

Universidad Nacional - Facultad de Química

DORA TÜRK MOLANO

SOBRE LA CAFEINA

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL
TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

ACTA NUMERO 4 DEL JURADO DE TESIS

En el Salón del Decanato de la Facultad de Química, y previa citación de la Secretaria, se constituyeron en sesión los suscritos, de Conformidad con lo ordenado en el Reglamento de Tesis de la Facultad (**Acuerdo N.º 205** de 1945 del Consejo Directivo de la Universidad Nacional), con el fin de rendir informe sobre la tesis titulada «**SOBRE LA CAFEINA**» hecha en el Laboratorio de Investigación, por el Químico diplomado de la misma, señorita **DORA TÜRK MOLANO** y presentada para optar al título de doctor en Ciencias Químicas, según lo dispuesto en el Art. **X.º 3.º** del **Acuerdo N.º 85 de 1939** del Consejo Directivo de la Universidad Nacional.

Hecha la deliberación, el durado resolvió en votación secreta calificar la tesis con «**MENCION HONORIFICA**»

En fe de lo cual se firma la presente Acta en Bogotá a veinte y ocho de noviembre de mil novecientos cuarenta y seis.

El Decano de la Facultad, **LUIS MONTOYA VALENZUELA**

El Presidente de Tesis, **ANTONIO GARCIA BANUS**

Jueces permanentes de Tesis en 1946:

ALBERTO COMBARIZA

JANUARIO GALINDO SANCHEZ

El Profesor, **EDUARDO LLERAS CODAZZI**

El Secretario de la Facultad, **V. M. JIMENEZ**

Bogotá, noviembre 29 de 1946

Señorita Dora Tiirk Molano
Ciudad

Estimada señorita:

Tengo el gusto de transcribir a usted la siguiente Proposición aprobada por el XVI Congreso Nacional de Cafeteros en su sesión de ayer:

"El XVI Congreso Cafetero felicita efusivamente a la señorita Dora **Tiirk** Molano por su importante trabajo de tesis sobre la Cafeína y su recuperación en los productos subsidiarios del café, la aplaude con patriótico entusiasmo y la excita a que continúe en progreso de sus investigaciones, demostrando con ello una vez más, que las profesiones en otra época inalcanzables para la mujer, constituyen ahora una meta hacia la cual se dirigen con confianza las nuevas generaciones femeninas. Autorízase al Comité Nacional para asignar la suma de \$ 500.00 m/l., como premio y contribución de la Federación a la autora del trabajo, tanto por él en sí, como con el objeto de ayudar a la prosecución de sus estudios y observaciones, y le ofrece además, hacer la publicación del trabajo de tesis en el órgano de publicidad que la Federación de Cafeteros posee".

Atento servidor

MARIO ANIBAL MELO

Secretario del XVI Congreso Nacional de Cafeteros

A LA MEMORIA DE MIS PADRES



Deseo manifestar mi agradecimiento a todas las personas y entidades que, de manera directa, contribuyeron al desarrollo y terminación de este trabajo.

Quiero recordar especialmente:

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional, que me proporcionó gratuitamente material y laboratorio.

A mi Presidente de Tesis, Profesor Antonio García Banús.

A don Gustavo Tarrea, quien me envió el material de estudio de los tostadores de Manizales.

A don José Carulla, por sus informes y datos sobre el cultivo del té en Colombia.

A don Luis Mallalli, que me proporcionó datos y material de los tostadores de «Martignon».

A los Talleres ADMA, que construyeron algunos de los aparatos que necesité.

A los Talleres de la Ciudad Universitaria, que también me construyeron algunos de los accesorios que utilicé.

INTRODUCCION

Este trabajo tiene por objeto fijar las condiciones experimentales, bajo las que podrían utilizarse, industrialmente, algunos productos residuales, muy abundantes en Colombia, con el fin, no sólo de evitar la importación de ciertas drogas, farmacológicamente muy importantes, sino con la mira más amplia de convertir a nuestro país en un exportador de las drogas en cuestión.

He fijado la atención en la cafeína, por razones obvias.

Aunque la cafeína no es droga que se emplee en cantidades enormes, su consumo, sobre todo asociada a otros medicamentos, tiene un volumen notable; basta pensar en la cantidad de productos antineurálgicos patentados, a base de ácido acetilsalicílico, que se consumen en el país y a los que generalmente va asociada la cafeína, para comprender la ironía que supone que Colombia, cuyo producto agrícola más importante es el café, esté importando pura, o asociada, la cafeína.

Además, un estudio somero de la bibliografía pertinente, hizo ver desde un principio, que la producción en escala industrial de este alcaloide, era una empresa relativamente sencilla, que exige poca maquinaria, mano de obra limitada y reactivos o productos auxiliares baratos y fáciles de conseguir en el país.

Este trabajo no tiene la pretensión de ser ni original, ni trascendental; me he limitado al estudio experimental de los datos que se han encontrado en la bibliografía consultada, bastante numerosa, seleccionando los métodos que han parecido más convenientes para el fin que me había propuesto; corrigiéndolos, simplificándolos o ampliándolos, según dictaba la experiencia; y a pesar de la sencillez del programa trazado, y de los resultados, seguramente muy limitados que se han obtenido, no fueron pocas ni pequeñas las dificultades que tuvieron que vencerse, dadas las condiciones nada fáciles, en que pude trabajar.

Tuve ocasión, aprovechando la ya relativamente bien surtida biblioteca que posee nuestra Facultad de Química, de consultar, como he dicho, una bibliografía bastante numerosa; por parecerme interesante, se resumió en este trabajo parte de la bibliografía estudiada, sin tener tampoco la pretensión de hacer una monografía completa sobre la cafeína, pues sólo recogí aquellos datos que pueden tener algún interés para su preparación, a partir de productos naturales, y para su manejo analítico.

Este trabajo comprende los capítulos siguientes:

I—Breve resumen histórico sobre la cafeína, prescindiendo *expreso*, de cuanto se refiere a su fórmula o constitución, ya que esto no tiene ningún interés para nuestro objeto y se encuentra en cualquier tratado elemental de Química Orgánica.

II—Resumen de los productos naturales donde se encuentra la cafeína.

III—Productos y caminos posibles que permiten sintetizar, o aislar, la cafeína.

IV—Propiedades físicas y químicas de la cafeína.

V—Reacciones analíticas de la cafeína.

VI—Determinación cuantitativa de la cafeína.

VII—Estudio de los productos residuales del café para el aprovechamiento de la cafeína.

VIII—Estudio del té colombiano, como posible manantial de cafeína.

IX—Anteproyecto de una planta de extracción de cafeína.

CAPITULO I

BREVE RESUMEN HISTORICO SOBRE LA CAFEINA

La cafeína fué descubierta (después de vanos esfuerzos de SEGUIN (1814) y BRUGNATELLI (1816), por PACIFICO FERNANDO RUNGE (1795-1867), en el año de 1820 (1), cuando apenas tenía 25 años (químico alemán, a quien se debe igualmente el descubrimiento de la anilina, del fenol, de la quinoleína y del pirrol); la denominó "base del café", y, poco después, fué descubierta independientemente por ROBQUET (1821) (2) y por PELLETIER y CAVENTOU (3).

El nombre de cafeína procede de PELLETIER; al principio hubo una gran confusión respecto al principio activo del café; así el autor desconocido del artículo "café" en el "Dictionnaire de Medicine", tomo IV, pág. 33, atribuye erróneamente a CHENEVIX el descubrimiento y el nombre de la cafeína; CHENEVIX, en efecto, describe una materia extractiva del café, de aspecto siruposo y sabor amargo, que TH. THOMSON estudia, entre los principios amargos, en su "System der Chemie", pero PELLETIER en su artículo "Caféine" en el mismo "Dictionnaire de Medicine" (4, 36) ya indica que el principio amargo del café no tiene nada que ver con la cafeína, utilizando por vez primera este nombre.

OUDRY la descubre en el té (4), dándole el nombre de teína.

JOBST identifica la cafeína con la teína (5).

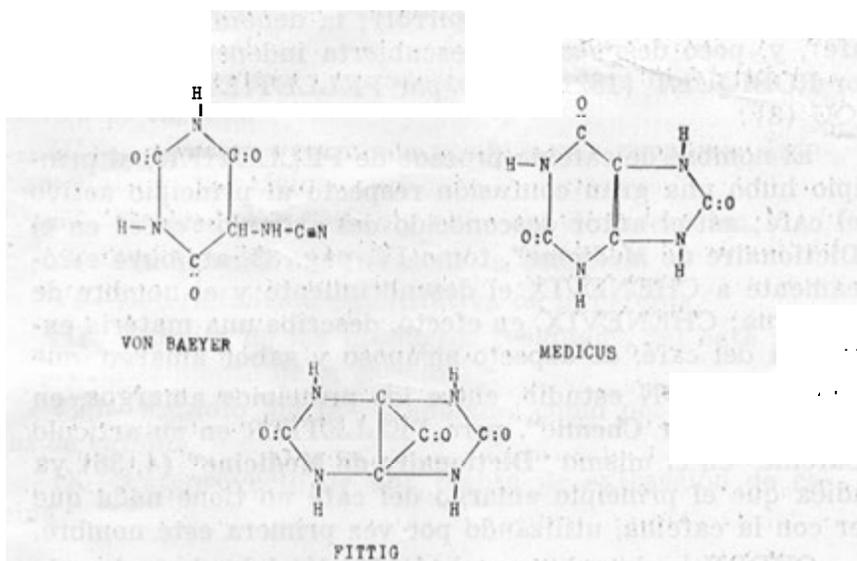
VON MARTINS en 1826, aisla de la "guarana" un principio activo, que se llama "guaranina" y que es identificada con la cafeína en 1840 por BERTHEMOT y BECHASTELES (6).

STENHOUS (1843), la aisló de las hojas del mate; la encontró en las nueces de la cola ATTFIELD (1865), en el cacao E. SCHMIDT (1883).

A. J. EWINS (7) la encontró en pequeña cantidad en la cebolla de mar (*Scilla marítima*) (0.01% respecto a materia seca) y se confirmó su presencia en las hojas de la *Ilex vomitoria* por POWER y CHESNIT (8).

PFAFF, KIEL y LIEBIG, determinan por vez primera su composición centesimal (9).

La química de la cafeína y de los demás alcaloides de su grupo, estuvo íntimamente relacionada, con la del ácido úrico, cuya constitución fue discutida durante mucho tiempo, y para el cual se dieron tres fórmulas ligadas a otros tantos nombres: a orgánica, y que eran las siguientes:



Aunque hoy día nos parezca extraño, fue la fórmula de FITTING la más generalmente aceptada por los químicos, hasta que EMILIO FISCHER comenzó sus estudios sobre este grupo de sustancias con un trabajo clásico en la historia de la química orgánica (10), que completó con la síntesis del ácido úrico, a partir del éster malónico en 1895, síntesis que treinta años antes (1863), había intentado von BAEYER, por el mismo camino, sin poderla terminar; así

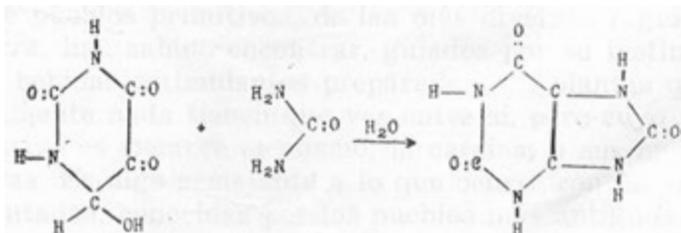
Confirmó la fórmula de MEDICUS, que es la aceptada definitivamente desde entonces (*).

Es interesante el hecho de que nunca fueran discutidos ni la fórmula, ni los trabajos de FISCHER sobre el ácido úrico, condensados magistralmente en un trabajo resumen (11).

Pero es curioso y constituye un caso típico del esfuerzo necesario para alcanzar resultado positivo en la investigación experimental, **que** en los trabajos del mismo químico, muy completos, sobre la cafeína y las bases homólogas, publicados por la misma época (12); atribuía a la xantina, y a las metilxantinas, un núcleo diferente del núcleo del ácido úrico.

Estas falsas ideas no fueron corregidas por el mismo químico hasta años después, en una serie notable de trabajos (13) y, sobre todo, en un resumen que reúne toda la química de la xantina y de la metilxantina y la historia de todas las investigaciones hechas para fijar la constitución del ácido úrico y de las bases xánticas, dando todas las pruebas necesarias para fijar su constitución, que quedaron, desde entonces, definitivamente establecidas (14).

(*) El ácido úrico **lo** había podido obtener en muy pequeña cantidad, mucho antes, HORZBACZEWSKI (15), calentando la glicocola con **la** úrea. La primera síntesis bien definida de este importante producto del metabolismo animal de los alimentos nitrogenadas, **la** realizaron, BEHREND y ROOSEN (16), condensando con **la** úrea el ácido iso-dialúrico.



BIBLIOGRAFIA

- (1)—Neu... (1820).
- (2)—Dictionaire Technologique ou Nouveau Dictionaire Universel des arts et metiers, 4, 54 Paris 1823).
- (3)—Dictionaire de Medicine, 4, 35 Paris 1822.
- (4)—Mag. Ph., 19, 49 (1827).
- (5)—Ann. 25, 63.
- (6)—Ann., 36, 90 (1840).
- (7)—Ann., Physik Chem. 3, 155 (1911).
- (8)—Am., Chem. Soc., 41, 1307 (1919).
- (9)—Am., (2), 49, 303.
- (10)—Ann., 215, 253.
- (11)—Ber., 17, 1176, (1884).
- (12)—Ann., 215, 253. (1882)
- (13)—Ber., 31, 2550, 2550, 2550, 2550 (1899).
- (14)—Ber., 32, 435, (1899).
- (15)—Ber., 15, 2678, (1882).
- (16)—Monatsh., 8, 201, (1887).

CAPÍTULO XI

RESUMEN DE LOS PRODUCTOS NATURALES DONDE SE ENCUENTRA LA CAFEÍNA

La cafeína, y sus bases análogas, se encuentran principalmente en las plantas siguientes:

Familia	Plantas	Alcaloides	Origen
Liliaceas	Scilla marítima	Cafeína	Marítimo
Esterculeaceas	Theobroma cacao	Teobromina Cafeína	Méjico
Esterculeaceas	Cola Acuminata	Teobromina Cafeína	Africa Occidental
Esterculeaceas	Sterculia Plantani- folia	Cafeína	
Aquifoliacias	Ilex paraguarensis	Cafeína	Paraguay-Argentina
	Ilex vomitoria	Cafeína	Estados Unidos Meri- dional
Espindaceas	Paulinia Sorbillis	Cafeína	Brasil
Teaceas	Thea Chinensis	Cafeína	China
Rubiacias	Coffea Arabica	Cafeína	Arabia
	> Liberica	Cafeína	Africa

Como este cuadro indica, los alcaloides de la xantina se encuentran repartidos, como las betainas, en plantas de las más diversas familias. No deja de ser interesante el hecho de que pueblos primitivos, de las más diversas regiones de la tierra, han sabido encontrar, guiados por su instinto natural, bebidas estimulantes preparadas con plantas **que botanicamente nada tienen que ver entre si, pero cuyo principio activo es siempre el mismo, la cafeína, o sus bases homólogas.** Es **algo** semejante a lo que ocurre con las bebidas fermentadas, conocidas por los pueblos más antiguos y preparadas partiendo de las más diversas materias.

A continuación presento un breve resumen de la forma como se halla la cafeína en cada una de las plantas más importantes antes citadas, su composición en cuanto a la extracción de la cafeína puede interesar, y las proporciones medias en que se encuentra.

CAFE—El café procede de Arabia, de donde lo llevaron los árabes a España y los turcos a Europa Central (*).

El contenido medio de cafeína en el café verde es de 1.0 - 1.85%.

El pergamino del café contiene 0.25% de cafeína (junto con un 1.61% de materia extractiva en agua caliente); las flores del café contienen alrededor de 0.9% de cafeína.

Una taza de café de 150 c.c., obtenida por infusión de 15 gr. de café tostado, finamente molido, en 300 c.c. de agua caliente, contiene de 0.015 de cafeína (1) (**).

La cafeína se encuentra también en las hojas y ramas jóvenes y en las semillas verdes. Los frutos verdes contienen además adenina, hipoxantina, xantina, vernina, esta última en cantidades relativamente grandes (***) .

En algún tiempo se creyó que la cafeína era un producto de desdoblamiento de los nucleoproteídos. Según TH. WEEWERS (2) se forma por la desasimilación de las proteínas. T. de CAMARGO logró demostrar parcialmente, en forma experimental, la formación de la cafeína, a partir de los ácidos nucleínicos, pasando por la vernina, guanina y xantina.

Del café se han aislado un gran número de sustancias: contiene sacarosa (en un 6% en el extracto alcohólico des-

(*) El café apenas era conocido en Europa antes de 1600. En Londres se abre el primer expendio en 1652. en París hacia 1672, en Hamburgo por el 1679, en Berlin en 1721, en Viena, después del sitio por los turcos que dejaron abandonadas grandes existencias de café, que consumían en gran cantidad.

El café (con la caña de azúcar) es traído a América por los españoles (y los portugueses al Brasil) hacia mediados del siglo XVII.

(**) La dosis unitaria máxima de cafeína es de 0.5 gr. La dosis diaria limite de 1.5 gr.

