

## Huiles essentielles – Extraits naturels

Les mots portant un astérisque\* sont des mots dont la définition est extraite de la norme internationale ISO 9235:1997 (E / F).

### **Huiles essentielles**

"L'*huile essentielle* représente l'ensemble des substances volatiles de faible masse moléculaire extraits du végétal, soit par entraînement à la vapeur (avec ou sans présence d'eau), soit par expression (pressage des zestes de fruits frais, citrals et hespéridées)" (*Richard, Cahiers de nutrition et de diététique*). La volatilité des huiles essentielles les oppose aux huiles de table (lipides). Les propriétés physiques de ces huiles rendent leur extraction à la vapeur particulièrement aisée. On les appelle huiles essentielles, parce que, comme l'essence elles s'enflamment. On les appelle d'ailleurs parfois *essences*.

Dans le programme de la classe de Seconde, nous nous intéressons aux techniques d'entraînement à la vapeur en présence d'eau (hydrodistillation).

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes, contenant de très nombreuses espèces chimiques (de l'ordre d'une centaine à plusieurs centaines), identifiables par chromatographie. Il s'agit d'espèces organiques : des terpénoïdes et des aromatiques (aldéhydes, esters, alcools...). L'espèce majoritaire est appelé *principe actif*.

Les huiles essentielles peuvent être extraites de différentes parties de la plante :

- fleurs (pétales de rose),
- écorces de fruits (citron, bergamote, orange),
- graines (anis),
- feuilles (eucalyptus),
- baies (genévrier),
- boutons floraux (clou de girofle),
- fruits (persil),
- bois (santal, écorce de quinquina).

En principe, toutes les parties d'une plante contiennent ces huiles essentielles, mais elles sont souvent majoritairement dans l'une d'elles. La composition peut varier selon la localisation dans la plante, par exemple, dans l'oranger amer, le zeste donne l'essence de Curaçao, et la fleur, l'essence de Néroli.

La teneur des plantes en huile essentielle est faible de l'ordre de 1 à 3 % à l'exception du clou de girofle de (14 à 19 %), du macis (10 à 13 %), de la noix de muscade (8 à 9 %), de la cardamome (4 à 10 %).

Elles sont utilisées dans certains médicaments, en parfumerie, en phytothérapie ou comme agent de saveur dans l'alimentation.

Il faut distinguer l'activité de l'huile essentielle et celle de la plante infusée. Il existe souvent un seuil, au-delà duquel, elles peuvent devenir toxiques. L'utilisation des plantes et des huiles est contrôlée par le code de la santé publique.

La plupart des huiles essentielles peuvent être obtenues par *hydrodistillation* de la partie riche de la plante (schéma de montage 1). On obtient deux phases non miscibles : les huiles essentielles et les *eaux aromatiques* appelées *hydrolats*, chargées d'espèces volatiles contenues dans les plantes (eau de fleur d'oranger, de rose, de lavande...).

En seconde, à la fois pour des raisons de temps et de matériel, on pourra se contenter d'extraire l'huile essentielle à partir d'une *décoction* de la partie riche de la plante (schéma de montage 2). L'enseignant pouvant réaliser l'hydrodistillation devant les élèves.

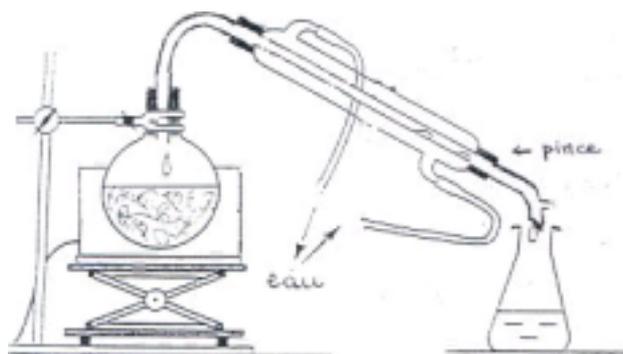


Schéma de montage 1  
Hydrodistillation

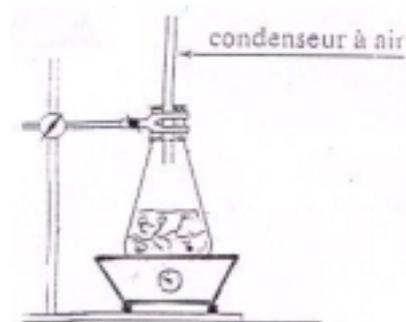


Schéma de montage 2  
Décoction

Remarque : L'entraînement à la vapeur (sans présence d'eau) consiste en une percolation (par la vapeur d'eau) de la plante.

### **Extraits naturels obtenus par des solvants organiques**

"Certains composés contenus dans les plantes (responsables du goût brûlant ou piquant, de la couleur ou de la protection vis-à-vis de l'oxydation) sont des substances non entraînaibles par la vapeur d'eau et donc absents de l'huile essentielle. Par contre, ils sont extractibles par certains solvants organiques... En utilisant ces solvants, on obtiendra des extraits beaucoup plus complets renfermant les substances volatiles mais aussi les triglycérides, les cires, les colorants de nature lipidique et les substances sapides (qui ont du goût). Le solvant sera ensuite éliminé avec le plus grand soin de manière à ne pas faire disparaître les substances les plus volatiles... Par ailleurs, la plupart des solvants utilisés sont l'objet d'une réglementation stricte dictée par des considérations de santé. En particulier, leur teneur résiduelle dans les aliments doit être inférieure au ppb (1 mg / kg) ; de plus, seuls les solvants sans risque de toxicité sont autorisés.

Par cette méthode d'extraction, deux types de produits sont fabriqués : les *concrètes*, à partir de substances végétales fraîches, les *résinoïdes* à partir de substances végétales sèches.

Le terme *oléorésine* désigne indifféremment l'un ou l'autre de ces deux extraits.

Une nouvelle technique d'extraction se développe utilisant le dioxyde de carbone à l'état supercritique ( $P_c = 72,9 \text{ atm}$  et  $T_c = 31,3 \text{ °C}$ )" (*Richard, Cahiers de nutrition et de diététique*).

A des degrés moindres, d'autres techniques sont également utilisées pour la préparation d'extraits : macération à froid, décoction à ébullition, infusion et teinture alcoolique.

### **Extraits naturels affinés**

A partir des extraits bruts, il est possible de réaliser des fractionnements. Selon les techniques employées (cryoconcentration, distillation sous pression réduite, ultrafiltration, osmose inverse, etc.), on obtiendra divers produits :

- *absolues*, par lavage à l'alcool suivi de l'élimination de l'alcool,
- essences solubles,
- essences fractionnées (*essences déterpénées, essences sesquidéterpénée*), etc.

### **Un peu de vocabulaire**

**Infusion** : de l'eau bouillante est versée sur les feuilles ou sur les fleurs finement hachées de la plante pour qu'elles libèrent tout l'arôme et leur principe actif. Laisser infuser une dizaine de minutes.

**Décoction** : la plante est mise dans l'eau froide. Porter à l'ébullition quelques temps. Cette méthode de transformation ne permet pas d'extraire autant de principes actifs que l'infusion, mais elle est adaptée aux racines, écorces pour lesquelles l'extraction est difficile.

**Macération** : action de laisser séjourner, à froid, dans un solvant organique une substance pour en extraire les constituants solubles.

**Matière première d'origine naturelle\***

Matière première d'origine végétale, animale ou microbiologique, y compris les produits dérivés de cette matière première obtenus par des voies enzymatiques ou des procédés traditionnels de préparation (par exemple chauffage, torréfaction, fermentation).

**Huile essentielle\***

Produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale :

- soit par entraînement à la vapeur d'eau (avec ou sans présence d'eau)
- soit par des procédés mécaniques (à partir de l'épicarpe des citrus),
- soit par distillation sèche (distillation sans addition d'eau ou de vapeur d'eau).

**Eau aromatique\*** (hydrolat)

Distillat aqueux qui subsiste après l'entraînement à la vapeur d'eau, après la séparation de l'huile essentielle.

**Alcoolat\***

Distillat résultant de la distillation d'une matière première d'origine naturelle en présence d'un éthanol de titre variable.

**Extrait\***

Produit obtenu par le traitement d'une matière première d'origine naturelle par un solvant. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation, excepté dans le cas de solvant non volatil.

**Absolute\***

Produit ayant une odeur caractéristique, obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde) par extraction à l'éthanol à température ambiante.

Note : la solution éthanolique est généralement refroidie et filtrée dans le but d'éliminer les *cires*. L'éthanol est ensuite éliminé par distillation.

**Concrète\***

Extrait à odeur caractéristique obtenu à partir d'une matière première fraîche d'origine végétale, par extraction au moyen d'un solvant non aqueux.

**Résinoïde\***

Extrait à odeur caractéristique obtenu à partir d'une matière sèche d'origine végétale, par extraction au moyen d'un solvant non aqueux.

**Pommade florale\***

Corps gras parfumé obtenu à partir de fleurs, soit par "enfleurage à froid" (diffusion des composés odorants des fleurs dans le corps gras), soit par "enfleurage à chaud" (digestion ou immersion des fleurs dans le corps gras fondu).

**Teinture\***

Solution obtenue par macération d'une matière première d'origine naturelle dans un éthanol de titre variable. Exemples : teinture de benjoin, teinture d'ambre gris.

**Remarque concernant le relargage :**

Le relargage est un procédé qui consiste, lorsqu'un produit est soluble à la fois dans l'eau et dans un autre liquide non miscible à l'eau, à ajouter à ce mélange liquide un peu de chlorure de sodium pour faciliter la séparation. En effet, la solubilité du produit concerné est moins importante dans l'eau salée que dans l'eau pure (augmentation de la force ionique du milieu). De plus, la densité de la phase aqueuse saline est plus grande que celle de l'eau.

*L'enseignant pourra consulter très utilement le document d'accompagnement du programme de terminale S (programme en vigueur) pour des compléments (p.127-147). Il aura à faire un travail d'adaptation pour la classe de Seconde.*

*Nous remercions Monsieur Richard, professeur à l'ENSIA, pour sa relecture critique.*

## L'exemple de l'eucalyptol

Lors de cette exploitation, l'enseignant reprend (avec le cas échéant les compte rendus corrigés rendus aux élèves) le principe de l'extraction par solvant. Puis il élargit et prolonge le travail d'exploitation du TP en s'appuyant sur une recherche documentaire : histoire de l'extraction. Où trouve-t-on des eucalyptus ? De quelle partie extrait-on l'huile essentielle ? Applications de l'eucalyptol, données économiques...

### Historique et présentation



#### Eucalyptus

(*Eucalyptus globulus*)

Midi de la France, Corse.

Asthme, stomatite, affections de la gorge et des bronches, fièvre, grippe, rhume, troubles gastriques.

Il existe plus de 600 espèces d'eucalyptus disséminées un peu partout dans le monde. Il fait partie de la famille des Myrtacées. *L'Eucalyptus Globulus* Labill. (du nom de Labillardière qui le découvrit en 1800 lors d'un voyage en Australie) est une espèce très cultivée. Il a été introduit dans le sud de la France par Ramel, en 1960. Il s'est très bien acclimaté dans l'ensemble des pays méditerranéens. C'est un grand arbre ornemental, appelé gommier bleu de Tasmanie. Il peut atteindre 100 mètres de haut et son tronc 28 mètres de diamètre. Son écorce à la base est foncée et rugueuse, lisse tout en haut, se desquamant par bandes tous les ans. Ses longues racines font qu'il joue un rôle important dans la fixation des sols (retard à la désertification) et dans le drainage des terrains marécageux (il a été introduit en 1857 en Algérie pour drainer les terrains de régions touchées par la malaria).



Les feuilles très odorantes possèdent des poches sécrétrices contenant l'huile essentielle. Elles sont de deux types : sur les rameaux jeunes (feuilles de jeunesse) elles sont ovales et minces, sur les branches plus âgées (feuilles adultes), elles sont longues et en forme de faucille. Toute la plante renferme l'huile essentielle, mais en médecine on utilise seulement les feuilles adultes, les feuilles de jeunesse étant trop pauvres en essence.

La feuille séchée et l'huile essentielle sont inscrites à la 10<sup>ème</sup> édition de la pharmacopée française.

En 1870, le français F.S. Cloëz donne au principal constituant de l'huile d'*Eucalyptus Globulus* Labill. le nom d'eucalyptol. En 1884, Jahns l'identifie comme étant le 1,8-cinéole.



Deux écritures différentes de la molécule d'eucalyptol (1,8-cinéole)

### *Constituants de l'huile essentielle et utilisations*

La teneur en huile essentielle est comprise entre 0,5 et 3,5 %.

Le 1,8-cinéole est le constituant majoritaire (environ 60 %), mais plus de vingt-cinq composés de nature terpénique ont été identifiés, principalement de  $\alpha$ -pinène, puis de l'aromadendrène, du globulol, viennent ensuite le limonène, le p-cymène, le lédol...

L'huile essentielle possède des propriétés bactéricide, antiseptique (efficace contre les puces, elle est utilisée dans les colliers insecticides pour animaux).

Mais elle a pour principal débouché l'industrie pharmaceutique en raison de propriétés antiasthmatique, expectorantes et stimulantes de l'épithélium bronchique et mucolytique.

On l'utilise aussi comme aromatisant pour masquer le goût de certaines préparations pharmaceutiques.

## L'exemple du limonène

Quand nous flairons un produit alimentaire, nous aspirons par le nez une portion de l'air environnant ce produit. Cet air est chargé en composés odorants ; la perception recueillie par l'épithélium est assez différente de celle obtenue lorsque l'aliment est placé dans la bouche où le produit alimentaire, porté à la température de la cavité buccale, subit une mastication, source de réactions enzymatiques. En fait, la composition de la phase gazeuse de la cavité buccale se trouve modifiée par rapport à celle de l'air environnant le même produit non ingéré. Ces deux atmosphères gazeuses, quand elles atteignent l'épithélium olfactif par voie directe lors du flairage ou par voie indirecte, dite rétronasale, lors de l'ingestion de l'aliment donnent naissance à deux perceptions différentes : l'odeur dans le premier cas et l'arôme dans le second. Notons que l'arôme est une des perceptions olfacto-gustatives, dont l'ensemble est désigné sous le nom de flaveur, terme qui regroupe la saveur, l'astringence, la pseudo-chaleur et l'arôme.

Le mot arôme désigne également l'ensemble des composés organiques volatils responsables de la perception d'arôme, alors que dans le cas des odeurs, on parlera de parfum. Somme toute, un parfum et un arôme sont tous deux des compositions volatiles ; la seule chose qui les différencie est que le parfum est respiré et l'arôme ingéré, ce qui implique des normes plus rigoureuses.

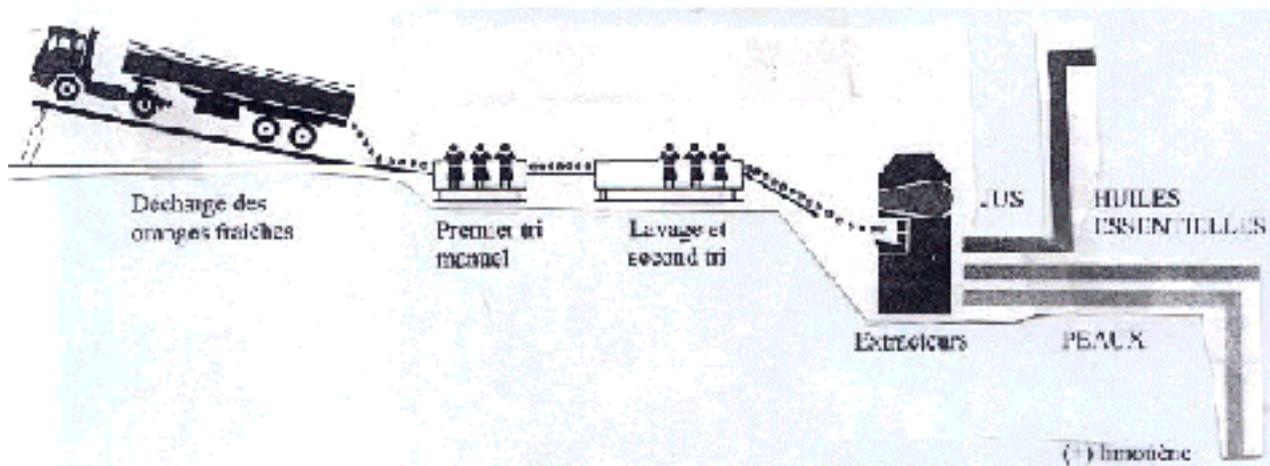
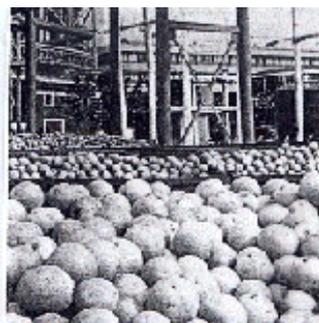
H. Richard, (1989). Les arômes. *Cahiers de nutrition et de diététique*. XXIV

Le (+) limonène est extrait des peaux d'orange, de citron.



### Schéma du traitement industriel d'extraction des oranges

(d'après les informations fournies, par la société ADRIAN, en liaison avec l'usine CITROSUCO au Brésil)



Le traitement consiste essentiellement à extraire le jus. Mais des peaux, on retire une huile essentielle constituée de (+) limonène, pur à 95 %, constituant principal de toutes les huiles issues des peaux d'agrumes. Dans le citron on aurait 82 % de l'isomère (+) et 18 % de l'isomère (-).

Les huiles essentielles sont employées comme agent de saveur dans l'alimentation et en parfumerie.

#### Exemples de questions liées à la manipulation

Dessiner l'ampoule à décanter contenant les deux phases. Spécifier les positions respectives des deux phases : organique et aqueuse.

Laquelle contient le limonène ?

De quels renseignements avez-vous besoin pour répondre à ces questions ?

**Activité**

**L'acide chrysophanique**

**Présentation** (*mise en place, informations générales*)

Les racines de rhubarbe ont toujours été réputées pour leur faculté de teindre les fibres textiles en de jolis coloris jaunes orangés, résistant à la lumière et au lavage (les tapis tibétains sont des exemples de ce type de coloration).

Les propriétés tinctoriales sont principalement dues à la présence de l'**acide chrysophanique**.

(1,8 dihydroxy 3 méthyl anthraquinone)

*Question de culture générale* : Étymologie de « chrysophanique » de χρυσο (phonétique : chryso, en or) et φανεin (phonétique : fanein, paraître)

Retrouver des mots de même origine.

**Approche expérimentale et documentaire**

*Présentation de données physico-chimique permettant de construire un protocole*

Un document technique nous informe que cet acide n'est pas particulièrement soluble dans les solvants classiques, mais que sa solubilité est grande dans le benzène et l'acide acétique, alors que les autres substances présentes dans la rhubarbe y sont insolubles.

Tableau de données				
Espèce chimique	Sécurité / risques	Solubilités	Masse volumique	Changements d'état physique
<b>Benzène</b>	<b>Inflammable Toxique / Cancérigène</b>	Insoluble dans l'eau	0,88 g.cm <sup>-3</sup>	Teb : 81°C
Acétone	Inflammable	Soluble dans l'eau	0,79 g. cm <sup>-3</sup>	Teb : 56°C
Acide acétique (présent dans le vinaigre)	Corrosif	Soluble dans l'eau	1,06 g.cm <sup>-3</sup>	Tf : 21°C Teb : 118°C
Acide chrysophanique		Soluble dans benzène, eau, dans acide acétique Insoluble dans acétone		Tf : 481°C

*Questions en vue de proposer un protocole à partir des données du tableau.*

1) Avec quel solvant est-il recommandé de procéder à l'extraction ? Justifier la réponse.

