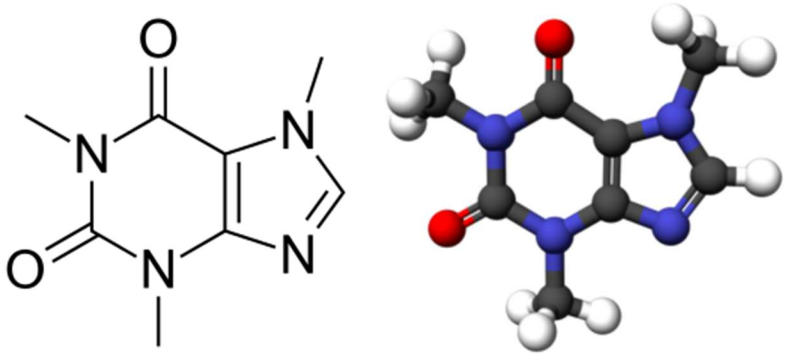
Extraction de la caféine du café par CO_2 supercritique.

1- La caféine

On trouve de la caféine dans différentes espèces de plantes comme le café et le thé.

La caféine joue le rôle de pesticide naturel entraînant la paralysie, voire la mort de certains insectes qui se nourrissent de la plante.

La caféine, 1,3,7-triméthylxanthine est un est un alcaloïde de la famille des méthylxanthines. Présent dans de nombreux aliments, il agit comme stimulant psychotrope chez les mammifères.



La molécule de caféine
$C_8H_{10}N_4O_2$

La caféine se présente sous forme de poudre cristalline ou de cristaux blancs sans odeur.

Sa masse molaire moléculaire est de 194,190 g/mol.

Son point de fusion est de 238°C avec une température de sublimation dès 90°C.

Sa solubilité dans l'eau est fonction de la température :

21,7 g/L à 25°C,

180 g/L à 80°C,

670 g/L à 100°C.

Afin d'éviter les effets psychotropes du café sur l'organisme il est possible d'extraire la caféine directement des grains bruts du café sans un broyage en amont.

Les qualité organoleptiques du café sont dans ce cas intégralement conservées.

Le solvant choisi doit diffuser facilement au cœur des grains pour en extraire le soluté par solubilisation et assurer dans un second temps une séparation aisée du soluté.

2- Le dioxyde de carbone supercritique

A des températures supérieures à 31,1 °C et des pressions supérieures à 7,3 MPa le dioxyde de carbone est dans un état supercritique. Sous ces conditions, le CO_2 a des propriétés spécifiques comme celles d'un gaz lui permettant de pénétrer profondément dans les grains de café, mais aussi celles d'un liquide excellent solvant apolaire de la caféine.

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus utilisé car il présente des avantages notables : il est non toxique, non polluant, non inflammable, et est largement disponible à haute pureté et à des coûts modérés.

Peu toxique, recyclable, le dioxyde de carbone ne laisse aucun résidu dans le produit final.