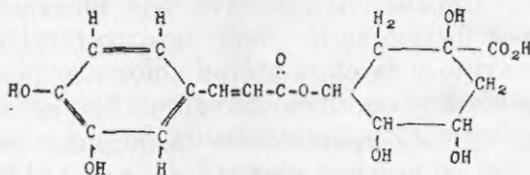
(***) La vernina o guanosina, es un glúcido da la guanina y de la ribosa. Se encuentra muy repartida en los vegetales más diferentes y se halla también libre en el páncreas; forma parte de ácidos nucleínicos del más diverso origen,

engrasado) (3); pentosas (un 9%) (4), y gomas, constituidas por galactosas y pentosas (4). Se ha podido identificar en él, galactanos, mananos y pentosanos (éstos en un 5% en el café verde), además de otros polisacáridos.

Respecto a los taninos del café, hubo al principio gran desorientación. PAYEN (5) creyó aislar un tanino del café verde, al que llamó ácido cafetánico y en una proporción del 3.5%. Lo aislaba diluyendo con agua el extracto alcohólico, separando, primero las grasas, que se precipitaban insolubles, tratando con acetato de plomo la disolución acuosa, recogiendo y lavando con agua el precipitado de sales de plomo y descomponiéndolas, suspendidas en agua, con una corriente de sulfhídrico. Evaporando la disolución acuosa obtenida, quedaba un polvo amarillento, muy soluble en agua, menos soluble en alcohol, poco en éter, que precipitaba algunas proteínas, con las sales de plomo, con algunos alcaloides, y se coloreaba, intensamente, con el cloruro férrico. Según PAYEN la cafeína debería estar en el café bajo la forma de cafetanato doble de potasio y cafeína.

GRAF (6) y en especial K. GORTER (7) demostraron: el primero, que no había tal tanino, ya que el citado ácido cafetánico no era un glucósido, y el segundo, que dicho ácido era una mezcla, compuesta principalmente por ácido clorogénico, ácido cafálico y otras substancias indefinidas.

El ácido clorogénico, que tiene mucha importancia en la química del café, es el éster de los ácidos cafeico y quínico, en los que se desdobra por hidrólisis.



Acido Cafeico

Acido Quínico

El café, en los países que tengan una sobreproducción, es quizás la materia prima mejor y más barata para aislar este compuesto, que puede tener mucho interés para preparar importantes derivados farmacológicos muy interesantes.

El ácido clorogénico que funde a 207-208°, es poco soluble en agua fría, soluble en caliente, en alcohol, acetona y éster acético; poco soluble en éter. Las sales minerales y los ácidos diluídos, disminuyen mucho su solubilidad en el agua. Las disoluciones acuosas del ácido impuro, se gelatinizan fácilmente. No precipita la gelatina, a menos que se añada sal, o se agregue a una solución concentrada; es un ácido fuerte y ópticamente activo.

Para obtenerle del café verde, se comienza por secarlo a 100°, mejor en el vacío, con lo que se pulveriza muy bien y se destruyen los fermentos que pueden hidrolizar el ácido clorogénico (*). Las pepas pulverizadas se extraen con agua (que conviene tenga siempre un poco de cloroformo para evitar posibles acciones enzimáticas) y el extracto acuoso se concentra en el vacío, hasta consistencia muy siruposa. El jarabe espeso se mezcla con alcohol, en cantidad justa para que quede una disolución clara a 0°. Se deja varios días en la nevera y la papilla cristalina resultante, se filtra, escurre a la trompa, se lava con alcohol diluido (al 50%), se disuelve en la mínima cantidad de agua hirviendo, se hierve con carbón activo, se filtra y cristaliza de nuevo. Se obtiene entre 3-4% de ácido con cafeína. Para separarlo de ésta se disuelve en agua y se agota con cloroformo, que disuelve la cafeína, y la disolución acuosa se concentra y cristaliza. Se obtiene de 2.5-3% respecto a las pepas.

Como reacción característica del ácido clorogénico puede citarse la siguiente: Se hierve una hora con ácido clorhídrico diluido, la disolución acuosa se agota con éter, la disolución etérea fluorescente se lava con bicarbonato sódico y agua, y por último se le añade cloruro férrico. El agua toma color amarillo y la capa etérea color aceituna, o violeta sucio, para concentraciones mayores (8).

Por medio de esta reacción se ha podido descubrir el ácido clorogénico en muchas plantas (**Castilloa elástica**, **Ficus elástica**, semillas de **Helianthus annuum**, **Strychnos nuxvomica**, etc.). Su disolución alcalina toma al aire color verde azulado, o verde intenso, convirtiéndose en ácido virídico, de constitución

(*) Los mucor. los penicilios, así como las tanasas, lo hidrolizan en sus componentes.

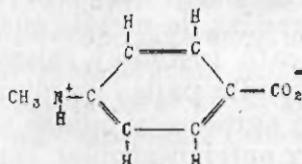
no bien conocida (posiblemente derivado quinónico del bi-fenilo), que a su vez se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado, con color carmín intenso: estas reacciones sirven para investigar el café (y sus extractos) en los más variados productos comerciales que lo contengan (9).

Además GORTER (loc. cit.) pudo demostrar que la cafeína se halla en el café bajo la forma de clorogenato doble de potasio y cafeína, $(C_{32}H_{36}O_{19})K_2(C_8H_{10}O_2N_4)_2 \cdot 2H_2O$ (*) prismas incoloros, solubles en agua, de los que no puede extraerse la cafeína con disolventes secos, pero que ceden totalmente la base si se emplean los mismos disolventes húmedos, hecho que tiene importancia para fijar las condiciones experimentales de la extracción de la cafeína, bien con fines analíticos o en la descafeinización del café (**).

Del otro componente del antiguo ácido cafetánico $C_{34}H_{54}O_{15}$ prismas de sabor dulce que funden a 255° , se sabe poco: con los álcalis se hidroliza dando ácido isovaleriánico.

Del café se han aislado otras bases, además de la cafeína; PALADINO (10) aisló la que llamó cofearina, que más tarde se identificó con la trigonelina.

La trigonelina es la betaína del ácido n-metil-piridinio- α -carbónico



fue descubierta por E. JAHNS (12) en la *Trigonella Foenum gracum*. Del café puede aislarse en pequeña cantidad (10.5 gr. de 4.5 Klg.).

(*) Algunos autores dan la fórmula mitad y sin agua de cristalización, fórmula más probable, por lo que después se dice.

(**) Según MOTTBOHM (11), la dificultad en extraer toda la cafeína del café depende de su adsorción por los tejidos vegetales. En todo caso, se comprende, por una u otra razón, la conveniencia de vaporizar el café antes de descafeinarlo (véase más adelante) o la de dejarlo en remojo, antes de proceder a su extracción para la determinación de la cafeína.

Del café, tanto verde como tostado, se han aislado grasas y aceites que han sido muy estudiados. Son glicéridos de los ácidos palmítico, esteárico y oleico, con algo del ácido oleico libre, y con las características siguientes (13) (*):

	Acidez Ac. Olei.	Ind. Sapo.	Ind. Ester.	Indice de I ₂		Ind. Reichert	P.º Mol. Ac. Gras.	Ind. Ref.	Gli- ce-ri- na.	No. Sap.
				Gras.	Ac. Gras.					
CRUDO	2.05	157.2	153.2	82.4	89.4	0	282.0	1.469	9.48	6.87
TOSTADO	2.79	162.7	157.2	84.0	85.0	0.34	285.1	1.4715	9.39	6.08

Pero además contiene una cera (14), lo que es especialmente interesante, por lo que veremos más adelante, de los ácidos grasos superiores, que pueden aislarse fácilmente de los residuos de la tostación del café.

"TOSTADO DEL CAFE—El proceso de la tostación del café, que es tan importante, pues de él depende, en gran parte, el aroma y las cualidades de la infusión, ha sido muy estudiado.

Se hace siempre en aparatos muy sencillos, en bombos esféricos o cilíndricos, a temperatura's entre 200-250, de manera que quede desde un color pardo nogal claro, hasta negro. Terminada la tostación se enfría rápidamente, extendiéndolo en cajas forradas de metal, que ofrezcan gran superficie, para que el café, tostado y caliente, forme capas de poco espesor, o en grandes pailas circulares de fondo perforado, provistas de un agitador y unidas a un ventilador que absorben los humos y enfrían rápidamente el café.

Durante la tostación el café experimenta profundos cambios. Aumenta notablemente de volumen (véase más adelante), pierde su consistencia coriácea y se hace frágil, pudiéndose pulverizar fácilmente (**).

En la tostación se produce acetona, furfural, amoníaco, trimetilamina, ácidos fórmico y acético, piridina y bases análogas; las grasas se descomponen y naturalmente aumenta el contenido en ácidos grasos en el café tostado.

(*) Allen's VII, pág. 374.

(**) Un café mal tostada no puede pulverizarse bien.

Los llamados ácidos cafetánicos (véase pág. 9) se destruyen y los azúcares se caramelizan.

Según JAECKLE (15), durante la tostación no se pierde cafeína, y después veremos hasta qué punto esto es verdad. Además, durante la tostación se desarrolla el aroma típico del café, debido probablemente al "cafeol", del que luego hablaremos.

La pérdida en peso que el café experimenta, depende, como es lógico, del grado de tostación y por eso también son muy diferentes los datos que se encuentran en la bibliografía.

Según HILGER y JUCKENACK (16), por ejemplo, las pérdidas son de 19.3%, perdiéndose 9.7 de las grasas primitivas y el 21.1% de cafeína que contiene el café (comp. con lo antes dicho).

Según CADET (17), el café cuando se tuesta hasta un color amarillo parduzco, pierde el 12.5% de su peso, y no puede molerse bien; al tostarlo hasta un color pardo nogal, pierde el 18% y si queda negro sin llegar a estar carbonizado, pierde hasta el 23%.

BERNHEIMER (18) estudió hace mucho tiempo, el proceso del tostado del café. De 50 Klg. de café obtuvo una pérdida del 25% (tostación probablemente muy avanzada), recogiendo 5 litros de condensado acuoso y 680 Grs. de materia sólida. Por tratamiento con éter del destilado, pudo aislar ácidos grasos (véase más adelante), hidroquinona (*) y cafeol, quedando en disolución acuosa la cafeína, la metilamina, la trimetilamina y el ácido acético.

La sustancia que denominó cafeol y a la que atribuía el aroma típico del café, pudo aislarla en la fracción 200-300° en la destilación del extracto etéreo, junto con el ácido palmítico y otros ácidos grasos.

Según el mismo autor, el cafeol tendría por fórmula $C_8H_{10}(O)_2$ y es un líquido aceitoso, de olor intenso a café y que hierve a 196°, poco soluble en el agua, e insoluble en el alcohol y éter, ligeramente soluble en los disolventes alcalinos. La disolución alcohólica da una coloración roja con el cloruro férrico. Por fusión alcalina produce ácido salicílico y BOTSCH (19) le atribuye la fórmula $C_6H_4(OH)(CH_2)(CH_3)^2$

(*) La formación hidroquinona es más que dudosa; probablemente se forma pirocatequina, a partir del ácido cafeico,

Por otra parte, **ERDMANN (20)** intentó también identificar la materia que da aroma al café; tratando con vapor recalentado café tostado, obtuvo un 0.6 **por mil** de un aceite de olor intenso a café, que pudo desdoblarse en un **42%** de sustancia ácida y un **58%** de sustancia neutra.

En la parte ácida identificó el ácido metilbutírico y compuestos fenólicos: el alcohol furfúrico era el componente más importante de la parte neutra. La sustancia odorífica era un aceite que hervía a **93° (13 mm.)**, conteniendo un **9.7%** de nitrógeno; los rendimientos fueron pequeñísimos, **0.89 grs. por 65 Kls.** de café.

Por otra parte, el mismo **ERDMANN** demostró que el aroma del café se produce cuando se tuesta una mezcla de cafeína, sacarosa y ácido cafetánico, pero **no se produce** si falta uno cualquiera de estos componentes.

GRAFE (21) cree, **por** otra parte, que el discutido cafeol tiene su origen en la fibra del café, conclusión a la que llegó por tostación de diferentes tipos de café.

Al cafeol, por otra parte, se le atribuye una parte de la acción fisiológica del café y aumentaría también la rapidez e intensidad del ritmo circulatorio.

TE—El té procede, al parecer, de la India, de donde debió emigrar a la China, en donde se conoce desde hace muchísimos años. Crece nativo en el Himalaya y en Assam, de donde procede la especie de **T h r . a s s a m í e a**; en el Japón se usa desde hace más de mil años. Los árabes desplazaron el té hacia el oeste, allá por el siglo IX de nuestra era. En Europa Central sólo se comenzó a beber té hacia mediados del siglo XVII.

Durante mucho tiempo se creyó que el té verde y el té negro, procedían de plantas diferentes. En realidad, sólo se diferencian en el método seguido en su elaboración.

El árbol del té (que como el del café, con el que tiene gran semejanza, apenas si se deja crecer, con **las** podas, a más de 1.50 mts.), comienza a producir a los tres o cuatro años (*) y está en plena producción después de los siete

(*) Estos datos, así como los del origen **\$** cultivos del té en Colombia, los debo a la amabilidad del señor don José Carulla, dueño de una plantación modelo, que me ha suministrado también materia prima para este trabajo. Por todo **ello** debo manifestarle aquí mis agradecimientos.

años. De la mata del té sólo se aprovechan las hojas terminales de los brotes tiernos, que durante la recolección se arrancan desechando las hojas ya grandes, aunque estén verdes, recogiendo sólo las dos o tres de la punta, para obtener el té de buena calidad (ver Fig. 1). En esta forma cada mata de té en plena producción da apenas unos 100 grs. de té elaborado.

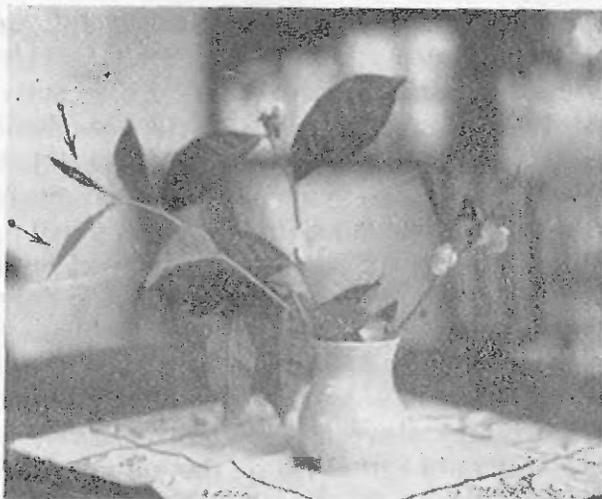


Fig. 1

Las flechas indican las dos únicas hojitas terminales que se aprovechan para la elaboración.

Las flores están en las ramas viejas.

Normalmente las flores se arrancan para que no quiten fuerza a la mata.

La cafeína en las hojas del té varía entre el 0.8-5%, por término medio un 2%. A medida que las hojas crecen, su contenido en cafeína disminuye, y en cambio, aumentan los taninos (22); pero la calidad del té no depende tanto del contenido en cafeína, como del método de elaboración, y especialmente del proceso de fermentación que se hace de manera diversa en los distintos países.

El color negro del té es debido a la acción de las oxidasa sobre los taninos, que la hoja contiene: en la preparación del té verde se destruyen las oxidasa por acción del calor.

MANN (23) demostró que las oxidasas del té son más activas por debajo de 55° y se destruyen totalmente a 80°. El encimo se encuentra ya en las hojitas, aún no abiertas, de la punta de los brotes tiernos (precisamente las que se utilizan en cuanto están desarrolladas) y aún en las mismas ramitas: es muy sensible a la acción de los ácidos y de las bases y su cantidad disminuye a medida que las hojas crecen.

SAWAMURA (24) determinó experimentalmente las bases científicas para la elaboración del té (realizada empíricamente desde tiempos antiguos), y el resultado de su trabajo puede resumirse en las siguientes conclusiones:

a) La vaporización de las hojas del té debe limitarse de manera que sólo se destruyan las oxidasas; bastan 30 segundos. Los encimos que quedan, juegan un papel fundamental en el subsiguiente arrollado y fermentación de las hojas, con la producción del aroma que depende de su acción, aroma que se desarrolla tanto mejor, cuanto mayor sea el contenido encimático de las hojas.

b) Para el té verde no debe pasar el secado de 70°; para el té negro la temperatura máxima óptima es de 80°, alcanzada muy lentamente con el fin de dar tiempo a que se oxiden los taninos.

c) La operación del arrollado (“Sobada” en Colombia) de las hojas, rompe las células, que así liberan sus jugos, e impregnan la superficie de las hojas; lo que determina una fermentación más rápida y aumenta la producción de los constituyentes solubles del té.

La elaboración del té, descrita someramente, comprende los pasos siguientes:

Las hojitas recién recogidas se dejan “marchitar” durante unas horas para facilitar su manipulación. Pierden gran cantidad de agua (de más de 80 ó 90 hasta 55%); a la vez que pierden fragilidad, se hacen elásticas y pueden entonces ser arrolladas entre las palmas de las manos. Se dejan entonces fermentar durante uno o dos días y, por último, se secan primero a baja temperatura, con lo que se completa la oxidación, elevando lentamente la temperatura hasta 80-90°.

En las grandes plantaciones de té se produce siempre polvo y menudos, que a veces son aglomerados con toda cla-

se de sustancias, pero que también sirven para la extracción industrial de la cafeína. En las explotaciones existentes en Colombia, apenas tiene volumen apreciable estos residuos, pero en cambio sólo se aprovecha una parte ínfima de las hojas, que en su mayoría se desperdician en la poda anual a que se someten las plantas; el volumen de estas hojas residuales ya vale la pena de tenerse en cuenta, como discutiré más adelante.