2) On dispose du matériel suivant : dispositif de filtration- mortier- ampoule à décanter, divers récipients  
Proposer un mode opératoire pour préparer une solution d'acide chrysophanique à partir d'une racine de rhubarbe ; l'ampoule à décanter est-elle utile ici ?

3) *Réflexion sur les températures de changement d'état.*

Remplir les tableaux (a) et (b) ci-dessous pour en déduire une méthode en vue d'isoler ce colorant à partir de la solution préparée en 2).

a) Etat physique des espèces dans l'extrait du 2) à 25 °C

	<i>état solide</i>	<i>état liquide</i>	<i>en solution</i>	<i>état gazeux</i>
acide acétique	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
eau	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
acide chrysophanique	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

b) L'extrait du 2) est porté à 150 °C. Etat physique des espèces précédentes ?

	<i>en solution</i>	<i>état gazeux</i>	<i>état solide</i>	<i>état liquide</i>
acide acétique	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
eau	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
acide chrysophanique	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4) Dédire des observations du 3) une méthode pour isoler le colorant ; on rappelle que les vapeurs d'acide acétique sont irritantes et corrosives.

Proposer une méthode pour les piéger ?

**Note**

Dans la question 1, même si le benzène convient d'un point de vue physico-chimique pour l'extraction (solvant dans lequel l'acide chrysophanique est soluble et les autres espèces présentes dans la rhubarbe insoluble), il est évident que son usage est **INTERDIT** au lycée, compte-tenu des dangers qu'il présente.

## Activité

### Correction

Question	Réponse attendue	Compétences mises en jeu (testées)
<p><b>Présentation</b> (<i>mise en place, informations générales</i>)            Les racines de rhubarbe ont toujours été réputées pour leur faculté de teindre les fibres textiles en de jolis coloris jaunes orangés, résistant à la lumière et au lavage            Les propriétés tinctoriales sont principalement dues à la présence de l'<b>acide chrysophanique</b>.  <i>(1,8 dihydroxy 3méthyl anthraquinone)</i>  <b>Question de culture générale :</b>            Étymologie de « chrysophanique » ( de χρυσος (en or) et φαίνειν (paraître)            Retrouver des mots de même origine</p>	<p><i>chrysanthème, chrysalide, chryseléphantine...</i>   <i>cellophane, diaphane, épiphanie...</i></p>	<p>Trier des informations *</p>
<b>Questions en vue de proposer un protocole à partir des données du tableau</b>		
<p>1) Avec quel solvant est-il recommandé de procéder à l'extraction ? Justifier la réponse.</p>	<p><i>L'acide chrysophanique n'est soluble que dans le benzène et l'acide acétique. On écarte donc l'acétone.            Le benzène est à proscrire (sécurité)            Le solvant à choisir est l'acide acétique</i></p>	<p>- A l'aide d'un tableau de données, choisir le solvant approprié pour une extraction***            - Respect de la protection des personnes (sécurité)*</p>
<p>2) On dispose du matériel suivant (en plus de récipients) :- dispositif de filtration- mortier- ampoule à décanter            Proposer un mode opératoire pour préparer une solution d'acide chrysophanique à partir d'une racine de rhubarbe ; l'ampoule à décanter est-elle utile ici ?</p>	<p><i>Ecraser la racine dans un mortier            Faire macérer dans du vinaigre blanc            Filtrer            La décantation est inutile car s'il y a de l'eau dans la racine (ce qui est certainement le cas), l'eau passe dans la solution (miscibilité eau / acide acétique)</i></p>	<p>- Mettre en oeuvre une technique d'extraction **             - Rédiger une argumentation*</p>
<p>3) <b>Réflexion sur les températures de changement d'état.</b>             a) Etat physique des espèces dans l'extrait du 2) à 25 °C             b) L'extrait du 2) est porté à 150 °C. Etat physique des espèces précédentes</p>	<p><i>a) A 20°C            L'eau est liquide (c'est le solvant). L'acide acétique est en solution dans l'eau. L'acide chrysophanique est en solution dans la solution aqueuse d'acide acétique            b) A 150°C            L'eau et l'acide acétique sont vaporisés. Il reste un résidu solide constitué d'acide chrysophanique (Tf&gt;150°C)</i></p>	<p>A l'aide d'un tableau de données, prévoir l'état physique d'une espèce chimique à T et P fixées***</p>
<p>4) Déduire des observations du 3) une méthode pour isoler le colorant ; on rappelle que les vapeurs d'acide acétique sont irritantes et corrosives. Proposer une méthode pour les piéger.</p>	<p><i>On propose donc de chauffer l'extrait du 2) jusqu'à évaporation totale des solvants. Veiller à ne pas dépasser 450°C.            Elimination des vapeurs acides :            - entraîner les vapeurs par la trompe à eau            - piéger l'acide par un « filtre antiacide » par exemple à base de poudre calcaire.</i></p>	<p>Proposer une expérience répondant à un objectif**</p>

\* Compétence générale

\*\* Compétence expérimentale

\*\*\* Compétence cognitive

## Activité 3a

### Document vidéo et questionnaire

*Activité en classe entière*

#### Comment extraire les espèces chimiques qui caractérisent l'odeur d'une fleur ?

##### **Objectifs :**

Apprendre à l'élève à observer en éveillant sa curiosité.  
Présenter les différentes techniques d'extraction.  
Remplir un organigramme schématisant une extraction par solvant.  
Identifier les mots nouveaux. Rechercher leur définition.

Sujet : Les parfums  
Emission : "C'est pas sorcier", 1999  
Partie : Extraction  
Durée : 5 minutes environ  
7 minutes après le début 700 tours

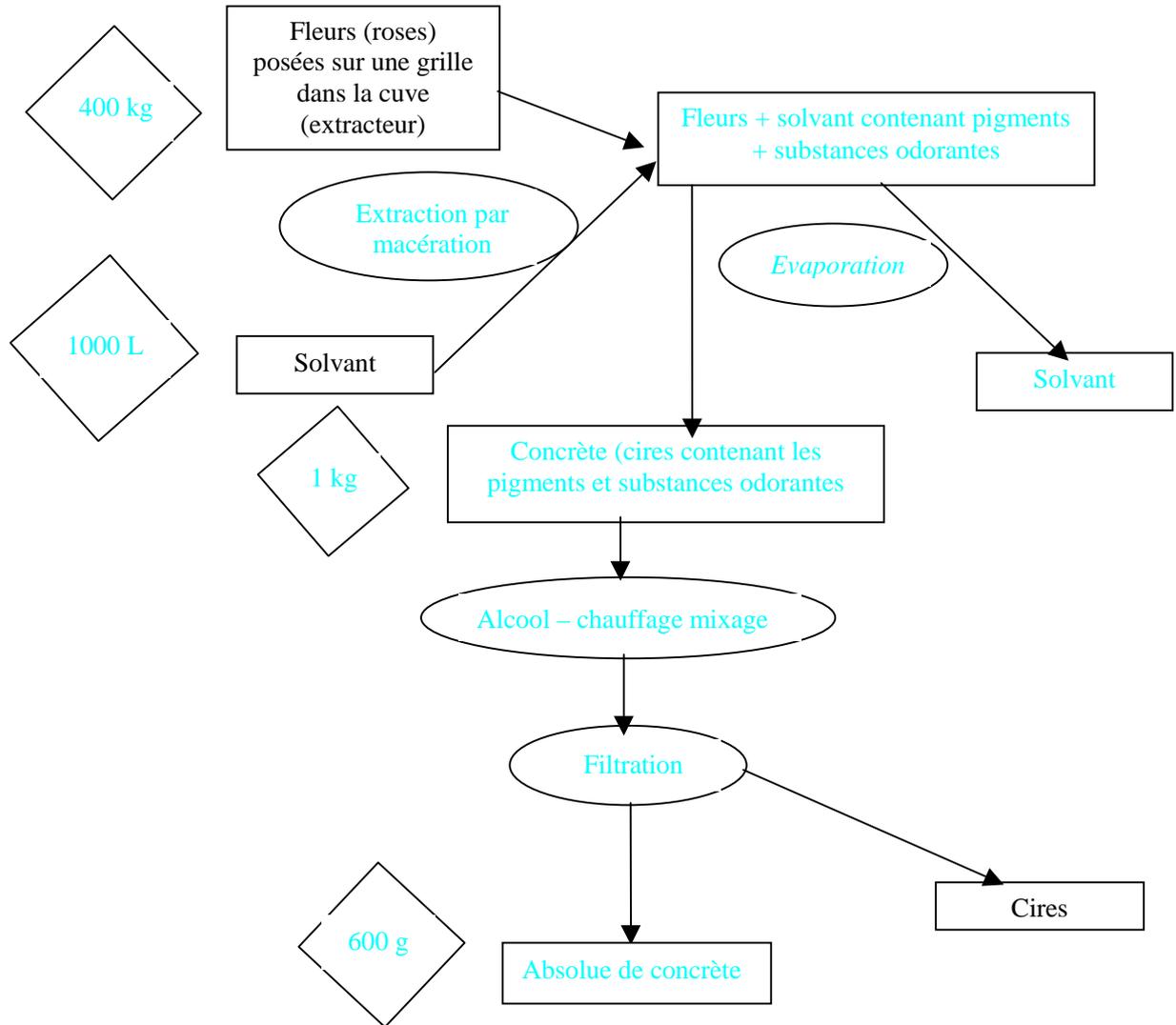
*Le questionnaire est distribué aux élèves avant la projection de la vidéo.*

##### **Questions :**

1. Quelles sont les différentes techniques d'extraction envisagées dans la vidéo ?
2. Quel est le nom donné à la technique permettant d'obtenir le mélange sentant la rose ?
3. Remplir l'organigramme précisant les différentes étapes de cette technique.
4. Donner un ordre de grandeur des quantités de matières premières et des quantités des différents "produits" obtenus.

## Organigramme

L'enseignant sélectionne quelques informations à indiquer dans l'organigramme à remplir, par exemple celles qui figurent en noir ; en turquoise ce sont les réponses.



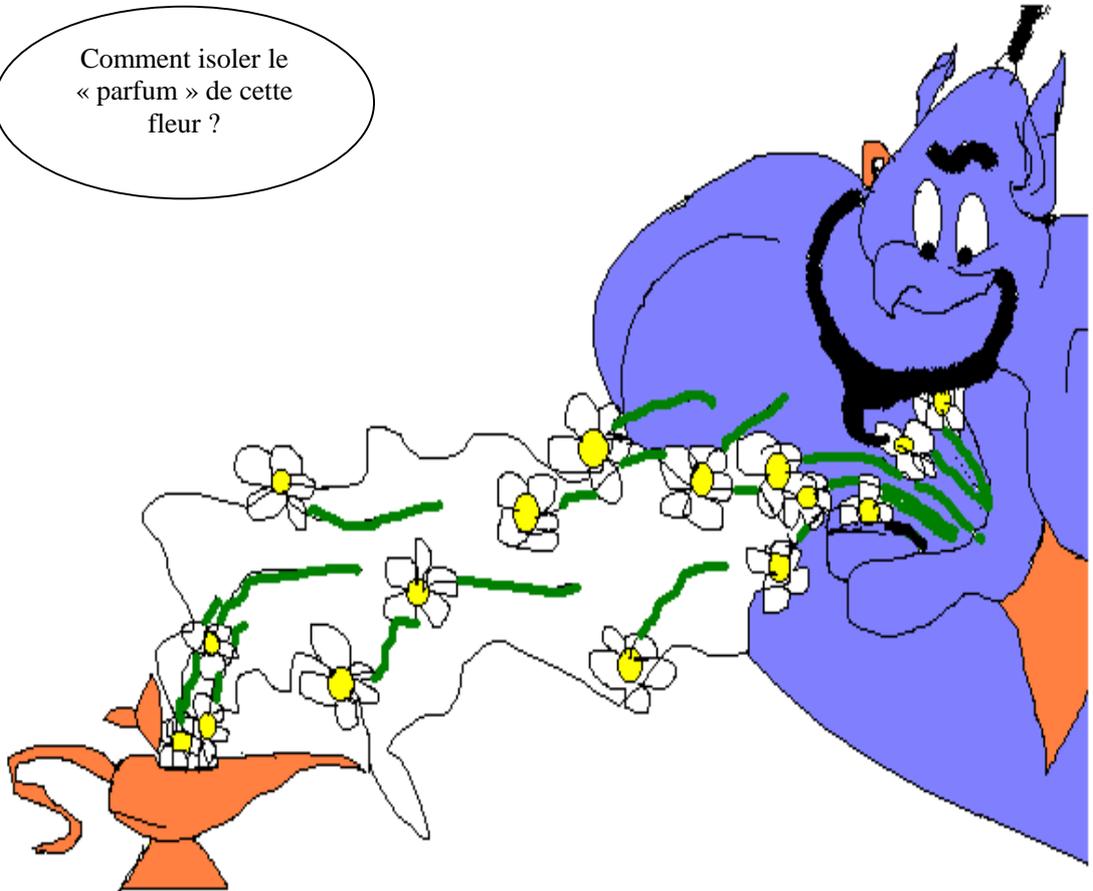
### Légende

- Matière première
- Technique
- Masse ou volume

**Exercice**

**Le parfum d'une fleur**

Comment isoler le  
« parfum » de cette  
fleur ?



La fleur proposée peut être de la lavande

**Activité 3c**

**Travail documentaire**

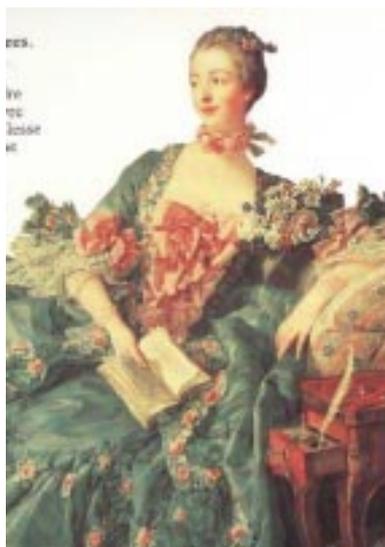
**Le parfum à travers les âges**

Cette situation-problème est donnée à l'avance aux élèves afin qu'ils aient du temps pour effectuer des recherches. Cette activité se prête bien à l'utilisation des réseaux internet ou intranet, en particulier trois sites peuvent être téléchargés :

- <http://www2.ac-nice.fr/ecole/arbre/supdos/parfum/index.htm>
- <http://saveurs.sympatico.ca/ency.voy/france/grasse.htm>
- <http://www.laprovence.com/produits/lavandes/index.html>

Ils travaillent en équipes et rédigent un document sur transparent pour le présenter à la classe.

L'une des équipes expose le résultat des ses recherches pendant une dizaine de minutes maximum ; les autres interviennent pour compléter ; un bilan est réalisé en fin de séance.



Quelles techniques d'extraction les hommes ont-ils utilisées pour obtenir des parfums ? A quelles époques ?  
Quelles sont les matières premières utilisées ?

## Travail sur texte

### Le système périodique

...Le vieux Cornetto évoqua sa belle époque, l'époque des peintures copals ; il raconta comment, dans ces temps, on combinait l'huile de lin avec ces résines légendaires pour en faire des peintures fabuleusement résistantes... Les copals étaient importés par les Anglais des contrées les plus lointaines dont ils portaient le nom, qui distinguait une variété de l'autre : le copal Madagascar, le Sierra Léone, le Kauri (dont les gisements, soit dit en passant, se sont épuisés vers 1967), le fameux et très noble copal Congo. Les copals sont de résines fossiles d'origine végétale, au point de fusion assez élevé et qui, dans l'état où elles sont trouvées et commercialisées, sont insolubles dans les huiles : il fallait, pour les rendre solubles et compatibles, les soumettre à une violente cuite à demi destructive au cours de laquelle leur acidité diminuait et leur point de fusion s'abaissait. L'opération était menée de façon artisanale, dans de modestes chaudières d'une contenance de deux ou trois quintaux, mobiles, et chauffées à feu direct pendant la cuite ; elles étaient pesées à intervalles répétés et lorsque la résine avait perdu 16 pour cent de son poids en fumée, vapeur aqueuse et anhydride carbonique, on estimait que la solubilité dans l'huile était atteinte...

*Primo Levi, Le système périodique, chapitre "Chrome" (extrait).*

#### Questions

1. Quels sont les deux constituants principaux des « peintures copals » ?
2. Donner des exemples (dans d'autres domaines) de composés « au point de fusion assez élevé ».
3. Expliquer pourquoi la solubilité dans l'huile du colorant copal est nécessaire ?
4. Que signifie : « le poids en fumée ». Proposer une autre expression.
5. Donner une autre appellation pour « anhydride carbonique ».
6. Approche quantitative : on traite 3 quintaux de résine brute. A l'aide des informations du texte calculer la masse de colorant soluble dans l'huile que l'on peut espérer produire après traitement dans les chaudières.

*Rappel : 1 quintal = 100 kg*

## Travail sur texte

### Chimiques mais plus vraies que nature : les effluves de fleurs en bouteille

Pouvoir utiliser la multitude de senteurs présentes dans la nature, ou disposer de leur reproduction exacte pour composer des parfums a toujours été le rêve des parfumeurs. Une nouvelle technique permet désormais de le réaliser, ou presque. Après plus de dix années de recherche, les grands fabricants de fragrances et d'arômes, tels IFF (International Flavors and Fragrances), Firmenich ou Roure, ont commencé à mettre à la disposition de leurs « nez » une gamme chaque jour plus large de « headspaces » (effluves), comme on dit dans la profession. En clair, il s'agit de reproductions chimiques des émanations odoriférantes recueillies directement autour de fleurs ou de plantes sur pied. De tels effluves entrent dans la composition de quelques parfums lancés depuis peu, comme Red (Giorgio Inc.), Eternity (Calvin Klein), Cabotine (Grès), Trésor (Lancôme), Romeo Gigli.

Aussi étonnant que cela puisse paraître, bien que synthétiques, les effluves sont plus proches de l'odeur naturelle que les produits dits naturels (huiles essentielles) utilisés en parfumerie. Ceux-ci sont extraits par divers procédés de fleurs et plantes cueillies. Or, le simple fait de cueillir une fleur altère son parfum, comme le montrent les expériences faites aux Etats-Unis par Braja D. Mookherjee, vice-président chez IFF. « *La concentration, des différents produits volatils composant la senteur varie beaucoup; elle augmente pour certains, diminue pour d'autres, selon que la fleur est sûr pied ou coupée. De plus, la fleur sur pied émet des substances qu'on ne trouve plus dans l'analyse de la fleur coupée, et inversement* », observe-t-il.

Le parfum de certaines fleurs comme le jasmin, la tubéreuse, le chèvrefeuille, varie également beaucoup en fonction des heures de la journée. Or, pour la fabrication des huiles essentielles, les fleurs sont toujours cueillies le matin. En ce qui concerne le lilas, la rose, la jacinthe ou le nénuphar, par exemple, on observe des variations sensibles du parfum en fonction de la couleur. De manière générale, la senteur évolue au cours de la floraison, en fonction des saisons, selon qu'il fait sec ou qu'il pleut, etc. Autant de nuances qui peuvent désormais être saisies sur le vif ou analysées grâce à un procédé qui paraît relativement simple.

Une partie de la plante sur pied, est emprisonnée dans un bocal relié à un petit tube " la cartouche " contenant un produit absorbant (un polymère de synthèse poreux). L'air ambiant (filtré) est pompé, comme si on respirait la fleur. La cartouche est ensuite prélevée. Les produits volatils qu'elle a permis de capturer sont "désorbés" et analysés grâce à un chromatographe et à un spectromètre de masse. On travaille là sur des substances qui pèsent de l'ordre du milliardième de gramme. « *Tout le secret de la performance réside dans la manière de désorber la cartouche. Aussi chaque industriel a-t-il construit son propre appareil* », précise Ivon Flament, de la direction de la recherche de Firmenich, à Genève.

