

# Conception d'un appareillage de laboratoire robuste et original pour la mesure des teneurs en huiles essentielles par distillation.

G. DUVERNEUIL et M. VALENTE\*

CONCEPTION D'UN APPAREILLAGE DE LABORATOIRE ROBUSTE ET ORIGINAL POUR LA MESURE DES TENEURS EN HUILES ESSENTIELLES PAR DISTILLATION.

G. DUVERNEUIL et M. VALENTE (IRFA)

*Fruits*, Mars 1983, vol. 38, n° 3, p. 201-207.

**RESUME** - Le cleverger classique utilisé dans les laboratoires pour la détermination des teneurs en huiles essentielles nécessite, de par sa fragilité et son coût, des soins particuliers de la part du manipulateur. Son utilisation au niveau du contrôle des matières premières à l'usine peut s'avérer de ce fait délicate pour un personnel peu rompu aux analyses en laboratoire.

La conception de l'appareil présenté a été orientée vers la robustesse, de façon à éliminer les risques de fracture, tout au moins réduire les frais de réparation, engendrés par sa détérioration. Les performances de l'appareil sont également présentées.

Précisons que cet appareillage est uniquement destiné à la détermination des teneurs en huiles essentielles de densité inférieure à celle de l'eau et non miscibles : essences d'agrumes, d'origan ...

## DETERMINATION DE LA TENEUR EN HUILES ESSENTIELLES D'ECHANTILLONS D'AGRUMES

### Matériel et méthode.

Matières premières : les analyses se font sur un broyat d'orange Navel (cat. II, CAL. 4/5 Origine : Espagne).

Les oranges entières sont découpées en quartiers et broyées dans un mixer WARING (19.000 tr/mn) en présence d'une même quantité d'eau. Après mélange et homogénéisation des broyats ainsi préparés, des échantillons de 500 g environ sont prélevés et mis au congélateur (-20°C) pour analyse.

### Protocole expérimental.

L'objectif des essais est triple.

#### 1) Efficacité de la distillation et de la séparation des huiles essentielles

3 échantillons d'un même lot sont analysés. La teneur en huile essentielle d'un échantillon est déterminée avec un cleverger classique (●).

#### 2) Reproductibilité des mesures

Les teneurs en huiles essentielles de 4 échantillons provenant du même broyat sont déterminées.

Les conditions du fonctionnement de l'appareil sont identiques :

\* - Station de Technologie des Produits végétaux tropicaux, INRA - Domaine Saint Paul - 84140 MONTFAVET

(●) - Analyse réalisée par le laboratoire de M. HUET, IRFA, B.P. 5035 - 34032 MONTPELLIER CEDEX

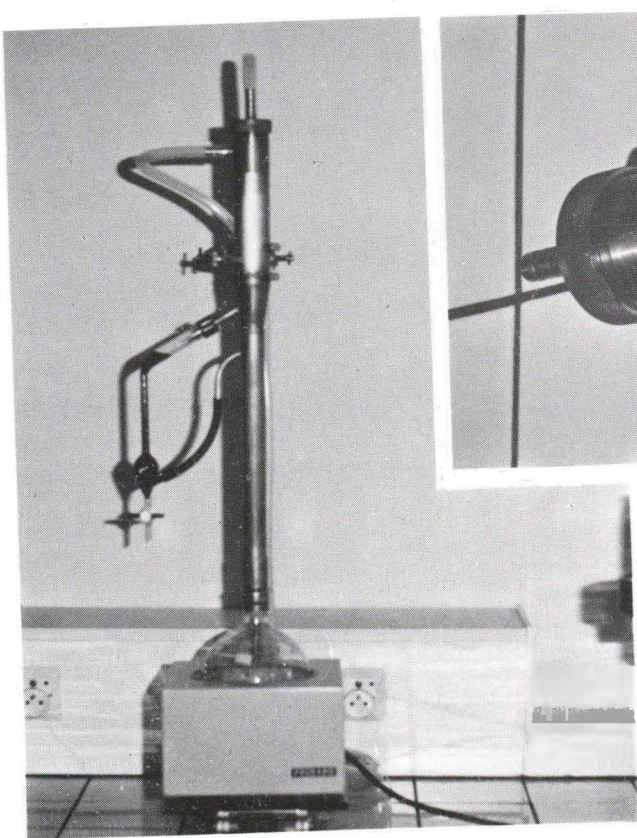


Figure 1 - Vue d'ensemble de l'appareillage.