Además de los componentes citados, la hoja del té contiene pequeñas cantidades de teofilina, adenina, xantina, e hipoxantina.

El té fue importado a Colombia hacia 1905-1906 por don Antonio Izquierdo, Ministro de Colombia en el Lejano Oriente, quien ante la imposibilidad de traer semillas, por las leyes prohibitivas que regían para la exportación, trajo maticas en macetas, de las que regaló una parte al general Reyes, entonces Presidente, y se quedó él con otro tanto.

El general Reyes, a su vez, regaló las matas a un pariente suyo, propietario de unas haciendas de Gachetá, matas que continuaron desde entonces en cultivo; hoy existen, en esa zona, dos o tres fincas con una plantación de unas 40 a 60.000 matas.

Los pies con que se quedó el señor Izquierdo, los sembró en su finca de Sasaima, pero fueron más tarde abandonados a su libre crecimiento, formando hoy árboles de 12-14 m. de altura; las semillas de esos árboles germinaron espontáneamente, gracias a las condiciones climatológicas adecuadas de la región y esas maticas fueron la base de las plantaciones actuales que en la misma región de Sasaima posee el señor Carulla, quien comenzó con una plantación piloto de 2.500 matas y que en la actualidad alcanza ya a las 30.000, de las cuales 12.000 están en plena producción y se calculan unos cuatro o cinco años más para que toda la plantación entre en plena producción. Puede calcularse, pues, que en esas dos zonas, 100.000-100.000, el número total de matas de té existentes en esas dos zonas próximas del país.

MATE O TE DEL PARAGUAY—El mate es bebida esencialmente suramericana; se consume especialmente en grandes cantidades en la Argentina, Paraguay, Uruguay y Brasil, por miles de personas.

La hierba mate se prepara de las hojas en ramitas del *Ilex Paraguensis* o acebo del Brasil, árbol que crece especialmente en la zona del Paraguay. Se han reconocido otras especies de *Ilex*, pero sólo el *paraguensis*, se ha cultivado, cultivo que se ha extendido en pequeña escala por el Africa del Sur, en España y en Portugal.

En el comercio se conocen diferentes variedades de mate, constituidas por partes diversas de la planta y que se designan con los nombres indígenas de:

Caa-guacu o Yerba de palos; hojas viejas con trocitos de palo.

Caa-mirim; las hojas sin la nervadura central, pero con las ramitas,

Caa-cuy; el más apreciado; lo constituyen las hojas nuevas, de los brotes tiernos.

En el mate se ha encontrado además de la cafeína y la teobromina, que son los principios que le proporcionan sus propiedades estimulantes, vanillina, ácido cítrico, colina, oxidasas y tirosina.

El contenido de cafeína de las hojas tiernas varía entre 1-1.5%, que disminuye, sensiblemente, al crecer y al envejecer las hojas.

Al parecer la infusión ejerce una acción diurética bien definida, en parte debido a la teobromina, pero seguramente también se deba a las grandes cantidades de infusión que se ingieren.

El aroma y la calidad dependen de la época de recolección y es máxima cuando los frutos están a punto de madurar..

El mate se prepara separando las partes del vegetal que interesan, calentándolas a baja temperatura, seguramente para destruir las oxidasas, como se hace en la elaboración del "té verde", con el fin de que el producto no se ennegrezca, y reduciendo a trocitos las ramitas o las hojas, sin que lleguen a pulverizarse.

Como en la calefacción toma un poco de sabor empireumático, que se comunica a la infusión, ésta sólo es agradable, por lo general, en los países de origen, donde se utilizaba desde mucho antes de la llegada de los españoles y portugueses; este sabor, junto con el precio más elevado que

tiene, comparado con el del té en el extranjero, ha hecho que apenas se haya extendido su uso fuera de los países antes citados.

POWER Y CHESNUT (25), estudiaron varias plantas del género *Ilex*, indígenas, en los Estados Unidos, con el fin de encontrar una materia prima nacional que sirviera para la fabricación de la cafeína. Según esos autores el *Ilex vomitoria* es digno de ser cultivado para este fin. Las hojas de ese árbol las emplean los indios pieles rojas con el nombre de "Yaupon.", por sus propiedades estimulantes y medicinales.

Su contenido en cafeína oscila alrededor de un 1.5%.

Las hojas del "Yopon" (*Ilex cassinae*), arbusto que crece en las costas de Virginia y Carolina del Sur de los Estados Unidos. Se han empleado también para infusiones. Las hojas secas contienen de 0.2770 a 0.28 de cafeína (26).

COLA—La "Nuez de Cola" o "Gurú" es el estimulante empleado, desde muy antiguo, por las poblaciones negras de Africa Occidental.

Procede, principalmente, de la *Cola vera* y de la *C. acuminata*, árboles de la familia de las *Sterculiaceas*. Las primeras noticias de la planta y de la costumbre de mascar Cola, se deben al navegante español DUARTE LOPEZ (1519).

Los árboles de la cola, aunque se han repartido por diferentes países tropicales, crecen, todavía, principalmente en la Costa de Oro, Sierra Leona, Camerón, Nigeria y Costa de Marfil, constituyendo un importante producto de exportación.

Además de la cafeína y de la teobromina (a las que debe la cola sus propiedades estimulantes; la cola es aceptada en varias farmacopeas), se han identificado además la **betaína** (CH_3), ^+NH CH_2 CO_2 , la colina, la floroglucina (procedente del **rojo** de cola), taninos repartidos en todas las partes del vegetal, varias lipasas y las catequinas (*).

(*) Las catequinas están muy repartidas en el reino vegetal y por su constitución, están intimamente relacionadas con las chalconas, flavonas, antocianidinas y otros colorantes vegetales que derivan del flavano (I); las catequinas propiamente dichas son los 3, 5, 7, 3'4' pentaoxiflavanos (II) que, por tener varios carbonos asimétricos, pueden dar una porción de esteroiso-

El contenido en cafeína de la nuez es de 1.5% pudiendo llegar hasta 3%. La teobromina oscila entre 0.02-0.08%.

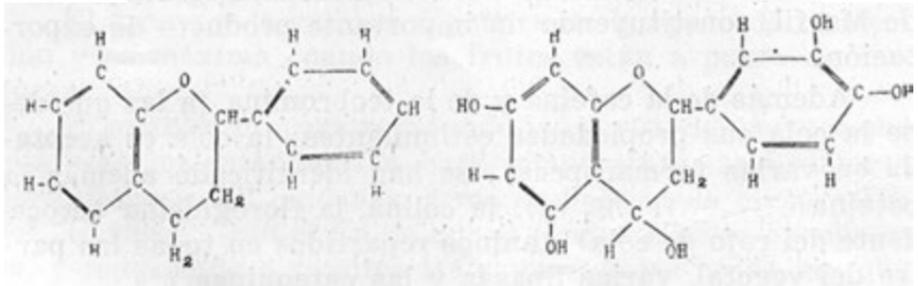
La popular bebida coca-cola contiene 0.02 gr., aproximadamente, de cafeína por botella.

GUARANA—La guarana es una pasta dura, que los indígenas del Brasil utilizan molida (**chocolate de Brasil**) para preparar una bebida estimulante. Se obtiene de los frutos de una planta trepadora y cuyo nombre tal vez procede de las tribus indígenas, los guaranos, aunque “guarana” significa enredadera en el dialecto “tupi”.

LINNEO denominó este género “**Paulina**”, en honor de un médico alemán famoso por sus obras de farmacia vegetal, PAULLIN, muerto en 1712. La guarana y su empleo fue descrito por el barón v. HUMBOLT (1800).

La guarana es la droga con un contenido en cafeína más alto; oscila entre 2-4% en más por ciento. Contiene además, teobromina.

meros; así se conocen la d-catequina (que se aísla del “catechu”) y la l-epi-catequina (de la acacia catechum); la d-l-catequina y la l-cate-



quina (del “pegucatechu”) Son sustancias cristalinas, solubles en agua (aunque en disolución pierden fácilmente su capacidad de cristalización), que dan con el cloruro férrico un color verde intenso, que vira al violeta oscuro por adición de acetato sódico. La **dextro** funde a 93-950 (hidratada) y a 114-1150 anhidra; la racémica a 212-2140.

BIBLIOGRAFIA

- (1)—WAENTIG; C., 1906. I. 565; KATZ. Ar., 24, 42 (1904). Estudió el aprovechamiento de la cafeína según los diferentes modos de preparar la infusión del té.
- (2)—Annal. Jard. Buitenzorg, 9, 18 (1910).
- (3)—J. Bio. Chem., 58, 831, (1924).
- (4)—EWELL, J. Am. Chem. Soc., 14, 473, (1892).
- (5)—Ann. Physik. Chem., 26, 108, (1849).
- (6)—Z. ang., 14, 1077, (1901).
- (7)—Ann., 358, 327, (1908); 359, 217, (1908); 373, 237, (1910) 379, 110, (1911).
- (8)—GORTER, Rec. trav. chim., 31, 281, (1912).
- (9)—Z. Nahr. Genuss., 6, 1032, (1903).
- (10)—Gazz., 25, 104.
- (11)—Z. Nahr. Genuss., 17, 241, (1909).
- (12)—Ber., 18, 2518, (1885); 20, 2840, (1887).
- (13)—JACKENACK, Forschungs. Ber., 2, 223, (1895).
- (14)—MEYER y ECKERT, Monatsh., 31, 1227, (1910).
- (15)—Z. Nahr. Genuss., 1, 457, (1898).
- (16)—Forschungs. Ber., 4, 119 (1897).
- (17)—Allen's Commercial Organic Analysis, VII, p. 374.
- (18)—Monatsh., 1, 556, (1880).
- (19)—Monatsh., 1, 621, (1880).
- (20)—Ber., 35, 1846, (1902).
- (21)—Monatsh., 33, 1387, (1912).
- (22)—O. KELLNER, L. Vers. Sta., 37, 370, (1885).
- (23)—J. Asiatic Soc. Bengal, 70, 154, (1901).
- (24)—Inter. Cong. Appl. Chem., 18, 313, (1912).
- (25)—J. Am. Chem. Soc., 41, 1307, (1919).
- (26)—WENABLE, Chem. News, 52, 172, (1885).

CAPITULO III

PRODUCTOS Y CAMINOS POSIBLES QUE PERMITEN SINTETIZAR O AISLAR LA CAFEINA

Obtención de la cafeína y de sus homólogos a partir de otros compuestos—Son muy numerosos los métodos que permiten obtener la cafeína, y sus homólogos, de otros compuestos con ellos relacionados. Sólo quiero citar algunos de los más interesantes.

Con rendimientos variables se han obtenido por metilación de la xantina y de diferentes metilxantinas, por ejemplo con ioduro de metilo, estando disuelta la base en esos alcoholes (1) (*).

Por metilación con el mismo ioduro de metilo de la teofilina y de la teobronina, así como de sus sales argénticas, se ha obtenido también la cafeína.

Algunas de estas sustituciones han sido patentadas con la idea de transformar las metilxantinas naturales (teofilina, teobromina, especialmente) en cafeína. Lo que a mi juicio tiene un interés industrial muy relativo, porque normalmente esas bases son más caras que la cafeína.

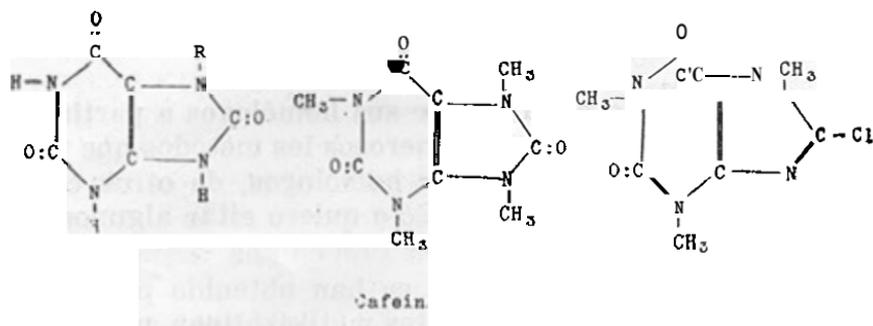
En cambio, no es imposible que en determinados países, pobres en productos naturales tropicales, la cafeína sintética, preparada a partir de materias baratas, como el ácido úrico, pueda competir con la cafeína natural.

La transformación de la teobromina en cafeína, por metilación en disolución alcalina con sulfato de metilo, se hace, sin dificultad, con rendimientos cuantitativos, operando en la forma clásica en esta clase de metilaciones (2).

La transformación del ácido úrico en cafeína, se ha practicado industrialmente en algunos países (Alemania, por ejemplo) siguiendo métodos cuyo fundamento ya dio E.

(*) La metilación podría hacerse mejor en todos los casos que se citan con sulfato de metilo.

FISCHER. Se metila el ácido úrico, en medio alcalino con ioduro de metilo (metilación que seguramente podría hacerse mejor, si no se ha hecho ya, con sulfato de metilo) y así resulta la tetrametilxantina. Calentada ésta con oxicloloruro de fósforo se obtiene la 1.3.7 trimetil-8-cloroxantina que, por reducción, produce la cafeína (3).



La reducción de la 8-clorometilxantina se logra calentándola en agua y en ácido acético, o fundiéndola con ácido oxálico a 150-180 (4).

Materias primas utilizadas para la preparación de la cafeína

Estas materias son diferentes según el país. En aquellos que producen té en gran cantidad, se emplea el polvo que queda siempre en su elaboración, aunque a veces éste mismo se aglomera en bolas, con gomas y otras materias, para venderlo como mercancía barata y según ya he indicado antes. Por lo que hemos visto, este material no tiene interés en Colombia.

La cafeína se obtiene como residuo de la industria, bastante ingenua por otra parte, del café descafeinado (*), el cual se prepara esencialmente tratando primero el café verde con vapor de agua (***) y extrayendo, después, la cafeína.

(*) Los efectos perjudiciales que se atribuyen al café, hay que atribuirselos más bien a la cafeína, a los productos que resultan en su tostación y que siempre aparecen tenga o no cafeína el café (compárese H. FREUND, (5)). El café descafeinado (cuyo consumo aumenta continuamente en muchos países, a efecto seguramente de la propaganda), contiene tostado materias de indudable acción fisiológica.

(**) Véase pág. I y Nota (**).

na con un disolvente volátil; benceno (5), bencinas, dicloro metano (6), de cuyas disoluciones puede aislarse la cafeína por evaporación.

Materias primas que podrían utilizarse en Colombia para la extracción industrial de la cafeína

De todo lo expuesto en las líneas anteriores podemos deducir cuáles serían las materias primas para la extracción de la cafeína en Colombia.

No preparamos café descafeinado, ni creo que valga la pena el intentarlo, pues es un producto cuyo uso se basa, como ya indiqué, más en la propaganda, que en una verdadera necesidad.

Nuestra producción de té, si bien muy interesante como ensayo de un cultivo que podría generalizarse en muchas zonas de Colombia, es muy reducido y apenas deja residuos.

Pero hay otras materias en las que podemos y debemos fijar nuestra atención.

Está en primer término el hollín que se forma en los tostaderos de café, producto que se da como materia prima en todos los libros para la obtención de la cafeína, pero sin indicar detalles de su manipulación, y los que se dan son malos, como lo he podido comprobar experimentalmente.

Está el pergamino que se recoge en cantidades enormes, tiene un precio ínfimo, y aunque su contenido en cafeína es bajo, no da tampoco, según la bibliografía, gran cantidad de materias extractivas, que molesten la purificación de la cafeína.

Podría pensarse en las mismas hojas del café, pero sobre todo en las del té, cuyas matas sufren anualmente una poda violenta, dejando grandes cantidades de esta materia que prácticamente no tiene (al pie de la plantación), valor alguno.

Estas consideraciones son las que me han guiado en el estudio de cada una de las materias citadas, que se hizo en la forma y con los resultados que se verán más adelante.

BIBLIOGRAFIA

- (1)—FISCHER, **Ber.** 32, 454.
- (2)—ROJHAN y GIRAL, preparación de productos químicos y farmacéuticos, II, pág. 813.
- (4)—C. F. BOHRINGER SOHNE, D.R.P. 128212, 146714, 146715, 151013, 151133.
- (5)—D.R.P. 243539.
- (5')—**Am. P.**, 1, 502. 222.
- (6)—**Pharm. Z.** 56, 543, (1913); BRAUER, *ídem.*, 57, 580, (1916).

CAPITULO IV

P...PIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LA CAFEINA

La cafeína cristaliza de sus disoluciones en largas agujas rómbicas (1), con una molécula de agua de cristalización (2).

Desde los 50-55° comienza a perder su agua de cristalización, incluso a la temperatura ordinaria, lentamente (cuando se deja al aire). En el vacío, sobre ácido sulfúrico concentrado se deshidrata por completo (1). Los cristales anhidros, expuestos al aire húmedo, vuelven a tomar una molécula de agua. Por eso las muestras de cafeína comercial, contienen una cantidad variable de agua. Según la British Pharmacopeia, la cafeína no debe perder más del 8.5% a 100° (la cantidad teórica sería de 8.35%, pero nunca llega al 7% por estar parcialmente deshidratada).

La acción del calor sobre la cafeína tiene gran importancia para tenerla en cuenta en las determinaciones cuantitativas.

