

2nd Congrès Français du Génie des Procédés, Toulouse  
5-9/09/1989  
(Organisé par la Société Française de Chimie Industrielle)

Cinétique d'extraction solide-liquide de l'acide chlorogénique  
du café vert

K. DIBERT\*\*, E. CROS\*\* et J. ANDRIEU\*

- \* Université de Lyon I Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés  
Bat 305 URA CNRS D.1328 69622 VILLEURBANNE Cédex
- \*\* CIRAD-IRCC Institut de Recherche sur le Café et le Cacao  
Avenue du Val de Montferrand B.P. 5035 34032 MONTPELLIER Cédex

## Résumé

On a étudié l'influence des principaux paramètres opératoires - diamètre des particules, rapport massique mouture/ solvant, température - sur le rendement d'extraction de l'acide chlorogénique du café vert à l'aide d'un solvant, constitué d'un mélange méthanol + eau.

Le processus de transfert, dans la gamme des températures industrielles d'extraction -à savoir  $30^{\circ} < T < 50^{\circ}$ - est totalement contrôlé par la résistance interne de transport à l'intérieur des grains de sorte que ces résultats ont été interprétés par un modèle diffusionnel. Le processus de diffusion est faiblement activé ( $E_a \approx 2,3$  kcal/mol).

## I INTRODUCTION :

En raison de la surproduction mondiale de café, il devient intéressant de valoriser les refus de café par séparation de constituants tels que l'huile de café ou l'acide chlorogénique composés à haute valeur ajoutée utilisables dans les domaines aussi divers que la cosmétologie, la pharmacie ou l'agro-alimentaire. Ainsi au cours de ce travail nous avons déterminé certaines données thermodynamiques [1] et cinétiques [2.] nécessaires au calcul d'une installation industrielle continue d'extraction solide-liquide de l'acide chlorogénique à l'aide d'un solvant constitué d'un mélange méthanol + eau.

Les données cinétiques ont été déterminées au laboratoire en fonction des variables opératoires suivantes :

- température d'extraction
- rapport massique mouture/solvant
- diamètre des particules.

## II MATERIELS ET METHODES

Ces résultats ont été obtenus avec des grains de café vert - variété ROBUSTA (Côte d'Ivoire)- transformés en mouture calibrée par broyage et tamisage ; la concentration initiale en acide chlorogénique était égale à  $y_a = 5,5$  % (fraction massique) Le diamètre moyen des différents lots variait autour de  $d_p = 618$   $\mu$ m. Les caractéristiques morphologiques moyennes sont les suivantes :porosité interne,  $\epsilon_i = 0,15$  ; volume des pores,  $V_p = 0,15$  cm<sup>3</sup>/g ; masse volumique apparente,  $\rho_a = 1910$  kg/m<sup>3</sup> ; nombre de grains par gramme de café vert,  $N_p = 3\ 600$ /g.

Les paramètres d'extraction étaient les suivants :

- température : 30, 40 et 50° C
- rapport massique mouture /solvant, R : 0,10 ; 0,20; 0,30; 0,40

Les détails concernant les techniques d'analyse ainsi que le dispositif expérimental sont indiquées à la référence [2].

### III RESULTATS ET DISCUSSIONS :

#### III-1 Modèle général [3,4,5] :

Nous admettons que le processus d'extraction solide-liquide peut se représenter à l'aide du modèle diffusionnel simple (loi de Fick)- modèle à un paramètre, à savoir la diffusivité effective moyenne du soluté dans le grain, diffusivité supposée indépendante de la concentration en soluté dans la solution contenue dans les pores du grain, notée  $c_s$

Compte-tenu des résultats des données d'équilibre nous tenons compte de l'adsorption de ce soluté à la surface interne des pores du grain, l'isotherme d'adsorption étant supposée linéaire (constante  $K_a$ )

Supposant que la résistance dans le film entourant le grain est négligeable, l'écriture du bilan matière du soluté en variables réduites - rayon,  $\rho = r/R$  ; temps,  $\theta = t/\tau$  - en géométrie sphérique conduit aux relations :

- à l'intérieur d'une particule :

