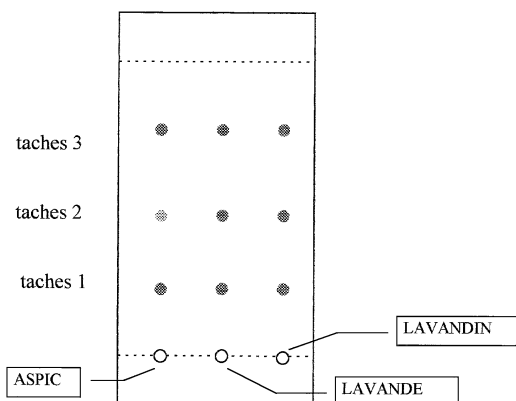


Figure 5 : C.C.M. des trois essences.

Il est très facile d'identifier l'essence d'aspic.

La tache 2 est peu marquée, ce qui est en accord avec la composition connue : l'huile essentielle d'aspic est très pauvre en ester.

Nous savons (tableau 1) que cette essence est très riche en cinéole : la tache 3 est à coup sûr celle du cinéole.

Le camphre est très présent à l'odeur mais n'apparaît pas sur la plaque (voir § 4). A noter qu'il est indésirable dans les essences de lavande, c'est l'ester qui en fait la qualité.

L'essence d'aspic est d'odeur camphrée et cinéolée (odeur d'eucalyptus). Elle est peu cultivée et peu connue.

2. RÉVÉLATION AUX U.V. : IDENTIFICATION DE LA LAVANDE (figure 6)

Il est possible de reconnaître la lavande fine.

Les trois essences peuvent contenir une ou plusieurs molécules qui ont la propriété d'absorber les U.V., cependant on n'observe qu'une tache (3). La lavande est la mieux révélée.

Dans le tableau de composition, l'**ocimène** apparaît très présent. De plus, cette molécule contient deux liaisons conjuguées : il semble

que l'ocimène soit responsable de l'absorption U.V. c'est-à-dire de la tache sombre (tache 3) plus marquée que celles de l'aspic et du lavandin.

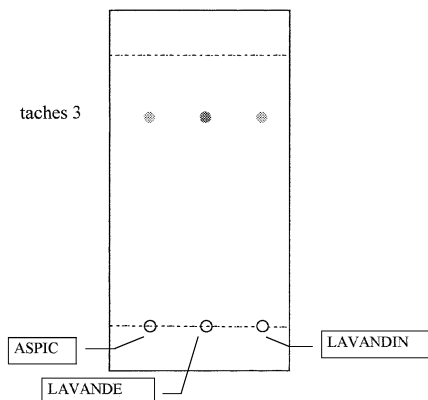


Figure 6 : C.C.M. avec révélation U.V.

3. EN CONCLUSION

Les résultats des chromatographies sont rassemblés dans le tableau 3.

Révélateur	Essence	Aspic	Lavande	Lavandin
I ₂	tache 1	++ (linalol)	++ (linalol)	++ (linalol)
I ₂	tache 2	+ (acét. linalyle)	++(acét. linalyle)	++(acét. linalyle)
I ₂	tache 3	++ (cinéole)	++ (ocimène)	++ (cinéole)
U.V.	tache 3	+	++ (ocimène)	+

Tableau 3

4. ET LE CAMPHRE ?

Les rapports frontaux (R_f) dépendent des éléments de structure des molécules éluées.

Ainsi sur silice et si les masses molaires ne sont pas trop différentes, le R_f est relativement faible avec OH, augmente pour l'ester et la cétone et il est plus grand encore pour l'éther et l'alcène conjugué.