Por debajo de 100" apenas *sí* se volatiliza sensiblemente. Según PUCKNER (3), la cafeína puede desecarse en un vaso o matraz a 95°, pero en cápsula abierta hay siempre ligeras pérdidas; a 130" no se ha deshidratado por completo. Lo mejor es mantenerla sobre sulfúrico a la temperatura ordinaria.

No hay pérdidas sensibles cuando se evapora repetidas veces una disolución acuosa, o clorofórmica, sobre el baño de vapor (4).

Las pérdidas, por sublimación, comienzan a hacerse sensibles desde los 120" y comienza a sublimar notablemente por los 150°, pero ni aún entonces ha perdido toda el agua

100 partes de disolvente disuelven gramos de cafeína

Disolvente	t°C.	t°C.	t°C.	t°C.	°C.	t°C.	t°C.	°C.	t°C.
	15-17	18	21	21.5	25	30-31	32.5	65	Eb.
Acético				2.5					
Acet. Etil.....		0.73							
Acetona						2.2			
Agua	1.4				2.2		3.5	6.1	±100
Alco. ahr.....	0.6								3.1
Alco 95%.....			1.14						
Alco 85%.....	2.3								
Amílico					0.49				
Anilina						29.7			
Benceno.....		0.91				1.2			5.3
Bencina 90-100° (*)	0.2								0.9
Benzalde.....						3.2			
C ₂ H ₅	13.00	11.8			2.4				9.0
Eter. petr.....	0.03								
Eter. Ab.....	0.04	0.12							0.4
Eter. Ord.....					0.27				
Dicloro-etileno....	1.8								
S ₂ C.....	0.06								0.5
Cl ₂ C.....		0.05	0.26						0.7
Tolueno					0.57				
Tricloro-etileno....	0.8								
Xileno						1.1			

(*) En un matraz de 3 bocas, se hace hervir una mezcla de cafeína con un exceso de bencina (90-100°). Al matraz se le adaptan, en el tubo central un refrigerante de reflujo; en uno de los tubos laterales, un termómetro, y en el otro, un tubo con un codillo cuyo extremo se introduce en la disolución y va cerrado por una tela espesa y fuertemente amarrada para que actúe como filtro; al cabo de media hora se adapta el codillo a un matracito tarado y cerrado con un tapón, que lleva un tubo con un corcho y

de cristalización (5). Por eso es mejor obtenerla de disoluciones no acuosas, para pesarla, clorofórmicas por ejemplo, donde se disuelve anhidra (*). A presión reducida se sublima fácilmente por encima de los 150°.

La cafeína funde a 234-235° (corregido) (6) o a 236,59 (corregido) (7); su $D^{18}=1.23$.

En el cuadro adjunto se indican las solubilidades en diferentes disolventes y a distintas temperaturas.

La cafeína se disuelve, mucho mejor, en disoluciones salinas y de compuestos orgánicos, como son las de salicilato sódico, los benzoatos alcalinos, el hidrato de cloral, los nitratos alcalinos, etc., pero no insistimos sobre este punto porque no tiene interés para nuestro objeto.

Se disuelve también en ácido nítrico concentrado, hidróxidos alcalinos y amoníaco, pero las dos disoluciones primeras modifican profundamente la cafeína, a poco que se calienten, o con el transcurso del tiempo. En cambio, resiste muy bien la acción de los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos, aún a la ebullición, propiedad que se utiliza para su determinación cuantitativa, pues ese tratamiento evita las emulsiones subsiguientes: pero si esta práctica es recomendable en los análisis del café, es totalmente equivocada, como he podido demostrar experimentalmente, en el caso del té. El contenido muy elevado de taninos en el té, determina la formación de una gran cantidad de productos húmicos, con ese tratamiento, que forman luego emulsiones, con el cloroformo, totalmente imposible de romper.

Las constantes de disolución de la cafeína, medidas por diversos métodos, varían para

$$K_B = 0.7 \times 10^{-14} \text{ a } 4.0 \times 10^{-14} \text{ y } K_A < 1.0 \times 10^{-14}$$

(*) La cafeína hidratada, da disoluciones turbias con el cloroformo.

cerrado con unas pinzas de tornillo; en el matracito se hizo previamente el vacío. Abriendo las pinzas, se deja entrar una cantidad prudencial de disolución, se pesa el matracito con ésta; se evapora la bencina y se pesa el residuo de cafeína que deja; por otra parte, se deja enfriar la mezcla y al día siguiente se recoge una cantidad pesada de disolución, que se evapora y se pesa la cantidad de cafeína que deja en frío. Así se tiene que la solubilidad en esta gasolina, en caliente, es de 0.9% y en frío es de 0.2%.

es, pues, una base muy débil y por esa razón puede ser extraída totalmente de sus disoluciones ácidas (en sulfúrico, por ejemplo) por tratamientos repetidos con benceno y mejor con cloroformo.

La cafeína por reducción electrolítica en disolución sulfúrica con cátodo de plomo (8) (para tener la sobre tensión máxima) produce con muy buen rendimiento desoxicafeína (*).

Por la acción del cloro sobre una suspensión de cafeína, en muy poca agua, se produce, según la duración del tratamiento, 8-clorocafeína primero y luego, tetrametilaloxantina, ácido dimetilparabánico y metilamina (9).

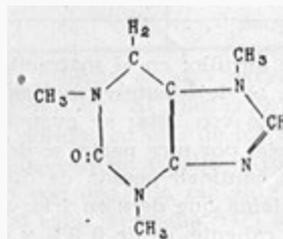
La 8-clorocafeína (producto intermedio en la preparación de la cafeína a partir del ácido úrico, **vide supra**), se obtiene casi exclusivamente tratando a 160" la cafeína con pentacloruro de fósforo (10), o por la acción del cloro sobre una disolución de cafeína en cloroformo, a la ebullición (11).

Con bromo seco, en cloroformo, se forma el bromohidrato de la tetrabromocafeína, que calentado se transforma en 8-bromocafeína (12).

La cafeína resiste bien la acción del permanganato diluido, propiedad que se aplica en algunos métodos de análisis para destruir impurezas; pero se oxida hervida con permanganato más concentrado, en presencia de ácido sulfúrico, dando 3 moles de metilamina por 0.5 moles de urea.

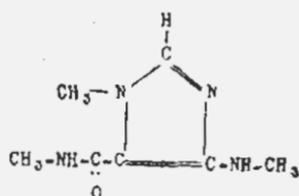
Hervida con una disolución de sosa, o de potasa, de mediana concentración, produce entre otras cosas metilamina (13); dejada en contacto durante varios días en vasija cerrada, con una disolución alcalina de sosa, o potasa, a la

(*) La desoxicafeína cristaliza con una molécula de agua; hidratada funde a 1180 y anhídrica a 141-1480.



temperatura ordinaria y más de prisa a 50°, se transforma en ácido cafeidín 8-carboxílico (14).

Hervida con un exceso de sosa o potasa alcoholicas, se transforma cuantitativamente en cafeidina (14).

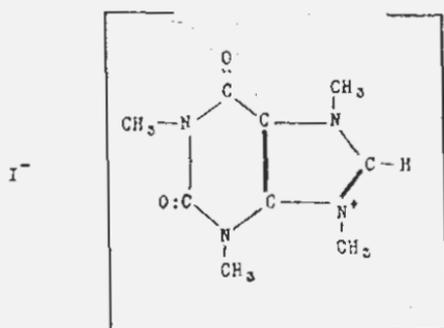


Cafeidina

La ebullición con lechada de cal es ya suficiente para descomponerla con desprendimiento de metilamina (*); hervida con magnesia hay indicios de descomposición (15); una corta ebullición con agua de barita basta para transformarla en cafeidina con formación de metilamina (16); si se hierve unas 60 horas con barita da sarcosina, metilamina, amoníaco y carbónico (17). Calentada con agua y litargirio no se altera.

La acción de los álcalis sobre la cafeína debe, pues, tenerse en cuenta, tanto en la determinación analítica, como en los procedimientos para su aislamiento y fabricación.

Calentada a 130° con ioduro de metilo, en tubo cerrado, se transforma cuantitativamente en iodometilato, el cual,



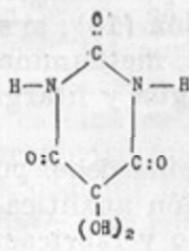
(*) En la bibliografía se dice amoníaco, pero es metilamina, lo que en realidad se forma.

tratado con óxido de plata; produce el hidroximetilato, sustancia muy bien cristalizada, que funde a 90-91°; forma un monohidrato fusible a 137-138°.

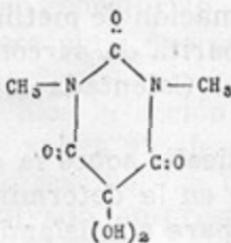
Es interesante el hecho de que este hidróxido es fisiológicamente inactivo, desapareciendo en él las propiedades farmacológicas de la cafeína.

Vale la pena discutir, aunque sea brevemente, la oxidación de la cafeína con varios reactivos, para poder interpretar algunas de las reacciones más interesantes de este alcaloide, que comparte con el ácido úrico y otros derivados de la xantina.

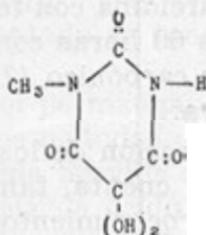
El agua de bromo, el ácido clorhídrico con clorato de potasio, el ácido nítrico que tenga algo de clorhídrico, entre otros oxidantes, transforman la cafeína en dimetilaloxana (I); de la misma manera que el ácido úrico produce aloxana (II) y la teobromina, metilaloxana (III).



(II)

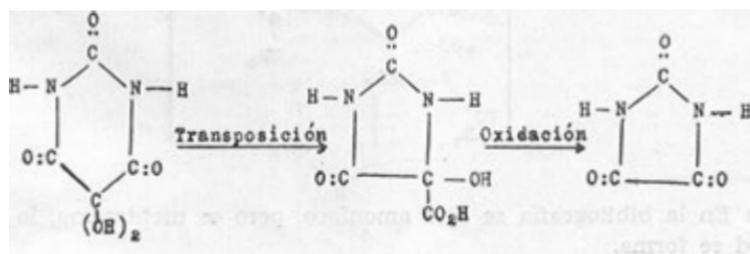


(I)



(III)

Si la oxidación es más intensa, la aloxana, **o sus** homólogos, se transforman en ácido parabánico (**o sus** metilderivados respectivos); probablemente en virtud de la reacción siguiente, propuesta por BILTZ, HEYN y BERGIUS (18), para la aloxana:



La aloxana y sus metilderivados, son compuestos muy reactivos, e interesantes desde muchos puntos de vista.

Como derivados del ácido mesoxálico (*), $(HO)_2C(CO_2H)_2$ tienen, como éste, y como todos sus derivados (incluso los más sencillos, como son sus ésteres) una gran tendencia a formar hidratos muy estables; en esta forma, como hidratos de cetonas, aparecen escritas las fórmulas respectivas (I a III). Cuando estos derivados se pueden obtener en las dos formas (forma cetónica anhidra y forma hidratada, lo que ocurre, por ejemplo, con los ésteres del ácido mesoxálico, con la aloxana y con las metilaloxanas), la forma hidratada no tiene color, pero la forma cetónica tiene siempre un color más o menos intenso (los ésteres del ácido mesoxálico, o propanondioico, son líquidos de color verde amarillento).

La aloxana se separa de las disoluciones acuosas con 3 moléculas de agua, dos de las cuales pierde fácilmente, pero la tercera, para dar aloxana anhidra, la pierde con dificultad calentada a 100° sobre el baño de María; primero amarillea y luego comienza a tomar color rojo con parcial descomposición. En alto vacío sublima anhidra en cristales de color amarillo intenso (**).

La dimetilaloxana se comporta lo mismo, pero es más fácil de deshidratar, cuando se calienta en pequeñas cantidades.

La aloxana y sus metilderivados son oxidantes bastante enérgicos y se transforman, por la acción de diferentes reductores, en ácido dialúrico (o metildialúricos), respectivamente, cuando la cantidad de reductor es suficiente.

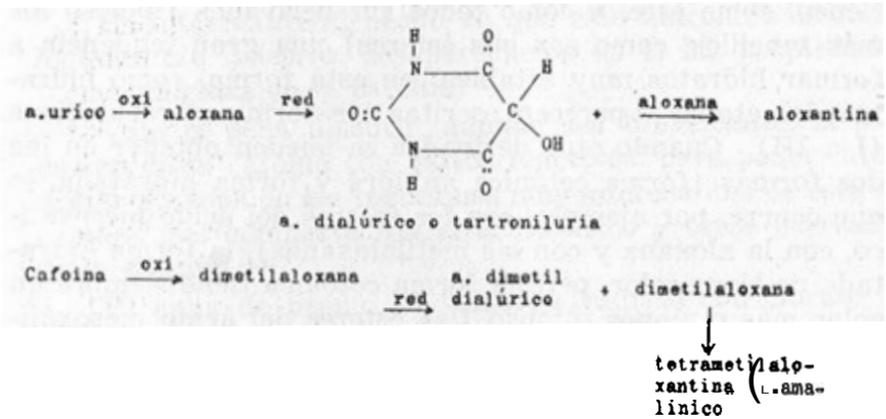
Si la cantidad de reductor no es suficiente, el ácido dialúrico (o los metildialúricos) se combinan con la aloxana (o

(*) La forma cetónica anhidra, $O:C \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ no se conoce: cuando

el ácido mesoxálico se calienta, para deshidratarlo, se descarboxila, dando ácido glioxálico.

(**) Véanse en el capítulo IV, pág. 44 los detalles de la reacción de la muréxida.

las metilaloxanas) para producir la aloxantina (o las metilaloxantinas), según el esquema general siguiente:



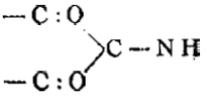
El carácter oxidante de las aloxanas se manifiesta por su acción sobre las disoluciones aciduladas de ioduro sódico, sobre el indigo blanco (que pasa a azul), sobre las aminas e incluso **sobre el amoníaco**. Todas estas sustancias actúan, pues, como reductoras, transformando las aloxanas en aloxantinas.

De la misma manera actúa el sulfato ferroso; pero en este caso la sal férrica que se produce forma con el ácido dialúrico (y metildialúricos) complejos de color indigo intenso (véase pág. 55, reacción de FRANCOIS).

La aloxana (y las metilaloxanas) colorean la piel de color rojo intenso, probablemente por formación de compuestos con los aminoácidos de las proteínas (*).

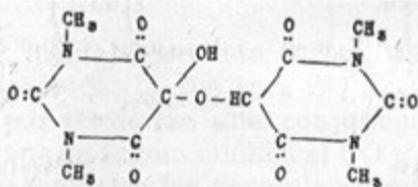
Las fórmulas de la aloxantina y tetrametilaloxantina (o ácido amalínico, del griego *amalis* = débil, por su carácter débilmente ácido), no están bien establecidas. Se forman al mezclar disoluciones de las aloxanas y sus respectivos áci-

(*) Las aloxanas forman fácilmente con las aminas y sus derivados, generalmente combinaciones coloreadas del tipo



dos dialúricos; por reducción parcial de las aloxanas, o por oxidación parcial de los ácidos dialúricos. Son muy *poco solubles* en el agua.

Algunos autores las consideran como hemiacetales de la forma acetónica de la aloxana con el hidróxilo del ácido dialúrico respectivo, por ejemplo, para el ácido amalínico, sería así:



Acido amalínico o tetrametilaloxantina

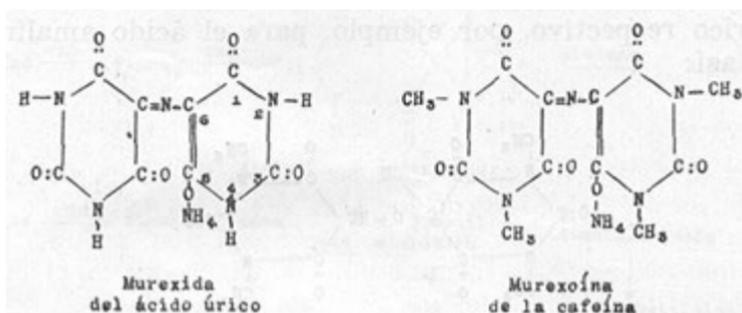
Pero en disoluciones acuosas, tanto las aloxantinas como sus metilderivados están disociados. Además, se forma el mismo compuesto mezclando metilaloxana con ácido dialúrico y con la aloxana más el ácido metildialúrico, lo que es incomprensible con la fórmula anterior. Por éstas, entre otras razones, algunos autores creen que, tanto la aloxantina como sus metilderivados, son compuestos del tipo de la quinhidrona, con la que tiene más de una semejanza (19).

La aloxana, que es muy poco soluble en el agua fría, cristaliza con dos moléculas de agua. Tanto ella como sus metilderivados dan varias reacciones coloridas; con agua de barita dan un precipitado de color azul violeta que por calentamiento se decolora con disolución del precipitado; con sulfato ferroso y amoníaco, da color indigo; con amoníaco, la sal amónica del ácido purpúrico, denominada murexida en el caso del ácido úrico, ó murexoina en el de la cafeína.

El ácido purpúrico, en forma de su sal amónica, fue descubierto por PROUT en 1818, sal que denominó **murexida** y que da el nombre a la reacción en que se forma. Aunque se conocen varias sales del ácido purpúrico y de sus metilderivados (murexoinas), los ácidos libres, en realidad, no se conocen, porque se hidrolizan fácilmente en aloxana y ura-

milo (*), *o* se transforman en las aloxantinas respectivas.