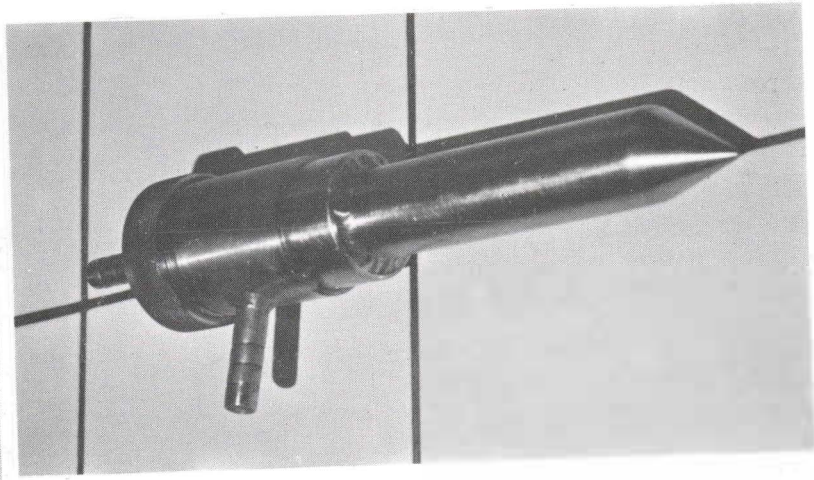


Figure 2 - Vue détaillée du condenseur.

Figure 4 - Vue détaillée de la partie verre de l'appareillage.

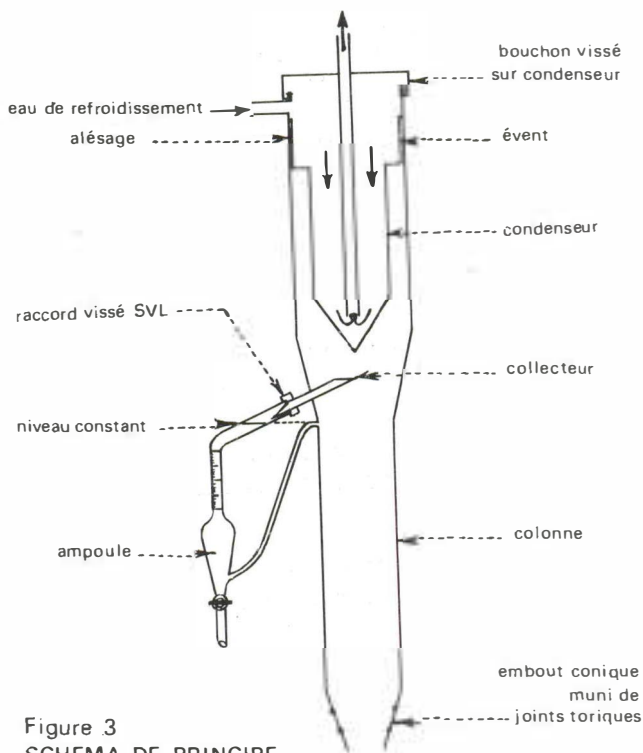
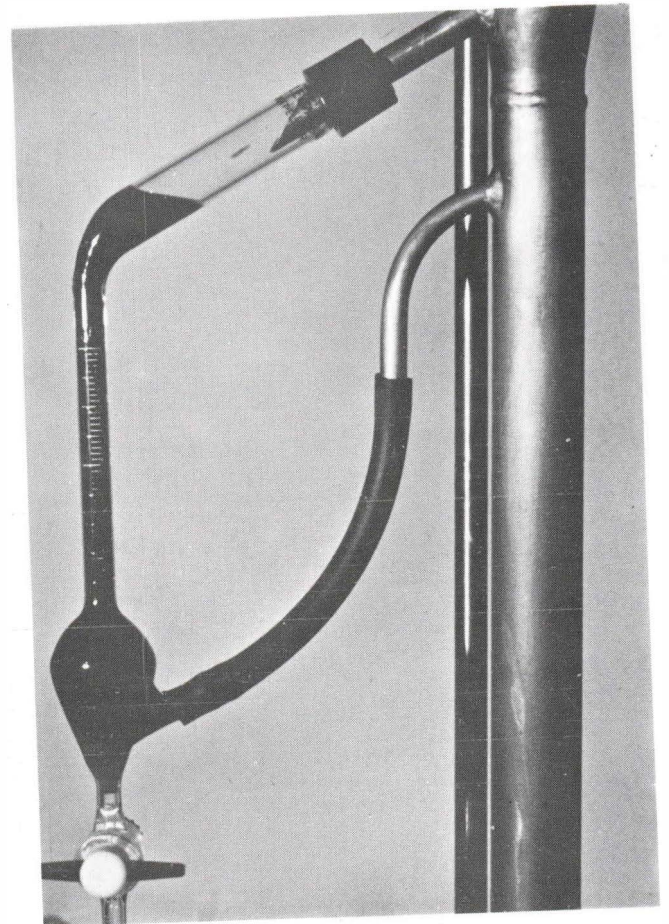