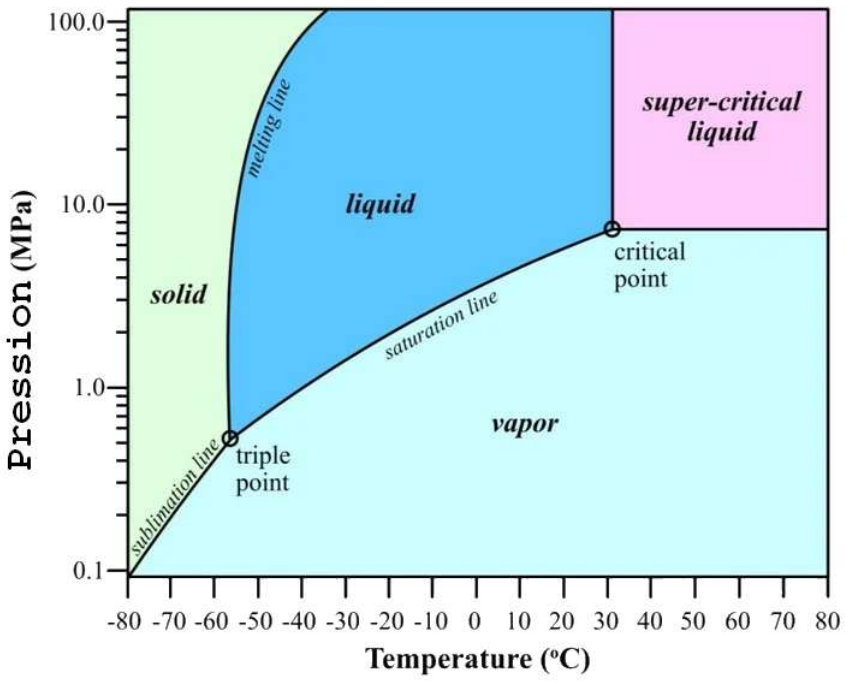


Diagramme de phase du CO_2

3- Procédé d'extraction

Le dioxyde de carbone est comprimé entre 25 et 30 MPa et maintenu entre 50 et 70°C.
Il est alors mis en contact du café brut humidifié. Le dioxyde carbone extrait la caféine et on effectue la séparation du mélange du CO_2 chargé en soluté par détente pour isoler la caféine. Cette séparation s'effectue à 40°C.
Le CO_2 restant dans le domaine supercritique/dense est recomprimé et éventuellement réchauffé pour réalimenter l'extracteur. Les pertes en CO_2 sont compensées par un apport de CO_2 liquide représentant environ 1% de la quantité initiale mise en œuvre.