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\delta}{\delta\rho} \left( \rho^2 \left\{ \frac{\delta c_s}{\delta\rho} \right\} \right) = \frac{\delta c_s}{\delta\theta} \quad (1)$$

- à la surface de la particule (continuité des flux)

$$\frac{\delta c_l}{\delta\theta} = -\beta \cdot \left\{ \frac{\delta c_s}{\delta\rho} \right\} \quad \rho = 1 \quad (2)$$

La constante de temps  $\tau$  est définie par la relation suivante :

$$\tau = \frac{1 + K_a}{D_e} R^2 \quad (3)$$

et le paramètre  $\beta$  par l'équation :

$$\beta = 3 \cdot \gamma (1 + K_a) \quad (4)$$

Les conditions initiale et aux limites s'écrivent :

$$\theta = 0^+ ; c_s(\rho, 0^+) = c_0 \quad (\text{valeur initiale}) \quad (5)$$

$$\rho = 0 \quad \frac{\delta c_s}{\delta\rho} = 0 \quad (\text{symétrie du profil par rapport au centre}) \quad (6)$$

$$\rho = 1 \quad c_s(1, \theta) = c_1 \quad (\text{continuité des concentrations}) \quad (7)$$

où  $\gamma = V_s/V_l$  est le rapport du volume de liquide à l'intérieur ( $V_s$ ) et à l'extérieur des particules ( $V_l$ )

La solution du système défini par les équations [1] à [4] a déjà été proposée [3,4,5] :

$$\frac{c_l(\theta)}{c_{l,\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\beta+3)}{\beta(\beta+3) + q_n^2} \exp - (q_n^2 \cdot \theta) \quad (8)$$

où les  $q_n$  représentent les racines positives de l'équation suivante :

$$\tan q_n = \frac{\beta \cdot q_n}{\beta + q_n^2} \quad (9)$$

Par ailleurs, on peut montrer que la concentration à l'infini  $c_{l,\infty}$  ne doit dépendre que du rapport  $\gamma$  et de la constante d'adsorption  $K_a$  selon la relation :

$$\frac{c_{l,\infty}}{c_0} = \frac{\beta}{\beta + 3} = \frac{\gamma(1 + K_a)}{\gamma(1 + K_a) + 1} \quad (10)$$

qui peut être linéarisé en portant

$$\frac{c_0}{c_{l,\infty}} \quad \text{en fonction de} \quad \frac{1}{\gamma}$$

Solution asymptotique [5] :

Les valeurs des racines de l'équation (9) augmentent rapidement avec l'ordre  $n$ . Ainsi pour des temps suffisamment longs, le premier terme de la série suffit à représenter la solution exacte de sorte que (8) se réduit à :

$$\phi = \frac{c_{l,\infty} - c_l}{c_{l,\infty}} = \frac{2(\beta+3)}{\beta(\beta+3) + q_1^2} \exp - q_1^2 \theta \quad (11)$$

Le tracé de la fonction en  $\text{Ln}(c_{l,\infty} - c_l) / c_{l,\infty} = f(t)$  permet la détermination de la diffusivité à partir de la pente :

$$\frac{q_1^2}{\tau} = \frac{q_1^2 \cdot D_e}{(1 + K_a) \cdot R^2} \quad (12)$$

Notons que cette relation a été utilisée pour déterminer la diffusivité effective à l'intérieur de grains de catalyseurs [6].

### III-2 Influence des divers paramètres :

#### III-2-1 Influence de la résistance externe :

L'utilisation du système défini par les équations (1) à (4) pour interpréter les résultats suppose qu'il n'y ait pas de résistance à travers la couche limite entourant les grains de café. Dans ce cas, la valeur du nombre de BIOT, notée  $Bi$  doit être telle que  $Bi > 100$  ce qui correspond à une valeur du nombre de SHERWOOD,  $Sh > 20$ . Les valeurs estimées de  $Bi$  sont largement supérieures à 1 500 [2] ; par ailleurs la non influence de la fréquence d'agitation sur la cinétique expérimentale d'extraction confirme l'absence de toute résistance diffusionnelle dans la couche limite externe [2,7].