Figure 3  
SCHEMA DE PRINCIPE  
DE L'APPAREILLAGE.

**Description de l'appareil (figures 1 à 4).**

En faisant référence au clévenger classique, l'originalité du modèle réside au niveau des points suivants :

- alignement du condenseur avec la colonne,
- condenseur inox (meilleur transfert de chaleur), démontable,
- collecteur de gouttes,
- possibilité de réglage du niveau de séparation liquide-solide par coulissage du bouchon sur le tube récupérateur de gouttes.

La verrerie est limitée aux parties graduées, à l'ampoule et au ballon.

**1) Parties en acide inoxydable.**

a) la colonne : adaptable, par l'intermédiaire d'une pièce unique munie de deux joints toriques, à un ballon rodé normalisé 29/32 de 1 ou 2 litres.

Un piquage est pratiqué au sommet de la colonne pour la mise à niveau de la surface de séparation huile-eau.

b) le condenseur : la surface de condensation est constituée d'un tube terminé en sa base par un cône excentré, déposant les gouttes de condensat dans le collecteur (figures 2 et 3).

Le centrage du condenseur s'effectue par emmanchement de ce dernier dans la partie supérieure alésée de l'enveloppe du condenseur.

L'enveloppe étant soudée à la colonne par l'intermédiaire d'un raccord conique.

Deux événements situés au sommet du condenseur permettent une mise à l'atmosphère du condenseur.

c) le collecteur : entonnoir placé au niveau du raccord conique, débouchant sur l'extérieur par un tube en acier inoxydable sur lequel se réalise la jonction avec la verrerie (figure 3).

**2) Verrerie : cette partie de l'appareil permet :**

- la séparation huile-eau,
- la mesure du volume d'huiles essentielles contenues dans l'échantillon distillé,
- la récupération de ces huiles au niveau de l'ampoule.

La séparation liquide-liquide se fait par décantation dans un tube verre de 16 mm, incliné à 60° par rapport à la verticale et raccordé au collecteur inox par une jonction coulissante type SVL (figure 4).

Le tube est gradué au 1/20 de ml entre 0 et 2 ml. L'ampoule d'une contenance de 15 ml terminée par un robinet teflon, est reliée au sommet de la colonne par un tuyau de plastique souple (maintien du niveau constant dans la verrerie).

«La solution à distiller est contenue dans un ballon rodé normalisé 29/32, de 21, rempli à moitié.

L'utilisation d'un ballon rodé de 41, muni d'une réduction 45/40 - 29/32 peut s'avérer utile tant pour la distillation de mélanges peu riches en huiles essentielles que pour faciliter l'introduction de produit pâteux».

- débit et température de l'eau,
- alimentation du condenseur,
- conduite de la chauffe.

**3) Fiabilité de l'appareil.**

L'efficacité de ce dernier est vérifiée lorsque les conditions de fonctionnement sont défavorables :

- débit d'eau alimentant le condenseur réduit à 400 L/H (au lieu de 600 L/H).
- température de l'eau à l'entrée du condenseur supérieure à 28°C.

**Conduite des essais.**

Un poids connu d'échantillon (500 g environ) est introduit quantitativement dans un ballon de 2 litres. Le volume du liquide à distiller est ramené à 1 litre par addition d'eau de façon à éviter les surchauffes locales fréquentes pour des liquides trop pâteux.

**Conduite de la distillation.**

Le chauffe-ballon est réglé par un puissancestat.

