



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: A 23 F 5/18

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) **FASCICULE DU BREVET** A5

637 809

(21) Numéro de la demande: 3632/79

(73) Titulaire(s):
Société des Produits Nestlé S.A., Vevey

(22) Date de dépôt: 18.04.1979

(24) Brevet délivré le: 31.08.1983

(45) Fascicule du brevet
publié le: 31.08.1983

(72) Inventeur(s):
Edgardo Brambilla, Vevey
Ian Horman, Corseaux

(54) **Procédé de désacidification d'un extrait de café et extrait désacidifié obtenu.**

(57) Pour la désacidification, on soumet l'extrait de café à une électrodialyse, on recueille l'extrait non cathodique et on le met en contact avec du chitosane sous forme divisée, et, après avoir écarté le chitosane, on mélange l'extrait non cathodique ainsi traité et l'extrait cathodique, en tout ou partie. Le mélange constitue l'extrait de café désacidifié.

REVENDECATIONS

1. Procédé de désacidification d'un extrait de café, caractérisé par le fait qu'on soumet l'extrait de café à une électrodialyse, qu'on recueille l'extrait non cathodique et qu'on le met en contact avec du chitosane sous forme divisée, et que, après avoir écarté le chitosane, on mélange l'extrait non cathodique ainsi traité et l'extrait cathodique, en tout ou partie, le mélange constituant l'extrait de café désacidifié.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'extrait de café est un extrait de café vert.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'extrait de café est un extrait de café torréfié.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé par le fait que l'extrait de café est un extrait de café décaféiné.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est réalisée à une température comprise entre 10 et 70 °C.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est réalisée sous une tension comprise entre 0,01 et 0,5 V/cm/g d'extrait sec.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est réalisée sous une intensité comprise entre 0,5 et 20 mA/cm² de membrane.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est conduite pendant une période comprise entre 5 min et 24 h.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est réalisée à l'aide de membranes en acétate de cellulose.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est réalisée dans un appareil comprenant deux compartiments séparés par une membrane en acétate de cellulose, l'extrait cathodique étant le contenu du compartiment cathodique et l'extrait non cathodique étant le contenu du compartiment anodique.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'électrodialyse est réalisée dans un appareil comportant trois compartiments délimités par deux membranes en acétate de cellulose, l'extrait cathodique étant le contenu du compartiment cathodique et l'extrait non cathodique étant les contenus des compartiments anodique et médian.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on met en contact l'extrait non cathodique avec le chitosane à une température comprise entre 10 et 80 °C.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on met en contact l'extrait non cathodique et le chitosane dans des proportions extrait/chitosane comprises entre 10 et 400 ml/g.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le chitosane est mis en suspension dans l'extrait non cathodique.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'extrait non cathodique est percolé à travers une colonne garnie de chitosane.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on met en contact l'extrait non cathodique avec le chitosane pendant 5 à 30 min.

17. Extrait de café désacidifié obtenu par le procédé selon la revendication 1.

La présente invention concerne le traitement des extraits de café en vue d'en diminuer la teneur en substances acides, celles-ci étant parfois considérées comme indésirables, par exemple pour des raisons de goût liées à certaines habitudes de consommation ou, plus prosaïquement, pour des raisons d'ordre physiologique.

Un moyen qui vient immédiatement à l'esprit pour désacidifier les extraits de café consiste à les neutraliser chimiquement par addition d'un agent alcalin alimentaire, tel que la soude, la potasse, et certains carbonates et bicarbonates. Mais on comprendra aisément que cette manière de faire n'est pas souhaitable lorsqu'on désire préserver l'image de marque naturelle des extraits en question. De plus, sur un plan plus technique, on doit noter une augmentation substantielle de la charge saline.

La titulaire a mis au point un procédé pour désacidifier les extraits de café sans y introduire de produits étrangers et dans lequel la désacidification est accomplie par contact avec du chitosane. Il permet des gains de pH étonnants sur les extraits de café torréfié, jusqu'à 1,4 à 1,5 unité. En pratique, il est cependant difficile d'aller au-delà et, par ailleurs, les gains de pH sont sensiblement plus faibles lorsque les extraits de café sont des extraits de café vert.

La présente invention permet de s'affranchir de ces limitations, toujours sans introduire dans l'extrait de café des produits étrangers. Elle a pour objet un procédé qui se caractérise par le fait qu'on soumet l'extrait de café à une électrodialyse, qu'on recueille l'extrait non cathodique et qu'on le met en contact avec du chitosane sous forme divisée, et que, après avoir écarté le chitosane, on mélange l'extrait non cathodique ainsi traité et l'extrait cathodique, en tout ou partie. Le mélange constitue l'extrait de café désacidifié.