La molécule de camphre est donc élue pratiquement comme l'ester, c'est-à-dire comme l'acétate de linalyle. Une C.C.M. réalisée

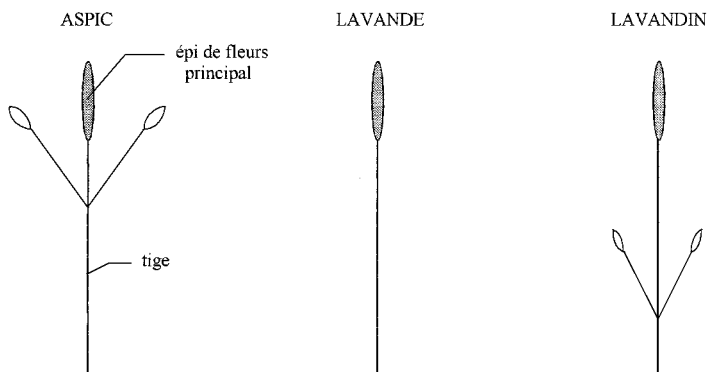
avec des dépôts de substances concentrées le confirme expérimentalement : le camphre est observé au même endroit que l'acétate de linalyle. Pourtant, dans le cas de l'aspic, la faible teneur en ester, cumulée avec la forte teneur en camphre ne permettent pas la mise en évidence de ce dernier : le camphre se sublime et disparaît rapidement de la plaque.

Attention ! certains lavandins ont des compositions très différentes du lavandin utilisé ici, qui est un lavandin «grosso». Les teneurs en camphre et en cinéole sont plus faibles, celles d'ester et d'ocimène sont plus élevées : une composition qui rapproche ces lavandins de la lavande.

C - Quelques renseignements complémentaires

Il est possible d'identifier les fleurs d'aspic (*Lavandula latifolia*), de lavande «fine» (*Lavandula angustifolia*) et de lavandin (*Lavandula angustifolia* P. Miller x *Lavandula latifolia* (L.) Medikus).

Les ramifications sur la tige de la fleur sont une bonne indication sur le type de «lavande».



La récolte a lieu lorsque les deux tiers des fleurs d'un épi sont fanées : fin juin pour la lavande, fin juillet pour le lavandin et fin août pour l'aspic. Ces périodes peuvent varier de une à deux semaines.

L'opération d'hydrodistillation est effectuée dans une «distillerie» qui fonctionne environ un mois par an pour le lavandin (14 juillet au 15 août) :

- le traitement d'une tonne d'épis dure une demi-heure (environ vingt minutes d'entraînement à la vapeur),

– il nécessite cinq mille litres d'eau et conduit en moyenne à l'extraction de seize litres d'essence de lavandin.

Soixante à soixante-quinze kilos d'épis sont nécessaires à l'extraction d'un litre d'huile essentielle de lavandin.

Cette production nécessite une alimentation en eau mais ne demande aucun combustible : en effet les bottes sorties de la cuve sèchent très vite et servent à alimenter le foyer du générateur de vapeur. L'excédant de bottes est brûlé.

Les prix aux producteurs : environ soixante francs par kilogramme pour l'essence de lavandin (moins dix francs pour frais de distillation). Pour la lavande, moins productive mais plus fine, le kilogramme d'huile essentielle est acheté environ quatre cents francs.

Il est possible de trouver dans les régions productrices un litre d'essence de lavandin à cent francs !

BIBLIOGRAPHIE

- Huiles essentielles - Afnor normes, 1992.
- Kurt RANDERATH : «*Chromatographie sur couches minces*» - Gauthier Villars - 1971.
- Paul José TEISSEIRE : «*Chimie des substances odorantes*» - Techniques et documentation - Lavoisier.

RENSEIGNEMENTS ET CONSEILS

- M. et Mme CHASTRETTE - Chimie organique physique et synthétique - Lyon I.
- M. DERBESY - École nationale supérieure de synthèses, de procédés et d'ingénierie chimiques d'AIX-MARSEILLE.
- M. REDON - Ingénieur ENSIA - chef de culture - 84 SAVOILLAN.
- M. SANCHEZ - Conseiller agricole - 07 PRIVAS.

et à : Marie-Christine COULON et Didier PANET producteurs d'herbes aromatiques et... d'essence d'aspic. Ils fournissent de nombreux marchés en fleurs de lavande et de lavandin. Voici leurs coordonnées :
Le Planas - 07700 GRAS - Tél. : 04 75 04 15 07.