Aunque la constitución de estos compuestos no está bien definida, parece corresponder a las fórmulas siguientes:

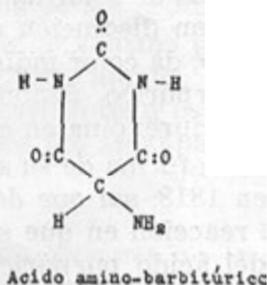


La formación de estos compuestos (y por tanto la interpretación de esta importante reacción de los derivados de la xantina), a partir de las aloxantinas, podríamos explicarla por la serie de reacciones siguientes:

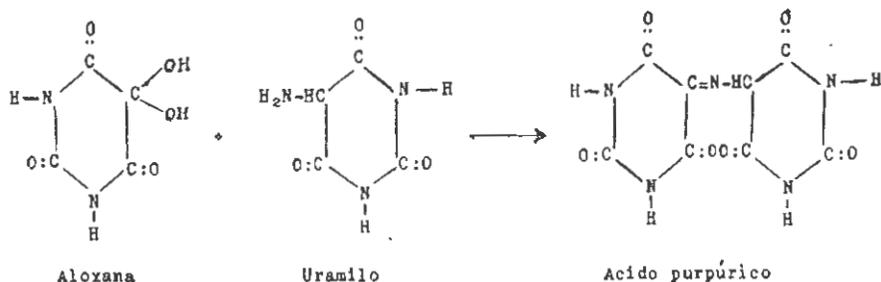
a) Formación de uramilos y aloxanas, por la reacción entre las aloxantinas y el amoníaco.

b) Condensación de las aloxanas con el uramilo para dar el ácido purpúrico (o sus metilderivados) (**).

(*) Es el ácido amino-barbitúrico, laminitas finas que cristalizan del agua caliente, casi insolubles en el agua fría. Puede obtenerse, por ejemplo, calentando una solución en agua, de ácido dialúrico con amoníaco.



(**) Las aloxanas reaccionan, como he dicho, con gran facilidad con las aminas para dar derivados imídicos, generalmente muy coloreados.



c) El ácido, inestable en esta forma, daría en su forma enólica, la sal amónica; de los tres CO el (1) y el (5) son equivalentes y por formarse una conjugación, es más probable que reaccione en forma enólica el CO (5) que no el CO (1); por eso se dan a las sales las fórmulas indicadas.

BIBLIOGRAFIA

- (1)—KLEY, Rev., 20, 349.
- (2)—STRECKER, Ann., 118, 171.
- (3)—Am. J. Pharm., 77, 488, (1905).
- (4)—ALLEN, Pharm. J., 23, (III), 213, (1892).
- (5)—TASSILLY, Bull., 17, (3), 596.
- (6)—E. FISCHER y BROMBERG, Ber., 30, 221.
- (7)—KEMPF, J. pr. Chem., 78, (2), 258.
- (8)—BAILLIE y TAFEL, Ber., 32, 75 y 3209; BOERIGER & SOHNE, D. R. P. 108577; TAFEL y SCHMITZ. Z. El., 8, 283.
- (9)—ROCHEDELER. Ann., 69, 121; 71, 1; 73, 57.
- (10)—E. FISCHER, Ann., 215, 264.
- (11)—E. FISCHER, Ann., 215; 262; FISCHER y REESE, Ann., 221, 336.
- (12)—GOMBERG, J. Am. Chem. Soc., 18, 357, 360, 362.
- (13)—WURTZ, C. R., 30, 9; FISCHER, Ber., 31, 3269.
- (14)—SCHULTZEN, C., 1867, 616.
- (15)—TASSILLY, Bull., 17, (2), 597.
- (16)—STRECKER, Ann., 123, 361; E. SCHMIDT, Ber., 14, 816; SCHMIDT y WERNECKE, Ar., 228, 519.
- (17)—SCHULTZEN, C., 1867, 615; SCHMIDT, Ann., 217, 275.
- (18)—Ann., 413, 68, (1916).
- (19)—Respecto a la constitución de la aloxana, pueden consultarse como trabajos más importantes los siguientes: PILOTY, Ann., 333, 57, (1904); SLIMMER y STIELGLITZ, J. Am., Chem. Soc. 31, 667, (1904); CONRAD, Ann., 356, 30, (1907); WILLSTATTER y PICCARD, Ber., 41, 1164, (1908); RUHEMANN, Soc. 99, 795, (1911); M. M. RICHTER, Ber., 44, 2155, (1911); THUNBERG, C., 1916, II, 174; BILMANN y BENTZON, Ber., 51, 522, (1916).

CAPITULO V

REACCIONES ANALITICAS DE LA CAFEINA

Las reacciones analíticas podemos reunir las en estos grupos:

- a) Reacciones de precipitación.
- b) Reacciones coloridas.
- c) Reacciones fisiológicas, o de aplicación a la fisiología.
- d) Reacciones diferenciales.

a) **Reacciones de precipitación**—La cafeína no precipita con la mayoría de los reactivos generales de los alcaloides. Por ejemplo, no precipita con los nitrofenoles y nitro-naftoles, con el ácido estífnico (*) ni con el picrolónico (**), ni con el pícrico (ver más adelante). Tampoco precipita con el reactivo de MAYER (***), ni con la disolución de iodo en ioduro de potasio, cuando el medio es neutro, aunque sí precipita, cuantitativamente, si el medio es ácido. (Ver más adelante). Entre las reacciones de precipitación, más o menos sensibles, pueden recordarse:

Cloroaurato de Cafeína— $\text{Cl}_4 \text{Au} \cdot \text{H} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Se forma por adición de unas gotas de ácido clorhídrico a una disolución de cafeína en ácido cloroáurico (1:3). Agujitas anaranjadas, características, agrupadas en forma de erizos. Funden a 243°. El agua y el alcohol las descompone en sus constituyentes. (Fig. 2).

(*) 2-4-dinitroresorcina.

(**) 4-nitro-p-nitrofenil-3-metilpirazolona.

(***) Iodomercuriatopotásico. Disolución de 13.5 gr. de ioduro mercúrico y 49.8 gr. de ioduro de potasio, en un litro de agua.

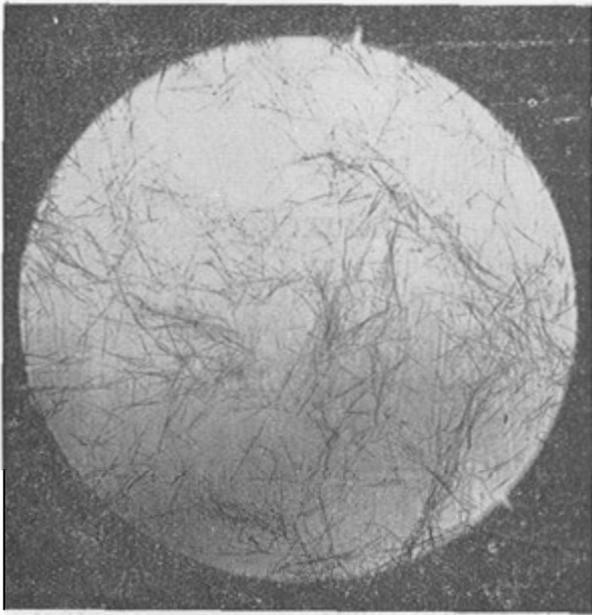


Figura 2 (x 37)

Cloroaurato de cafeína.

Esta reacción puede servir para investigar la presencia de la cafeína en los tejidos vegetales. Una sección del tejido se coloca en un porta-objetos, con una gota del ácido cloroáurico acidulado y se deja cubierta con un cubre-objetos. No deben confundirse los cristales del compuesto cafeínico con los que forma el mismo ácido cloroáurico; los primeros son agujitas terminadas en punta y agrupadas como se dijo; las segundas no terminan en punta, ni se agrupan (1).

Cloromercuriato de cafeína— $\text{Cl}_2\text{Hg} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$. Por adición de una solución de cloruro mercuríco a otra de cafeína (en concentración mayor del 1×1000) Cristales muy bien formados, agrupados en forma de borlas (2). Solubles en 260 partes de agua; más solubles en caliente. Muy solubles en el alcohol, casi insolubles en éter, Aunque la reacción no es sensible, como el compuesto es estable y los cristales muy bien formados, sirve para la investigación microquímica de la cafeína (3). Para una concentración de $1/200$ el precipi-

tado es inmediato y abundante, empleando una solución saturada de sublimado. Si la dilución es del orden de 1/1000, los cristales sólo comienzan a formarse al cabo de un minuto. Con diluciones hasta de 1/4000, el precipitado aparece al cabo de algunos días. El precipitado es menos soluble en exceso de reactivo. (Fig. 3).

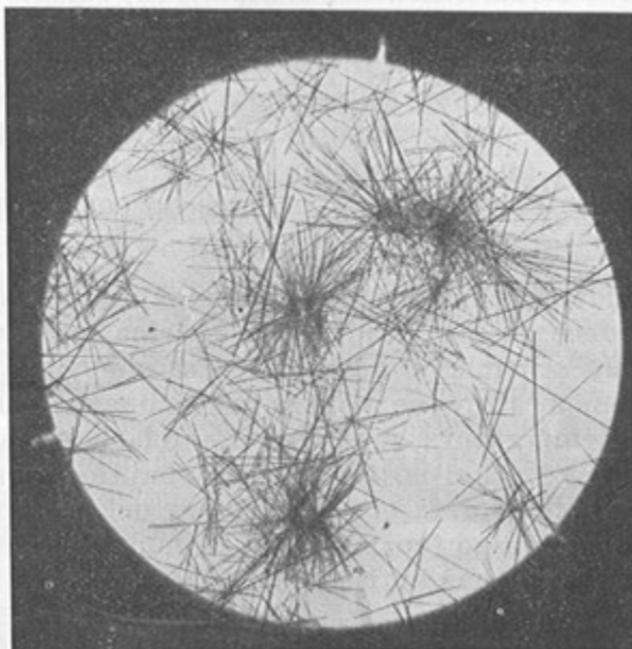


Figura 3 (x 37)

Cloromercuriato de cafeína

Nitrato de mercurio-cafeína— NO_3Hg . $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$. Precipita de una disolución nítrica de cafeína con otra de nitrato mercurioso. Es soluble en agua caliente y se descompone sin fundir a 245-250°. Insoluble en alcohol y en acetona; Las bases más débiles, incluso la anilina, lo descomponen dejando óxido mercúrico en libertad.

Nitrato de argénto-cafeína— NO_3Ag $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ Según la bibliografía (4), se forma al añadir una disolución de nitrato de plata a otra de cafeína; debería ser muy poco soluble en agua fría, aunque puede cristalizarse en agua caliente. Es soluble en alcohol. Los cristales detonan al calentarlos (5). Sin embargo, a pesar de lo que figura en la bi-

bliografía, pude comprobar que las disoluciones de cafeína, ni aun saturadas en frío, no precipitan con las de nitrato de plata.

Picrato de cafeína— $C_8H_3O_3$. Según la bibliografía (6), es poco soluble en el agua fría, se forma solo, en soluciones del orden del uno por mil; soluble en agua caliente, funde a **194-195°**. Sirve muy bien para identificación microscópica de la cafeína. Pero una disolución saturada en frío de cafeína, no precipita con otra de ácido pírico. Además, dejando evaporar gotas de la mezcla de las disoluciones en un porta-objeto, los cristales que quedan, aunque diferentes de los componentes no son bastante característicos.

Galotanato de cafeína—El ácido galotánico precipita las disoluciones no muy diluidas de cafeína, pero no es un reactivo muy sensible y, además, varía mucho la solubilidad con la temperatura, de manera que de una disolución límpida, a una temperatura, precipita al enfriarla el galotanato amorfo. Esta reacción no tiene valor analítico, pero la recuerdo porque interpreta el hecho vulgar del enturbamiento de las infusiones, algo fuertes de té, cuando se enfrían y, sobre todo, cuando se han enfriado con hielo.

Silicowolframato de cafeína—Se forma al añadir una disolución de ácido silicowolfrámico a otra de cafeína. La sensibilidad es de 1/50000 (6'), pero no es característica, pues son muchos los alcaloides que precipitan con este reactivo.

Iodo-bismutato de cafeína—Algunos autores (7) recomiendan preparar el reactivo, disolviendo el yoduro de bismuto en una disolución saturada de ioduro alcalino; pero en el caso de la cafeína este reactivo no sirve, como he podido comprobar, porque el precipitado de iodo-bismutato es soluble en exceso de ioduro alcalino.

MALMY (6'') recomienda como reactivo una disolución de iodobismutato en 5 gotas de una disolución de iodo al 10%, que contenga un 1% de ácido iodhídrico. Se añaden 0.5 c. c. de este reactivo a 0.05 gr. de alcaloide en 10 c. c. de agua; según MALMY, la cafeína debería dar un precipita-

do rojo brillante y la teobromina pardo, que cambiará a color chocolate al cabo de media hora.

Por otra parte, los ioduros de bismuto y de antimonio son compuestos de composición bastante discutida; los productos del comercio están generalmente dañados, y según como se prepare el reactivo se hidroliza fácilmente.

Después de varios ensayos logré encontrar una manera sencilla de preparar un reactivo estable y seguro.

Se pulverizan juntos dos partes de yodo y una de bismuto y la mezcla se calienta en un tubo de ensayo, primero suavemente y después fuertemente. La reacción es exotérmica, y el ioduro funde en un líquido negro, que hierve y se condensa en la parte menos caliente del tubo. Se sublima algo de yodo. Dejando enfriar, se solidifica en una masa cristalina, dura, rojo parduzca, insoluble en el agua, muy estable (en masa), que pulverizada se disuelve muy bien en agua acidulada con iodhídrico y en las disoluciones de ioduro sódico, dando líquidos de color naranja (como el dicromato): esta disolución, según las circunstancias, se hidroliza al diluirla o al calentarla.

El reactivo lo preparo así:

Se pulveriza 1 gr. del ioduro de bismuto y se disuelve en 1 c.c. de iodhídrico concentrado ($D = 1.7$) diluyendo con 4 ó 5 c.c. de agua y filtrando el ligero residuo negro insoluble que queda: mortero y filtro se lavan con agua acidulada con iodhídrico, de manera que queden 20 c.c. de reactivo con 5 c.c. de ácido iodhídrico en total.

Con la cafeína este reactivo produce un precipitado de color amarillo anaranjado hasta diluciones de $M/1000$ de cafeína al cabo de media hora; con disoluciones más diluídas, el iodo bismutato no aparece hasta el día o días siguientes, por cierto bellísimamente cristalizado; con soluciones muy diluídas no debe emplearse exceso de reactivo (5-6 gotas por 10 c.c. de disolución).

El iodobismutato es soluble en agua caliente y cristaliza en bellas agujas de color anaranjado intenso (Fig. 4); es soluble en los ioduros alcalinos y en el ácido iodhídrico.

Con la teobromina es mucho menos sensible la reacción y se necesitan soluciones saturadas en frío, para obtener

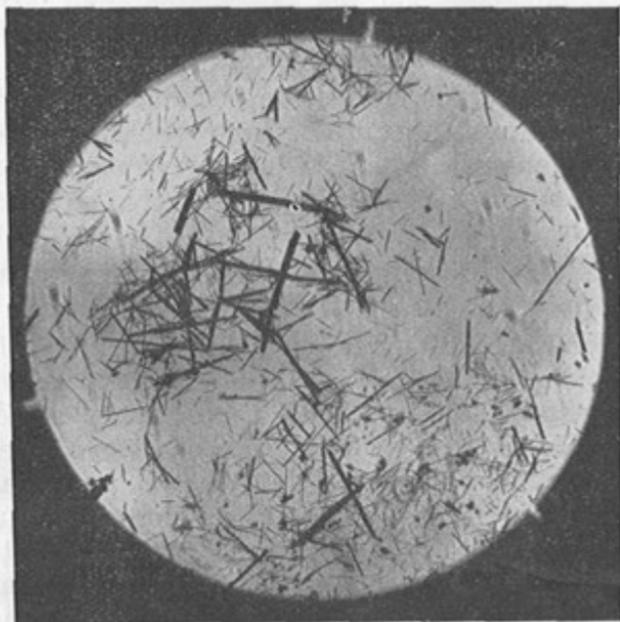


Figura 4 (x 37)

Iodobismutato de cafeína

un precipitado de color rojo intenso, soluble en caliente, de donde cristaliza en grandes cristales exagonales (Fig. 5) de color rubí intenso. Como puede verse, los resultados son diferentes a los que MALMY dice, tal vez **por** ser el reactivo diferente.

Esta es una reacción excelente para diferenciar la cafeína de la teobromina. Con otros alcaloides este reactivo marcha también muy bien (*).

Iodhidrato de tetraiodo cafeína” $C_8H_{10}O_2N_4I_4IH$ se forma al añadir el reactivo WAGNER (iodo disuelto en una solución de ioduro sódico), a otra acidulada de cafeína. Si se acidula con ácido colrhídrico el precipitado es una mezcla, según he podido comprobar experimentalmente; probablemente del clorhidrato y del iodhidrato; **el** precipitado **es** homogéneo cuando se forma en disolución iodhídrica. Sensi-

(*) Con la berberina entre otros (tesis doctoral CECILIA HARTMAN). Está en curso en el laboratorio un estudio general de este reactivo Para otros muchos alcaloides.