L'électrodialyse est une technique électrochimique qui permet de partager en fonction de leur charge les ions contenus dans une solution par migration sous l'action d'un champ électrique à travers des membranes.

L'électrodialyse classique met en œuvre des membranes sélectivement perméables aux cations et aux anions. Des variantes de l'électrodialyse, comprises également dans le cadre du procédé selon l'invention, emploient en tout ou partie des membranes neutres.

En l'occurrence, ce qui importe, c'est que les ions métalliques qui se trouvent dans l'extrait de café soient transportés vers la cathode, de sorte que le contenu du ou des compartiments autres que le seul compartiment cathodique se trouve enrichi en acides libres et voit son pH diminuer. C'est cette partie de l'extrait de départ, à pH plus bas, qui est désignée par l'expression extrait non cathodique et se retrouve soit dans le compartiment anodique, soit dans le compartiment anodique et dans les compartiments médians, s'ils existent.

Le chitosane au sens strict est une polyglucosamine naturelle d'origine fongique, qu'on rencontre aussi en abondance dans les carapaces des crustacés et de nombreux insectes, sous forme de chitine (acétylchitosane). Généralement, le chitosane commercial est le produit de désacétylation de la chitine, dans lequel habituellement de 10 à 30% des groupes amino sont encore sous forme acétylée.

Au sens large, qui est celui de l'invention, le terme chitosane désigne également les produits naturels ou d'origine naturelle qui lui sont étroitement apparentés et qui peuvent se définir chimiquement comme des polysaccharides porteurs de groupements amines libres. A titre indicatif, on peut citer les constituants des parois cellulaires des bactéries Gram positif, par exemple *Bacillus subtilis*.

Ce chitosane, qu'on peut se procurer sous forme de poudre ou de flocons, peut être utilisé tel quel, mais on préfère généralement lui faire subir un traitement préalable de purification. Un tel traitement peut notamment consister à laver le chitosane avec de l'alcool, par exemple de l'isopropanol aqueux à 35%. Si cela se montre nécessaire, on peut également désodoriser le chitosane par entraînement à la vapeur, notamment en milieu alcalin, des résidus odoriférants désagréables.

Les extraits de café peuvent être des extraits de café vert ou bien des extraits de café torréfié. S'ils contiennent des matières solides en suspension, celles-ci peuvent préalablement être éliminées par filtration ou centrifugation, pour être, s'il y a lieu, réincorporés dans l'extrait désacidifié. De même pour les arômes qui peuvent être enlevés, par entraînement à la vapeur, et court-circuités jusqu'à un stade ultérieur de réincorporation.

Les extraits de café vert désacidifiés sont avantageusement remis sur les grains de café vert avant torréfaction.

En ce qui concerne l'électrodialyse en tant que première étape du procédé selon l'invention, on a remarqué que les conditions de travail suivantes étaient les conditions optimales pour traiter des extraits de café:

température: 10 à 70 °C
tension: 0,01 à 0,5 V/cm/g d'extrait sec
intensité: 0,5 à 20 mA/cm² de membrane

Le temps d'électrodialyse est, dans ces conditions, typiquement compris entre 5 min et 24 h, variable en fonction de l'objectif à atteindre. De la sorte, on traite entre 1 et 100 kg d'extrait sec par mètre carré de membrane et par heure. De préférence, les membranes sont constituées d'acétate de cellulose. Comme membranes chargées, on peut citer les polystyrènes/divinylbenzènes sulfonés (membranes cationiques) et les polystyrènes/divinylbenzènes aminés (membranes anioniques) fixés sur des polymères fibreux inertes.

L'extrait de café de départ présente habituellement les caractéristiques suivantes:

extrait de café vert	pH	5,5 à 6,0
	extrait sec	1 à 15% de préférence
	teneur en acides libres	0,5 à 15% des acides totaux
extrait de café torréfié	pH	4,8 à 5,2
	extrait sec	1 à 50%, de préférence
	teneur en acides libres	12 à 25% 5 à 20% des acides totaux

Typiquement, on constate que de 5 à 80% des acides non libres de l'extrait de départ sont libérés de leurs sels et se retrouvent dans l'extrait non cathodique sous forme d'acides libres. Le pH de l'extrait non cathodique a chuté de 0,1 à 1,8 unité de pH; celui de l'extrait cathodique a augmenté de 5 à 8 unités.