Le régime de chauffe adopté est celui qui permet d'obtenir une ébullition régulière compatible avec la capacité d'échange du condenseur.

début distillation	→					fin distillation
temps en mn	0 mn	15 mn	45 mn	105 mn	120 mn	
repère du puissancestat	10	4	1,5	4		
temps de chauffe en mn	15	30	60	15		

**Conditions de fonctionnement du condenseur.**

La température de l'eau alimentant le condenseur est voisine de 13°C à l'exception d'un essai (N°5) pour lequel la température n'a pas été inférieure à 28°C tout au long de l'essai.

Le débit d'eau se situe autour de 550 l/H à 600 l/H.

Le sens de circulation de l'eau de refroidissement est tel que les vapeurs les plus chaudes sont au contact des points les plus froids du condenseur (échange co-courant).

**Mesure du volume des huiles essentielles.**

En fin d'essai on procède au rinçage du condenseur en surélevant légèrement ce dernier et en introduisant un jet d'eau distillée.

La phase huileuse est amenée au niveau de la partie graduée ; la lecture se fait à la demi-graduation près : 0,025 ml.

## TENEUR EN HUILES ESSENTIELLES DE BROyat D'ORANGE NAVEL.

N° Essai	Poids échantillon en g	Condenseur		Volume d'H.E. ml	Teneur en H.E. échantillon ml/kg	Teneur en H.E. fruit entier ml/kg	
		T° eau °C	Débit L/H				
LOT 1	$\alpha$	528.77	13	-	1.4	2.64 ± 0.05	5.28
	$\beta$	408.77	12	300	1.1	2.69 ± 0.06	5.38
	$\gamma$	-	-	-	2.55	2.59 ± 0.02	5.19
	Témoin						
LOT 2	1	630.39	13,2	540	2.025	3.21 ± 0.04	6.42
	2	632.35	13,3	560	2	3.16 ± 0.04	6.32
	3	502.28	13	590	1.6	3.18 ± 0.05	6.37
	4	493.56	13	-	1.575	3.19 ± 0.05	6.38
					Moyenne	3.18	6.37
	5	541.00	> 28	400	1.725	3.18 ± 0.04	6.37

H.E. : huiles essentielles.

Afin d'éviter les erreurs de lecture, il est nécessaire de s'assurer que le tube gradué est bien vertical.

### RESULTATS

#### 1 - Distillation, séparation des huiles essentielles.

Essai  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Lot n° 1.

L'échantillon témoin ( $\gamma$ ) analysé à l'aide du clewenger classique a une teneur en huiles essentielles légèrement inférieure (2,59) aux valeurs mesurées à l'aide de notre appareil 2,64 et 2,69 ml/kg.

Au vu de ces résultats et compte-tenu de la précision des mesures, nous pourrions considérer que l'appareillage permet la récupération complète des huiles essentielles contenues dans l'échantillon.

#### 2 - Reproductibilité des résultats.

Les échantillons 1, 2, 3 et 4 du lot n° 2 sont distillés dans les mêmes conditions. Les teneurs en huiles mesurées pour ces quatre échantillons sont très voisines : (3,21 ; 3,16 ; 3,18 ; 3,19). L'écart maximum avec la moyenne de ces valeurs est inférieur à 1 p. 100.

Moyennant quelques précautions (précisées dans le paragraphe suivant) l'appareillage permet donc d'effectuer des mesures de façon reproductible.

#### 3 - Fiabilité de l'appareillage.

L'échantillon 5 du lot n° 2 est analysé dans des conditions de fonctionnement différentes de celles adoptées pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 du même lot :

- débit d'eau alimentant le condenseur, réduit (400 l/H)
- température de l'eau à l'entrée du condenseur élevée (> 28°C).

Malgré ces conditions défavorables, la teneur en huiles essentielles mesurée pour l'échantillon 5 est identique à la moyenne relative aux quatre premiers échantillons (3,18 ml/kg). L'appareillage fonctionne donc de façon satisfaisante et ce dans des conditions diverses de température et de débit d'eau.

### DISCUSSIONS

#### Précision des analyses.

Compte tenu de la graduation adoptée, l'erreur relative commise sur la mesure se situe entre 1,2 et 1,6 p. 100 pour respectivement 2 ml et 1,5 ml d'huiles essentielles récupérées.