Le système de prélèvement des odeurs est suffisamment simple pour être utilisé dans la nature aussi bien qu'en laboratoire. Et, contrairement à la fabrication d'huiles essentielles, qui exige le traitement de milliers de fleurs pour obtenir un gramme de substance, la fabrication d'effluves peut se faire à partir de l'analyse du parfum d'une seule fleur. Aussi Firmenich a-t-elle, depuis cette année, des contrats ponctuels avec des ethnobotanistes chargés de capturer des senteurs qui semblent intéressantes et de faire parvenir au centre de recherche les précieuses petites cartouches.

Mais il ne suffit pas d'analyser. Encore faut-il fabriquer les effluves. Le rôle du " nez " est alors fondamental. C'est lui qui doit sélectionner les bons constituants significatifs de l'effluve, ceux qui, parmi les centaines de produits volatils recueillis autour d'une rose, par exemple, permettront de copier la nature le plus fidèlement. Ce travail peut prendre deux ou trois mois. Voire plusieurs années : l'analyse de fleurs sur pied révèle parfois la présence de molécules dont la synthèse chimique n'a pas encore été effectuée. Se lancer dans cette fabrication relève alors d'un choix économique. De la même manière que le patchouli ou la rose bulgare de synthèse coûterait plus cher à produire que, les extraits naturels correspondants, le coût de certains effluves peut être prohibitif.

Il ne faut donc pas s'attendre à ce que les effluves se substituent systématiquement aux huiles essentielles ou aux parfums de synthèse correspondants. Mais ils apportent un plus incontestable au monde de la parfumerie et des arômes. " *On découvre des molécules nouvelles, des structures chimiques auxquelles on n'avait jamais pensé. C'est une bibliothèque d'odeurs totalement originale qui s'offre au parfumeur* ", commente-t-on chez Roure. « *Les effluves sont très volatils. Ils donnent un effet naturel aux notes de départ, évoquent la fraîcheur d'un jardin, et créent beaucoup de sillages autour de la personne* », explique un « nez »

chez IFF-France. De plus, le parfum de certaines fleurs comme le freesia, le muguet, le lilas, ne peut être extrait de manière naturelle; il n'en existait donc jusqu'à présent que de pâles approximations synthétiques.

IFF se flatte de disposer actuellement d'une centaine d'effluves; Firmenich, d'une vingtaine, Roure, d'une dizaine. Oh bonheur, ils arrivent à point pour donner aux parfums fleuris, de nouveau à la mode, une touche de naturel et de modernité. Argument dont jouent bien évidemment les producteurs de fragrances pour arracher à leurs concurrents la clientèle des grandes marques de parfums.

Mais les enjeux seront sans doute plus importants pour les produits dits de masse ( savons, shampooings, déodorants pour la maison, détergents, etc.). " *Depuis longtemps, le coût des extraits naturels, que nous sommes désormais pratiquement les seuls à produire, amène à ne les utiliser que pour la parfumerie de luxe. Grâce aux effluves, les produits de toilette et d'hygiène pourront sentir très bon* ", dit-on chez Roure.

Enfin, comme la technique des effluves s'applique également aux fruits aux épices, aux produits manufacturés, à la peau humaine, bref à tout ce qui dégage une odeur, leur utilisation peut entraîner une véritable révolution dans bien des domaines, dont l'industrie agroalimentaire. Ainsi Firmenich a-t-elle récemment déposé un brevet : " *Pour la première fois nous avons réussi à identifier 135 composants de la faveur (odeur-saveur) de la truffe noire fraîche, et nous sommes parvenus à la reconstituer* ". Chez IFF, on reste discret, tout en admettant que l'effluve de pêche ou de poire peut être utilisé pour parfumer aussi bien de la confiture ou des yaourts que du rouge à lèvres ou du shampooing. L'effluve de menthe pourrait bien remplacer un jour les milliers de tonnes d'huile essentielle utilisée pour parfumer le chewing-gum ou le dentifrice.

En fait, on commence tout juste, à entrevoir les possibilités qu'offrent les effluves, y compris en matière d'espionnage industriel. Il est très facile, par exemple, de voler l'odeur d'un biscuit frais qui se vend particulièrement bien. Imaginez que l'effluve obtenu parfume les biscuits d'une marque concurrente...

Martine Leventier, *Le Monde*

### ***Questions de vocabulaire***

Chercher dans un dictionnaire le sens exact des mots : senteur, arôme, effluve, fragrance, altérer, prohibitif.

Le terme technique « headspace » a été traduit dans le texte par effluve. Quel est donc dans le texte le deuxième sens de ce mot ?

En anglais, il existe le mot flavour. Quel est son sens ? Le mot flaveur existe-t-il en français ?

Donner la signification scientifique de: produits volatils , adsorption.

On emploie quelquefois l'expression imagée : « l'argent n'a pas d'odeur ». Quel est son sens ?

### ***Analyse du texte, en s'aidant des TP***

Rappeler la définition d'une huile essentielle.

Quels sont les différents facteurs qui peuvent agir sur l'odeur d'une huile essentielle obtenue à partir des fleurs et plantes cueillies ?

La fleur sur pied a-t-elle la même odeur que la fleur cueillie ?

Faire un schéma du dispositif qui permet de capter les odeurs émises par les fleurs .

Quel est le contraire du mot adsorber ?

Rappeler le principe de la chromatographie. Quel est son intérêt ici ?

Convertir un milliardième de gramme en ng, µg, g et kg.

Qu'est-ce qu'un ethnobotaniste ? A votre avis dans quelles régions du monde fait-il ses recherches ?

A partir de l'effluve recueillie, comment travaille le « nez » ?

Quels sont les avantages des effluves dans un parfum ?

Quels sont les intérêts industriels de ces nouvelles techniques ?

## Exercice

### La lavande

Cet exercice a pour objectif de commencer à préparer les élèves à des formes de sujets qu'ils auront à traiter au baccalauréat (adapté d'une question du baccalauréat 1996, série S, APISP (1996), 123, p.41).  
Pour la partie historique (et pour en savoir plus), voir « Entrées historiques » de ce document.

C'est à son essence que la lavande doit sa renommée actuelle.

Celle-ci est extraite de la plante grâce à un procédé ancestral, l'entraînement à la vapeur.

Le procédé a été mis au point par les Arabes au VI<sup>ème</sup> siècle après Jésus-Christ avec le développement de l'alambic. Aujourd'hui, les appareils de distillation se sont naturellement perfectionnés mais le principe de fonctionnement reste identique.

Les fleurs de lavande sont placées sur une grille que l'on surnomme **cucurbite**.

L'appareil est mis en contact avec de la vapeur d'eau. Celle-ci en traversant les fleurs se charge de leur essence.

La solution ainsi obtenue passe ensuite par le **col de cygne** de l'alambic puis dans le **serpentin** où en se refroidissant, elle se condense. On la recueille dans la partie de l'alambic appelée l'essencier.

L'essence de lavande étant plus légère que l'eau elle remonte à la surface où l'on la récupère facilement grâce à un petit robinet situé sur l'**essencier**.

Il faut en moyenne 100 à 130 kg de fleurs de lavande pour obtenir 1 kg d'essence. L'essence ou l'huile essentielle ainsi obtenue est utilisée en **pharmacie**, en aromathérapie, en **cosmétologie** et en **parfumerie**.

L'essence de **lavandin**, un peu moins fine, est destinée essentiellement à la fabrication de détergents (lessives, produits d'entretien).

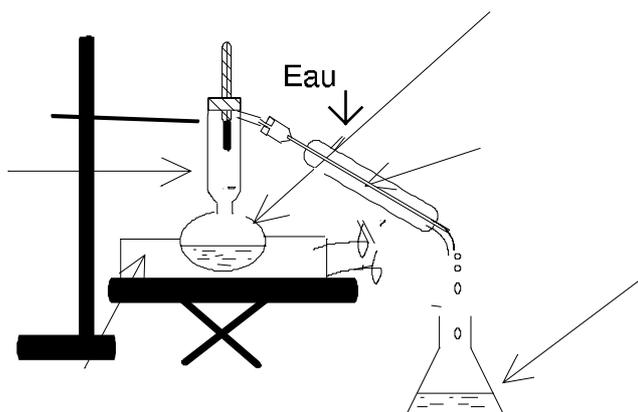
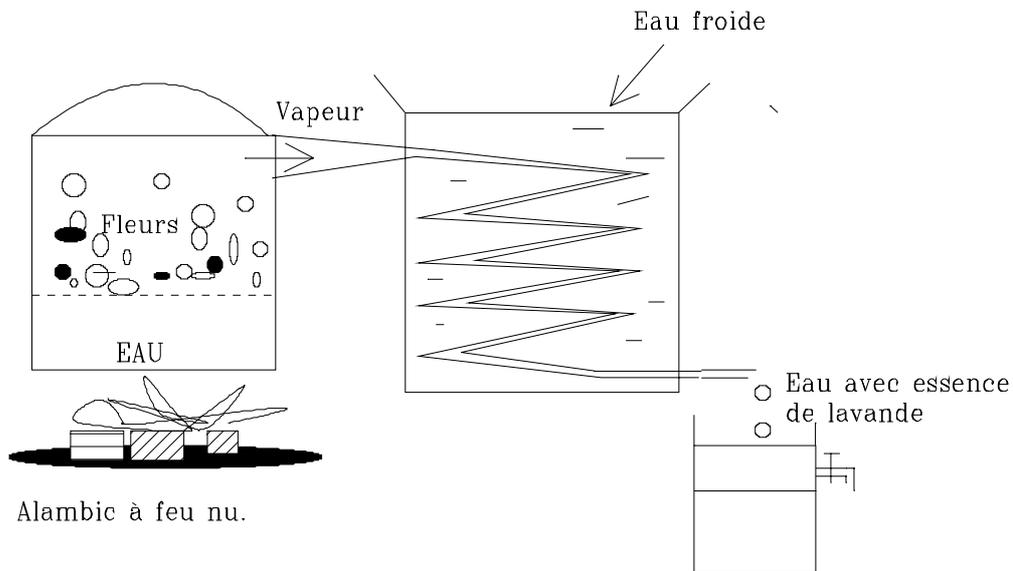


Schéma 1: appareil de distillation utilisé au laboratoire.



*Schéma 2 : appareil anciennement utilisé par les producteurs d'essence de lavande.*

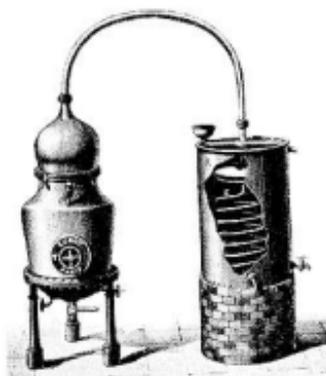
**Répondre aux questions suivantes :**

1. Quel est le principe de l'extraction de l'essence de lavande?
2. Sur les schémas 1 et 2 retrouver les différentes parties du montage évoqué dans le texte (mots en caractères gras) et donner sur le schéma 1 les noms actuellement utilisés au laboratoire.
3. Quel est le rôle de la vapeur d'eau ?
4. Quel est le rôle du serpentin ? Pourquoi n'est il pas constitué d'un tube rectiligne?
5. Dans quelle partie de l'essencier se trouve l'essence de lavande?
6. Qu'est ce que le lavandin?

### Activité 3g

#### « N'allons pas là-dessus nous alambiquer la cervelle ». Bossuet

1. Retrouver des vers ou des phrase où les termes « alambic, alambiquer » apparaissent.
2. Observer les reproductions ci-dessous.
  - a) Préciser, si possible, la fonction des parties essentielles de chaque alambic.
  - b) - Etablir, si possible, un parallèle avec les appareils servant à la distillation vus en classe.
  - c) - Retrouver des reproductions ou des photographies anciennes d'alambic où figurent des termes tels que : chauffe-vin, tête de maure (ou more), flegme, rectificateur, col de cygne, cucurbite.
  - d) - Définir le rôle du rectificateur et préciser ce que l'on entend par flegme.



Distillation au bain-marie



Les sources documentaires utilisées pour cette activité sont les suivantes :

- Larousse du 20<sup>ème</sup> siècle (6 volumes), édition 1928 (questions et réponses).
- <http://www2.ac-nice.fr/ecole/arbre/supdos/parfum/renai.htm> : l'alambic.
- <http://www.bahnhofplatz.com/absinthe/> : la distillation au bain-marie.

## TP 3

### Séparation et identification d'espèces chimiques

#### Une approche préliminaire en vue de comprendre le principe de la chromatographie et quelques exemples de chromatographie réalisables

*Ce TP fait suite au TP sur l'extraction (TP 2).*

*On utilise donc pour la chromatographie l'huile essentielle extraite lors de ce précédent TP.*

#### Objectifs

Comprendre sur un exemple simple le principe de la chromatographie.  
Réaliser une chromatographie sur couche mince.

#### Principe de la chromatographie

##### *Approche préliminaire*

L'enseignant juge de l'importance qu'il donne à cette approche préliminaire.

La chromatographie est une méthode physique de séparation d'espèces chimiques, basée sur les différences d'affinités de ces espèces à l'égard de deux phases : l'une dite stationnaire ou fixe, l'autre dite mobile, l'éluant.

On observe :

- la fixation ou non d'une espèce chimique sur la phase fixe, donc une affinité plus ou moins grande de l'une par rapport à l'autre,

#### Protocole expérimental

##### A. PREPARATION DE LA PHASE FIXE

La phase fixe est de l'hydroxyde de magnésium.

- Remplir, jusqu'à 3 cm du bord, un tube à essai avec une solution de chlorure de magnésium.
- Ajouter progressivement de l'hydroxyde de sodium (lessive de soude).
- Boucher le tube et agiter. Un précipité d'hydroxyde de magnésium se forme : il est blanc.
- Séparer le précipité obtenu en deux parties.

##### B. MISE EN EVIDENCE DE LA FIXATION OU DE LA NON FIXATION SUR LA PHASE FIXE

1. A l'une des fractions du précipité, ajouter 3 gouttes de solution alcoolique de bleu de méthylène : le mélange est bleu.

Filtrer sur papier filtre ; noter les couleurs du filtrat et du précipité.

2. A la deuxième fraction du précipité, ajouter 3 gouttes de solution alcoolique de thymol-phtaléine : le mélange est bleu.

Filtrer sur papier filtre ; noter les couleurs du filtrat et du précipité.

3. Conclure sur le rôle de l'éluant en comparant les couleurs des deux filtrats obtenus.

##### C. MISE EN COMMUN DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

Lors de la concertation, les élèves sont amenés à conclure quant à « l'affinité » de chacune de ces deux espèces pour la phase fixe.

## Indications pour l'enseignant

- Solutions utilisées :
  - Hydroxyde de sodium : 6 mol/L ou lessive de soude
  - chlorure de magnésium : 0,1 mol/L
  - solution alcoolique de bleu de méthylène : 2 g/L
  - solution alcoolique de thymol-phtaléine : 2 g/L
- Résultats obtenus

Phase stationnaire	Espèce chimique	Couleur du mélange	Couleur du précipité	Couleur du filtrat	Conclusion
Mg(OH) <sub>2</sub>	Bleu de méthylène BM	Bleu	Bleu	Incolore	Le BM est fixé sur Mg(OH) <sub>2</sub>
Mg(OH) <sub>2</sub>	Thymolphtaléine TPh	Bleu	Incolore	Bleu	La TPh n'est pas fixée sur Mg(OH) <sub>2</sub>

## Les chromatographies réalisables

### *La chromatographie permet-elle la séparation et l'identification des espèces chimiques ?*

Trois techniques sont utilisées : chromatographie sur papier, sur couche mince ou sur colonne (démonstration par l'enseignant).

Démarche :

- révisions des techniques vues au collège : chromatographie papier d'encre ou de colorants alimentaires,
- chromatographie de l'huile essentielle extraite lors du TP extraction et comparaison avec un témoin et une huile essentielle du commerce (CCM de préférence).

Au cours de cette séance de TP il y a lieu :

- de rappeler les consignes de sécurité lors de l'utilisation des éluants.
- d'utiliser la lampe U.V avec les espèces possédant des doubles liaisons conjuguées.

Ce peut être l'occasion d'utiliser un logiciel de simulation.

### Indications sur quelques chromatographies

1. Huiles essentielles extraites de l'anis étoilé, du cumin, de la cannelle :

Eluant utilisé : dichlorométhane seul ou en mélange avec le diéthyléther (diéthyle oxyde), 65/35 en volume ; l'enseignant teste la manipulation et choisit.

Dépôts des espèces chimiques témoins, d'essences commerciales et de l'huile obtenue lors de l'extraction : anéthole, essence d'anis...

cuminaldéhyde, huile essentielle de carvi...

cinnamaldéhyde, huile essentielle de cannelle...

Ces huiles sont mises en solution dans le dichlorométhane, solution à environ 2 à 5 %.

2. Huiles essentielles extraites de l'eucalyptus

Eluant : cyclohexane et acétate d'éthyle, 70/30 en volume.

Dépôts des espèces chimiques témoins, d'essence commerciale et de la solution obtenue lors de l'extraction : eucalyptol, huile essentielle, parfum d'ambiance...

### Révélateurs

Révélateurs chimiques

- diiode
- permanganate de potassium à  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L

Lampe UV (254 nm)

**Attention ! Ne pas regarder la lampe. Porter des lunettes de protection.  
Ne pas mettre les mains sous la lampe sans porter de gants !**

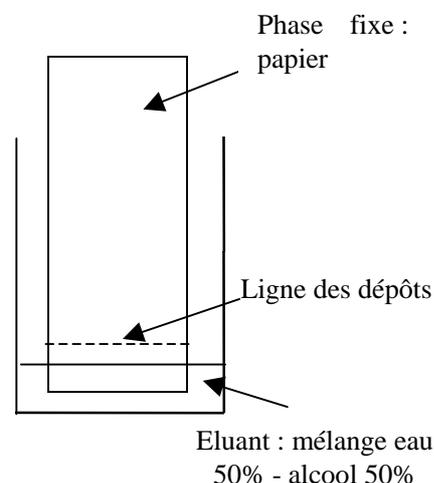
### TP 3

Cette manipulation fait suite au TP2 l'extraction de l'anis étoilé

Comment vérifier que la solution d'extraction de l'anis étoilé contient de l'anéthole ?

#### Expérience préliminaire

- a) Chromatographie sur papier de colorants alimentaires
- Prendre la feuille de papier Whatman (6,5 x 11 cm) dans le sens de la hauteur et tracer un trait au crayon de papier à 2 cm du bord inférieur.
  - A l'aide d'une pipette, déposer une goutte de chaque colorant alimentaire et une goutte du mélange de colorants. Les gouttes doivent être régulièrement espacées de 1 cm et déposées juste au dessus du trait.
  - Suspendre le papier de façon à ce que la partie inférieure trempe d'environ 1 cm dans l'éluant.
  - Sortir le papier de la cuve quand l'éluant arrive à 2 cm du bord supérieur.
  - Observer. Conclure.



- b) Rôle de l'éluant

Déposer une goutte du mélange de colorants alimentaires sur une feuille de papier Whatman (4 x 4 cm) placée sur un bécher.

Déposer sur la tache obtenue cinq gouttes d'éluant : eau ou dichlorométhane ou mélange eau - alcool.

Observer l'aspect de la tache en fonction de l'éluant choisi et conclure.

#### Chromatographie de la solution d'extraction de l'anis étoilé

Attention : lors de l'utilisation de la lampe UV, il faut mettre des gants et des lunettes de protection UV.

Sur une plaque de silice avec révélateur UV de dimensions 3 x 10 cm, réaliser deux dépôts :

Dépôt A : la solution d'extraction de l'anis étoilé.