La mise en contact de l'extrait non cathodique et du chitosane peut être réalisée de diverses manières. On peut par exemple percoler l'extrait à travers une colonne de chitosane et, dans ce cas, on récupère directement au bas de la colonne l'extrait non cathodique désacidifié. On peut également mettre le chitosane en suspension dans l'extrait et il faut prévoir alors des moyens pour séparer le chitosane de l'extrait, ce qui peut être effectué très simplement par siphonnage après décantation ou par filtration.

Le temps de contact entre le chitosane et l'extrait non cathodique, ainsi que divers autres paramètres, tels que la température à laquelle ce contact est réalisé et les proportions de chitosane par rapport à l'extrait, dépendent à la fois du taux de désacidification désiré de même que des modalités pratiques de mise en œuvre. D'une façon générale, des temps de contact de l'ordre de 5 à 30 min pour des températures comprises entre 10 et 80 °C sont satisfaisants. On travaille avantageusement avec des proportions extrait/chitosane comprises entre 10 et 400 ml/g.

On s'est rendu compte que le chitosane était un absorbant très sélectif des substances acides et que les pertes en matières solides restaient toujours minimales. Entre l'extrait non cathodique non traité et l'extrait non cathodique désacidifié, on peut noter des diminutions en matières solides de 1 à 4%, ce qui est compatible avec les quantités d'acides que contient l'extrait non cathodique avant traitement.

L'acide qui se rencontre de façon prépondérante sous forme libre dans les extraits non cathodiques est l'acide chlorogénique et c'est lui qui est retenu par le chitosane au premier chef. D'autres acides, tels que les acides oxalique, citrique, fumarique, malique, pyruvique, quinique et caféique, sont également présents dans les extraits de café et leur teneur s'en trouve abaissée.

Bien que le chitosane soit un matériau abondant, on préfère recycler celui-ci une fois qu'il a été utilisé, et on a remarqué que le nombre de recyclages peut atteindre 30 à 50 fois sans perte notable d'activité.

Bien entendu, il convient, avant réutilisation, de lui faire subir un traitement de régénération, c'est-à-dire le débarrasser des substances qu'il a absorbées. Cela peut être accompli très simplement par mise en contact avec une solution alcaline et rinçage à l'eau jusqu'au pH naturel du chitosane. Le chitosane ainsi régénéré peut être directement employé pour un nouveau traitement, sans qu'il soit utile de lui faire subir les traitements préliminaires mentionnés plus haut pour le chitosane frais.

On réunit l'extrait non cathodique désacidifié par le chitosane et l'extrait cathodique et l'ensemble constitue l'extrait de café désacidifié selon l'invention. Le taux de désacidification est évidemment directement lié au taux de désacidification de l'extrait non cathodique et, pour l'ensemble, des valeurs comprises entre 10 et 75% sur acides totaux (libres et salifiés) peuvent être aisément atteintes, ce qui correspond, comparativement à l'extrait de café de départ, à des sauts de pH vers le haut compris entre 1,5 et 5 unités. On peut d'ailleurs se contenter d'extraits de café relativement neutres, ayant par exemple un pH compris entre 6,2 et 7,0, en ajoutant, par exemple, à l'extrait non cathodique désacidifié seulement une partie de l'extrait cathodique.

Selon une première forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, on soumet un extrait de café vert ou torréfié, ayant une teneur en matières sèches comprise entre 1 et 50%, à une électrodialyse dans les conditions énoncées plus haut. L'appareil d'électrodialyse comprend deux compartiments séparés par une membrane en acétate de cellulose; l'extrait cathodique est bien évidemment le contenu du compartiment cathodique et l'extrait non cathodique est le contenu de l'autre compartiment, c'est-à-dire du compartiment anodique. En variante, l'appareil d'électrodialyse comprend trois compartiments délimités par deux membranes en acétate de cellulose; l'extrait cathodique est le contenu du compartiment cathodique, tandis que, dans ce cas, l'extrait non cathodique regroupe le contenu des compartiments anodique et médian, tous deux à pH abaissé.