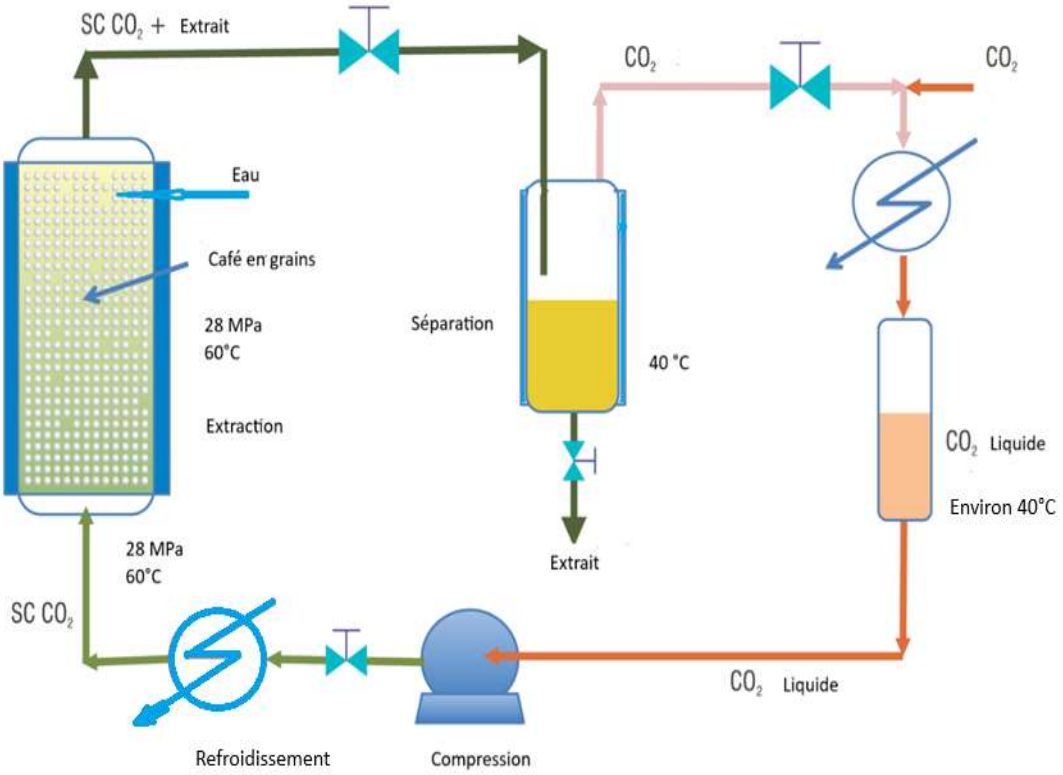


Schéma du procédé d'extraction de la caféine

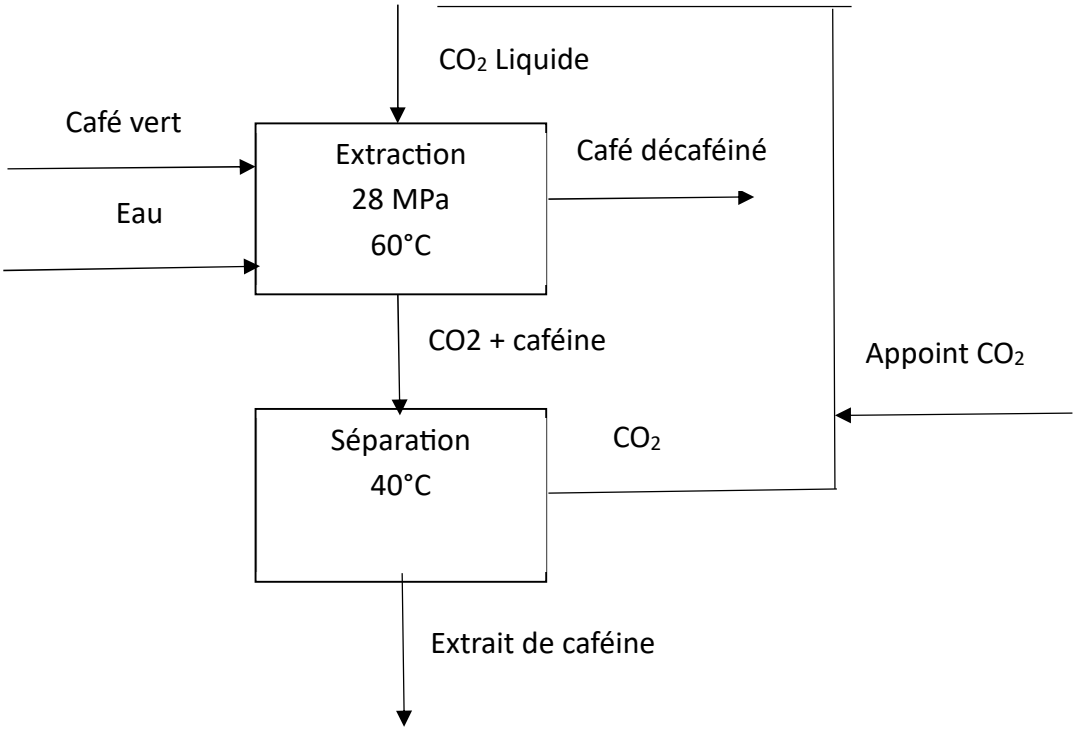


Schéma de principe de l'extraction de la caféine du café vert

3.1 Solubilités de la caféine dans le CO_2 supercritique

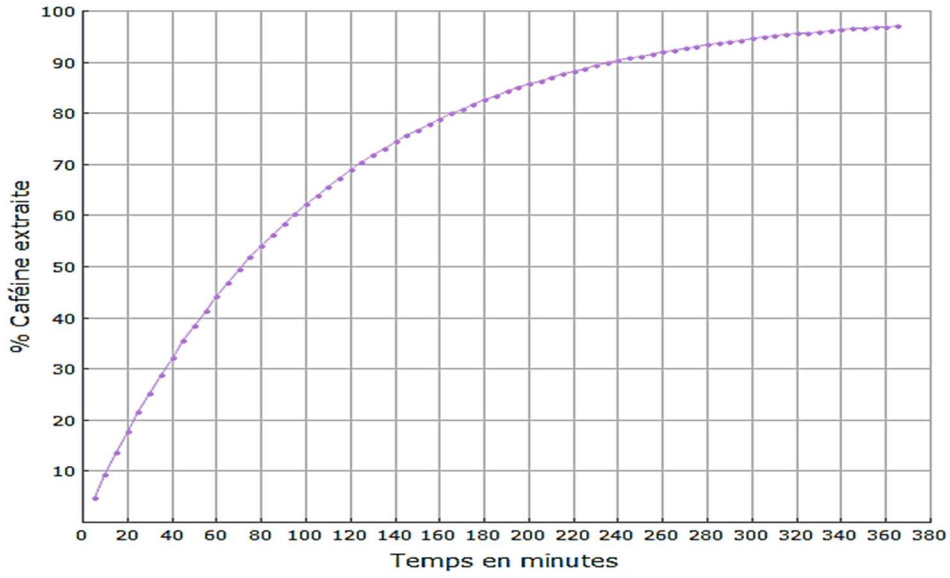
Pression	50 °C	60 °C	70 °C
15,2 MPa (152 bar)	0,775 g/kg	0,472 g/kg	0,236 g/kg
19,9 MPa (199 bar)	1,07 g/kg	1,11 g/kg	1,13 g/kg
24,8 MPa (248 bar)	1,67 g/kg	1,79 g/kg	1,98 g/kg
28,3 MPa (283 bar)	1,88 g/kg	2,21 g/kg	2,27 g/kg
31,7 MPa (317 bar)	2,01 g/kg	2,42 g/kg	2,47 g/kg
35,2 MPa (352 bar)	2,40 g/kg	2,64 g/kg	2,74 g/kg

La pression et la température sont favorable à la solubilité de la caféine dans le CO_2 supercritique.