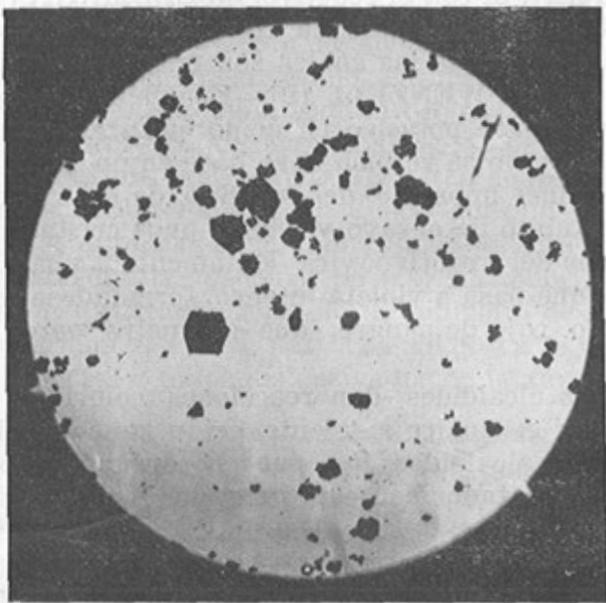


Figura 5 (x 37)

Iodobismutato de teobromina.

bilidad de la reacción 1/10000 (8). Es un precipitado de color rojo oscuro, semejante al fósforo rojo que según pude observar, va cristalizando lentamente, cuando se deja en las aguas madres de precipitación, formando grandes cristales con iriscencia verde. Es soluble en alcohol metílico y etílico con descomposición. No es soluble en éter y cloroformo. **Ex-**puesto al aire se descompone rápidamente. Es soluble en agua caliente, probablemente con disociación, dando una disolución de color intenso de iodo, y **por** enfriamiento da cristales oscuros, de reflejos acerados muy densos.

He creído que esta reacción podría utilizarse para la determinación cuantitativa rápida de la cafeína en la forma y en los resultados que se dirán más adelante (pág. 67), aplicando la potenciometría al método.

b) Reacciones coloridas—La cafeína tampoco da reacciones coloridas que sean netamente diferentes de otro alcaloides.

No se colorea con el ácido sulfúrico concentrado (ensa-

yo de pureza), ni con el reactivo, de ERDMANN (*), ni con el de FRODES (**). Pero da en cambio las reacciones siguientes, algunas de las cuales son muy interesantes:

Reacción de WENZELL (9)—Es una disolución (1:200) de permanganato potásico en ácido sulfúrico concentrado. Esta reacción no se ve bien si se hace en un vidrio, de reloj: es mejor poner unos c. c. del reactivo, de color verde intenso, en un tubito de ensayo y añadir unos cristales de cafeína; el color del reactivo vira lentamente a uná coloración amatista, que pasa a violeta intenso, formándose después un precipitado rojo de sangre, que se vuelve pardo a las 24 horas.

Muchos alcaloides dan reacciones coloridas con este reactivo. En el cuadro siguiente, están las coloraciones que producen los alcaloides, que pueden confundirse con la cafeína al ser tratados con este reactivo.

Coloraciones con el reactivo de WENZELL

Nombre	Acontina	Quinina	Cafeína	Estricnina	Atropina
Colores en presencia del reactivo.	Color amatista, después rojo sangre, por último precipitado pardo.	Color amatista que vira al rojo claro y después de 24 horas violeta. La adición de 1 gota de ácido nítrico lo hace más oscuro.	Color amatista, después violeta oscuro, precipitado rojo de sangre que se vuelve pardo a las 24 horas.	Color amatista que va aclarando lentamente con separación de un precipitado blanco.	Color amatista, después violeta, por último precipitado color ladrillo.

Reacción Archetti (10)—Según la bibliografía, la cafeína hervida con ácido nítrico y ferricianuro potásico produce una coloración azul, con separación después de azul de Prusia. Sería una reacción muy sensible que la deben dar también el ácido úrico y otros derivados de la xantina.

Pero a pesar de que ensayé repetidas veces la reacción con ácido de diferentes concentraciones, no he lograda que me saliera.

(*) Acido sulfúrico concentrado con unas gotas de ácido nítrico.

(**) Acido sulfúrico concentrado con unas gotas (bastantes) de ácido molíbdico.

Reacción de FRANCOIS (11)—Se hierven 0.1 gr. de cafeína en 2 c.c. de agua, y 1 c.c. de ácido clorhídrico concentrado y 10 c.c. de agua de bromo, saturada hasta que se haya eliminado por ebullición todo el bromo. A 2 c.c. de la disolución resultante se agregan unas gotas de una disolución al 5% de sulfato ferroso y 2 ó 3 gotas de amoníaco; el amoníaco debe añadirse muy poco a poco, pues un exceso hace disminuir la intensidad de color. Si no se hace en soluciones concentradas la reacción no marcha bien; aparece una coloración azul, índigo, debido al complejo de la metilaloxana con el hierro (véase pág. 42): como ya se dijo, esta reacción es general a todos los derivados de la xantina.

Reacción de la murexida—En su lugar describí los fundamentos de esta reacción (véase pág. 44), general también a los demás derivados de la xantina, y que, en el caso concreto de la cafeína se debe a la formación primero de la dimetilaloxana y del ácido amalínico y murexoida después.

La oxidación de la cafeína a ácido amalínico puede hacerse con varios reactivos y me limitaré a recordar las técnicas siguientes:

a) Se tratan en un vidrio de reloj, o en una capsulita, unos cristales de cafeína con agua de bromo, evitando un exceso y se evapora a sequedad sobre el baño de maría. Queda un residuo amarillo (comp. pág. 42), que si continúa calentando adquiere un color rojo carmín y que vira al púrpura con el amoníaco. Aunque un exceso de amoníaco no perjudica a la reacción, ésta se ve mejor dejando actuar sólo los vapores de amoníaco, por ejemplo, colocando la capsulita o el vidrio de reloj sobre la boca de un vasito que contenga amoníaco concentrado.

b) Según otra técnica, se tratan unos cristales de cafeína con 4 a 5 gotas de clorhídrico concentrado y un cristalito de clorato potásico evaporando a sequedad sobre el baño de maría. El residuo seco, amarillo o rosado, se somete a la acción de vapores de amoníaco.

c) Evaporando sobre el baño de maría unos cristalitos de cafeína con unas gotas de ácido clorhídrico y de dos o tres gotas de agua oxigenada con un poquito de platino coloidal, queda un residuo rosado que, con vapores de amoníaco, se vuelve púrpura (12).

c) Reacciones fisiológicas o de aplicación a la Fisiología—La cafeína y sus bases homólogas, pueden investigarse, por la acción peculiar que ejercen sobre los músculos estriados.

Se toma un trocito de unos 5 mm. de largo de los músculos del anca de una rana y colocado en un porta-objetos, con unas gotas de disolución de Ringer, se deshila con unas agujas de preparación. Por adición de una gota de una disolución de cafeína, las fibrillas musculares se encogen instantáneamente, retorciéndose y haciéndose opacas y perdiendo su estructura. Límite de sensibilidad 0.25 por 1000. La teobromina necesita una concentración doble, y la teofilina cuatro veces mayor, para producir esta misma reacción.

La sublimación y en especial la microsublimación se aplicó también para la investigación de mínimas cantidades de cafeína en el tejido orgánico. Es conocido el hecho de que la cafeína puede detectarse directamente de las hojas del té calentándolas, con cuidado, entre dos vidrios de reloj.

Entre las varias técnicas aconsejadas para la microsublimación se puede recordar la siguiente, que me dio muy buen resultado:

Se comienza por cortar un tubo ancho (de unos 10 a 18 mm. de diámetro), y paredes gruesas (un tubo de combustión, o de los que se gastan para reacciones en tubo cerrado) un trocito lo más corto posible, por ejemplo, de unos 10 mm. de largo. Se aplana con cuidado, en una piedra de esmeril plana, uno de los extremos y después, el otro, desgastándolo hasta que quede un anillo de unos 5-6 mm. de alto. La operación se facilita pegando el tubo con bálsamo del Canadá (cuando ya se tiene esmerilado uno de los extremos), a un porta-objeto. Todo el cuidado que ha de tenerse es que los dos extremos queden lo más paralelos posible y bien planos.

El anillo que resulta se coloca sobre un porta-objetos, la sustancia que se desea sublimar se pone dentro y se cubre con otro porta-objetos. El conjunto se calienta cuidadosamente sobre un trocito de cartón de amianto y el porta-objetos superior se enfría con gotas de agua destilada que se renuevan a medida que se evaporan. Conviene poner un trocito de papel de filtro para que las gotas de agua no se escurran.

Disminuyendo el diámetro del anillo pueden sublimarse cantidades sumamente pequeñas de sustancia (cafeína).

Como ejemplo de cómo puede utilizarse esta técnica, puede verse en la figura 6 el efecto de sublimar 0.5 mlg. de cafeína. En el porta-objetos frío se forma una mancha circular; observada al microscopio se ven, sobre el fondo de los cristalitos más pequeños que forman la mancha, las man-
des aguj

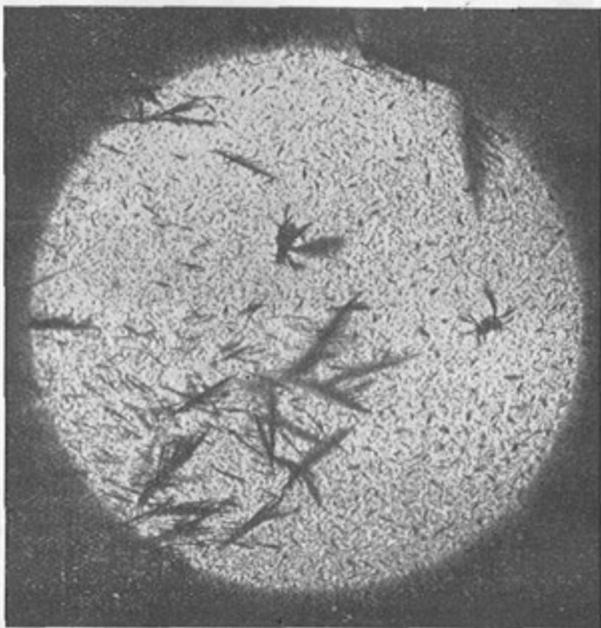


Figura 6 (x 47)

Cafeína micro-sublimada.

La cafeína sublimada se puede confirmar, para diferenciarla de cualquier otra sustancia sublimable, añadiéndole una gota de ácido cloroáurico, con lo que se forman en seguida las agujas características del coruro-áurato (Fig. 7), o bien acidulándola con una gota de clorhídrico con clorato potásico disuelto, evaporando, secando y revelando con vapores de amoníaco la coloración púrpura característica de la murexida.

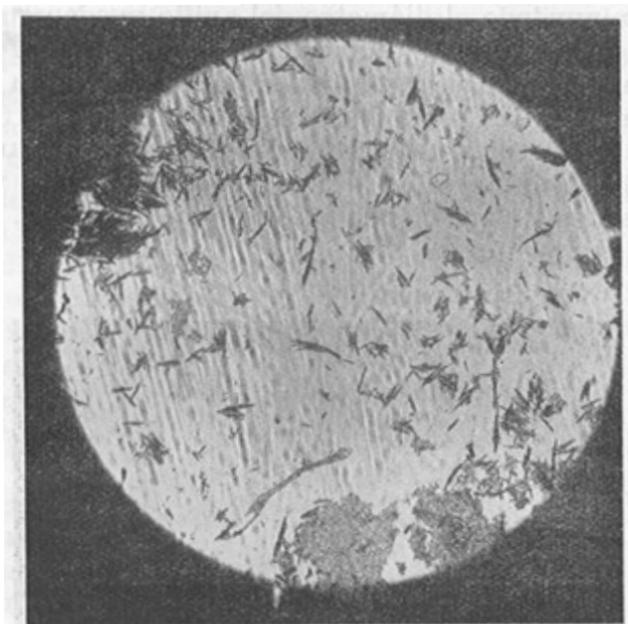


Figura 1 (x 37)

Cloroaurato de la cafeína microsublimada

El método de la microsublimación ha sido empleado, por ejemplo, para estudiar cómo se reparten ciertos medicamentos (hipnóticos, cafeína, etc.), en el sistema nervioso (13). Las diversas partes del cerebro de los animales de experimentación se tratan por el método de Staa-Otto y la disolución alcohólica concentrada se introduce por gotas en una cámara de microsublimación. La cafeína se encontró repartida en todas las partes del cerebro.

d) Reacciones diferenciales de la cafeína y otras sustancias—La reacción de la murexida la dan, en forma aparentemente idéntica, aunque con formación de diferentes sustancias: el ácido úrico, la cafeína, la teofilina y la teobromina, pero en el ácido úrico vira la coloración púrpura al azul, al añadir un alcali.

La cafeína tratada en un vidrio de reloj con ácido sulfúrico que tenga un poquito de dicromato, toma rápidamente un color verde azulado. Con la teobromina el reactivo toma primero un color púrpura, que vira lentamente a verde

oliva y por último al mismo color verde azulado de la cafeína (14).

La cafeína, se puede separar o distinguir de sus homólogos teobromina y teofilina, porque es arrastrada por el cloroformo cuando se agita una disolución débilmente alcalina de las tres bases con ese disolvente. La teobromina y la teofilina quedan en la disolución alcalina.

La teofilina da una coloración roja con el diazo-reactivo (*) que no dan la cafeína ni la teobromina.

La cafeína puede separarse de la teobromina agotando la mezcla seca con éter absoluto o con tetracloruro de carbono a 18° en cuyos disolventes es prácticamente insoluble la teobromina a esa temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- (1)—HARTWICH, DU PASTEUR, C., 1909, I, 1182.
- (2)—NICHOLSON, Ann., 62, 78; HINTERBERGER, Ann., 82, 316.
- (3)—WAGENAAR, C., 1914, I, 1026.
- (4)—BEILSTEIN, Hand., org. Chem. IV ed., 26, 466.
- (5)—ROCHEDELER, Ann., 63, 201.
- (6)—KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse IV *pág.* 365.
- (6')—BERTRAND, Bull., (3), 21, 437.
- (6'')—MALMY, J. Pharm. Chim. 23, 89, (1920).
- (7)—“Alkaloiide”, por J. SCHMIDT y V. GRAFE, *pág.* 6.
- (8)—GOMBERG, Jour. Am. Chem. Soc., 81, 337 y 351.
- (9)—ABDERHALDENS, Handbuch d. biolo. Arbeitsmethoden. “Alkaloiide”, por J. SCHMIDT y V. GRAFE, *pág.* 14 y ss.
- (10)—C., 1899, II, 453.
- (11)—C., 1898, II, 66.
- (12)—SCHAER, Ar., 248, 461.
- (13)—E. y J. KEESEF, Arch. J. exp. Phat u. Pharm., 127, 230, (1928); 147, 360, (1930); O. EHRISMANN, idem., 136, 113, (1929); A. TARDIEN y LAGORCE, Bull de Therap., 181, 170, (1930).
- (14)—F. D. SKRAUP Am. J. Pharm., 91, 598, 1920); AGULHON y THOMAS, Bull., (4), II, 73.

(*) El diazo-reactivo se prepara, de preferencia, teniendo dos disoluciones: a) 0.5 gr. de ácido sulfanílico con 0.5 c.c. de clorhídrico en 100 c.c. de ama.

b) Nitrito sódico al 0.5%.

Se toman, en el momento de usarlos, 10 c.c. de solución a) con dos gotas de solución b).

CAPITULO VI

DETERMINACION CUANTITATIVA DE LA CAFEINA

Los métodos de precipitación no sirven para determinar la cafeína, pues como hemos visto, todos los reactivos de precipitación dan compuestos relativamente solubles, a excepción del ácido silicowolfrámico, pero este reactivo precipita muchísimos otros compuestos de los vegetales, y sólo puede emplearse cuando se aisló previamente, la cafeína del producto natural (ver más adelante).

Por esta razón, la mayoría de los métodos empleados para determinar la cafeína (y sus bases homólogas), tanto en el café como en el té, se fundan en su extracción por medio de disolventes adecuados, y después de purificar, más o menos, los extractos resultantes, se pesa la cafeína que éstos dejan por evaporación.

A continuación resumo los métodos más típicos que he encontrado en la bibliografía consultada, haciendo las críticas o aclaraciones que me aconsejó la experiencia (*), advirtiéndole que son muchos los que existen publicados.

El número de métodos que aconsejan diversos autores, demuestran sin más, la dificultad de obtener números concordantes lo que nada tiene de particular; primero, porque todos ellos tienen muchas causas de error, y tanto más cuanto más complicados y perfectos quieren ser; segundo, porque no es fácil extraer toda la cafeína de un producto natural (salvo en el caso del té), ya que ésta se halla formando compuestos que sólo la dejan en estado extraíble después de algunos tratamientos previos, y además, la extracción se dificulta por la permeabilidad limitada de los tejidos vegetales y por las materias grasas, que en cantidades sensibles contienen los materiales que se analizan (salvo el té).

(*) Aparecen entre paréntesis cuadrados [] en el texto.

Al estudiar cada material analizado indicaré los métodos que he seguido en cada caso, después de haber ensayado varios.