Dépôt B : la solution d'anéthole (l'authentique dans le dichlorométhane).

Après séchage des taches, placer la plaque sous la lampe UV pour vérifier la qualité des dépôts.

Placer la plaque dans la cuve à élution contenant du dichlorométhane.

Retirer la plaque lorsque le front du solvant arrive à 1 cm du bord supérieur et repérer le front du solvant avec un crayon de papier. Sécher la plaque à l'air.

Révéler les taches sous la lampe UV puis dans un bocal contenant du diiode (entourer les taches au crayon de papier).

#### Observations

- Comparer les hauteurs de migration des différentes taches.
- La solution d'extraction de l'anéthole contient-elle de l'anéthole ?

#### Matériel

Par groupe

- 1 bocal avec diiode et sable
- 1 cuve de chromato
- 1 bécher de 400 mL pour la chromato des colorants
- 1 pince en bois + noix de serrage pour tenir la feuille de papier Wathman
- 1 feuille de papier Whatman 6,5 x 11 cm
- 1 feuille de papier Whatman 4 x 4 cm
- 1 plaque chromato UV 3 x 10 cm
- 1 plaque chromato 2 x 10 cm
- 1 compte-gouttes
- 1 éprouvette graduée de 50 mL
- Lunettes de protection UV

## Produits

Dichlorométhane 1 flacon par paillasse  
Mélange 50% eau + 50 % éthanol  
Colorants alimentaires  
Colorant du paprika (solution déjà préparée)  
Solutions d'extraction de l'anis étoilé préparées par les élèves.  
Solution d'anéthole dans du dichlorométhane (2 gouttes dans 20 mL de solvant)

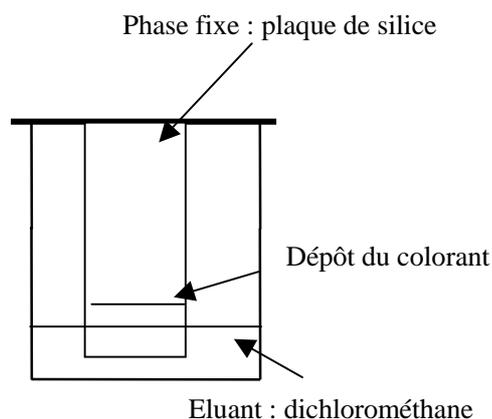
## Paillasse enseignant

Des pipettes Pasteur  
Des capillaires  
8 petits béchers ( pour mettre les colorants alimentaires )  
Papier filtre

## Remarques

L'enseignant peut aussi illustrer la chromatographie avec les colorants extraits du paprika. Il fournit alors la solution aux élèves qui réalisent le mode opératoire suivant :

Faire un dépôt de la solution sur une plaque de silice ( 2x10 cm).  
Après séchage de la tache à l'air, placer la plaque dans une cuve fermée contenant du dichlorométhane dont l'atmosphère est saturée par les vapeurs de l'éluant.  
Arrêter l'élution lorsque le front du solvant arrive à 2 cm du bord supérieur.



## Préparation de la solution du colorant du paprika (par l'enseignant)

Chauffer à reflux 4 g de paprika commercial en poudre dans 20 mL de dichlorométhane pendant environ 30 minutes.  
Arrêter le chauffage, laisser refroidir et filtrer sur papier filtre le mélange obtenu.  
On obtient après filtration une solution contenant les différents pigments colorés du paprika.

## Attention !

Pour avoir une belle chromato, il faut que la solution soit relativement concentrée. Si ce n'est pas le cas, il faut demander aux élèves de faire plusieurs dépôts successifs au même endroit, en laissant évaporer le solvant entre chaque dépôt.

## **Exploitation**

### **Principe de la chromatographie sur couche mince (CCM)**

#### **I . Principe**

La CCM est une méthode permettant de contrôler la pureté d'une substance, de séparer les constituants d'un mélange et éventuellement de les identifier.

Le mélange est fixé sur un support appelé *phase stationnaire* (un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium) . Il est entraîné par un solvant approprié ( phase mobile ou *éluant* ) qui migre par capillarité sur la plaque. Les constituants du mélange se séparent par migration différentielle : chacun d'eux est d'autant plus entraîné par l'éluant qu'il est plus soluble dans celui-ci et moins *adsorbé* sur la phase stationnaire.

Après migration les taches doivent être révélées ; c'est la détection qui peut se faire par pulvérisation d'un réactif caractéristique ou par immersion dans un bain de permanganate de potassium ou de vapeur de diiode ou encore par observation à la lumière UV si la plaque de silice comporte un indicateur de fluorescence.

#### **II . Mode opératoire**

Les opérations décrites dans ce paragraphe sont valables pour toutes les CCM

##### **Préparation de la cuve**

- L'atmosphère de la cuve doit être saturée en vapeur d'éluant. Ceci impose d'avoir une cuve bien fermée et préparée un certain temps à l'avance. Un rectangle de papier filtre, un peu moins haut que la cuve, placé verticalement contre la surface intérieure et mouillé par l'éluant améliore la diffusion de la vapeur d'éluant.

- Le niveau de l'éluant au fond de la cuve doit être de 5 à 8 mm.

##### **Plaques de CCM**

- La couche d'adsorbant est fragile, éviter de mettre les doigts sur les plaques.
- Avant, de déposer les produits sur la plaque, repérer l'endroit des dépôts. Pour cela, tracer un léger trait de crayon parallèle au bord inférieur de la plaque à une distance de 1,5 cm. Les produits seront déposés juste au-dessus cette ligne, à 1cm du bord de la plaque et espacés de 1cm.

##### **Dépôt du mélange et de l'authentique ( ou des authentiques)**

- Chaque substance ou mélange doit être déposé en solution diluée, sinon la silice se sature et les taches obtenues se retrouvent sous forme de traînées et sont donc mal séparées.
- Pour déposer une petite quantité de solution en un point précis, on utilise des tubes capillaires en verre ou des « piques à apéritif » dont le bout a été écrasé.
- Déposer la solution pendant une durée très brève afin d'éviter l'étalement du dépôt.
- Ne pas trop appuyer, pour ne pas détériorer la couche d'adsorbant.
- Le diamètre optimal de la tache est 2-3 mm.

##### **Elution**

- Bien sécher la plaque avant élution de manière à ce que le solvant des dépôts soit entièrement évaporé.
- Disposer la plaque dans la cuve, le dépôt doit être au dessus du niveau de l'éluant.
- Éviter de déplacer la cuve ou de la faire vibrer pendant l'élution.
- Quand le front de l'éluant arrive à 1 cm du bord supérieur, retirer doucement la plaque, marquer au crayon le niveau atteint par le front de l'éluant ( hauteur H ).
- Sécher la plaque à l'air ou éventuellement au sèche-cheveux pour évaporer entièrement l'éluant.

### Révélation

- Si les constituants sont colorés, ils sont directement visibles sur la plaque.
- La révélation aux UV permet de mettre en évidence sous forme de taches sombres des substances qui absorbent les UV vers 254 nm, elle nécessite l'emploi de plaques particulières comportant un révélateur UV.
- Les autres méthodes de révélation sont des méthodes chimiques : on met la plaque en contact avec un réactif plus ou moins spécifique de certaines fonctions, qui donne un produit coloré par réaction chimique avec les substances à révéler.(  $\text{MnO}_4^-$  ,  $\text{I}_2$  , etc... )
- Mesurer les hauteurs  $h$  de migration des différentes taches et calculer les rapports frontaux  $R_f = h/H$  . Identifier la (les) substance(s) par rapport au(x) authentique(s).

Exercice

L'huile essentielle du clou de girofle

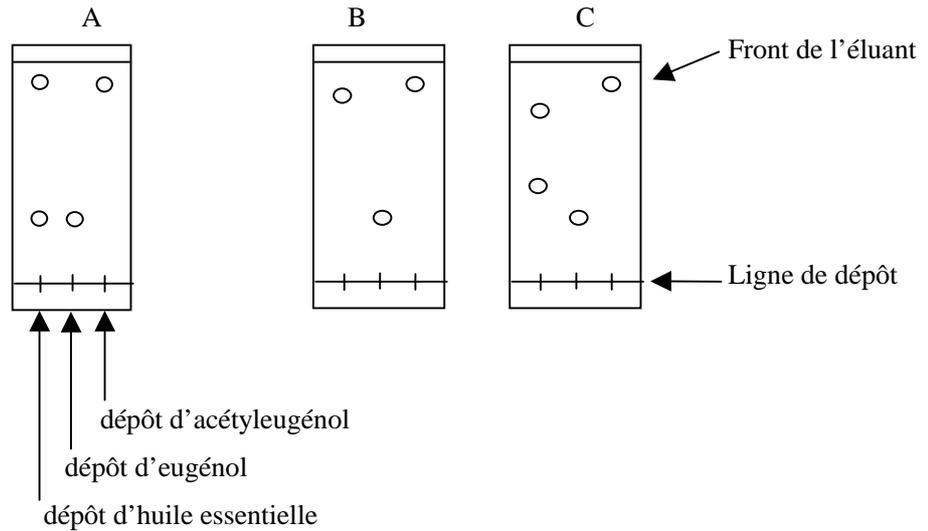
L'huile essentielle du clou de girofle, extraite par hydrodistillation, contient principalement deux composés : l'eugénole et l'acétyl'eugénole. On désire vérifier cette composition. On réalise une chromatographie sur couche mince.

Dans les conditions de l'expérience, les rapports frontaux sont :

Pour l'eugénole :  $R_f = 0,3$

Pour l'acétyl'eugénole :  $R_f = 0,9$

Déterminer parmi les chromatogrammes A, B et C proposés celui qui convient. Justifier la réponse.



L'ordre des dépôts est identique pour tous les chromatogrammes

**Exercice**

**L'odeur d'amande amère**

*Cet exercice, proche d'une situation-problème prend appui sur le travail fait au laboratoire par les élèves et fait appel à leur mémoire de ces situations de terrain.*

Le benzaldéhyde est une molécule à l'odeur caractéristique d'amande amère et on sait la synthétiser au laboratoire; c'est pourquoi, à défaut d'extrait d'amande amère, plus coûteux, il est souvent utilisé pour parfumer les pâtisseries et certaines boissons comme le sirop d'orgeat.

Dans cet exercice on se propose de répondre aux deux questions suivantes :

1. Comment extraire le benzaldéhyde de la boisson ?
2. Comment identifier s'il s'agit d'un extrait synthétique ou d'un extrait naturel d'amande amère ?

**1) Extraction par un solvant**

a) Choix du solvant

Tableau de données

	<b>Benzaldéhyde</b>	<b>Eau</b>	<b>Ether diéthylique (1)</b>	<b>Ethanol (2)</b>
<b>Benzaldéhyde</b> $C_7H_6O$	$T_e = 178\text{ °C}$ $T_f = 56\text{ °C}$ $d = 1,04$	soluble	très soluble	très soluble
<b>Eau</b> $H_2O$	peu miscibles	$T_e = 100\text{ °C}$ $T_f = 0\text{ °C}$ $d = 1$	peu miscibles	miscibles en toutes proportions
<b>Ether éthylique</b> $C_4H_{10}O$	miscibles	non miscibles	$T_e = 35\text{ °C}$ $T_f = -116\text{ °C}$ $d = 0,71$	Miscibles
<b>Ethanol</b> $C_2H_6O$	miscibles	miscibles en toutes proportions	miscibles	$T_e = 78\text{ °C}$ $T_f = -114\text{ °C}$ $d = 0,80$

Interpréter les caractéristiques physiques du benzaldéhyde.

Déduire des données du tableau le solvant approprié pour réaliser l'extraction du benzaldéhyde.

b) Mode opératoire (s'aider du travail fait au laboratoire)

- On prélève 10mL de boisson parfumée.

Quel instrument choisir pour mesurer ce volume? En faire un schéma.

- On transvase dans un erlen et on ajoute 5mL de solvant, on agite et on laisse reposer.

Qu'observe-t-on ?

Faire un schéma descriptif en précisant où se trouve le benzaldéhyde.

Comment peut-on le récupérer? Nommer le dispositif utilisé pour cette opération.

Comment éliminer le solvant?

**2) Identification par chromatographie**

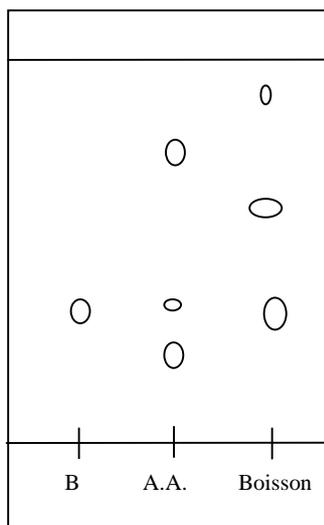
- La cuve de chromatographie est préparée à l'avance. Décrire la procédure suivie.

- On prépare ensuite la plaque et on y dépose des microgouttes de :

1. benzaldéhyde commercial (B)
2. essence d'amande amère naturelle (A.A)
3. extrait de la boisson étudiée (Boisson)

Comment procède-t-on ? Quelles précautions faut-il prendre ?

- La plaque est ensuite introduite dans la cuve dont on referme le couvercle, et, sans la déplacer, on attend que le solvant ait migré jusqu'à 1 cm du bord supérieur de la plaque,
- une fois sortie de la cuve, la plaque est séchée après qu'on ait repéré le front du solvant,
- on éclaire la plaque avec une lampe U.V. et on obtient le chromatogramme suivant :



### 3) Conclusions

L'extrait naturel d'amande amère (A.A) est-il constitué uniquement de benzaldéhyde (B) ?

La boisson étudiée est-elle parfumée à l'arôme de synthèse ou à l'extrait naturel ?

Contient-elle d'autres substances révélées par le chromatogramme ?

## Activité 5

### Nécessité de la chimie de synthèse

Cette activité peut donner lieu à une présentation par l'enseignant, accompagné ou non d'une expérience de cours (le nylon par exemple), de travail dirigé sur documents ou cassette vidéo...

Secteurs	« Produit » naturel utilisé auparavant	Causes de sa substitution par un « produit » issu de l'industrie	« Produit » manufacturé de remplacement ; performance supplémentaire	Synthèse industrielle, production annuelle
Agriculture				
Habillement				
Hygiène et santé				
Sport				

## Propositions de réponses

<b>Secteurs</b>	« Produit » naturel utilisé auparavant	Causes de sa substitution par un « produit » issu de l'industrie	« Produit » manufacturé de remplacement ; performance supplémentaire	Synthèse industrielle, production annuelle
<b>Agriculture</b>	Fumier, lisier	Agriculture intensive, non contrôle de la quantité d'éléments (N, P, K) apportés	Engrais azotés : aminonitrate $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ammoniac $\text{NH}_3$ , urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , engrais phosphatés, engrais potassiques Apport bien contrôlé	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ matières premières : $\text{N}_2$ et $\text{CH}_4$ production mondiale et française : synthèse industrielle réaction en classe : dernière étape de la synthèse ; $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
<b>Habillement</b>	Soie naturelle Soie artificielle (dérivés de la cellulose) ou rayonne	Difficulté obtention matière première, maladie du ver à soie	Nylon : fibre régulière, élastique, résistante et peu onéreuse	Nylon 6,6 Matière première : pétrole Synthèse industrielle : acide aminocaproïque ou caprolactame Réaction en classe : chlorure d'adipyle et hexaméthylène diamine
	Colorants d'origine végétale : garance ou indigo		Alizarine ; coût du produit de synthèse moins onéreux, 1 t d'alizarine de synthèse a le même pouvoir tinctorial que 100 t de racines de garance	Colorants azoïque
<b>Hygiène et Santé</b>	Cendres et graisse		Savons : plus efficaces car carboxylates d'acides gras donnent des micelles... puis détergent : meilleur en eaux dures, bonnes propriétés tensio-actives	Préparation du savon et action détergente
	Décoction de plantes : écorce de saule...	Quantité d'arbres à utiliser	Aspirine de synthèse : faible coût de production paracétamol : même effet analgésique mais pas d'inconvénient hémorragique ou acide	Hémisynthèse de l'aspirine, du paracétamol
<b>Sport</b>	Bois, métal	Manque de performance	Fibre de carbone, kevlar, plastiques, composites ; plus souples ou plus résistants selon les cas..	Synthèse PVC, résine urée formol, bakélite, mousse de polyuréthane...

Le choix des items, non exhaustifs, a été fait pour pouvoir les illustrer expérimentalement par quelques synthèses réalisées en cours ou en TP. Il est conseillé de faire dans ce cours un peu d'histoire de la découverte du « produit » de synthèse ou de l'évolution des matériaux au cours des âges ainsi que d'aborder un peu la chimie industrielle et ses différentes composantes : matières premières, étude du procédé (transformations mises en jeu, conditions expérimentales), unités de production en relation avec le cours de géographie, aspects économiques (marché en relation avec le cours de SES, valeur ajoutée...) , production annuelle, problèmes des rejets, avenir du procédé...

## TP 4

### Synthèses d'espèces chimiques

Ce TP vient après les compléments d'information 3 : nécessité de la chimie de synthèse.  
L'élève est donc sensibilisé à l'importance de la synthèse.

#### Objectif d'apprentissage

Suivre un protocole de synthèse en respectant les consignes (sécurité, protection de l'environnement).

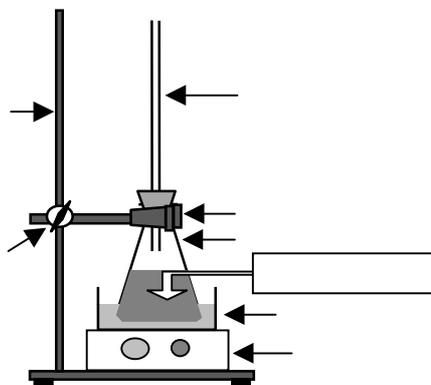
#### Des synthèses réalisables

conduisant à une espèce identique à celle extraite d'un produit de la nature

- Acétate de linalyle contenu dans l'odeur de lavande.
- Acétate de pentyle, contenu dans l'odeur de poire.
- Salicylate de méthyle contenu dans l'écorce de saule (et commercialisé sous le nom d'essence de wintergreen).
- Acétate de benzyle contenue dans l'odeur de jasmin.
- Acétate de 3- méthylbutyle contenu dans l'odeur de banane.
- Indigo (colorant).

Ces synthèses peuvent être réalisées à l'aide d'un réfrigérant à air. Il est souhaitable d'utiliser de faibles quantités de réactifs.

Schéma du montage (à légénder) :



**Remarque :** La synthèse de l'acétate de linalyle permet, avec un coût raisonnable pour le TP, une comparaison entre une espèce extraite par les élèves et un produit de la nature (voir BUP, Canaud F. (1996). *Aspic, lavande et lavandin*, 789, p.1941-1950).

#### Autres exemples de synthèses

L'enseignant peut aussi choisir de faire réaliser d'autres expériences que celle d'une espèce extraite de la nature, par exemple : un médicament (paracétamol), un polymère (nylon), un colorant, un savon, etc. selon ce qu'il aura choisi de traiter en compléments d'information ou en expérience de cours pour illustrer la nécessité de la chimie de synthèse.

Les protocoles correspondants sont largement décrits dans différents ouvrages, recueil de sujets d'Olympiades, articles du BUP...

## Un protocole expérimental : synthèse de l'acétate de linalyle

Le port des lunettes et des gants est obligatoire.

### 1. Préparation de l'ester

- Dans un ballon de 100 mL **bien sec**, introduire 5 mL de linalol.
- Sous la hotte, ajouter 10 mL d'anhydride acétique mesurés à l'éprouvette **bien sèche**. Boucher .
- Agiter quelques instants doucement en maintenant le bouchon.
- Réaliser le montage à reflux (La longueur du reflux à air est de 50 à 60 cm).
- Chauffer à reflux pendant une vingtaine de minutes (voir montage précédent).