Le taux d'humidité et le taux de CO_2 par rapport au café ont également une influence sur l'efficacité de l'extraction de la caféine.

3.2 Cinétique de l'extraction

L'extraction de la caféine par le CO_2 supercritique est une opération lente pouvant durer des heures.
Ainsi sous une pression de 25 MPa à la température de 60 °C, une humidité de 40% des grains et 20 kg de CO_2 par kg de café et par heure nous obtenons un rendement d'extraction de 97% après six heures de traitement.



3.3 Calibrage de la constante cinétique

Pour notre référence nous prenons le point de fonctionnement suivant :

- 250 bar ;
- 60 °C ;
- humidité des grains = 40 % ;
- 97 % d'extraction après environ 6 h.

Au bout de 6h de traitement il reste 3% de caféine et :

$$y = e^{-k_{ref} \times t} \quad \rightarrow \quad 0{,}03 = e^{-k_{ref} \times 6}$$

$$k_{ref} = -\frac{\ln 0{,}03}{6} \quad \rightarrow \quad k_{ref} = 0{,}584\ h^{-1}$$

Pour la constante de vitesse (k) nous utiliserons la constante de référence corrigée par les facteurs pression, température, humidité et CO_2 suivant :

$$k = k_{ref} \times F_p \times F_T \times F_H \times F_Q$$

3.4 Influence de la pression

La littérature confirme que l'augmentation de pression peut accélérer la décaféination et modifier le partage de la caféine entre la phase aqueuse présente dans le grain et le CO_2 supercritique. Par rapport au point de référence nous estimerons Fp suivant :

$$F_p = 0{,}35 + 0{,}65 \times \frac{p}{250}$$

Avec 0,4 <= Fp <= 1,5

3.5 Influence de la température

La température agit simultanément sur la densité du CO_2, la solubilité et les coefficients de diffusion. Des interactions pression-température peuvent donc apparaître.
Le facteur température sera estimé par rapport au point de référence suivant :

$$F_T = 1 + 0.006 \times (T - 60)$$

Avec 0,7 <= F_T <= 1,3

3.6 Influence de l'humidité

Les essais publiés montrent que l'humidification accélère fortement l'extraction de caféine et que l'eau joue un rôle déterminant dans sa libération depuis la matrice du café.

$$F_H = H / 40$$

Avec 0,25 <= F_H <= 1,35

3.7 Influence du débit de CO_2

En prenant comme référence 20 kgCO_2/(kgcafé h)

$$CO_{2_{ref}} = 20 \times Masse\ café$$

$$F_Q = \left(\frac{CO_2}{CO_{2_{ref}}}\right)^{0,35}$$

Avec 0,4 <= F_H <= 1,5

3.8 Quantité extraite entre chaque intervalle de temps

Le calcul de la quantité extraite pendant chaque intervalle de temps est calculé suivant :

$$\Delta M = M(t) \times (1 - e^{k \times \Delta t})$$

On peut noter qu'un Δt de 5 à 1 minute augmente la précision du calcul d'une succession de points sur une durée totale donnée.

4 Thermodynamique de la détente et recompression du CO_2

Lors de la détente le CO_2 doit rester supercritique au-delà des 73,8 bar et 31,0 °C.

Il n'y a donc pas condensation du CO_2 pur ; la séparation concerne surtout la caféine, l'eau et les composés entraînés, dont la solubilité diminue fortement après détente.

Dans la vanne la détente est isentalpique.

La pompe assure une compression polytropique du fait de son rendement.

Les données critiques et thermochimiques de référence du CO_2 sont disponibles auprès du NIST

Propriétés isothermes du dioxyde de carbone

Ces données permettent de déterminer par interpolation bilinéaire la pression de détente et la température de sortie de la pompe.

En exemple pour la détente isenthalpique nous avons :

Température En K	Pression MPa	Enthalpie KJ/mol	Entropie J/(mol K)	Cv J/(mol K)	Cp J/(mol K)
333,15	25	13,866	57,133	40,067	95,818
313.15	9.8000	13.908	60.200	46.035	277.35
313.15	10.000	14.283	59.689	45.292	248.98

Nous pouvons donc estimer la pression dans le séparateur proche de 9,8 MPa.