C A F E

Método de LENDRICH y NOTTOBOHM (1)—20 gr. de café crudo o tostado, finamente molido, [el café crudo es imposible o muy difícil de moler, a menos que se seque previamente a 100° y mejor en el vacío] y tamizado (malla de 1 m. m.), se humedece en un vasito con 10 c. c. de agua y removiéndolo con un agitador [que no debe sacarse del vasito para no perder sustancia; es mejor emplear un “policía” para facilitar la operación posterior], dejando que el material se embeba bien de agua, durante una hora con el café tostado y dos horas, como mínimo, para el café crudo. [La razón de esta práctica se encuentra en la página 11]. Se mezcla después en el mismo vaso, con 10 gr. de arena gruesa [lavada con clorhídrico y seca] y se pasa al cartucho de un Soxhlet, arrastrando el material que queda adherido a las paredes del vaso, con adiciones sucesivas de más arena (hasta unos 20 gr. en total). Se agota el producto con tetracloruro de carbono durante cuatro horas calentando en el baño de aire [si se consulta la tabla de solubilidades de la cafeína (véase pág. 36) se verá que es un error emplear tetracloruro de carbono en lugar de cloroformo, que es el disolvente más apropiado para la extracción rápida de la cafeína, a menos que se desee embeber bien los tejidos, pues entonces es mejor el alcohol].

A la solución en tetracloruro de carbono se agrega un gr. de parafina [que sirve para retener más fácilmente las grasas y aceites que se extraen simultáneamente] y se destila el disolvente primero en baño de aire y al final en baño María [dejando el matraz destapado sobre el baño al final hasta que no huela al disolvente]. El residuo se hierve en el mismo matraz, primero con 30 c. c. de agua y luego otras tres veces con 25 c. c. cada una decantando y filtrando por un filtro húmedo [es difícil evitar que no pase al filtrado partículas de la parafina con las grasas que entonces ya no se lava bien; además a veces pasan cantidades de la parafina fundida incluso por el filtro húmedo. Si esto ocurre hay que

dejar enfriar el filtrado y repetir la filtración, lavando filtro y parafina sólida].

A la disolución acuosa fría, se añaden 10 c.c. de permanganato al 1% (30 c.c. para el café tostado), abandonando la mezcla 15 minutos, al cabo de los cuales se destruye el exceso de permanganato por adición, gota a gota, de agua oxigenada al 3% que contenga 1 c.c. de acético glacial por 100 c.c. de agua oxigenada.

La mezcla se calienta 20 minutos al baño de María, se filtra en caliente, se lava el filtrado con agua hirviendo y los líquidos se evaporan a sequedad en una cápsula. El residuo se seca 15 minutos a 100° en la estufa y, después se agota con cloroformo, que se pasa y evapora a un erlenmeyer tarado. El nuevo residuo se seca durante una hora a 100° y se pesa como cafeína.

Como se ve, es un método demasiado largo, pero que da buenos resultados cuando todas las operaciones se practican con el máximo de cuidado.

Método de POWER y CHESNUT (2)—Se agotan 10 gr. de café finamente molido (tamiz de 1m.m.) durante ocho horas en un Soxhlet con alcohol de 95% [el alcohol embebe y extrae más sustancia que el cloroformo (sobre todo en el café crudo) y por eso no es necesario el tratamiento previo con agua]. El extracto alcohólico se pasa a una cápsula, lavando el matracito varias veces con agua hirviendo, y a la disolución se añaden 10 gr. de magnesia calcinada en 100 c.c. de agua. [El agua al diluir el extracto alcohólico, evita que éste hierva sobre el baño de María, con las pérdidas consiguientes y hace la evaporación más regular] y se concentra hasta sequedad o hasta formar una pasta muy espesa.

El contenido de la cápsula se pasa, con agua caliente, a un filtro, y los líquidos se recogen en un erlenmeyer de 250.300 c.c. lavando cápsula y filtrado con agua hirviendo, hasta que pase incolora.

Se agregan 10 c.c. de sulfúrico al 10% y cerrando la boca del erlenmeyer con un embudito, se hierve primero con cuidado [espuma] y luego a fuego vivo por 30 minutos [este tratamiento disminuye la formación de emulsiones desagradables en la operación siguiente].

Se deja enfriar y filtra a un embudo de llave (lavando el filtro varias veces con sulfúrico al 0.5% y la disolución ácida

se agota 6 veces (agitando bien) con 25 c.c. de cloroformo cada vez, cloroformo que se decanta a otro embudo de llave.

Los extractos clorofórmicos reunidos se lavan, con 5 c. c. de potasa y se decantan a un matraz aforado. La potasa se lava tres veces con 10 c. c. de cloroformo que se añade al mismo matraz. El disolvente se destila y el residuo se pesa. después de secarlo una hora a 100".

Método de FENDLER y SLUBER (3)—Este método es un caso, con ligeras variantes, del que se recomienda en muchas farmacopeas, para la determinación de los alcaloides totales, en muchas drogas (quina por ejemplo).

10 gr. de café, en polvo fino, se mezclan en un embudo de decantación [cuya llave y tapa ajusten bien y puedan sujetarse debidamente] con 10 c. c. de amoníaco al 10% y una cantidad pesada de cloroformo (unos 200 gr.). La mezcla se agita [de preferencia en máquina] durante media hora.

Se deja reposar después, hasta que se haya separado claro la mayor parte del cloroformo y entonces el embudo se enfría con hielo.

Se dispone un embudo, con filtros de pliegues, en la boca de un erlenmeyer tarado, que tenga tapón esmerilado, y que se enfría con hielo. El embudo se cubre con un vidrio perforado en su centro por el que pueda pasar el pico del embudo de decantación; lo más rápidamente posible se decanta y se filtra, al erlenmeyer la mayor porción posible del cloroformo límpido. [Todas estas precauciones se toman para evitar pérdidas de cloroformo por evaporación, que influyen notablemente en los resultados dada la densidad de vapor y la tensión de vapor tan altas del disolvente].

Se pesa de nuevo el erlenmeyer tarado [después de que adquirió la temperatura ambiente, para estas pesadas hay que emplear una balanza que pueda cargar 500 grs., como mínimo, y basta pesar con una aproximación del 0.05 gr.] y después, el disolvente se destila en el mismo matraz, calentándolo sobre el baño de María hasta que no huela a cloroformo.

El residuo se digiere con 80 c. c. la disolución se deja enfriar y se trata con permanganato primero y agua oxigenada después como se dijo en el método de Lendrich y Nottboom (pág. 62). Se filtra, lava y los líquidos acuosos, se

agotan seis veces con cloroformo, pesando después de seca la cafeína que deja como residuo.

De la fracción de cloroformo recogida y del peso de cafeína obtenido, se calcula el peso total contenido en la muestra.

Este método tiene la ventaja de ahorrar la extracción en Soxhlet y da una cafeína muy pura, pero es algo engorroso y da errores muy grandes si no se trabaja con mucho cuidado.

Método Colorimétrico (4)—Se funda este método en la producción de una coloración semejante a la de la murexida, provocando la formación de otras sales del ácido purpúrico (de mercurio o zinc), más estables que la sal amónica (4).

La determinación se aplica también a las otras bases homólogas a la cafeína. Tiene el inconveniente de que sólo puede practicarse con cafeína en especie, o mezclada con sustancias que no interfieran: pero como por otra parte se necesitan cantidades muy pequeñas de cafeína puede realizarse, en la práctica, iniciando el análisis con cualquiera de los métodos indicados, pero partiendo de una cantidad menor de muestra (0.5-1 gr. es más que suficiente), con lo que se reduce considerablemente el tiempo del trabajo, y las cantidades de cloroformo necesarias: después se lleva a un volumen conocido el extracto final de cloroformo y se opera con el residuo que deja una Darte alícuota y conocida del mismo.

Se evapora en una capsulita un volumen de disolvente que contenga 0.1-1.0 mlg. de cafeína. Al residuo se añaden seis gotas de una disolución saturada de agua de bromo y una gota de ácido clorhídrico concentrado diluyendo con 2 c.c. de agua. Se evapora a sequedad y moviendo la cápsula sobre la llama se calienta uniformemente hasta que el residuo tome color naranja rojizo. No debe amarillar (poca calefacción) ni descomponerse. Esta parte de la operación debe hacerse con mucho cuidado (*).

Al residuo de la cápsula se añaden 10 c.c. de agua, una gota de una disolución al 5% de acetato mercurioso en ácido

(*) Mejor que calentar a fuego directo es poner la capsulita en una estufa a temperatura constante (unos 150°) y mantenerla siempre el mismo tiempo (que se determina una vez para siempre) en toda la serie de determinaciones.

acético al 2% y se agita la mezcla hasta disolución completa. La disolución de color **rojo** se pasa al tubo del colorímetro y se compara con las coloraciones producidas por disoluciones que contengan 0.1-0.2-0.3-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1,0 mgr. de cafeína.

En lugar del acetato mercurioso puede emplearse el de zinc (disolución de acetato de zinc al 5%, en ácido acético al 2%; se agrega además una gota de acético glacial): coloración amarilla intensa.

La disolución patrón se prepara disolviendo 0.20 gr. de cafeína en alcohol y diluyendo hasta un litro. Cada centímetro **tro** contiene 0.2 mg. de cafeína.

Método Nefelométrico (5)—Se basa en la precipitación de la cafeína con el ácido fosfowolfrámico; el precipitado, cuando se produce en soluciones muy diluidas, queda formando una suspensión estable, cuya turbidez puede medirse fácilmente. Sirve para la determinación directa de la cafeína en los productos naturales.

Se pesan 0.25 gramos de material (té o café) finamente pulverizado (en el supuesto de que su contenido de cafeína sea alrededor del 1%: en caso contrario se toman más o menos prudencialmente) que se colocan en un embudo de decantación con 25 c. c. de agua, y después de media hora de humectación se agitan dos veces con 20 c. c. de cloroformo cada una. Los extractos clorofórmicos se decantan, filtran y el residuo del embudo se lava con otros 10 c. c. de cloroformo. Se evapora el disolvente y el residuo que deja se disuelve en 2-3 c. c. de cloroformo que se pasa a una capsulita con uno o dos c. c. del mismo disolvente: esta nueva disolución se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en 10 c. c. de agua caliente, se enfría y filtra a un matraz aforado de 25 c. c. Se enrasa con las aguas de lavado.

A 20 c. c. de la disolución anterior se añade 1 c. c. de una disolución de fosfowolframato sódico al 20% con 1 c. c. de clorhídrico concentrado. Se mezcla y al cabo de unos minutos se compara con la disolución patrón.

La turbidez se desarrolla mejor en frío; la temperatura influye mucho sobre la intensidad de la turbidez. Las temperaturas de las dos disoluciones, patrón y problema, no deben diferir en más de 0. P.

La disolución patrón de reserva, se prepara con 0.4 gramos de cafeína por litro. Para el uso se toman 10 c. c. de esta disolución y se diluyen hasta 100 c. c.

Métodos Volumétricos—GOMBERG (6), fundándose en la reacción que encontró, de precipitación de la cafeína con una disolución ácida de iodo en ioduro sódico, propuso un método volumétrico que consiste simplemente en valorar el exceso de iodo que queda después de la precipitación del iodhidrato del tetraiodo cafeína (véase pág. 52), método que aplicó más tarde SPENCER (7) para el té en la forma siguiente :

Hervir media hora 5 grs. de té con 400 c. c. de agua y después otra media hora con un exceso de hidróxido férrico, recientemente precipitado. Se lleva a un volumen conocido y a una parte alícuota filtrada se añade clorhídrico y un volumen conocido de disolución valorada de iodo.

He controlado este método con los siguientes resultados:

En primer lugar, esta valoración puede hacerse potenciométricamente sin dificultad, añadiendo un exceso de disolución, valorada de iodo en ioduro sódico ácido y retitulando el exceso de iodo con una disolución de tiosulfato. Se empleaba un electrodo indicador de platino y el mismo potenciómetro de lámparas empleado en otro trabajo de este mismo laboratorio (8). El salto de potencial es muy grande, incluso con disoluciones centimolares de tiosulfato.

Se utilizaba como control una disolución centimolar de cafeína, pero se vio que si ésta precipita bien con una disolución centimolar de iodo, para disoluciones milimolares de cafeína ya no se forma precipitado, aunque con esta disolución aún hay indicios de precipitado, pero con disoluciones decimolares de iodo.

De modo que para disoluciones hasta centimolares de cafeína la valoración va bien y puede emplearse el método potenciométrico, es decir, puede trabajarse incluso en disoluciones coloreadas.

Pero para los casos prácticos no sirve este método, como lo comprobamos experimentalmente y se deduce lógicamente de lo antes expuesto.

Si se parte de 5 gr. de té y se diluye por lo menos a un litro, para que el volumen del té y del hidróxido férrico no de-

terminen un error notable en la determinación, tendremos una concentración (para un 3% de cafeína en el té) de 0.15 gr. por litro, o sea menos de milimolar y por lo tanto no precipita con el reactivo de GOMBERG. Alargando un poco el método podría servir: bastaría tomar una parte alícuota bastante grande de la disolución primitiva, concentrarla mucho, hasta que la disolución sea por lo menos M/50 (cincuentavo molar), y tenga un volumen conocido, filtrar una parte alícuota y determinar el exceso de iodo.

T E

Como ya dije, la extracción total de la cafeína del té es mucho más fácil, pues basta la simple cocción con agua y, aunque pueden emplearse los mismos métodos descritos para el café, se han propuesto algunas variantes entre las cuales las más interesantes son las siguientes:

Método de **BAILEY** y **ANDREW** (9)—Se toman 5 gr. de muestra y se hierven durante 2 horas, en un erlenmeyer de 500 c. c. con 200 c. c. de agua y 10 gr. de magnesia: al matraz se le adapta el tubo de un refrigerante recto, para que actúe como refrigerante de aire. Se deja enfriar y se pasa a un matraz aforado de 500 c. c. completando el volumen con las aguas del lavado y se filtra por un filtro seco, recogiendo 300 c. c. equivalentes a 3 gr. de té. En un erlenmeyer de un litro se hierven con 10 c. c. de sulfúrico al 10% hasta reducir el volumen a unos 100 c. c. y, la disolución fría, se pasa a un embudo de llave lavando el erlenmeyer con sulfúrico al 1%. La disolución ácida, junto con las aguas de lavado, se agota seis veces con cloroformo, empleando sucesivamente 25, 20, 15, 10, 10, 10 c. c. de cloroformo que se recogen en otro embudo de llave, donde se agitan con 5 c. c. de sosa al 1% y decanta. La disolución de sosa se lava 3 veces con 10 c. c. de cloroformo y todos los extractos clorofórmicos reunidos se evaporan, pesando el residuo después de secado una hora a 100°.

Método de **KELLER** (10) (*)—En un embudo de llave de 300 c. c., se mezclan 6 gr. de té con la cantidad suficiente

(*) Modificado por Katz (11).

de amoníaco para que quede bien humedecido. Al cabo de media hora se agregan 120 c. c. de cloroformo medidos exactamente, y se agitan durante media hora. Se dispone un filtro de pliegues seco, en un embudo sobre un matraz aforado de 100 c. c. El pico del embudo de llave se introduce en el cuello del matraz aforado y se tapa con un algodón el espacio que entre los dos quede, para reducir la evaporación del disolvente. Se filtran exactamente 100 c. c. (equivalentes a 2 gr. de té) que se evaporan a sequedad. El residuo se trata con 30 c. c. de éter y 20 c. c. de clorhídrico al 0.5%; se evapora después el éter, al baño de María, y la disolución clorhídrica se pasa a un embudo de llave junto con las aguas de lavado (también ligeramente clorhídricas), donde se agotan con extracciones sucesivas de cloroformo en la forma que se ha dicho en otros métodos, pesando la cafeína seca a 100.

BIBLIOGRAFIA

- (1)—Hanbuch, d. Nahrungsmitteluntersuchung, 1, 825 (1914).
 - (2)—J. A. O. A. C. 5, 29, (1921).
 - (3)—Z. Nahr. Genss., 28, 9, (1914).
 - (4)—G. DENIGES, Bull. Soc., Pharm. **Bordeaux**.
 - (5)—E. HERNDLHOFER, Mikrochemie, 12, 227-230, (1932).
 - (6)—J. Am. Chem. Soc., 18, 331, (1896)
 - (7)—J. Am. Chem. Soc., 19, 279, (1897)
 - (8)—S. ZETHELIUS, Tesis doctoral.
 - (9)—J. A. O. A. C. 5, 292, (1924).
 - (10)—Ber. deut. pharm. Ges., 7, 105, (1897).
 - (11)—Ber. deut. pharm. Ges., 12, 205, (1902).
-

CAPITULO VII

ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS RESIDUALES DEL CAFE PARA SU APROVECHAMIENTO EN LA OBTENCION DE LA CAFEINA

El cultivo y la industria del café, dejan tres productos que pueden utilizarse en la obtención de la cafeína (sin contar la que puede derivar de la descafeinización del café, que no tiene importancia entre nosotros, como ya dije). Estos productos son: las hojas de la mata, el pergamino y el "hollín" que se recoge durante la tostación.

H O J A S

Aunque el café no se somete a las podas brutales, características del cultivo del té, es tan extenso su cultivo que pueden tenerse cantidades prácticamente limitadas de hojas, y lo que es más importante, en una zona no muy extensa. Sólo se emplean las hojas, como es sabido para abonar la misma plantación; el aprovechamiento para la extracción de la cafeína no impediría su posterior aplicación como abono, pues podrían emplearse todos los residuos de la extracción, que han de ser más fácil de podrirse y transformarse en humus, y que irían acompañadas de cantidades sensibles de cal, que normalmente falta en nuestras tierras, y que además facilita aún más la formación del mismo humus.

Para ver hasta qué punto podrían utilizarse las hojas planteamos:

a) La determinación del contenido de las hojas en cafeína.

b) Ensayos y obtención de la cafeína a partir de las hojas del café.

a) **Contenido de cafeína**—La determinación cuantitati-

va de la cafeína en este material no ofrece ninguna dificultad digna de mención: la llevé a cabo por el mismo método que después describo (pág. 99) para el té verde.