### 2. Hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique

- Préparer 25 mL d'eau froide dans un bécher de 100 mL.
- Arrêter le chauffage. Refroidir le ballon (tenu par une pince) sous un courant d'eau froide.
- Verser doucement en agitant, le contenu du ballon dans le bécher. L'excès d'anhydride est détruit par hydrolyse.
- Laisser refroidir, au besoin, le contenu du bécher.

### 3. Extraction

- Verser le mélange dans l'ampoule à décanter.
- Décanter.
- Observer en vous aidant du tableau de données.
- Eliminer la phase aqueuse.
- Traiter la phase organique avec 30 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5%, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Procéder avec précaution, le dégagement gazeux peut être important ; dégazer souvent.
- Décanter, recueillir la phase organique dans un bécher.
- Laver la phase organique avec 20mL d'eau, éliminer la phase aqueuse.
- Récupérer la phase organique dans un flacon. Ajouter un peu chlorure de calcium anhydre.
- Conserver la phase organique (acétate de linalyle) dans un flacon bouché pour réaliser la chromatographie dans le TP suivant.

Tableau de données

	Linalol	Anhydride éthanoïque	Acétate de linalyle	Acide acétique
Densité	0,87	1,08	0,89	1,18
Température d'ébullition (1 bar )	199 °C	139,5 °C	220 °C	85 °C
Solubilité dans l'eau	Assez faible	Très soluble	Très faible	Très soluble

La caractérisation par CCM sera réalisée dans le TP suivant (TP 5).

### Remarque

On peut réaliser la synthèse de l'acétate de pentyle selon le même protocole opératoire en utilisant 5 mL de pentan-1-ol et 10 mL d'anhydride acétique.

## Synthèse de l'acétate de linalyle

### Exploitation

#### Généralités

Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs, et de parfums artificiels. Les parfums naturels et les senteurs doivent leur délicatesse à des mélanges complexes, souvent plus de cent substances. Les parfums artificiels peu coûteux sont souvent constitués d'un seul composé ou d'un mélange très simple. Ainsi l'éthanoate de 3-méthylbutyle est utilisé en solution alcoolique comme arôme de banane dans certaines eaux minérales et sirops.

L'acétate d'isoamyle ou l'éthanoate de 3-méthylbutyle fait partie de la catégorie chimique des esters ; il existe d'autres esters utilisés comme arômes alimentaires (voir les esters dans les apports théoriques : arômes alimentaires).

#### Écriture de la réaction chimique de synthèse

A cette époque de l'année, l'équation de réaction de synthèse de l'acétate de linalyle s'écrit sous la forme :



Les recommandations de l'UIAPC préconisent pour les acides carboxyliques et les esters " que le nom usuel est en général préférable " (*Source : Société Française de Chimie*).

#### Commentaires sur les différentes étapes de cette synthèse

Le chauffage permet d'accélérer la réaction, donc de réduire le temps.

L'addition d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium permet de neutraliser le mélange formé, à savoir de transformer l'acide acétique en acétate de sodium.

#### Quelques questions

1. Que signifie le mot reflux ? A quoi sert le réfrigérant à air ? Que se passerait-il si on ne mettait pas de réfrigérant ?
2. Indiquer le rôle du chauffage.
3. Indiquer le rôle de la pierre ponce.
4. Faire une phrase, qui explique le rôle d'un chauffage à reflux.
5. Pourquoi le réfrigérant doit-il rester ouvert à son extrémité supérieure.  
Dessiner l'ampoule à décanter et y placer la phase aqueuse et la phase organique. Indiquer dans quelle phase se trouve l'acétate d'isoamyle lors de la décantation. De quel(s) renseignement(s) avez-vous besoin pour répondre à cette question ?
6. Quelle est la nature du gaz qui se dégage lors du lavage avec la solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
7. Quel est le rôle du séchage ?
8. Qu'est-ce qu'une CCM ?

## Travail sur texte

### Espèces chimiques naturelles et espèces chimiques synthétiques Une petite histoire : l'ivoire des boules de billard

On raconte qu'en 1863 aux Etats-Unis, le billard faisant rage dans les "saloons", les boules blanches et rouges vinrent à manquer par pénurie d'ivoire. Un prix de 10.000 dollars fut promis à tout inventeur d'un produit de remplacement.

Les frères HYATT, alléchés par la proposition, utilisèrent comme point de départ une macromolécule naturelle aisément accessible : la cellulose (ils ne savaient pas à l'époque qu'il s'agissait d'une macromolécule).

Traitant la cellulose par un mélange d'acide nitrique et sulfurique, ils obtinrent le nitrate de cellulose, mais ce produit ne pouvait pas être moulé sans l'adjonction d'un plastifiant. L'addition de camphre en présence d'un solvant à base d'alcool fit l'affaire ; on obtint un plastique moulable et facile à colorer : le celluloïd.

*D'après Histoires des plastiques, Edition et Documentation industrielle.*

#### Questions

1. Citer quelques origines de l'ivoire.
2. Quelles sont les principales qualités de l'ivoire ?
3. Qu'est-ce qu'une macromolécule ? Donner des exemples de macromolécules naturelles et synthétiques.
4. Où trouve-t-on la cellulose ?
5. La cellulose est considérée comme un polymère naturel du glucose. Quelle est la formule brute du glucose ?
6. Donner les formules des acides cités dans le texte.
7. Le camphre est-il une substance naturelle ou (et) synthétique ? Donner des exemples d'utilisation du camphre
8. Peut-on classer le celluloïd dans les substances naturelles ou synthétiques ?
9. Donner une application du celluloïd.

## Travail sur texte

### Espèces chimiques naturelles et espèces chimiques synthétiques L'histoire de la margarine

Depuis des siècles, les hommes ont fait du beurre. L'histoire de la margarine ne commence qu'à la fin des années 1860. Dans les années 1850-1860, le développement des transports maritimes et la guerre de Crimée qui maintiennent les marins et soldats éloignés des sources d'approvisionnement en beurre frais, s'ajoutant à la poussée démographique dans les villes, amènent les pouvoirs publics à souhaiter disposer d'un succédané de beurre plus facile à transporter et à conserver, et venant accroître la quantité de matières grasses alimentaires disponible. Dans la perspective d'une guerre avec la Prusse, en 1866, Napoléon III offre une récompense à qui pourra produire un substitut du beurre pour ses troupes. Dans le discours de lancement du concours, il déclare qu'il faut « découvrir un produit propre à remplacer le beurre ordinaire pour la marine et les classes sociales peu aisées (sic). Ce produit doit être d'un prix de revient modique et être capable de se conserver sans contracter goût âcre et odeur forte ».

En 1869, l'inventeur français Mège-Mouriès propose un produit auquel il attribue le nom d'oléomargarine (du latin *oléum* : graisse et du grec *margaron* : perle, donc « perle de gras »), emprunté à Chevreul ; le produit final avait une consistance granuleuse et un aspect moiré comme les perles. Ayant observé que la graisse du lait se formait à partir du tissu adipeux dans le corps de l'animal, il imita le processus en fondant de la graisse de bœuf digérée par de la pepsine à 45°C, mélangée à du sel et du lait écrémé, et refroidie jusqu'à la consistance du beurre.

En 1872, la première usine de margarine fut érigée en Allemagne. Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que la production a atteint sa pleine extension. Aujourd'hui, elle dépasse la production mondiale de beurre. Le procédé de Mège-Mouriès a bien sûr beaucoup évolué depuis 1869, notamment la margarine n'est plus préparée à partir de graisse de bœuf mais à partir de matières grasses végétales.

Les huiles utilisées pour préparer les margarines sont celles de soja, maïs, arachide, palme, palmiste, coprah, tournesol ... Les huiles, en l'état ou hydrogénées, sont chauffées à 40°C environ puis mélangées dans les proportions voulues.

*La Chimie du petit déjeuner* (M. Terrien et J. Fournier)

#### Questions

1. Comment prépare-t-on le beurre à partir du lait ?
2. Citer d'autres matières grasses animales. Citer des matières grasses végétales.
3. Quel progrès technique justifie le développement des transports maritimes dans les années 1850-1860 ?
4. Que signifient les termes soulignés dans le texte ?
5. Rédiger une courte notice biographique de Chevreul.
6. Quelles qualités, que ne possède pas le beurre, demande-t-on à la margarine ?
7. Relever la phrase qui précise la transformation chimique donnant naissance à la première margarine.
8. Relever sur un emballage de margarine la nature de son composant essentiel.

## Exercice

### Synthèse

L'acétate d'isoamyle a l'odeur de banane. Il peut être obtenu par synthèse à partir de l'anhydride acétique et de l'alcool isoamylique.

#### *Données*

L'alcool isoamylique a pour densité  $d = 0,81$  et est très peu soluble dans l'eau.

L'anhydride acétique a pour densité  $d = 1,08$ , il est très soluble dans l'eau. Il réagit avec l'eau de l'acide acétique.

L'acide acétique a pour densité  $d = 1,05$ , il est très soluble dans l'eau.

L'acétate d'isoamyle a pour densité  $d = 0,87$  et est très peu soluble dans l'eau.

#### *Début du mode opératoire*

Mettre dans un ballon 5 mL d'alcool isoamylique et 10 mL d'anhydride acétique.

Adapter un réfrigérant à boules et placer l'ensemble dans un chauffe-ballon électrique.

Porter à ébullition douce pendant une heure.

Après refroidissement verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Ajouter 50 mL d'eau froide, après avoir agité et laissé décanter, éliminer la phase aqueuse.

#### *Questions*

1. Quels sont les dangers de l'anhydride acétique ? Comment se protéger ?
2. Pourquoi utilise-t-on un chauffe ballon électrique ?
3. Faire un schéma simplifié du ballon muni du réfrigérant à boules. On indiquera le chemin suivi par l'eau de refroidissement et celui par les vapeurs.
4. Comment s'appelle ce type de chauffage ? Quel est son intérêt ?
5. Représenter l'ampoule à décanter en précisant sur le schéma les positions relatives des phases aqueuse et organique après décantation.
6. Sachant que l'anhydride acétique a été mis en excès, quelle est la composition probable de la phase aqueuse ?
7. Quelle est la composition théorique de la phase organique ? Peut-on se contenter d'un seul lavage ?

## TP 5

### Extraction en vue d'identification et comparaison

#### Extraction par hydrodistillation de la lavande

Il semble préférable de considérer cette manipulation comme une expérience faite par l'enseignant devant les élèves, compte-tenu de sa longueur, du matériel utilisé, d'opérations délicates à réaliser par les élèves (ouverture d'eau pour les réfrigérants par exemple) et du temps qu'elle demande.

On a réalisé la synthèse de l'acétate de linalyle à partir du linalol et de l'anhydride éthanóique.

Comment peut-on identifier cette espèce chimique synthétique ?

Cette espèce synthétisée est-elle identique à la même espèce obtenue à partir de la lavande naturelle ?

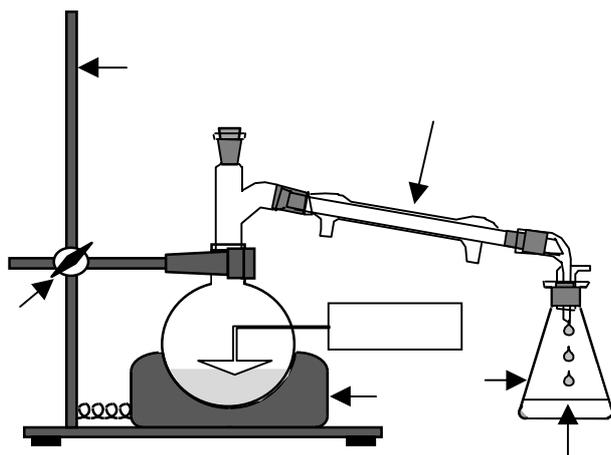
#### Hydrodistillation de la lavande

Pour extraire l'huile essentielle de la lavande ou du lavandin, on utilise une technique très ancienne : l'hydrodistillation.

Le montage utilisé par l'enseignant est donné ci-dessous.

On introduit dans le ballon 10 g de fleurs de lavande et 100 mL d'eau. On chauffe à ébullition le mélange jusqu'à obtenir environ 60 mL de distillat.

Schéma du montage (à légénder) :



Questions relatives à l'hydrodistillation.

- Annoter le schéma ci-dessus.
- Indiquer sur le schéma l'arrivée et la sortie de l'eau du réfrigérant.
- A partir de quel moment va-t-on recueillir le distillat ?
- Expliquer le principe de la technique employée.
- Quel est l'aspect du distillat obtenu ? Recueille-t-on de l'huile essentielle ?
- Quelle odeur a le distillat obtenu ?

#### Extraction de l'huile essentielle de lavande

Si l'enseignant a déjà réalisé cette extraction, interpréter le mode opératoire utilisé.

- 1<sup>ère</sup> étape : Ajouter 3 g de chlorure de sodium au distillat obtenu et agiter pour dissoudre le sel.
- 2<sup>ème</sup> étape : Transvaser la solution obtenue dans une ampoule à décanter et y ajouter 10 mL de cyclohexane.
- 3<sup>ème</sup> étape : Agiter l'ampoule à décanter en n'oubliant pas de la purger assez régulièrement.
- 4<sup>ème</sup> étape : Laisser reposer.
- 5<sup>ème</sup> étape : Recueillir dans un bécher sec la phase organique.
- 6<sup>ème</sup> étape : Ajouter dans le bécher du carbonate de potassium anhydre et agiter avec une tige en verre.
- 7<sup>ème</sup> étape : Filtrer la phase organique et la garder pour réaliser une CCM

**Données :** regarder avec attention le tableau suivant.

	eau	eau salée	cyclohexane	acétate de linalyle
densité	1	≈1,1	0,78	0,89
Solubilité dans l'eau			nulle	faible
solubilité dans l'eau salée			nulle	très faible
solubilité dans le cyclohexane	nulle	nulle		très soluble

***Questions relatives au protocole d'extraction***

1. Pourquoi ajoute-t-on du sel au distillat ? Deux raisons peuvent être invoquées.
2. Pourquoi ajoute-t-on du cyclohexane ?
3. Pourquoi faut-il agiter l'ampoule à décanter et la purger de temps en temps ?
4. Quel est le rôle de la 4<sup>ème</sup> étape ? Comment appelle-t-on cette étape ?
5. Représenter l'ampoule à décanter et y indiquer clairement la nature des deux phases.
6. Quelle phase faut-il recueillir ?
7. Quel est le rôle du carbonate de sodium anhydre ?

## **TP 5**

### **Identification et comparaison**

#### **Identification de l'acétate de linalyle synthétisé au cours du TP4**

#### **Comparaison de l'acétate de linalyle synthétisé et de l'huile essentielle extraite de la lavande par hydrodistillation**

- Préparation de la cuve à élution  
Mettre dans la cuve le morceau de papier filtre et le volume donné par l'enseignant de dichlorométhane. Fermer la cuve.
- Préparation de la plaque de chromatographie  
Préparer la plaque (5 × 10 cm) de façon à réaliser 4 dépôts.
- Réalisation des dépôts
  - Dépôt A : le linalol en solution dans du dichlorométhane.
  - Dépôt B : l'acétate de linalyle ( la référence ) en solution dans du dichlorométhane.
  - Dépôt C : l'acétate de linalyle que vous avez synthétisé. Mettre dans un petit bécher 5 mL de dichlorométhane et 10 gouttes de votre préparation.
  - Dépôt D : l'huile essentielle de lavande préparée par l'enseignant.
- Elution et révélation
  - Procéder à l'élution. Retirer la plaque de la cuve et repérer le front de l'éluant.
  - Sécher la plaque à l'air et révéler les taches avec le bocal contenant du sable et du diiode. Entourer les taches au crayon de papier.

#### **Questions relatives à la chromatographie**

- a) L'essence de lavande contient-elle de l'acétate de linalyle ? du linalol ?
- b) Votre préparation contient-elle de l'acétate de linalyle ? Contient-elle d'autres espèces chimiques ?
- c) Votre préparation contient-elle du linalol ? Est-ce que les différents lavages effectués ont été suffisants pour purifier l'acétate de linalyle ? Que pensez-vous de l'acétate de linalyle de référence fabriqué par une société industrielle ?

## **TP 5**

### **Situation problème expérimentale**

#### **Une situation problème en TP**

##### **Identification d'une espèce chimique synthétique et comparaison avec une espèce extraite de la nature**

La proposition suivante utilise la chromatographie ; elle a pour objectif d'amener l'élève à comparer l'espèce chimique synthétisée avec un extrait naturel comportant la même espèce chimique que celle de synthèse.

##### **Objectifs**

- Proposer une méthode expérimentale pour comparer deux espèces chimiques en s'aidant d'un tableau de données.
- Savoir interpréter, discuter et présenter les résultats d'une analyse comparative.

##### **Questions sur un exemple : l'eucalyptol**

L'espèce chimique de synthèse achetée dans le commerce est-elle identique à l'huile essentielle extraite de la nature\* ?

Est-il possible d'identifier dans l'huile essentielle la présence d'eucalyptol ?

*\* L'huile essentielle peut être achetée dans le commerce et/ou préparée par les élèves au laboratoire.*

##### **Démarche proposée pour répondre aux questions en laissant une autonomie à l'élève :**

extraction de l'huile essentielle contenue dans les feuilles d'eucalyptus, par exemple.

Les indications pratiques se trouvent dans le TP 5 évalué.

- Après avoir donné la définition d'une décoction, l'élève met en œuvre cette technique.
- A l'aide d'un tableau de données (températures de changement d'état, solubilités, densité), à pression atmosphérique et à température connues, l'élève :
  - prévoit l'état physique d'une espèce chimique,
  - choisit un solvant approprié pour faire une extraction,
  - prévoit le liquide surnageant dans un système constitué de deux liquides non miscibles.
- L'élève effectue l'extraction.

##### **Chromatographie**

L'éluant est donné, le révélateur est précisé.

##### **Remarque**

On peut envisager de construire une situation-problème à partir des caractéristiques physiques d'autres produits et de confier à l'élève la construction et la réalisation d'un protocole expérimental, par exemple l'acétate de linalyle...

## **TP 5**

### **TP évalué**

## **Un exemple de TP évalué : l'eucalyptol**

### **Descriptif du sujet destiné aux enseignants**

#### **Objectifs visés lors de ce T.P. évalué :**

Réaliser une expérience répondant à un objectif en respectant les consignes (sécurité, protection de l'environnement).

Reconnaître, choisir et utiliser le matériel de laboratoire.

Faire le schéma d'une expérience.

Savoir interpréter, discuter et présenter les résultats expérimentaux d'une analyse comparative.

#### **Ce sujet comporte deux parties :**

- une extraction avec une ampoule à décanter,
- une chromatographie sur couche mince (CCM).

**Le protocole de l'extraction est fourni, l'élève mène seul la chromatographie mais l'enseignant indique l'éluant et le révélateur ; l'élève réinvestit des savoir-faire déjà mis en œuvre, il est noté selon une grille de compétences expérimentales établie et sur ses réponses aux questions posées.**

#### **PREPARATION**

##### **Obtention de la décoction pour deux élèves**

Peser environ 10 g de feuilles d'eucalyptus globulus.

Les émietter très finement puis les introduire dans un erlenmeyer de 125 mL.

Ajouter 50 mL d'eau bouillante, adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer.

Chauffer à reflux 15 à 20 minutes, laisser refroidir, la décoction est prête.

Décantier ou filtrer sur coton de verre afin de recueillir la solution.

##### **Préparation de l'éluant**

L'éluant utilisé contient en volume 70% de cyclohexane et 30% d'acétate d'éthyle. Porter sur le flacon le pictogramme "nocif". **Les cuves sont préparées à l'avance avec l'éluant.**

##### **Préparation du révélateur**

Révélation au diiode.