#### III-2-2 Influence du diamètre des particules :

La Figure 1 montre que la vitesse initiale d'extraction et le rendement d'équilibre augmentent quand le diamètre des particules diminue, toutes choses égales par ailleurs (température, taux de solide) ; le rendement final augmente d'environ 20 % lorsque le diamètre des particules varie de  $d_p = 715 \mu\text{m}$  à  $d_p = 422 \mu\text{m}$ . Cette observation est en accord avec le modèle diffusionnel.

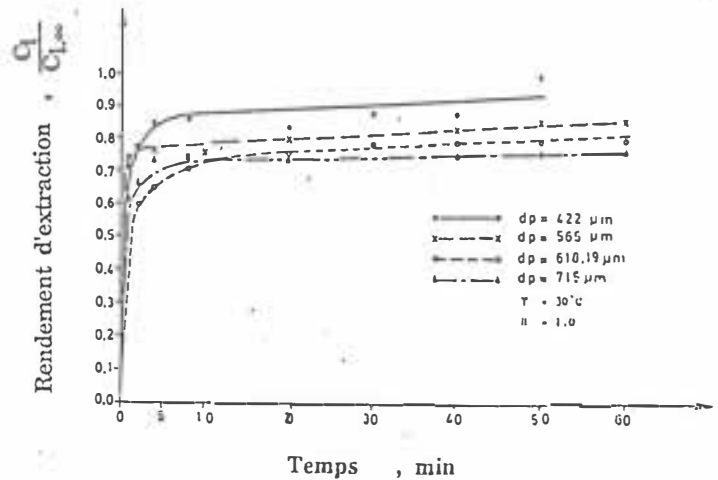


Figure 1 Influence du diamètre sur la cinétique d'extraction.

#### III-2-3 Influence de la température

Le rendement d'extraction augmente avec la température (cf Figure 2) et cette influence est d'autant plus élevée que le rapport massique mouture /solvant diminue [2]

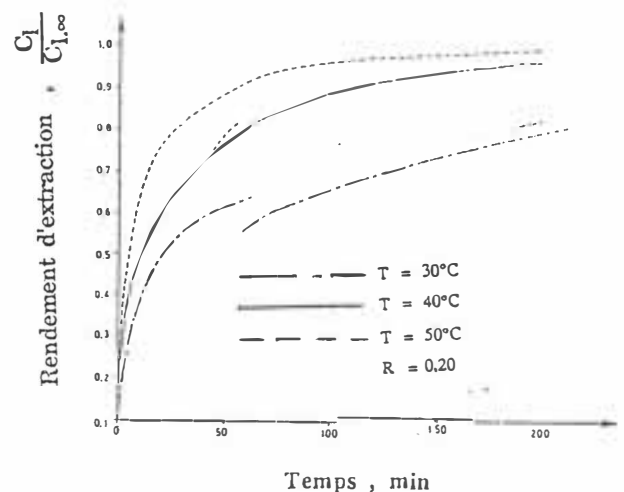


Figure 2 Influence de la température sur la cinétique d'extraction.

### III-2-4 Influence du rapport massique mouture /solvant, R

Les résultats de la Figure 3 montrent que l'équilibre d'extraction  $c_1/c_{1,\infty}$  est atteint d'autant plus rapidement que le rapport R est élevé ; cet effet est atténué par une élévation de la température. L'ensemble de ces résultats montre que la majeure partie de l'extraction a lieu avant les 15 premières minutes.