A titre de comparaison, il est utile, de préciser que le clewenger utilisé pour l'analyse du témoin possède également une graduation au 1/20 mais de 0 à 6 ml ; soit une erreur relative minimale de l'ordre de 0,4 p. 100 (pour 6 ml).

Dans le cas de nos échantillons, les teneurs en huiles essentielles ont été déterminées à 0,05 ml près.

Vu les difficultés d'obtention d'échantillons homogènes à partir d'un même broyat, et du fait des problèmes de rétention d'huiles essentielles par les parois du condenseur notamment, nous pouvons considérer comme acceptable le niveau de précision pour des contrôles en usine.

Par ailleurs, les écarts constatés entre les échantillons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont bien moins importants si l'on tient compte des fourchettes indiquées dans le tableau des résultats.

Mentionnons également les principales sources d'erreurs susceptibles d'intervenir au cours des manipulations :

- ébullition trop rapide entraînant un débit de vapeur trop important comparativement aux capacités d'échanges du condenseur d'où des pertes en huiles essentielles.

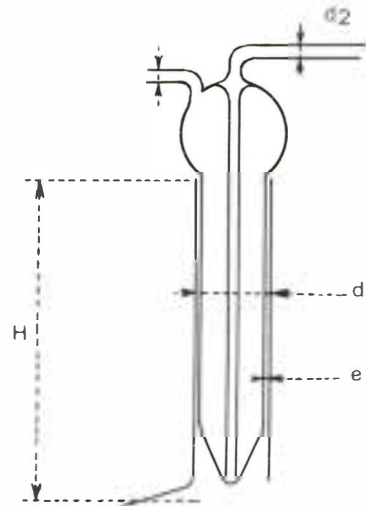
A ce titre, il est utile de respecter le programme de chauffe qui a permis d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures (essais 1 - 2 - 3 - 4 - 5).

- mauvais rinçage final de la surface de condensation. Avec l'acier inoxydable (poli) les fractions d'huiles essentielles récupérées en fin de distillation par lavage de ces surfaces sont négligeables voire nulles.

- lecture du volume d'huiles essentielles.

En dehors des erreurs de parallaxe, la non verticalité du tube gradué (due à la souplesse des raccords) peut constituer une source d'erreurs lors de la lecture du volume d'huile.

Par contre les risques d'inclusion de gouttelettes d'eau dans la phase huileuse sont réduites du fait d'une bonne séparation liquide-liquide : les gouttes de condensat glissent lentement le long des parois du tube verre pénétrant dans la phase huile sans la perturber.



CONDENSEUR

**Efficacité du condenseur.**

Le choix du matériau du condenseur s'est porté sur l'acier inoxydable en raison de ses qualités :

- mécaniques : résistance aux chocs, facilité d'usinage.
- thermiques : bonne conductibilité thermique  $\lambda = 15W/m^{\circ}C$  (1,13 W/m<sup>°C</sup> pour le verre).
- d'inertie chimique : résistance aux huiles essentielles extrêmement corrosives.

Cependant l'efficacité d'un condenseur n'est pas directement proportionnelle à la conductibilité thermique du matériau.

Les surfaces d'échange étant sensiblement identiques dans le modèle «inox» et le modèle «verre» décrit dans (1) AOAC (19.102), il importe d'évaluer le coefficient global de transfert de chaleur pour les deux condenseurs.

Nous adoptons pour hypothèses de calcul :

- débit d'eau du condenseur : 0,5 m<sup>3</sup>/h
- température de l'eau de refroidissement : 20°C
- température de condensation des vapeurs : 100° (vapeur d'eau pure à la pression atmosphérique).

- les propriétés physiques du condensat sont assimilées à celle de l'eau pure.

Les caractéristiques dimensionnelles des condenseurs sont exprimées ci-dessous en mm :

	d1 Ø intérieur	e épaisseur paroi	d2 Ø tube plongeur	H hauteur condenseur	S en m <sup>2</sup> surface d'échange
C. verre	35	1.4	8	95	1,0445 10 <sup>-2</sup>
C. inox	23,7	1.6	10	100	0,9160 10 <sup>-2</sup>

Partant de ces éléments on peut déterminer le régime d'écoulement de l'eau dans le condenseur (nombre de Reynolds) en calculant au préalable le diamètre hydraulique.

$$Re = \frac{Dv}{\nu}$$

	D Ø hydraulique en m	v vitesse moyenne de l'eau m/s	$\nu$ eau 20°C m <sup>2</sup> /s	Re	pour un débit de 500 l/H
C. verre	0,027	0.1523	1,02 10 <sup>-6</sup>	4.031	
C. inox	0,0137	0.383	1,02 10 <sup>-6</sup>	5.144	

Dans les deux cas nous sommes en régime turbulent.