**Respect de l'environnement : placer sur la paillassse professeur des flacons de récupération étiquetés si vous ne possédez pas les bidons ad hoc.**

##### **Conseils sur la préparation du poste de travail**

Bien séparer sur la paillassse le matériel nécessaire à l'extraction de celui pour la chromatographie.

Étiqueter soigneusement les flacons : éluant, eucalyptol de synthèse, révélateur.

##### **Conseils sur le déroulement de l'épreuve et sur l'évaluation :**

Le candidat doit faire appel au professeur trois fois au cours d'épreuve :

- une fois pour vérifier la bonne utilisation de l'ampoule à décanter et le rebouchage du flacon de cyclohexane après utilisation,
- une fois au moment du dépôt des microgouttes sur la plaque de chromatographie, l'enseignant vérifie alors la position des points et le diamètre le plus petit possible des microgouttes sur la plaque,
- une fois pour la révélation du chromatogramme, l'enseignant observe et apprécie les taches obtenues (vérification qui peut se faire après le départ des élèves).

##### **Organisation possible**

On peut suivant le matériel disponible faire travailler ¼ de classe pendant que l'autre ¼ cherche un exercice, puis permuter.

## L'eucalyptol

L'eucalyptus est un grand arbre dont les feuilles très odorantes possèdent des poches sécrétrices contenant des huiles essentielles, celles-ci sont contenues dans la solution proposée.

On vous propose de répondre **expérimentalement** aux deux questions suivantes :

### **Question 1**

L'espèce chimique de synthèse achetée dans le commerce est-elle identique à l'huile essentielle extraite de la nature ?

### **Question 2**

Est-il possible d'identifier dans l'huile essentielle la présence d'eucalyptol ?

Pour cela il faut d'abord isoler par extraction les huiles essentielles, puis effectuer une identification par chromatographie. A l'issue de celle-ci répondre aux questions posées.

### **1. Extraction des huiles essentielles de la solution proposée**

- A l'aide d'une éprouvette graduée, mesurer 25 mL de la solution proposée et la verser dans une ampoule à décanter.
- A l'aide de la pipette graduée, y ajouter 2 mL de cyclohexane.

*Appeler l'enseignant*

- Agiter doucement, en dégazant plusieurs fois.
- Extraire la phase organique et la recueillir dans un pillulier, boucher.
- Etiqueter le pillulier : huile extraite.

### **2. Chromatographie**

Attention ! Regarder le pictogramme de l'éluant

*Appeler l'enseignant au moment de déposer les microgouttes*

Réaliser la chromatographie.

### **3. Révélation**

Révéler au diiode

*Appeler l'enseignant*

### **4. Réponses aux questions**

### **5. Remise en état du poste de travail**

Récupérer les produits dans les flacons étiquetés "récupération"

*Appeler l'enseignant*

**Feuille réponse**

**NOM :**

**DOCUMENT REPONSE**

Document à compléter pendant l'épreuve et à rendre à l'enseignant

1. Dessiner le schéma de l'ampoule à décanter, en indiquant les positions relatives des phases aqueuse et organique.

Que signifie le pictogramme porté par le flacon de l'éluant ?

Répondre aux questions posées :

**Question 1**

L'espèce chimique de synthèse achetée dans le commerce est-elle identique à l'huile essentielle extraite de la nature ?

Justifier la réponse.

**Question 2**

Est-il possible d'identifier dans l'huile essentielle la présence d'eucalyptol ?

Justifier la réponse.

*GRILLE DE COMPETENCES*

Appels	Vérifications	Evaluation
Premier appel Ampoule à décanter	Reboucher le flacon de cyclohexane	*
	Ampoule à décanter tenue renversée lors de l'agitation	*
	Robinet ouvert lors du dégazage	*
	Bouchon retiré quand l'ampoule est sur son support	*
Deuxième appel	Utilisation du crayon de papier	*
	Place du trait de dépôt par rapport au niveau de l'éluant	*
	Place des dépôts	*
	Taille des microgouttes	*
	Changement de pipette après chaque prélèvement	*
Troisième appel	Repérage du front du solvant	*
	Soin de la chromatographie	*
Quatrième appel Fin de séance	Remise en état du poste de travail : récupération des produits, rinçage de la verrerie, propreté du poste	**

D'autres items peuvent être proposés comme, par exemple, vérification de la fermeture de la cuve à élution (couvercle vissé), identification des dépôts par un repère écrit sur le papier, etc.

**Feuille barème général***NOM :*

	<b>Barème</b>	<b>Note</b>
<b>Evaluation pendant la séance</b> (dans la grille de compétences, chaque étoile vaut 1 point)	13	
<b>Exploitation des résultats expérimentaux</b>		
Schéma de l'ampoule à décanter (forme, proportion, place des phases)	2	
Signification du pictogramme	1	
Question 1	2	
Question 2	2	
<b>NOTE sur 20</b>		

### Les arômes alimentaires

Avec l'aimable collaboration de Monsieur Hubert Richard, professeur  
ENSIA, 1 avenue des Olympiades, 91744 Massy

classification selon le codex alimentaire

Le codex alimentaire classe les substances aromatisantes en trois catégories :

- Naturelles, si elles sont isolées d'un aromate par des procédés physiques (distillation, extraction par solvant volatil, expression).
- Identiques aux naturelles, si elles sont obtenues par synthèse : leur constitution chimique est identique à celles des substances naturelles destinées à la consommation humaine.
- Artificielles, si elles n'ont pas été identifiées dans un produit naturel destiné à la consommation humaine.

un peu de vocabulaire

Un produit alimentaire contient de nombreuses espèces odorantes, que l'on peut percevoir de deux manières, soit par voie nasale directe, ce qui caractérise l'**odeur**, soit par voie rétronasale lorsque l'aliment est placé dans la bouche, ce qui donne naissance à l'**arôme**. Ces deux perceptions font partie d'un ensemble désigné sous le nom de **flaveur** et qui regroupe la saveur, l'astringence, l'odeur, l'arôme et la pseudo-chaleur.

Les **saveurs** fondamentales sont au nombre de quatre : acide, amer, salé, sucré ; on peut en adjoindre une cinquième : umami (glutamate de sodium).

**Astringence** : qualité de ce qui resserre les tissus (ou diminue la sécrétion).

**Pseudo-chaleur** : sensation d'un changement de température dans la bouche, par exemple impression de fraîcheur provoquée par le menthol contenu dans la menthe ; c'est encore l'effet de feu occasionné par la capsaïcine du piment enragé.

espèces odorantes

Ces composés odorants, que l'on désigne sous le nom d'arômes, c'est-à-dire sous le même vocable que la perception correspondante, sont des molécules organiques de faible masse moléculaire. Ils ont une pression partielle de vapeur suffisamment élevée à la pression atmosphérique et à la température ambiante pour qu'une fraction se retrouve dans l'atmosphère gazeuse environnant le produit alimentaire. Au cours de la respiration, ils atteignent la muqueuse olfactive et provoquent un stimulus.

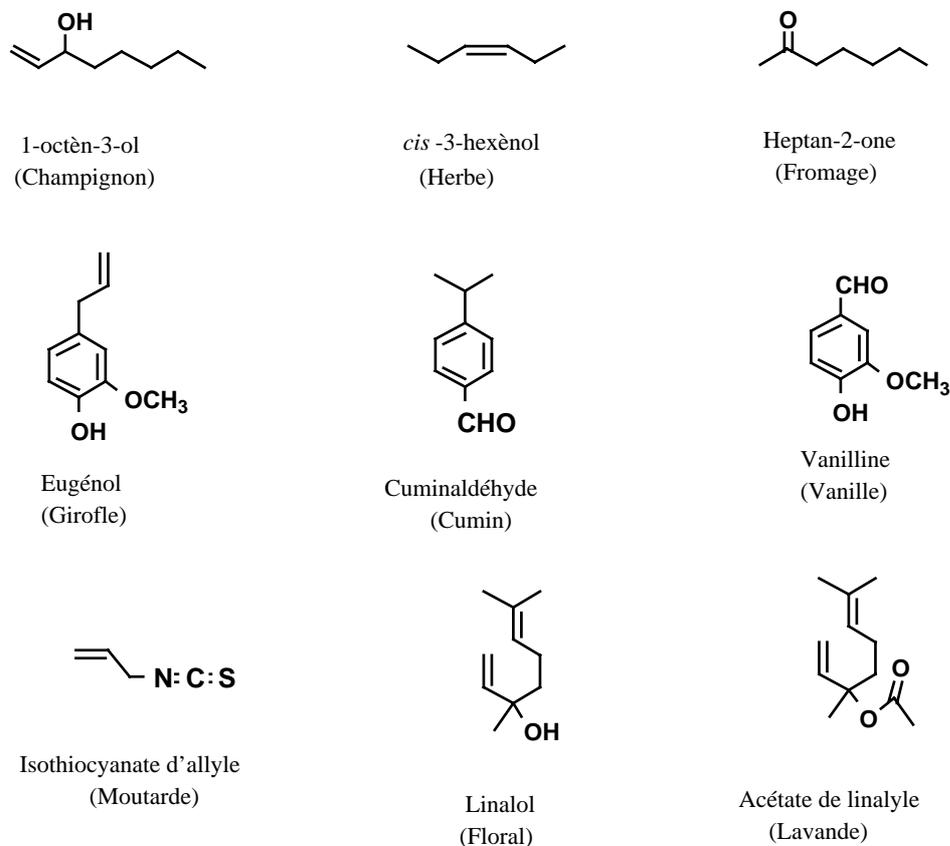
Ces constituants volatils appartiennent aux différentes classes de la chimie organique; on trouve des hydrocarbures, généralement de nature terpénique, et des composés possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels : alcool, éther-oxyde, aldéhyde, cétone, ester, amine, amide et divers hétérocycles. Ils n'apportent aucune contribution nutritive à l'aliment dans lequel ils se trouvent. Ils sont parfois sensibles à la chaleur et à la lumière ce qui nécessite de les conserver à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Un arôme naturel représente pondéralement une part infime du produit alimentaire dans lequel il se trouve, et pourtant, il est constitué de plusieurs centaines de composés volatils : plus de 800 composés dans l'arôme de café.

Mais parmi cette multitude de constituants, tous ne jouent pas le même rôle. Selon la nature de l'aliment, on peut distinguer trois cas de figures :

1). La note aromatique typique du produit alimentaire est donnée par un seul composé : cuminaldéhyde du cumin, 1-octèn-3-ol du champignon, l-menthol de la menthe poivrée etc. (Figure 1).

Figure 1.- Quelques molécules d'arôme caractéristiques



2). Plusieurs composés peuvent reproduire ou donner l'illusion de l'aliment :

- arôme de pomme avec le 2-éthyl-butyrate de méthyle, le *trans* -2-hexènol et l'héxanal (Figure 2),
- arôme de la pêche avec les  $\gamma$ -lactones en C6, C8 et C10, la  $\delta$ -lactone en C10, divers esters, alcools, acides et le benzaldéhyde (Figure 3).

3). Aucun des composés chimiques volatils identifiés dans un produit ne semble participer à la note caractéristique : cas du poivre et des arômes de chocolat.

Figure 2.- Quelques composés clefs de l'arôme de pomme

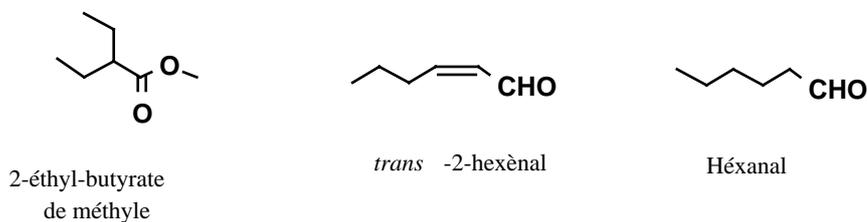
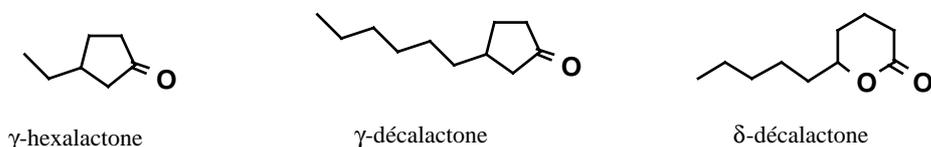
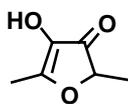


Figure 3.- Quelques composés clefs de l'arôme de pêche

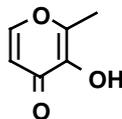


Certaines molécules odorantes peuvent exalter des saveurs sucrées ou des perceptions olfactives, comme le maltol, l'éthylmaltol (arôme artificiel) et le furanéol ; on dit que ce sont des exhausteurs (Figure 4).

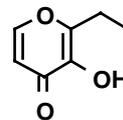
Figure 4.- Quelques exhausteurs



Furanéol  
(Fraise)



Maltol  
(Caramel)



Ethylmaltol  
(Caramel)

## Les matières premières de l'aromatisation

Extrait de l'article de B. MAYER (1991)

Pour la science, 160, p. 31

<http://www.pourlascience.com>

TYPE CHIMIQUE	PRODUIT NATUREL	COMPOSE PRINCIPAL	NOTE AROMATIQUE
ALCOOL	 CONCOMBRE	2-TRANS-6-CIS-NONADIENE-1-OL	VIOLETTE, FRAÎCHE, VERTE, CONCOMBRE
	 CHAMIGNONS	1-OCTÈNE 3-OL	CHAMIGNON, TERRE, FORÊT
	 MENTHE	MENTHOL	MENTHE
ESTER	 BANANE	ACÉTATE D'AMYLE	BANANE
ALCOOL TERPÉNIQUE	 GÉRANIUM	GÉRANIOL	CITRUS
	 ROSE	CITRONELLOL	ROSE, FLORALE, CITRUS
PHÉNOL	 GIROFLE	EUGÉNOL	ÉPICÉE, GIROFLE
	 ROSE	ALCOOL PHÉNYL ÉTHYLÉNIQUE	FLORALE, FRAÎCHE
ALDÉHYDE CÉTONE	 ORANGE	DÉCANAL	CITRUS
	 POULET	2,4,7-TRIDÉCATÉNAL	
	 VERVEINE	CITRAL	CITRUS, VERVEINE
AMINE	 PETIT GRAIN	N-ÉTHYL-N-MÉTHYL-ANTHRANYLATE	MANDARINE
ÉTHÉR	 ANIS	ANÉTHOLE	ANIS
	 ESTRAGON	MÉTHYLCHAVICOL	FRAÎCHE, VERTE, ÉPICÉE
HÉTÉROCYCLE	 TOMATE	2-ISOBUTYLTHIAZOLE	TOMATE
	 CAFÉ	TRIMÉTHYLPIRAZINE	RÔTI, CAFÉ, CHOCOLAT
AUTRES	 FLEUR DE JASMIN	INDOLE	FÉCAL, FLORAL

### Eléments d'histoire de l'extraction des huiles essentielles (1)

#### Evolution des techniques de distillation

Les principes odoriférants des plantes peuvent être extraits par divers moyens (largement exposés en particulier dans les ouvrages correspondants aux programmes de Terminale actuellement en vigueur). Les extractions par l'eau, l'huile ou les graisses sont utilisées depuis la plus haute antiquité, notamment en Egypte. Le procédé de distillation est sans doute plus récent.

C'est à ce dernier que nous allons nous intéresser plus particulièrement. Ce procédé, sous une forme rudimentaire était certainement utilisé au début de notre ère. Les historiens pensent que l'Ecole d'Alexandrie, fondée au III<sup>e</sup> siècle avant Jésus-Christ, en a été l'initiatrice. Dioscoride Pedianos, au I<sup>er</sup> siècle de notre ère, décrit ce procédé de transformation. Grec d'Asie mineure, il fait des études de médecine, devient médecin militaire sous Néron et parcourt l'Europe. On lui doit des écrits sur la médecine et la pharmacie. Il décrit des procédés de fabrication de remèdes dont des onguents ainsi que des techniques de transformation comme la distillation, la sublimation, la cristallisation et des appareils dont le bain-marie. Ses écrits ont profondément influencé Pline et il est cité fréquemment par Galien. Selon Jean-Baptiste Dumas, il décrirait l'appareil distillatoire sous le nom d'*ambix*.

Les Arabes développent le procédé de distillation pour fabriquer en particulier des parfums à grande échelle. Des manuscrits byzantins alchimiques du X<sup>e</sup> siècle qui présentent de nombreux dessins d'appareils dont des alambics, des chaudières et le bain-marie, s'inspirent également des écrits de Dioscoride. Les Croisés rapporteront d'Orient la technique de l'alambic.

Au Moyen-Age, l'alambic alexandrin est remplacé par l'alambic de forme classique. L'alambic alexandrin était constitué d'une cucurbite que l'on chauffait et au-dessus de laquelle était placé un condenseur en forme de cœur que l'on refroidissait par des chiffons humides. Le nouvel alambic comporte un déversoir en forme de serpent qui baigne dans une cuve à circulation d'eau. Cette forme classique va subsister jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle.

Au cours de la Renaissance, la distillation ne subit pas d'innovations décisives. Mais les appareils se perfectionnent, croissent en taille et en rendement. Léonard de Vinci propose bien quelques nouveautés dont le refroidissement du chapiteau par un courant d'eau sans contact avec le distillat mais son dessin ne paraît pas avoir été applicable. Sous Louis XIV, une ordonnance de Colbert, comme pour d'autres domaines de l'économie du pays, légifère les ateliers de distillation.

L'*Encyclopédie* de Diderot, ou *Dictionnaire raisonné des sciences et des arts*, propose, dans un volume de planches, les appareils utilisés dans un laboratoire de chimie. Les ustensiles ou différents appareils servant à la distillation y sont abondamment représentés. Rien dans le principe ne distingue un appareil du XVIII<sup>ème</sup> siècle d'un appareil de la Renaissance, voire de la période précédente.

Pierre-Joseph Macquer (1718-1784), dans son *Dictionnaire de Chymie*, paru en 1766, réédité en 1774, définit les mots suivants : alambic, distillation, huiles dont huiles essentielles, ce qui nous permet de préciser nos idées sur la connaissance et l'usage que l'on faisait de ces huiles ainsi que du rôle des différentes parties de l'appareillage (voir textes).

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, donc après la révolution chimique initiée par Lavoisier (1743-1794), le *Dictionnaire des sciences naturelles* écrit par les professeurs du jardin du Roi (Muséum d'histoire naturelle sous la direction de Cuvier), redéfinit la distillation et les huiles essentielles dans des termes plus modernes. Chevreul a été chargé d'écrire les articles distillation, huiles dont huiles essentielles (voir textes).

Au XIX<sup>e</sup> siècle, recueillir le distillat se fait couramment dans un vase florentin qui doit son nom à la ville de Florence où il a été utilisé pour la première fois. Le vase est muni d'une tubulure latérale à la partie supérieure pour les huiles plus lourdes que l'eau, à la partie inférieure pour les huiles plus légères. Ce vase permet de séparer en continu l'eau et l'huile. L'eau est toujours recueillie soigneusement et remise dans l'alambic. Déjà chargée en essence, elle permet une meilleure distillation.

Au début de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, on commence à s'intéresser à la distillation fractionnée du goudron de houille, résidu encombrant et inutilisé jusqu'ici des usines de production de gaz d'éclairage. Ces goudrons produisent rapidement de grandes quantités de benzène, de toluène et d'aniline. Les chimistes fabriquent alors les premiers colorants artificiels, puis au cours des décennies suivantes, les premiers médicaments et les parfums de synthèse. La *vanilline*, principe odorant de la vanille, peut être considérée comme le premier parfum de synthèse. En 1874, si on détaille encore le procédé d'obtention de la vanilline naturelle, on considère déjà que la molécule de synthèse a un avenir commercial.