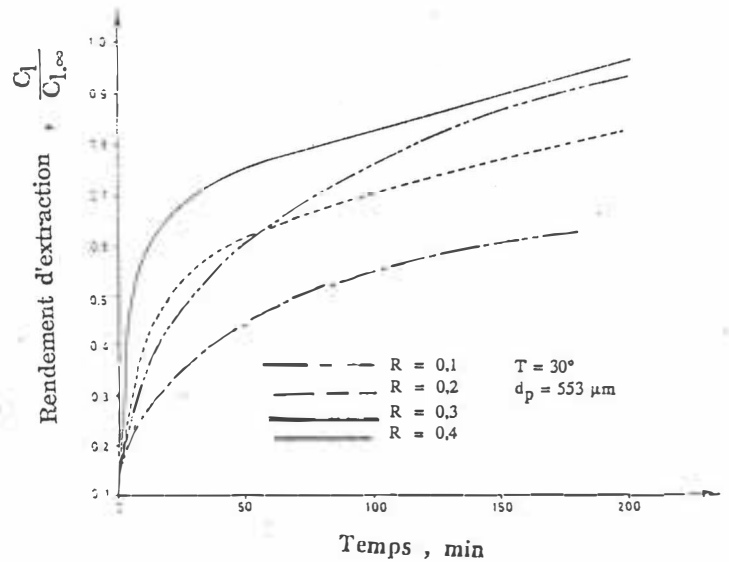


Figure 3 Influence du rapport massique R mouture/solvant

### III-3 Interprétation des résultats

La diffusivité effective,  $D_e$  a été estimée à partir des pentes des graphes  $\ln \phi = f(t)$  [2]. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 1, ainsi que les valeurs des constantes d'adsorption,  $K_a$ . Par ailleurs, la figure 4 montre que la cohérence du modèle est confirmée par la vérification expérimentale de la relation (10) - linéarité de  $\frac{c_0}{c_{1,\infty}}$  en fonction de  $1/\gamma$ .

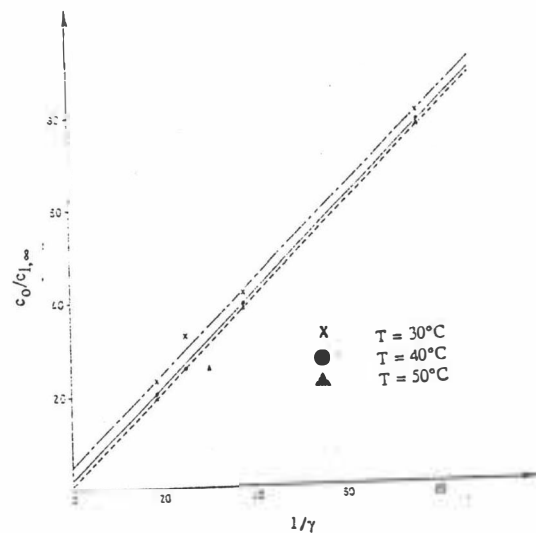


Figure 4 Vérification de la relation (10).

T	30	40	50
$D_e \cdot 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$	4,66	5,49	5,91
$K_a$	0,80	0,50	0,42

Tableau 1 : Valeur de la constante d'adsorption  $K_a$  et de la diffusivité effective de l'acide chlorogénique,  $D_e$ .

L'influence de la température a été corrélée par la loi de type ARRHENIUS suivante :

$$\ln D_e = 22,21 - 1172,5.T \quad (13)$$

qui conduit à une valeur de l'énergie d'activation

$$E_a = 2,33 \text{ kcal/mol}$$

Cependant, cette valeur est relativement faible comparée aux valeurs de la littérature concernant les produits alimentaires [8, 9].

La figure 5 montre que les cinétiques d'extraction calculées à partir du modèle sont très proches des valeurs expérimentales et, par conséquent, que ce simple modèle est capable de prédire avec précision les cinétiques d'extraction de l'acide chlorogénique dans des conditions proches des conditions industrielles.

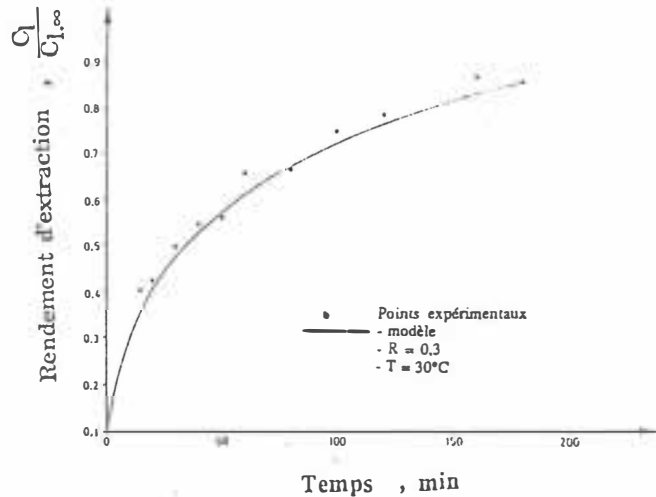


Figure 5 Comparaison des cinétiques d'extraction expérimentales et calculées.