Le coefficient global de transfert de chaleur est la résultante des 3 composantes suivantes :

- transfert par convection entre le liquide de refroidissement et la paroi interne du condenseur : coefficient  $\alpha_L$ .
- transfert par conduction au travers de la paroi du condenseur :  $\alpha_c = \frac{\lambda}{e}$
- transfert par convection entre la vapeur en condensation et la paroi externe du condenseur : coefficient  $\alpha_v$

Le coefficient global  $\alpha$  est tel que : 
$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_v} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_L}$$

Calcul de  $\alpha_L$  : une expression (HAUSEN) peut être utilisée dans le cas de tubes coaxiaux pour estimer les transferts de chaleur :

la relation donne le nombre de Nusselt (Nu) en fonction du Re, du Prandtl Pr, et d'un rapport  $\frac{H}{D}$  qui est ici le rapport

entre la hauteur du condenseur et le diamètre hydraulique.

$$Nu = 0,0235 (Re^{0,8} \cdot 230) (1,8 Pr^{0,3} \cdot 0,8) \left(1 + \left(\frac{D}{H}\right)^{2/3}\right) \quad (2)$$

$$Nu = \frac{\alpha_L D}{\lambda} ; Pr = \frac{\nu \rho c_p}{\lambda}$$

Les conditions de validité de cette relation sont satisfaites.

$$2.320 < Re < 10^6 \text{ et } 0,6 < Pr < 10^3 \text{ et } 1 < \frac{H}{D} < \infty$$

Pour le calcul, diffusivité thermique, conductibilité et viscosité cinématique sont celles de l'eau à 20°C.

Condenseur	Re	Pr	D/H	Nu	$\alpha_L$ W/m <sup>2</sup> °C
Verre	4.031	7.13	0.284	44	978
Inox	5.144	7.13	0.137	51	2.230

Calcul de  $\alpha_c$ .

Nous prenons comme valeur de la conductibilité thermique :  
 15W/m°C pour l'acier inoxydable  
 1,13 W/m°C pour le verre.

Dans ces conditions :

Condenseur	$\lambda$ W/m°C	e en mm épaisseur paroi	$\alpha_c$ W/m <sup>2</sup> °C
verre	1,13	1,4	807
inox	15	1,6	9.375

Ce coefficient est défini pour le verre pour l'épaisseur la plus faible (1,4 mm).

Estimation de  $\alpha_v$

Ce coefficient peut être estimé pour la condensation de vapeur d'eau pure sur une paroi convexe verticale en utilisant l'expression de BROWN (2) :

$$Nu = 1,13 \left[ \frac{H^3 \rho g \Delta H}{\lambda \nu \Delta \theta} \right]^{0,25} \quad Nu = \frac{\alpha_v H}{\lambda}$$

$\lambda$   $\rho$  et  $\nu$  concernent la conductibilité, la masse volumique et la viscosité cinématique du condensat (eau) à une température conventionnelle  $\theta$ .

$$\theta = \theta_v - 0,75 (\theta_v - \theta_S) \quad \theta_v = \text{température de condensation de la vapeur}$$

$$\theta = 40^\circ\text{C} \quad \theta_S = \text{température de la paroi du condenseur}$$

$\Delta H$  est la chaleur latente de vaporisation par kg d'eau évaporée

A 100° pour l'eau pure,  $\Delta H = 2,258 \cdot 10^6$  J

$$\Delta \theta = \theta_v - \theta_S = 80^\circ\text{C}$$

Condenseur	H en m	Nu	$\alpha_v$ W/m <sup>2</sup> °C
Inox	0,10	1020	6.413
Verre	0,095	981	6.496

Les coefficients d'échange sont quasiment identiques.

Coefficient global d'échange.

$$\alpha = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_v} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_L}}$$

Les résultats du tableau ci-après ne sont que des estimations sur le calcul au moyen d'expressions polyvalentes. Toutefois elles permettent d'indiquer des ordres de grandeur de ces coefficients de transfert et surtout les facteurs limitant le transfert.