Le bouleversement opéré par cette chimie naissante issue des substances extraites du goudron de houille puis par la synthèse de produits nouveaux, ou de produits naturels déjà exploités industriellement ou artisanalement, a contribué à donner de la chimie, une image forte de progrès. La fin du XIX<sup>e</sup> siècle est marquée par l'édition de nombreux ouvrages, dictionnaire de chimie, encyclopédie chimique, précis de chimie industrielle, histoire de l'industrie, etc., qui montrent la volonté de la société de faire le point sur, en quelque sorte, une nouvelle révolution.

L'industrie des parfums très traditionnelle doit se restructurer à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Le chimiste fait son apparition chez le parfumeur. En 1908, J.P. Durvelle, chimiste-parfumeur, comme il se présente, écrit :

« Depuis la première apparition de cet ouvrage, l'industrie des parfums a réalisé des progrès que nul n'aurait osé entrevoir à l'époque. Les nombreuses recherches faites dans la voie des parfums synthétiques ont eu pour point de départ l'étude des essences et des parfums naturels et de leurs éléments. Pour imiter les productions de la nature, il a fallu scruter ses voies, découvrir ses méthodes, discerner les variantes que dans sa souplesse incomparable elle y apporte suivant les circonstances de temps, de lieu, de sol, de climat, de température étudier les influences dues à l'intervention de l'homme, aux soins apportés à la culture des plantes aromatiques, à l'emploi des engrais, aux procédés d'extraction des parfums, etc. Il s'ensuit que les progrès réalisés dans l'industrie des parfums artificiels ont jeté un vif éclat sur l'étude des parfums naturels et contribué puissamment au développement scientifique de cette industrie. »

Durvelle ajoute plus loin que les éléments constitutifs des huiles essentielles sont : les *terpènes*, les *alcools*, les *éthers*, les *aldéhydes*, les *cétones*, les *phénols*, les *éthers de phénols*, les *lactones*, les *composés sulfurés* et les *paraffines*. Il propose donc d'étudier ces fonctions avant de décrire chaque essence.

Les procédés de distillation avaient déjà été considérablement améliorés. Il reste cependant des problèmes à résoudre. Les éthers contenus dans un grand nombre d'huiles essentielles sont partiellement saponifiés par la vapeur au cours de la distillation. Certains composants très importants pour le parfum de l'essence passent dans l'eau de la distillation et ne peuvent en être extraits complètement par le procédé usuel de cohobation (distillations répétées pour obtenir une plus grande concentration) et parfois sont partiellement décomposés. Et puis, il se produit dans la distillation des produits de décomposition volatils, de mauvaise odeur, qui déprécient les parfums. Il faut donc procéder autrement.

Si le principe de l'appareillage est toujours le même, on travaille maintenant au cas par cas, avec des solvants différents, afin de respecter au mieux la molécule que l'on désire extraire. La distillation avec solvant alcoolique est pratiquée déjà depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, on pratique la distillation sous atmosphère très réduite ou dans un courant de gaz carbonique. Dans la distillation sous pression atmosphérique, les essences perdent aussi de leur finesse à cause de la chaleur et du contact prolongé avec le métal de la cucurbitte. A la fin du siècle, on maîtrise mieux la distillation sous vide. Par exemple, la maison Schimmel et Cie, de Leipzig, qui publie un bulletin chaque trimestre, dévoile sa réussite, sans pour autant livrer son secret, en avril 1890 :

« Après des essais qui ont duré des années, nous avons réussi à résoudre le problème de la distillation dans le vide d'une manière pratique. Le premier appareil de ce genre, de grandes dimensions, a été construit dans nos propres ateliers. Les résultats qu'il nous a fournis jusqu'à ce jour nous permettent d'affirmer que la distillation des essences dans le vide est une conquête précieuse pour notre industrie. Le vide auquel nous atteignons nous permet de supprimer les inconvénients de l'emploi de la chaleur sur les essences délicates, facilement décomposables ; leur qualité est de beaucoup supérieure à celle des essences fabriquées d'après les anciens procédés ». Ce procédé est principalement utilisé pour les essences sans terpènes.

Aujourd'hui, certaines extractions se pratiquent avec des solvants volatils. La basse température d'ébullition permet en particulier d'éviter cette décomposition tant redoutée des molécules odorantes les plus fragiles. Enfin, une technique particulière, au dioxyde de carbone supercritique, permet d'éviter une partie des inconvénients précitées pour l'extraction des arômes.

On trouvera ci-après deux textes, l'un extrait du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, faisant le point sur la question des huiles essentielles en 1874, l'autre, de 1908, sur l'utilisation du récipient florentin.

Beaucoup reste à dire sur les procédés d'extraction des principes odorants des plantes. L'expression, l'enfleurage et la macération sont des procédés très anciens, toujours utilisés. La découverte et l'identification de chaque molécule odorante au cours du XIX<sup>e</sup> siècle ne peuvent être séparées de l'évolution théorique de la chimie. Outre ce dernier aspect, des recherches locales sur l'imbrication entre théorie et production artisanale

et (ou) industrielle pourraient se révéler motivantes pour les élèves des régions concernées. Dans le domaine des huiles essentielles, les techniques très traditionnelles, ne nécessitant qu'un cadre artisanal, ont tout à fait leur place à côté des industries utilisant la plus haute technologie. Ce n'est pas le moindre paradoxe de cette chimie au naturel qui tient tout autant du synthétique !

*Les textes que l'on trouvera ci-après peuvent être utilisés avec les élèves. Ils insistent sur les conditions physiques à remplir pour conduire correctement une distillation, sur les caractères propres à une huile essentielle, et sur ce qui la distingue d'une huile végétale fixe comme l'huile d'olive par exemple.*

*On peut donner ces textes en entier ou par morceaux, selon l'objectif que l'on se propose d'atteindre. L'orthographe et la ponctuation originelle ont été conservées. Chaque enseignant pourra éventuellement les adapter à la langue moderne. Les italiques sont ceux du texte originel. Parfois nous donnons une information entre crochets dans le texte.*

Danielle Fauque, GHDSO, Paris XI-Orsay.

## Eléments d'histoire de l'extraction des huiles essentielles (2)

### Conceptions de la chimie et techniques de laboratoire

Sans revenir aux conceptions anciennes, rappelons que la distillation, la calcination et la combustion ont joué un rôle important dans l'approche d'une connaissance de la structure de la matière. Dans le cadre du développement de la chimie paracelsienne, d'inspiration alchimique, il existe trois principes actifs, le soufre, le mercure et le sel, formés à partir de l'union des quatre qualités aristotéliennes (froid, chaud, sec et humide) et deux principes passifs, l'eau ou phlegme et la tête morte ou résidu de distillation. Ces cinq principes, non isolables, bien entendu, sont des principes de comportement et constituent, dans des proportions variables, les mixtes, c'est-à-dire les substances que l'on étudie.

La distillation a donc profondément marqué la chimie. Des principes sur lesquels s'appuient certaines doctrines chimiques sont inspirés de cette opération. La distillation qui s'opère par le feu, est analysée méthodiquement. Les chimistes qui la pratiquent au laboratoire pour différentes substances - et non seulement les huiles essentielles dont nous voulons parler - ont vu les phlegmes (les eaux) et les huiles s'échapper en laissant un résidu solide inerte souvent d'aspect résineux ou au goût salé. C'est à la distillation qu'il faut rattacher les principes alchimiques du soufre et du mercure. De même, N. Lemery (1645-1715) commencera son ouvrage de chimie - lequel eut un succès retentissant pendant trois quarts de siècle - qui sera réédité jusqu'en 1756, par un exposé de la définition des principes constitutifs des mixtes, c'est-à-dire des substances composées ; et ces définitions sous-entendent d'avoir à l'esprit le déroulement de l'opération de distillation : « l'eau qu'on appelle *phlegme* est le premier des principes passifs ; elle sort dans la distillation devant les esprits, quand ils sont fixes, ou après, quand ils sont volatils : elle ne se retire jamais pure, et il y reste toujours quelque impression des principes actifs ; c'est ce qui fait que sa vertu est ordinairement plus détersive que celle de l'eau naturelle : elle sert à étendre les principes actifs, et à modérer leur agitation ». Lémery précise bien cependant que ce qu'on appelle principes en chimie ne sont principes qu'en tant que nous ne pouvons les diviser davantage. Les principes sont donc les termes à l'époque de l'analyse chimique, laquelle est opérée très souvent par la distillation. Si nous insistons sur cet aspect, c'est pour attirer l'attention du lecteur sur le vocabulaire que véhicule encore aujourd'hui le procédé de distillation et que chacun entend quand il est question de parfum. Les traces de l'ancienne chimie, la chimie pré-lavoisienne, sont ici encore assez présentes.

Lavoisier n'étudie pas la distillation en soi mais il l'utilise comme technique courante au laboratoire à cette époque et selon ses besoins. Il préfère étudier la combustion et l'oxygénation des substances organiques. Cela lui permet de montrer que les huiles végétales sont constituées essentiellement de carbone, d'hydrogène et souvent d'oxygène. Pour la constitution des substances animales, il ajoute le phosphore et l'azote. L'analyse élémentaire est née. Lavoisier donne aussi une première composition centésimale du sucre. On peut considérer le savant français comme le père de la chimie organique moderne. Cette dernière se développe rapidement dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle autour de l'analyse immédiate et élémentaire. On recherche activement la composition centésimale des corps purs.

Sans nous étendre sur les différentes théories qui se côtoient ou se succèdent, regardons de plus près le travail de Liebig et Wölher publié en 1832 sur l'huile essentielle d'amandes amères. Ce travail exemplaire a initié toute une voie de recherche de la composition des huiles essentielles. L'essence d'amandes amères préparée aujourd'hui est utilisée en parfumerie et en pâtisserie. L'huile extraite autrefois par hydrodistillation était toxique à cause de la présence d'acide cyanhydrique.

Le travail des deux savants allemands a été précédé d'une série de recherches commencées dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle. En 1822, Robiquet affirme que l'huile d'amandes amères ne préexiste pas dans l'amande. A preuve, dit-il, l'huile fixe obtenue par simple pression n'a ni l'odeur, ni la saveur de l'huile volatile. Cette huile volatile n'est pas homogène. Elle contient, dit Robiquet, une partie plus volatile, azotée, et une partie cristallisable, sans azote. De plus, cette huile s'oxyde à l'air et se change en acide sans analogie aucune avec l'huile primitive.

Si on procède à une distillation alcoolique, aucune substance azotée n'est détectée. Robiquet ajoute que l'acide cyanhydrique n'est pas plus formé dans l'essence d'amandes amères que l'ammoniac n'est formé dans l'urée. Il montre aussi que la distillation des feuilles de laurier-cerise conduit à une essence identique à celle d'amandes amères.

En 1823, un chimiste bâlois, Stange, détermine la nature de la substance formée par oxydation dans l'huile d'amandes amères : il s'agit de l'acide benzoïque.

En 1830, Robiquet et son associé, Boutron, entreprennent de rechercher si l'acide benzoïque est tout formé dans l'essence d'amandes amères ou bien si elle n'en contient que les éléments. Ils procèdent donc à

l'action d'un courant de dichlore sur cette huile. Ils obtiennent une liqueur qu'ils traitent par l'eau. Cette liqueur donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque. Ils concluent donc que l'acide benzoïque ne préexiste pas dans l'huile ; il est une conséquence de son oxygénation : « il y a dans cette essence une espèce de radical », mais ils ne vont pas plus loin, n'isolent pas ce radical auquel d'ailleurs ils ne donnent pas de nom.

En traitant une solution alcoolique de l'huile, ils en retirent une substance cristalline de saveur amère qu'ils nomment *amygdaline*, de amygdala, amande en latin classique, et une résine. Cette amygdaline, disent-ils, préexiste dans l'huile d'amandes amères.

En 1832, Liebig et Wölher mettent en réaction avec de l'oxyde de cuivre, de l'huile d'amandes amères, au préalable bien purifiée de toute trace de substance azotée. Le résultat permet de connaître la composition de l'huile :  $C^{14}H^6O^2$  (selon la notation en équivalents de l'époque), soit  $C_7H_6O_2$  en notation atomique avec la composition centésimale suivante : %C = 79,24 ; %H = 5,66 ; %O = 15,10. Ces valeurs sont publiées dans les traités de chimie des décennies suivantes. On pourra vérifier que cette composition est celle que l'on obtient avec les masses molaires actuelles.

Liebig et Wölher procèdent à une série d'expériences sur cet aldéhyde, obtiennent en particulièrement la benzamide par action de l'ammoniac sec sur le chlorure de benzoyle. Ils montrent par une série d'expériences successives qu'une partie de la substance qui constitue l'huile d'amandes amères se transporte, se comporte comme un élément simple, d'un corps à un autre. Ils lui donnent le nom de *radical benzoyle*.

Ainsi, cette huile d'amandes amères donne naissance à des corps très nombreux d'une composition si remarquable, qu'elle est considérée à l'époque comme le « type » d'une classe d'essences désignée ordinairement par *aldéhydes* ou *hydrures*. Le mot type fait référence à une théorie chimique qui s'est avérée très fructueuse au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Elle permet en quelque sorte de distinguer dans l'écriture de la formule stoechiométrique du corps ce qui sera appelé plus tard le groupe fonctionnel, ou les radicaux hydrocarbonés au sens d'aujourd'hui, en quelque sorte.

La découverte de Liebig et Wölher ouvre la voie à des investigations nouvelles en chimie organique dans laquelle les jeunes chimistes s'engagent immédiatement. Les huiles essentielles deviennent un objet d'analyse et, une vingtaine d'années après, la composition d'un grand nombre de ces substances est déjà bien connue. Les huiles essentielles sont considérées comme n'étant pas des corps purs. Leur point d'ébullition n'est pas fixe. dans la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, on les range en trois catégories : les essences *hydrocarbonées*, les essences *oxygénées* et les essences *sulfurées*. Mais cette classification rencontre beaucoup de critiques car on sait maintenant que la catégorie des essences oxygénées regroupe des corps à fonction chimique très différente comme des aldéhydes (essences de canelle,...), des cétones (essence de rue,...), des phénols (essence de girofle,...), des éthers (essence de gaulthéria,...). Seul, le groupe des essences sulfurées apparaît comme naturel. Parfois des substances oxygénées sont mêlées aux substances hydrogénéocarbonées.

Cette deuxième partie, loin d'être exhaustive, propose à l'enseignant des informations lui permettant d'illustrer un exercice ou une expérience pratique et de sensibiliser l'élève à la démarche scientifique expérimentale.

Danielle Fauque, GHDSO, Paris XI-Orsay.

## Texte proposé

### Huiles essentielles

« On nomme huiles essentielles toutes celles qui ont dans un degré marquée l'odeur du végétal dont elles sont tirées ; il n'y a aucune de ces huiles qui n'ait assez de volatilité pour s'élever au degré de chaleur de l'eau bouillante ; d'où il suit que ce degré de volatilité, est encore un des caractères spécifiques de ces sortes d'huiles ; elles diffèrent de toutes les autres, et singulièrement de celles dont on a parlé dans l'article précédent<sup>1</sup> par ce degré de volatilité qui leur est propre. (...)

Quoi qu'il en soit, comme toutes les huiles essentielles sont capables de s'élever dans la distillation au degré de chaleur de l'eau bouillante, et que ce degré de chaleur ne peut leur occasionner d'altération sensible, comme il est aisé de s'en convaincre en comparant l'huile essentielle des citrons et autres qu'on peut tirer par la seule expression, avec la même huile tirée par une distillation bien conduite, c'est par le secours d'une pareille distillation, qu'on retire presque toutes les huiles essentielles employées dans la chymie et les arts. »

P.-J. Macquer, *Dictionnaire de chymie*  
Lacombe, 1ère éd, t. I, 1766, p. 589

Comparer ce texte avec celui de Chevreul. Chevreul distingue les huiles végétales fixes, des huiles végétales volatiles ou essentielles.

« Les huiles *végétales volatiles* ont pour caractère d'avoir toutes une odeur plus ou moins forte ; d'avoir une saveur plus ou moins âcre ; d'être un peu solubles dans l'eau ; de passer à la distillation avec ce liquide, et de lui communiquer leur odeur ; de se volatiliser, sans décomposition, à une température de 150 à 160 degrés.

Les huiles végétales fixes ont encore été nommées *huiles douces*, à cause de leur peu de saveur, et par opposition aux huiles végétales volatiles, qui sont très âcres. »

Chevreul, article huiles, in F. Cuvier (dir.), *Dictionnaire des sciences naturelles*,  
Levrault, 1819, t. XXI, p. 517.

Voici ce que dit Fourcroy, en Brumaire an IX

« On nomme *huile volatile*, par une opposition bien tranchée avec la précédente, le suc huileux, qui, chauffé comme l'huile fixe, s'élève plus ou moins promptement et facilement en vapeur. On la nommait autrefois *essence* et *huile essentielle*, parce qu'on la regardait comme déterminant véritablement l'existence ou l'essence des matières végétales qui la fournissaient. Outre le caractère de volatilité qui la distingue des huiles fixes, elle a de plus une odeur plus ou moins fragrante et aromatique ; et c'est encore en raison de cette seconde propriété qu'on l'avait désignée par les mots *essence* et *huile essentielle*.

Il n'en est pas de ce genre d'huiles comme des précédentes ; elles ne sont pas constamment cantonnées et isolées dans les semences ou les fruits des végétaux. L'expérience apprend que toutes les parties des végétaux sont susceptibles d'en contenir, et que par un contraste bien remarquable avec les huiles fixes, elles ne se rencontrent jamais dans l'intérieur de leurs graines même. Ce dernier fait, qui n'a pas assez fixé l'attention des chimistes et des naturalistes, prouve que les propriétés de ces huiles sont tout-à-fait opposées à celles des huiles fixes, et que leurs usages dans la nature et dans l'économie végétale sont tous différents... »

A. F. Fourcroy, *Système des connaissances chimiques  
et de leurs applications aux phénomènes de la nature et de l'art*,  
Paris, Baudouin, t. VII, brumaire an IX, p.352-353.

<sup>1</sup> A propos des huiles douces tirées des végétaux par expression.

## Texte proposé

### Distillation

« ...Comme dans l'espèce de distillation qui se fait à l'alambic, les vapeurs des corps volatils montent verticalement et se condensent dans sa partie supérieure ou *chapiteau*, cette sorte de distillation a été nommée *Per ascensum*. On peut faire distiller très commodément de cette manière toutes les matières assez volatiles pour monter à un degré de chaleur qui n'excède point celui de l'eau bouillante ; tels sont les *esprits recteurs*<sup>2</sup>, *l'esprit ardent*<sup>3</sup>, et *toutes les huiles essentielles*. (...).