## CONCLUSIONS

La cinétique d'extraction de l'acide chlorogénique du café vert par un mélange méthanol + eau est rapide ; environ 80 % du soluté est extrait au bout de 15 minutes.

Le rendement d'extraction augmente avec la température et lorsque le diamètre des grains diminue.

Les cinétiques d'extraction peuvent être interprétées par un modèle diffusionnel simple prenant en compte l'adsorption du soluté dans les pores ; la diffusivité effective de l'acide chlorogénique est indépendante de la concentration en soluté et faiblement dépendante de la température ( $E_a \approx 2,3 \text{ kcal/mol}$ ).

## NOTATIONS

Bi	$Bi = \frac{k_c \cdot d_p}{D_e}$	nombre de BIOT	
$c_l$		concentration du soluté en solution (à l'extérieur des grains)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{l,\infty}$		concentration du soluté en solution à l'équilibre	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_s$		concentration en soluté dans les pores	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_0$		concentration initiale en soluté	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$d_p$		diamètre des particules	m
$D_e$		diffusivité effective du soluté dans le grain	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E_a$		energie d'activation	$\text{kJ/mol}$
$q_n$		racines de l'équation (9)	
$K_a$		constante d'adsorption	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$k_c$		coefficient de transfert de masse	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$N_p$		nombre de particules par kg de mouture	$\text{n} \cdot \text{kg}^{-1}$

R	rayon des particules ou rapport massique mouture/solvant	
t	temps	s
$V_p$	volume des pores	$m^3/kg$
$V_s$	volume de liquide intragranulaire	$m^3$
$V_l$	volume de liquide extragranulaire	$m^3$

### Lettres grecques

$\beta$	$\beta = 3 \gamma (1 + K_a)$ (cf. équation 4)
$\gamma = V_s/V_l$	volume de liquide dans les pores/Volume de liquide en solution
$\rho = r/R$	rayon réduit
$\varepsilon$	porosité des particules
$\tau$	constante de temps (cf équation 3)
$\theta$	$t/\tau$ temps réduit
$\phi$	variation de concentration réduite (cf équation 11)

### BIBLIOGRAPHIE

1. K. DIBERT, E. CROS and J. ANDRIEU  
Solid-Liquid Extraction of Green Coffee Oil and of Chlorogenic Acid.  
Part I. Equilibrium Data. Jl. of Food Engineering, 1989 (accepted).
2. K. DIBERT  
Contribution à l'étude de l'extraction solide-liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert. Thèse de Doctorat, Université de Lyon I.(1989)
3. R. BIRD, W-E-STEWART and E-N. LIGHTFOOT, Transport phenomena.  
Ed. John Wiley, London 1966)
4. J.CRANK.  
The mathematics of diffusion. Ed. University Press, London, 1956.
5. G. BERTHIER  
Problèmes théoriques liés à la détermination des coefficients d'autodiffusion dans les solides par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes. Jl. Chem.. Phys, 1952,49,p 527.
6. N. MIDOUX and J.C. CHARPENTIER,  
Apparent diffusivity and tortuosity in a liquid-filled porous catalyst used for hydrodesulfurisation of petroleum products.  
Chem. Eng. Sci., 1973,28, p. 2108-2111.
7. C.J. GEANKOPLIS  
Transport processes and unit operations.  
Ed. ALLYN and BACON, (1979) BOSTON (U.S.A).
8. M. SPIRO and R.M. SELWOOD  
The kinetics and mechanisms of caffeine infusion from coffee : the effects of particle size. Jl of Science and Food Agriculture, (1984), 35, p. 915-924.
9. M. SPIRO and S. SIDDIQUE  
Kinetics and equilibria of tea infusion.  
Jl. Sci. Agric. (1981), 32, 1027-1032.