Il est possible ainsi d'améliorer l'efficacité du condenseur inox en augmentant le débit d'eau alimentant le condenseur (car  $\alpha_L < \alpha_v < \alpha_c$ ).

Par contre pour le condenseur verre, la conduction est le facteur limitant le transfert : l'augmentation du débit d'eau n'aura pas le même effet. Au mieux ( $\alpha \approx \alpha_v$ ) le coefficient global de transfert atteindra 650 W/m<sup>2</sup>°C.

Nature du transfert	condenseur inox		condenseur verre	
	$\alpha$ W/m <sup>2</sup> °C	1/ $\alpha$ m <sup>2</sup> °C/W	$\alpha$ W/m <sup>2</sup> °C	1/ $\alpha$ m <sup>2</sup> °C/W
convection côté vapeur $\alpha_v$	6.413	1,559 10 <sup>-4</sup>	6496	1,539 10 <sup>-4</sup>
conduction au travers paroi $\alpha_c$	9.375	1,066 10 <sup>-4</sup>	807	12,391 10 <sup>-4</sup>
convection côté liquide $\alpha_L$	2.230	4,484 10 <sup>-4</sup>	978	10,224 10 <sup>-4</sup>
		$\Sigma = 7,109 10^{-4}$		$\Sigma = 24,154 10^{-4}$
$\alpha = \frac{1}{\Sigma} \text{ W/m}^2\text{°C}$		$\alpha = 1.406$		$\alpha = 414$
			$\frac{\alpha \text{ inox}}{\alpha \text{ verre}} = 3.4$	

Ci-dessous l'évolution du coefficient global de transfert calculé par 3 débits différents.

	D <sub>1</sub> = 0,5 m <sup>3</sup> /h	D <sub>2</sub> = 1 m <sup>3</sup> /h	D <sub>3</sub> = 1,5 m <sup>3</sup> /h
$\alpha$ inox	1406	2046 (+ 45 p. 100)	2387 (+ 63 p. 100)
$\alpha$ verre	414	529 (+ 27 p. 100)	577 (+ 39 p. 100)
rapport	3.4	3.80	4.13

Le gain d'efficacité du condenseur «inox» permet de travailler avec des écarts de température plus faible au niveau de l'échangeur (température du fluide de condensation élevée).

### CONCLUSION

La robustesse de l'appareil de distillation présenté, constitue la qualité essentielle du modèle.

D'autre part, la réalisation pratique de la partie en acier inoxydable ne présente pas de grosses difficultés si l'on dispose d'un tour.

Le fait que le coût de la verrerie ne représente qu'un tiers environ du coût d'un clevenger tout verre met en évidence l'intérêt d'utiliser cet appareil dès que les conditions de manipulations s'éloignent de celles d'un laboratoire d'analyses.

Par ailleurs, l'appareil permet de déterminer des teneurs en huiles essentielles d'échantillons dans des conditions de reproductibilité et de précision convenable pour un contrôle en usine.

Le choix de l'acier inoxydable au niveau du condenseur permet par l'accroissement du coefficient global d'échange de chaleur, d'élargir le domaine de fonctionnement du condenseur (débit d'eau réduit, température de l'eau élevée).

### SYMBOLES UTILISES

C <sub>p</sub>	chaleur massive J/kg°C
D	diamètre hydraulique m
g	accélération (pesanteur) m/s <sup>2</sup>
Nu	Nusselt N.S.D.
Pr	Prandlt N.S.D.
Re	Reynolds N.S.D.
v	vitesse moyenne m/s
$\alpha$	coefficient de transfert W/m <sup>2</sup> °C de chaleur.
$\lambda$	conductibilité thermique W/m°C
$\nu$	viscosité cinématique m <sup>2</sup> /s
$\rho$	masse volumique kg/m <sup>3</sup>

Usinage des pièces et montage de l'appareil :  
J. ARAKELIAN, Atelier mécanique - INRA  
Technologie des Produits végétaux - Montfavet

Partie en verrerie graduée :  
S.N.E.L. - Montpellier

### BIBLIOGRAPHIE

- Official Methods of Analysis of AOAC, 1960. Edition
- LONCIN (M.).  
Génie industriel alimentaire - Aspects fondamentaux.  
Masson ed., Paris 1976.