Ce qui se passe dans la distillation en général est fort simple et fort aisé à concevoir. Les substances volatiles deviennent spécifiquement plus légères quand elles éprouvent un degré de chaleur convenable : elles se réduisent en vapeurs, et se dissiperoient sous cette forme, si elles n'étoient retenues et déterminées à passer dans des endroits plus froids, où elles se condensent et prennent la forme de liqueurs, si elles sont de nature à cela : sinon, elles se rassemblent en petites parties solides, qu'on appelle communément *fleurs* ; dans ce cas, l'opération, qui est néanmoins essentiellement la même, change de nom, et prend celui de *sublimation*. »

P.-J. Macquer, *Dictionnaire de chimie*,  
Lacombe, 1ère éd., t. I, 1766, p. 354-355

Le passage suivant insiste sur la nécessaire lenteur de l'opération :

« ... parcequ'en général, plus une substance volatile qui se sépare d'avec une substance fixe s'en sépare lentement, et plus cette séparation est exacte. C'est par cette raison, que quand on veut distiller suivant les règles de l'art, on est obligé de conduire la distillation de manière que la substance volatile n'éprouve précisément que le degré de chaleur nécessaire pour la séparer et l'enlever : cela est surtout indispensable, quand il n'y a point une grande différence dans le degré de volatilité des principes des corps qu'on veut décomposer par la distillation. On en a un exemple bien sensible dans toutes les matières huileuses concrètes ; lorsqu'on veut séparer l'acide et l'huile qui les constituent, comme ces deux principes ont presque le même degré de volatilité, ils ne manquent point de s'élever ensemble et sans avoir été désunis, en sorte que le corps composé passe en substance et sans avoir été décomposé, lorsqu'on presse une pareille distillation... : et même avec quelque ménagement que l'on conduise la plupart des distillations, il est très rare que les principes volatils qui passent soient exactement séparés de ceux avec lesquels ils étoient unis dans le composé ; ce qui oblige le plus souvent à soumettre les produits des premières distillations à de nouvelles distillations, qu'on nomme *rectifications*.

On peut donc établir, comme règles générales et essentielles de la distillation, qu'il ne faut appliquer que le juste degré de chaleur nécessaire pour faire monter les substances qui doivent distiller, et que la lenteur est aussi avantageuse, que la précipitation est préjudiciable dans cette opération. »

P.-J. Macquer, *Dictionnaire de chimie*,  
Lacombe, 1ère éd., t. I, 1766, p. 356

---

<sup>2</sup> Esprits recteurs : principe de l'odeur du corps, miscibles à l'eau quoique de nature huileuse. P.-J. Macquer, op. cit., p. 420.

<sup>3</sup> Esprit ardent : esprit-de-vin, alcool.

## Texte proposé

### Alambic

« L'alambic est un vaisseau qui sert aux distillations. Il y en a de plusieurs espèces qui diffèrent soit par leur forme, soit par la matière dont ils sont composés.

L'usage le plus fréquent des alambics est pour les distillations des principes très volatils qu'on tire de plusieurs substances, et particulièrement des végétaux. Quand les principes qu'on a intention de retirer par la distillation n'ont point d'action marquée sur les métaux, et qu'ils sont susceptibles de s'élever à un degré de chaleur qui n'excède point ou qui n'excède que peu celui de l'eau bouillante : on se sert d'alambics de cuivre bien étamés dans toute leur surface intérieure.

Les plus commodes de ces alambics, ceux qui peuvent servir à un plus grand nombre de distillations, sont composés des pièces suivantes ; la première, est une espèce de marmite, destinée à contenir, soit les matières qu'on veut soumettre à la distillation, soit de l'eau dans laquelle on plonge un autre vaisseau plus petit, et de même forme, et fait pour contenir les matières qu'on veut distiller au bain-marie. Ces pièces de l'alambic se nomment en général, *cucurbites*, parcequ'autrefois elles étoient de forme allongée, élevée, se rétrécissant beaucoup dans leur partie supérieure, et dégénérant en une espèce de col, ce qui les faisoit ressembler à une *calebasse*, ou à une *vessie*, dont quelques chymistes leur ont aussi donné le nom.

Les cucurbites des alambics de cuivre n'ont présentement aucun rapport à cette forme ; elles sont au contraire, larges, peu profondes et évasées. Cette nouvelle forme de cucurbites est infiniment plus avantageuse, en ce qu'elle accélère beaucoup les distillations, sans qu'on soit obligé de donner plus de chaleur. La raison de cela, c'est que la promptitude de la distillation est toujours proportionnée à celle de l'évaporation ; et que l'évaporation ne se faisant jamais qu'à la surface des corps ; plus ces corps présentent de surface, plus l'évaporation est prompte et facile. Or la forme large et évasée des cucurbites modernes est infiniment plus propre à faire présenter plus de surface aux corps, et surtout aux corps liquides qu'elles contiennent, que celle des cucurbites anciennes qui étoient hautes et étroites.

La première de ces deux pièces est de cuivre, pour être en état de résister à l'action du feu ; la seconde est ordinairement d'étain, et doit être travaillée de manière qu'elle entre très juste dans la première, et qu'elles se joignent si bien ensemble dans leur partie supérieure, qu'il ne soit point nécessaire de luter cette jointure. Il doit y avoir un petit tuyau ou gouleau à la partie supérieure de la première pièce, que l'on puisse boucher exactement, et par lequel on puisse aussi introduire de l'eau, ou tout autre liqueur à volonté.

La troisième pièce de l'alambic, est celle qu'on nomme le *chapiteau*, parce qu'elle lui sert de tête : cette pièce a la forme d'une calotte, ou d'un cône creux ; elle est pourvue d'une gouttière ou rigole qui règne dans son contour intérieur et inférieur ; ce chapiteau est aussi garni dans sa partie inférieure d'une espèce de collet qui doit entrer très juste indifféremment dans l'une ou dans l'autre des deux premières pièces, et de manière qu'on soit dispensé de luter. Enfin ce chapiteau doit avoir un tuyau qu'on nomme le *bec*, qui s'ouvre intérieurement dans la gouttière ; ce bec doit être de quinze à dix-huit pouces à l'extérieur, et incliné de manière qu'il fasse, avec le col de l'alambic, un angle d'environ soixante degrés.

La quatrième pièce des alambics de cuivre, est celle qu'on nomme le *réfrigérant* : c'est une espèce de seau, qui entoure tout le chapiteau, avec lequel il est exactement soudé dans son pourtour inférieur, et au bas duquel est ajouté un robinet. L'usage de ce réfrigérant est de contenir de l'eau fraîche, pour faciliter la condensation des vapeurs qui circulent dans le chapiteau ; son robinet sert à vider l'eau quand elle est devenue trop chaude, pour en substituer de la froide.

Comme dans les alambics de cuivre le réfrigérant et le chapiteau tiennent ensemble, on pourroit les regarder comme ne faisant qu'une seule pièce à eux deux ; cependant il est plus à propos de les distinguer, d'abord parceque leurs usages sont forts différents ; et en second lieu, parceque le réfrigérant n'est point essentiel à l'alambic. [Depuis que l'on adapte un serpentín aux alambics].

Le *serpentín* est un long tuyau d'étain, tourné en spirale, et arrangé dans un seau de cuivre, de manière que ses extrémités supérieure et inférieure sortent de ce seau, par deux trous, au tour desquels elles sont exactement soudées ; l'extrémité supérieure du serpentín reçoit le bec de l'alambic, et son extrémité inférieure entre dans un récipient qu'on y ajuste. On emplit d'eau froide le seau qui contient le serpentín : cette eau rafraîchit et condense parfaitement les vapeurs qui passent. Le principal avantage qu'à ce réfrigérant (car c'en est un véritable) sur celui qui est arrangé au tour du chapiteau, c'est qu'on a [constaté] qu'il n'est point sujet à retarder, ou même à arrêter la distillation comme ce dernier : car on a remarqué que cet inconvénient arrive constamment, quand il règne un certain degré de froid dans le chapiteau de l'alambic. (...)

Les alambics dont on vient de parler sont d'un grand usage pour la distillation des *esprits recteurs* des végétaux, de leurs eaux qu'on nomme *distillées*, de leurs *huiles essentielles*, des *esprits ardents*, soit purs, soit chargés du principe de l'odeur des plantes, et pour une infinité d'autres distillations de cette nature. (...)

## Texte proposé

### Essences

« Les essences ne sont pas des corps purs ; presque toutes constituent des mélanges ; on le reconnaît à l'inconstance de leur point d'ébullition. Sous le rapport de la composition, on les rangeait autrefois en trois classes, les essences hydrocarbonées, les essences oxygénées et les essences sulfurées. Ces dernières forment un groupe assez naturel, mais il n'en est pas de même des autres. Ainsi beaucoup d'essences sont un mélange d'hydrocarbures et de substances oxygénées, et quant à celles-ci, aucun lien ne les rattache, car dans les essences oxygénées on trouve les fonctions chimiques les plus différentes : des aldéhydes, essence de cumin, de cannelle, etc. ; des acétones, essence de rue, etc. ; des phénols, essence de girofle ; des éthers, essence de gaulthéria, etc.

Il n'est donc pas possible de classer convenablement les essences ; tous les principes oxygénés, du reste, dont la fonction est connue, sont étudiés dans ce livre sous leurs noms respectifs ; nous avons à faire connaître les propriétés et la composition de ces mélanges, qui constituent les huiles volatiles fournies par les végétaux.

Elles sont en plus grand nombre, avons-nous dit, formées d'un principe hydrocarboné et d'un principe oxygéné ; elles sont généralement moins denses que l'eau, mais quand le contraire a lieu, cela indique une plus forte proportion d'oxygène dans l'un des constituants.

Leur point d'ébullition est très variable ; il varie entre 160° et 240°. On peut souvent par la simple distillation fractionnée isoler les deux principes ; d'autres fois on est obligé ou de détruire l'un d'eux ou de le faire entrer dans une combinaison pour retirer l'autre à l'état de pureté. C'est ainsi qu'en agitant avec du bisulfite de soude une essence qui renferme une aldéhyde, cette dernière s'y combine, tandis que l'hydrocarbure se sépare et surnage le mélange.

Souvent le principe oxygéné est solide, on lui donnait autrefois le nom de *camphre* ou de *stéaroptène*, et il reste en dissolution dans la partie liquide, qu'on appelait *éleoptyène*. Quoiqu'on définisse les essences, des liquides huileux, il est cependant des corps analogues dans lesquels le *stéaroptène* domine à ce point qu'ils sont entièrement solides à la température ordinaire ; on lui a conservé le nom d'essences, telles sont : l'essence de menthe concrète, l'essence de cèdre concrète. D'autre part, il y a là un grand inconvénient de classification, car si le produit solide de la menthe est une essence, il faudrait aussi ranger le camphre et ses congénères dans la classe des essences ; aussi vaudrait-il mieux ne réserver ce nom qu'aux substances liquides, en reconnaissant toutefois ce qu'il y a là d'arbitraire, puisque tel corps peut être un camphre à 25° et une essence à 50°.

L'odeur des essences dépend souvent de l'altération que l'air leur fait subir ; ainsi, qu'on distille certaines essences dans le vide ou dans un courant d'acide carbonique sur de la chaux vive, on ne pourra reconnaître l'essence de citron de celle de genièvre ou de térébenthine ; mais si on les expose à l'air, chacune reprendra bientôt son odeur caractéristique. Par une plus longue exposition à l'air elles s'épaississent, deviennent visqueuses, souvent acides, et finissent par se transformer en résines... »

Ch.-A. Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*,  
Paris, Hachette, t.I, 1874, p. 1269-1270.

## Texte proposé

### Récipients de distillation

« La forme la plus pratique pour ces récipients est celle du vase florentin. Pour les essences plus lourdes que l'eau, comme l'essence d'amandes amères, le produit de la distillation est recueilli dans un vase cylindrique muni à sa partie supérieure d'un tube latéral par lequel l'eau s'écoule, tandis que l'essence s'accumule à la partie inférieure. L'eau qui a entraîné l'essence, et qui en est souvent chargée au point d'être laiteuse, est soigneusement recueillie et remise de nouveau dans l'alambic, comme nous l'avons déjà fait observer en parlant de la distillation.

Pour les essences plus légères que l'eau, ce qui est le cas général, on peut les recueillir dans le récipient florentin [piriforme] (...). Quand le liquide a atteint un certain niveau, l'eau rassemblée à la partie inférieure s'écoule par le tube recourbé fixé à la partie inférieure du récipient.

Une modification avantageuse a été apportée au récipient florentin par l'addition d'une tubulure latérale à la partie supérieure (...). L'eau distillée s'échappe par le tube [recourbé de la partie inférieure] tandis que l'essence s'accumule dans le vase à la surface de l'eau, et, quand elle a atteint le niveau [de la tubulure supérieure], s'écoule par la tubulure latérale (...).

Dans le courant de la distillation, si l'on veut recueillir l'essence, il suffit de boucher avec le doigt l'orifice du tube [inférieur], l'eau s'accumule alors dans le vase et fait monter l'huile essentielle jusqu'au tube [supérieur] de déversement. Ce récipient a entièrement remplacé dans la pratique le récipient florentin.

Lorsqu'on opère sur des quantités importantes, on emploie une série de vases du genre florentin ; on les établit alors en forme de terrasse ; pour les essences plus légères que l'eau, on leur donne 20 centimètres de diamètre x 20 centimètres de hauteur. On emploie généralement 3-4 de ces vases, de dimensions décroissantes. Dans le premier, le liquide est encore laiteux, il est clair en sortant du dernier ; on le fait alors passer de préférence dans la cucurbitte afin d'en retirer les dernières traces d'essence.

L'essence extraite du vase florentin sépare toujours un peu d'eau au repos ; on la sépare avec une pipette, ou encore en versant l'essence dans un entonnoir à déplacement qui permet de laisser écouler jusqu'à la dernière partie de la couche inférieure du liquide. »

J.-P. Durvelle, *Fabrication des essences et des parfums*,  
Paris, H.Desforges, 2e éd., 1908, p. 57-58.

[On peut imaginer le vase florentin comme une carafe piriforme, en verre, sans poignée, possédant une tubulure, genre col de cygne, partant de la partie inférieure et se recourbant seulement au niveau de la partie supérieure du vase. La modification apportée montre un vase cylindrique, genre éprouvette graduée, possédant deux tubulures. La tubulure inférieure en col de cygne comme dans le cas du vase florentin, et une petite tubulure presque horizontale à la partie supérieure. La partie supérieure du tube inférieur se courbe avant d'atteindre la base de la tubulure supérieure. *NDLR*].

## Grille de suivi des compétences mises en jeu lors des séances de TP

Compétences expérimentales	TP 1	TP 2	TP 3	TP 4	TP 5
Respecter les consignes : protection des personnes et de l'environnement					
Suivre un protocole					
Reconnaître, nommer et utiliser le matériel de laboratoire (verrerie, instruments de mesure...)					
Construire un montage expérimental à partir d'un schéma					
Faire le schéma d'une expérience					
Garder un nombre de chiffres significatifs compatibles avec les conditions de l'expérience					
Choisir le matériel en fonction des consignes données*					
Faire l'étude statistique d'une série de mesures indépendantes en utilisant une calculatrice ou un tableur					
Analyser des résultats expérimentaux et les confronter à une référence					
Analyser des résultats expérimentaux, les confronter à des résultats théoriques					
Identifier les paramètres pouvant jouer un rôle dans un phénomène					
Déterminer le domaine de validité d'un modèle					
Proposer une expérience répondant à un objectif (séparation des paramètres, validation d'une hypothèse, synthèse et analyse chimique)					
Utiliser les technologies de l'information et de la communication.					

\*Etant en phase d'apprentissage, il n'est pas encore demandé, dans la partie I, à l'élève de : « Choisir le matériel en fonction des consignes données » car le mode opératoire précise la verrerie à utiliser (dans le texte ou sur un schéma).

Rappel des titres :

- TP 1 : Familiarisation avec le laboratoire
- TP 2 : Extraction
- TP 3 : Séparation - Identification
- TP 4 : Synthèse
- TP 5 : Identification – Comparaison

## Apports bibliographiques

### Documentation

#### - Des livres de référence très complets

RICHARD H., MULTON J.L. (1992) coordinateurs. *Les arômes alimentaires*. Tec et Doc APRIA.

LINDEN G (1994). *Biochimie agro-industrielle* (chapitre arômes et colorants), Masson.

#### - Un livre simple et bien fait

GULLINO A. (1997). *Odeurs et saveurs*. Dominos Flammarion.

#### - Articles de revue

CHASTRETTE M. (1992). L'art de la parfumerie : des fleurs aux produits de synthèse. *L'Actualité Chimique*, mai-juin. p.257-264.

DEMOLE E. (1992). Parfums et chimie : une symbiose exemplaire. *L'Actualité Chimique*, mai-juin. p.227-237.

MAYER B. (1991). Les matières premières de l'aromatisation. *Pour la science*. 160, p.30-39.

RICHARD H. (1989). Les arômes. *Cahiers de nutrition et de diététique*. XXIV, 2, p.2-6.

SEU-SALERNO M. et BLAKEWAY J. (1987). La mousse de chêne, une base de la parfumerie. *Pour la science*, mai. p.82-92.

LICHTENBERGER R. (1997). Produits « chimiques » et produits « naturels ». *L'Actualité Chimique* p.24-28.

#### - Documentation spécifique : parfums

ROUDNITSKA E. (1980). Le parfum. *Que sais-je ?* éditions PUF.

DE BARRY N., TURONNET M., VINDRY G. (1998). *L'ABCdaire du parfum*. Flammarion.

SÜSKIND P. (1988) *Le parfum, histoire d'un meurtrier*. Livre de poche 6427.

#### - Documentation spécifique : les herbes et les épices

RICHARD H. (1992). *Epices et aromates*. Tec et Doc APRIA.

RICHARD H., LENOIR R. (1987). *Le nez des herbes et des épices*, éd. J. Lenoir

---

#### - Livre avec informations générales et manipulations

CAPON M., COURILLEAU-HAVERLAND V., VALLETTE C. (1993). *La chimie des odeurs et des couleurs*, Cultures et techniques. 256p.

#### - Articles de revue, avec manipulations

BRETHOMMÉ A., GREDIC. (1995). A propos des oranges. *BUP*. 89, p.957-961

CANAUD F. (1996). Aspic, lavande et lavandin. *BUP*. 789, p.1941-1950.

LAURON H., MALLET J.M., MESTDAGH H., ROLANDO C., VERPEAUX J.N., VILLE G. (1993). Des substances naturelles aux produits chimiques. *BUP*. 87, p.607-620

MASSIP C. (1997). Le quinquina. Un arbre d'Amérique du Sud pour guérir des fièvres des marais. *Revue du Palais de la Découverte*. 250, p.30-40.

**- Document Olympiades, avec manipulations**

Les Olympiades de la chimie TP n° 5 (1995). *L'art de la parfumerie : des fleurs aux produits de synthèse*. Académie de Metz-Nancy.

---

**Attention niveau terminale ! Ne pas utiliser tel quel en seconde.**

**- Document d'accompagnement des programmes de terminale (1992)**

**- Ouvrages scolaires (1992)**

Terminale S chimie, enseignement obligatoire : Parfums et TP (Hachette et Nathan).

---

**Associations, sociétés**

ARH association pour le renouveau de l'herboristerie

92, rue Balard, 75015 Paris.

Téléphone : 01 45 58 66 58

Télécopie : 01 45 57 23 83

Société française des parfumeurs (et osmothèque)

36, rue du parc de Clagny 78000 Versailles

Téléphone : 01 39 55 46 99

ONIPPAM

B.P. 8 - 04130 VOLX

Téléphone : 01 92 79 34 46

**Herboristeries**

BRUNERYE, 21 rue Saint-Antoine, 75004 Paris

GOUMANYAT et son royaume, rue de la Michaudière, 75002 Paris

Téléphone : 01 42 68 09 71

**Fournisseurs d'huiles essentielles**

ADRIAN, Bureau de Paris

« Horizon Sud », 137, rue Paul Hochart, 94240 L'HAY LES ROSES

Téléphone : 01 46 86 85 59

**Techniques de base au laboratoire**

BEAUDOUIN G.J., CHAVANNE M., FLAMAND E. et al, (1987). *Chimie organique expérimentale*, En particulier partie chromatographie. Belin.

BLANCHARD-DESCE M., FOSSET B., GUYOT F., JULLIEN L., PALACIN S. (1987). *Chimie organique expérimentale*, Hermann, collection enseignement des sciences.

Le guide pratique CIBA du laboratoire de chimie, *Edition Livre total* Lausanne et Polytechnica

**Activités documentaires**

GOFFARD M., (1998), Les activités de documentation de physique et chimie. Armand Colin.