Dans notre simulateur qui utilise l'équation d'état de Peng–Robinson, en imposant :

$$h(25\ MPa,60°C)=h(P2,40°C)\ \text{on obtient}\ 10,84\ MPa$$

Pour une compression isentropique la simulation donne une température de 69,3 °C et un travail spécifique de 21,1 kg/kg.

La puissance isentropique de la pompe de pompe est le produit du débit de CO_2 en kg/s par le travail spécifique de la pompe.

$$P_{Isentropique} = Q\ CO_2 \times W_{isentropique} \quad \rightarrow \quad P_{Isentropique} = 2000/3600 \times 21,1 = 11,7\ kW$$

La puissance réelle de la pompe tient compte de son rendement de 80% soit :

$$P = 11,7/0,80 = 14,65\ kW$$

La température de sortie de pompe étant en réalité de 71,6°C il est nécessaire de refroidir le CO_2 jusqu'à la température d'extraction de 60°C.

La puissance de l'échangeur sera de :

$$Pe = F_{CO2} \times (h_{Sortie_pompe} - h_{Extracteur})$$

Température En K	Pression MPa	Enthalpie KJ/mol	Entropie J/(mol K)	Cv J/(mol K)	Cp J/(mol K)
344.75	25	14.993	60.458	40.063	98.402
333,15	25	13,866	57,133	40,067	95,818

$$Pe = 2000/(3600\times 0,044) \times (14,993 - 13,866) = 14,23\ kW$$

Quelques références

1- **PEKER, H.; STUART, D. S.; McCOY, B. J.; SMITH, J. M.**
Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide. AIChE Journal, 1992, vol. 38, no. 5. DOI : 10.1002/aic.690380513. Cette étude est particulièrement importante pour l'étude cinétique : influence du débit de CO_2, de la température, de la pression et de l'humidité des grains.

2- **LI, Shufen; VARADARAJAN, G. S.; HARTLAND, Stanley.**
Solubilities of theobromine and caffeine in supercritical carbon dioxide: correlation with density-based models. Fluid Phase Equilibria, 1991, vol. 68, p. 263–280. DOI : 10.1016/0378-3812(91)85023-N. Référence essentielle pour les données d'équilibre et la solubilité de la caféine dans le CO_2 supercritique.

3- **KOPCAK, Uiram; MOHAMED, Rahoma Sadeg.**
Caffeine solubility in supercritical carbon dioxide/co-solvent mixtures. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, vol. 34, no. 2, p. 209–214. DOI : 10.1016/j.supflu.2004.11.016. Important pour étudier l'effet d'un cosolvant, notamment l'éthanol, sur la solubilité de la caféine.

4- **MACHMUDAH, Siti; MARTIN, Angel; SASAKI, Mitsuru; GOTO, Motonobu.**
Mathematical modeling for simultaneous extraction and fractionation process of coffee beans with supercritical CO_2 and water. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, vol. 66, p. 111–119. DOI : 10.1016/j.supflu.2011.11.011. Référence particulièrement pertinente pour la modélisation des transferts de matière et du fractionnement de la caféine.

5- **DE MARCO, Iolanda; RIEMMA, Stefano; IANNONE, Raffaele.**
Life cycle assessment of supercritical CO_2 extraction of caffeine from coffee beans. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, vol. 133, p. 393–400. DOI : 10.1016/j.supflu.2017.11.005. À privilégier pour une étude portant sur l'aspect environnemental, énergétique et industriel du procédé.

6- **BENAISSI, Karima.**
Le CO_2 supercritique appliqué à l'extraction végétale. Techniques de l'Ingénieur, réf. CHV4015, 10 mai 2013. DOI : 10.51257/a-v1-chv4015.
→ Référence technique majeure : elle traite explicitement de la décaféination du café et du thé par CO_2 supercritique.

7- **BENAISSI, Karima.**
Le CO_2 supercritique appliqué à l'extraction végétale : conclusions et perspectives. Techniques de l'Ingénieur, réf. CHV4015, 2013.
→ Utile pour présenter les principes, avantages, limites et perspectives industrielles du procédé.

8- **AINIA.**
Quelles sont les conditions d'extraction de la caféine à l'aide de CO_2 supercritique ? 16 octobre2025.
→ Source technique en français consacrée directement aux conditions d'extraction de la caféine par CO_2 supercritique.