Puis on met en suspension, dans l'extrait non cathodique, du chitosane régénéré d'un cycle de désacidification précédant, ou bien du chitosane frais préalablement lavé à l'isopropanol aqueux et ayant subi un traitement de désodorisation par entraînement à la vapeur. Les proportions extrait/chitosane sont comprises entre 20 et 240 ml/g, et on opère à des températures voisines de la température ambiante. Après un laps de temps compris entre 10 et 30 min, pendant lequel la suspension est maintenue constamment sous agitation, on sépare les solides du liquide par filtration et on récupère ainsi l'extrait non cathodique désacidifié. On remet alors le chitosane en suspension dans de l'eau à des fins de rinçage et, après séparation, on joint les eaux de rinçage à l'extrait non cathodique désacidifié.

On réunit alors l'extrait non cathodique désacidifié et l'extrait cathodique.

Le mélange obtenu est traité selon les technologies traditionnelles en matière de café, notamment en matière de café soluble en poudre, s'il s'agit d'un extrait de café torréfié. S'il s'agit d'un extrait de café vert, celui-ci est remis sur les grains de café vert utilisés pour la préparation de l'extrait. Les grains sont alors séchés, puis torréfiés, la suite des opérations se déroulant de façon classique.

Selon une deuxième forme d'exécution préférée, on utilise des lits de chitosane disposés dans des colonnes et on percole l'extrait non cathodique préparé comme ci-dessus à travers ces colonnes. On récupère ainsi directement l'extrait non cathodique désacidifié. De préférence, on travaille avec des rapports extrait/chitosane compris entre 30 et 400 ml/g. Le chitosane utilisé doit avoir une structure assez lâche et il faut éviter le chitosane en poudre trop fine sous peine de colmatage rapide des colonnes.

A l'issue des opérations décrites sous l'une ou l'autre forme d'exécution, le chitosane est régénéré par traitement alcalin, puis rinçage à l'eau douce. Celui-ci peut alors être utilisé pour un nouveau cycle d'absorption.

Fait remarquable, la présence ou l'absence de caféine n'affecte pas le procédé selon l'invention tant pour l'étape de l'électrodialyse

que pour l'étape de désacidification au chitosane. C'est dire que les extraits à traiter peuvent être indifféremment des extraits entiers ou des extraits décaféinés (décaféination de l'extrait ou lixiviation de grains de café décaféinés).

La qualité des extraits obtenus ne se ressent pas du traitement, bien au contraire. Ni l'intensité, ni l'équilibre aromatique des extraits en question n'est affecté. En revanche, aux yeux des dégustateurs qui préfèrent un café non acide, le traitement est nettement bénéfique.

Les exemples suivants illustrent la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Sont décrites tout d'abord les opérations de préparation et de régénération du chitosane qui, facultatives ou simplement inhérentes à la mise en œuvre à grande échelle du procédé selon l'invention, n'en font cependant pas partie intégrante.

Exemples:

Préparation du chitosane

On met en suspension, dans 33 l d'isopropanol aqueux à 55%, 1 kg de chitosane en poudre du commerce (chitosane de crabe, Biosynth. AG, particules de 0,5 à 2 mm) et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Puis on centrifuge afin de récupérer, d'une part, 31,5 l d'isopropanol aqueux qui sera recyclé et, d'autre part, le chitosane lavé. Si celui-ci présente encore quelque odeur, il est mis en suspension dans 9,9 l de KOH 0,1N et la suspension est traitée par entraînement à la vapeur pendant 1 h. Une centrifugation permet de séparer la solution de KOH, qui est recyclée, du chitosane, qui est lavé à l'eau froide ou chaude, puis après centrifugation, séché à l'air chaud (80°C).

Régénération du chitosane

On met en suspension, dans 10 kg d'un mélange 1/1 d'isopropanol et de KOH 1N, 1 kg de chitosane usé, c'est-à-dire ayant servi comme absorbant, et on maintient sous agitation à température ambiante pendant 15 min. On centrifuge alors pour récupérer, d'une part, 9 kg de la phase liquide et, d'autre part, le chitosane. Celui-ci est alors lavé à l'eau chaude (80 à 90°C) jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis séché à 80°C sous vide.

Si nécessaire, on peut compléter le traitement de régénération à partir de l'étape de lavage, le chitosane étant en suspension dans l'eau, par un entraînement à la vapeur pendant 1 h. Accessoirement, on récupère ainsi un peu d'isopropanol. Le chitosane régénéré est séché comme précédemment.

A titre indicatif, on compare l'effet de 1 lot de chitosane frais lavé et de 3 lots de chitosane régénéré en suspension dans de l'extrait non cathodique à 13% de matières sèches, à raison de 2,5 g de chitosane pour 100 ml d'extrait. On constate une remarquable homogénéité puisque, pour les 4 lots, le pH de l'extrait passe de 4,8 à 6,3, ce qui correspond à un taux de désacidification de l'ordre de 85%.

Parallèlement on compare l'effet du même lot de chitosane régénéré après régénération, en suspension dans l'extrait non cathodique ci-dessus, à raison de 5 kg de chitosane pour 250 l d'extrait. On note une remarquable constance dans le taux de désacidification, autour de 70%, même après 15 régénérations successives. C'est dire que le chitosane peut être recyclé de multiples fois.

Exemple 1:

On place dans le compartiment médian d'un appareil d'électrodialyse de laboratoire, comportant trois compartiments délimités par deux membranes en acétate de cellulose, 300 ml d'un extrait de café vert ayant une teneur en matières sèches de l'ordre de 1,3% et un pH de 5,8. Les compartiments cathodique et anodique étant remplis d'eau désionisée, on applique un courant de 100 mA pendant 45 min. A la fin de cette période, le pH de l'extrait non cathodique (contenus des compartiments anodique + médian) est globalement tombé à 4,35 et celui de l'extrait cathodique est monté à 12,25. On estime que 45% des acides totaux de l'extrait de départ sont maintenant sous forme libre.

On met du chitosane frais ou régénéré en suspension dans l'extrait non cathodique, à raison de 1,5 g de chitosane pour 300 ml d'extrait et on maintient sous agitation à température ambiante pendant 30 min. On sépare ensuite les phases par centrifugation et on met de côté la phase liquide. Le chitosane est alors remis en suspension dans l'eau et maintenu sous agitation à température ambiante pendant 15 min avant centrifugation. La phase liquide recueillie est ajoutée à la première phase liquide et le mélange constitue l'extrait non cathodique désacidifié.

Son pH est maintenant de 6,2 et on estime que 80% des acides libérés par électrodialyse ont été retenus par le chitosane. Cela correspond en gros à 2% en poids des grains de café vert utilisés pour la préparation de l'extrait de départ.

Extrait non cathodique désacidifié et extrait cathodique sont combinés; le mélange a un pH de 8,3.

De son côté, le chitosane est régénéré.

Le mélange en question est réincorporé sur les grains de café vert en trempant simplement ceux-ci, une fois secs, dans ledit mélange; le café, après torréfaction, est transformé selon les méthodes usuelles en poudre de café instantané.

Le café final, une fois reconstitué dans l'eau chaude, a un pH de 7,3, comparativement à 5,0 pour un café ordinaire. Aucun effet négatif dû au traitement de désacidification n'est à signaler sur le plan de l'arôme.

En revanche, un café ordinaire comme ci-dessus, dont le pH est amené à 7,3 par addition de potasse, présente distinctement une note aromatique d'amines ou de poisson.

Exemple 2:

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en ce qui concerne l'électrodialyse. En revanche, le contact avec le chitosane est réalisé en colonne par percolation à travers celle-ci de l'extrait non cathodique, l'extrait non cathodique désacidifié étant simplement recueilli au bas de la colonne.

La suite des opérations ne diffère en rien de ce qui est décrit à la fin de l'exemple 1.

Exemple 3:

On procède comme décrit à l'exemple 1, mais à partir d'un extrait de café vert décaféiné, qui provient de l'extraction de grains de café décaféinés selon les méthodes usuelles (solvants chlorés par exemple). On note les particularités suivantes, quant au pH:

1) extrait de départ	4,90
2) extrait non cathodique	3,95
3) extrait cathodique	12,40
4) extrait non cathodique désacidifié	5,70
5) extrait désacidifié (3) + (4)	8,90
6) café reconstitué final	7,40

Exemple 4:

On applique la procédure décrite à l'exemple 1 à un extrait de café torréfié et on note ce qui suit:

1) extrait de départ	5,10
2) extrait non cathodique	4,50
3) extrait cathodique	12,60
4) extrait non cathodique désacidifié	6,00
5) extrait désacidifié (3) + (4)	7,80
6) café reconstitué final	7,50

Exemple 5:

On applique la procédure de l'exemple 1 à un extrait de café torréfié, décaféiné par solvants chlorés. On note ce qui suit:

1) extrait de départ	5,10
2) extrait non cathodique	4,00
3) extrait cathodique	12,80
4) extrait non cathodique désacidifié	5,70
5) extrait désacidifié (3) + (4)	9,50
6) café reconstitué final	9,20