Las hojas pierden al secarse 24 horas a 40° el 58.3% de su peso. Las hojas que se ensayaron habían sido recogidas tres días antes y conservadas sin ningún cuidado especial, lo que quiere decir que la pérdida de humedad de la hoja tierna ha de ser bastante mayor.

La densidad aparente de la hoja seca, desmenuzada entre las manos es de 0.12. Se determinó en campana graduada de un litro, llenándola bien con sacudidas pero sin apretar.

Los resultados, en tres muestras de 10 gr. fueron:

1.2 % ;
1.19% } cada una y secas a 40° C.
1.13% (

Se puede adoptar, pues, como promedio, un 1.2% para la hoja seca; no llega, pues, a un 0.5% para la hoja tierna.

Ensayo de obtención de la cafeína a partir de las hojas del café—Se partió de hojas secas, trabajando en fracciones de 50 gr., como se dice después, para el pergamino, (cuatro fracciones, de 200 gr. en total); el residuo final se agota con cloroformo en el extractor de la fig. 8 y se aislan 0.9 gr. de cafeína, es decir, apenas el 38% de la cafeína contenida.

Estos rendimientos bajos, a pesar de estar extrayendo varias horas, los encontré en muchas extracciones hechas en “masa”, como vamos a ver, y los atribuyo a una circulación deficiente del disolvente, debida en gran parte a las condiciones en que se tuvo que trabajar, por dificultades con el gas.

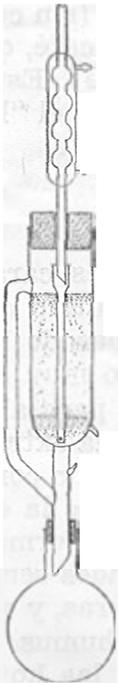


Figura 8

P E R G A M I N O

Como es sabido son enormes las cantidades que se obtienen en los molinos de café; el pergamino no tiene aplicación alguna; en parte se utiliza como combustible.

Por su aspecto y consistencia pensamos pudiera contener pentosanas; sería entonces una materia prima excelente para la obtención del furfural que, para Colombia, tiene especial interés en la industria petrolera y como insecticida.

Los ensayos preliminares demostraron que apenas sí produce furfural al destilarlo con agua acidulada con sulfúrico, y no se prosiguieron.

La composición media del pergamino (1) es de:

Cafeína	0.27 %
Aceites esenciales	0.068%
Extracto en agua caliente	1.61 %
Cenizas.	10.41 %
Agua ...	9.43%

El contenido de la cafeína es bajo en verdad, pero en cambio también lo son las materias extractivas, y como el precio es mínimo, no es imposible utilizarlo como materia prima, si no se presentan dificultades de otro orden.

No creí necesario repetir un análisis, pensando sería más decisivo ver el rendimiento de la extracción de cafeína, poniéndose en condiciones lo más próximo posible a las de la práctica industrial, para: darme así cuenta de las dificultades que pudieran aparecer en la experimentación, y no previsibles

Hé aquí algunos datos experimentales interesantes, para posibles; proyectos:

La densidad aparente del pergamino es de 111 gr. por litro, sin comprimir, sólo por su propio peso, pero en columna alta (probeta de 500 c.c.).

Para cubrir 50 gr. se necesitan 300 c.c. de agua! como mínimo, y eso antes de ser absorbida por el material.

La extracción se hace sistemáticamente para no emplear un exceso de agua, tomando 5 fracciones de 50 gr. cada una; que enumeraremos de I a V. La fracción I, se hierve, durante 10 minutos, con 400 c.c. de agua más 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, y se filtra y escurre a la trom-

1.-50 gr. se hierva con 400 cc. de agua acidulada y filtra

Dis. I' + II. -50 gr. se hierven con Dis. I' completada a 400 cc. y filtra

Dis. II' C III. -50 gr. se hierva con Dis. II' completada a 400 cc. y filtra

Res. I', se hierva con 300 cc. de agua y se filtra

Dis. II'' + Res. II' hierven con II' completada a 300 cc. y se filtra

Dis. III' + Res. III' se hierva con Dis. III' completada a 300 cc. y filtra

Dis. III'' + IV. =50 gr. se hierven con Dis. III'' completada a 400 cc. y filtra

Res. iv' se hierva con 300 cc. de agua acidulada y se filtra

Dis. IV' + v. -50 gr. e hierven con Dis VI' completada a 400 cc. y se filtra

Res. V' se hierva con 300 cc. de agua y filtra

Res. I'', se bota

Res. II'', se bota

Res. III'', se bota

Res. IV'' se bota

Dis. III = 300 cc. Se retira

Dis. IV = 300 cc. Se retira.

Dis. V = 300 cc. Se retira.

Dis. V' = 250 cc. se retira.

Res. = Residuo.
Dis. = Disolución.
= Aproximada-

pa. Se filtran sólo **300 c.c.** y se completa el volumen lavando el material con otros 100 c.c. de agua; queda así disolución I' y el residuo I'.

El proceso se sigue sistemáticamente, como indica el cuadro adjunto; se tiene cuidado después de cada filtración de completar, con las aguas de lavar el material sobre el filtro de porcelana, el volumen original de la disolución (**400-300 c.c.**). Cuando se trata el material por primera vez, retiene unos 100 c.c. de agua (absorción e *impregnación*). En los tratamientos sucesivos de la misma fracción, sólo se retienen de 25 a 30 c.c. de agua.

Los líquidos tienen relativamente poco color (de agua panela), pero las últimas fracciones espuman mucho al filtrarlas, antes de la defecación.

Esta se hace añadiendo en caliente lechada de cal (5 gr. por 100 c.c. de agua), hasta reacción alcalina decisiva (fenoltaleína); se filtra, escurre y lava en caliente, se satura con anhídrido carbónico, se hierve y se filtra.

La disolución se evapora hasta consistencia casi siruposa. Se mezcla con un poco de yeso anhidro, hasta formar un polvo suelto y se agota con cloroformo.

En todas estas operaciones y en otras semejantes, se tienen que extraer, con disolventes, cantidades bastante grandes de materias sólidas, que no caben en los cartuchos ordinarios de los Soxhlet. Para el tratamiento de cantidades hasta de 500 gr. de materia sólida, he utilizado el aparato que representa la fig. 8 (pág. 72).

En un Soxhlet roto se cierra el tubito sifón por los dos extremos, y se dispone todo como claramente indica la figura, teniendo sólo cuidado de retener la materia a tratar, con dos capas de algodón; destinada la inferior a que el material no obstruya el extremo inferior del tubo alargadera; la capa superior impide el arrastre del material por el disolvente. Como la extracción se hace de abajo a arriba (y en caliente, si se recubre todo el extractor con papel), marcha bastante deprisa, si se hace hervir muy intensamente el disolvente para que circule rápidamente. Este mismo aparato lo hemos empleado como percolador para agotar una disolución con un disolvente más ligero que ella.

El extracto clorofórmico, evaporado nos dejó un resi-

duo de 0.830 gr. de cafeína impura (con gomas), en lugar de los 0.67 gr. que debían obtenerse.

RESIDUOS DE LA TOSTACION DEL CAFE

Por lo que he podido observar en las visitas a varios tostadores de café en Bogotá, esta operación se hace en dos tipos de máquina; una muy primitiva, que consiste en un bombo esférico, que gira lentamente sobre un fuego de ascuas de carbón, y todo ello dentro de un horno de palastro, en comunicación con la chimenea; Los vapores y humos que se desprenden en la tostación, se escapan juntos, por la misma chimenea, con los humos del hogar; el hollín que se deposita es prácticamente inutilizable, pues la mayor parte de la cafeína se quema, y la poca que queda va mezclada con cantidades enormes de hollín del carbón.

Cuando se tuesta el café en estos aparatos se pasa luego, en los tostadores importantes, a un “enfriador”, que consiste en unas grandes cajas cilíndricas, de poca altura y fondo perforado, provistas de un agitador mecánico que remueve el café humeante, salido del tostador, mientras un ventilador aspira una corriente de aire.

El humo del café se condensa en parte en la chimenea del ventilador, formando una materia de aspecto grasiento, que hay que retirar, de vez en cuando, para que no obstruya la chimenea. Este producto es una materia prima excelente, para la extracción de cafeína.

En otro tipo de máquina, que se van generalizando cada vez más, el bombo donde se tuesta el café es cilíndrico, y se calienta con petróleo o bencina y mecheros que dan llama azul. También en este caso se recogen en la misma chimenea los humos de tostación y los gases de combustión, pero como éstos no llevan hollín, en la chimenea se condensa una pequeña parte de los productos de la tostación del café, constituyendo una materia semejante al producto antes descrito. Además, estas máquinas suelen llevar un enfriador del café tostado, con ventilador que desemboca en la misma chimenea.

Resumiré el resultado del estudio de estos productos residuales de la tostación del café bajo los epígrafes siguientes:

- a) Resultados analíticos de diferentes muestras;
- b) Extracción preparativa de la cafeína y su purificación;
- c) Aislamiento de otras sustancias que hay en las mismas materias primas;
- d) Ensayos para aumentar el rendimiento de productos de condensación.

a) Resultados analíticos de las diferentes muestras. Analicé muestras de diversas procedencias: según su origen, son unas materias de color más o menos oscuro, de aspecto grasiento o bituminoso. Las que salen de los ventiladores forman como una grasa consistente, de color gris verdoso oscuro; las que se recogen en la parte extrema del ventilador, tienen menos consistencia y gran cantidad de pieles del grano del café.

Las que se recogen en las chimeneas del tostador, son negras, más o menos grasientas y, a veces, con bastante agua alquitranosa.

Método de análisis: Se pesan dos gramos de sustancia y se hierve a fuego directo, en un erlenmeyer, lentamente durante una hora con 50 c. c. de ácido sulfúrico al 1%. Se filtra, lava con agua hirviendo y el residuo vuelve a hervirse con otros 50 c. c. de agua acidulada, que se filtra y lava, reuniendo las aguas de lavado y de filtrado. Se concentran a unos 50 c. c. y se agota en el embudo de llave, con seis tratamientos de 25 c. c. de cloroformo cada uno. Los extractos clorofórmicos se lavan con 5 c. c. de soda al 10%; la soda se lava, a su vez, dos veces con 10 c. c. de cloroformo, se evapora a sequedad en matraz tarado, pesándolo después de tenerlo una hora a 100° en la estufa.

Entre otros datos, recogemos las siguientes medidas de tres determinaciones. para cada muestra :

		Cafe
I—Hollín de un tostadero de Manizales (*)	Parte fría	18
	Parte caliente	34.4
11—Tostador de Martignon, Bogotá (**)	Parte fría	15
	Parte caliente	38
111—Tostaderos Martignon. Bogotá. Máquina calentada con petróleo. Recogido todo lo de la chimenea		35

Como puede verse, por los datos anteriores, la concepción en cafeína es muy alta y, además, la composición del hollín es relativamente muy constante, siempre que trabaje con máquinas de tipo semejante (casos I Y III). Hasta qué punto puede aislarse esa cafeína en forma sencilla y económica, lo vamos a ver en el epígrafe siguiente:

b) Extracción preparativa de la cafeína y su purificación—La preparación de la cafeína a partir de los residuos de la tostación, se halla descrita en varias obras (2), pero los métodos propuestos no dan buenos resultados.

Se hicieron numerosos ensayos, empleando diversos solventes, lo que me permitió ir conociendo la naturaleza química del producto que debía tratar, y orientar un poco su manipulación.

De los numerosos ensayos hechos, antes de llegar a uno, que considero prácticamente definitivo, merecen citarse los siguientes:

I—Se hierven 25 gr. con 100 c.c. de agua, por espacio de seis horas (con el deseo de averiguar hasta qué punto se disgregaba la materia; después, cuando ya se conoció el material, vi que era totalmente inútil un tratamiento tan largo), se filtra y escurre a la trompa, en caliente, (otro erro

(*) Del tipo de la calefacción con petróleo y bombo cilíndrico, recogido en la unión del tostadero con el codo de la chimenea (parte caliente) en la chimenea misma (parte fría).

(**) De la paila enfriadora; grasas recogidas en el ventilador y antes de él (parte caliente) y en la chimenea (parte fría).

pues pasan aceites; antes de filtrar, conviene que las grasas se cuajen un poco), se concentra en cápsula, con el deseo de arrastrar con vapor los aceites que filtraron (lo que sólo se logra en parte), el líquido filtrado se hierve con carbón activo, se filtra en caliente, se lava el carbón con agua hirviendo, y los filtrados se concentran hasta que comience la cristalización de la cafeína; sale muy sucia, porque los extractos tienen tanto color, que es casi inútil su tratamiento con carbón activo (*).

II—Se hierven dos veces 50 gr. de muestra, durante dos horas, con 200 c.c. de agua cada vez, filtrando en caliente (no a la ebullición), y los filtrados, con las aguas del lavado, se concentran en cápsula, hasta consistencia espesa. Se neutraliza hasta reacción ligeramente alcalina, con carbonato sódico, se evapora hasta consistencia siruposa y se mezcla con yeso para que quede un polvo seco y suelto.

Se agota en un Soxhlet, con acetato de etilo; la extracción va muy bien (véase cuadro del rendimiento), pero la cafeína es muy impura.

III—Con el fin de comparar los disolventes, desde el punto de vista de su velocidad de extracción y de la naturaleza del material que proporcionan, tomé una muestra grande de cada uno de los materiales procedentes de Manizales, (que llamamos muestra A, a la muestra de la parte caliente, y muestra B, a la de la parte más fría.), trabajando de la manera siguiente:

Se tomaron 100 gr. y se trataron con 500 c.c. de agua acidulada con ácido clorhídrico (al 2%), (luego se vio que es mejor emplear el sulfúrico, pues los sulfatos son menos solubles en los disolventes orgánicos; sobre todo cuando se trata del alcohol, este hecho tiene, especial interés), hirviendo a reflujo dos horas; se filtra y escurre a la trompa, se vuelve a repetir la cocción con otros 200 c.c. de agua acidulada.

La disolución acuosa se concentra mucho, se neutraliza con carbonato sódico, se evapora hasta consistencia siruposa y se mezcla con yeso en polvo, para que quede una masa seca y suelta.

(*) Probablemente las grasas o aceites, que arrastran siempre el extracto acuoso. inutilizan el carbón activo.

De esta muestra se toman partes alícuotas, que se agotan en los extractores, por espacio de **36** horas. Se procuró que la velocidad de extracción fuera constante, controlando el número de minutos que tarda en vaciarse cada extractor: en el cuadro se indica, en las distintas columnas, el disolvente, el peso de mezcla empleada, el número de minutos por extracción y el porcentaje de extracto obtenido con cada disolvente. La operación se repitió para las **dos** muestras A y B.

A.			A'		
Disolventes	Peso gr.	Minutos por extracción	Rend.	Peso gr.	Rend.
Bencina 80°/90°...	10.000	1×10 minutos	23.40%	9.820	23.7 %
Bencina 100°/120°.	10.000	"	24.90%	9.55	24.7 %
Acetato Etilo.....	8.585	1×6 minutos	41.7 %	8.53	41.66 %
Alcohol 85%.....	10.62	1×20 minutos	50.90%	10.000	50.1 %

B.			B'		
Disolventes	Peso gr.		Rend.	Peso gr.	Rend.
Bencina 80°/90°...	10.000		17.65%	9.19	17.30 %
Bencina 100°/120°.	10.000		17.9 %	10.000	17.0 %
Acetato Etilo.....	10.000		39.0 %	10.000	38.0 %
Alcohol 85%.....	9.99		42.8 %	9.99	42.9 %

Las consecuencias inmediatas son **bastante** interesantes, y podemos resumirlas así:

1.—El porcentaje de materias extraíbles es máximo en el caso del alcohol, y mínimo con las bencinas. El acetato de etilo, queda intermedio.

2.—La cafeína extraída por las bencinas es blanca, muy pura, pero en cambio, son sustancias muy impuras las que se obtienen con el alcohol y el acetato de etilo.

3.—Los porcentajes que se extraen para la muestra B, corresponden casi exactamente con la cafeína que la muestra contiene.

En la muestra **A**, se obtiene mucho menos cafeína de la que tiene la mezcla, pero se explica simplemente por la lentitud de la extracción con este disolvente y la gran cantidad de cafeína que la muestra contiene. En este sentido, y como es lógico, la bencina 100-120°, extrae más que la bencina baja.

4. — El acetato de etilo, y sobre todo el alcohol, extraen un porcentaje de materias mucho mayor del contenido en cafeína; el aspecto mismo del producto, ya indica que hay otras cosas junto con la cafeína.

Las impurezas son en parte minerales (cloruro sódico, principalmente) y, sobre todo sales de los ácidos grasos bajos y las materias colorantes oscuras, típicas del café tostado.

De todo lo expuesto, se deduce que la bencina interesa **por** las razones siguientes: Primera., porque da un producto muy puro, que sólo necesita una cristalización en agua para tenerla purísima; Segunda, porque es tal vez el disolvente industrial más barato, de cuantos podemos emplear, por lo menos en Colombia; Tercera, las bencinas altas extraen **mejor** y más de prisa, pero la cafeína no es tan pura. Sin embargo, creo preferible, desde el punto de vista industrial, una bencina incluso más alta (por ejemplo 120-140°), por las razones siguientes:

a) Su poder disolvente es mucho mayor, ya que puede trabajarse a más alta temperatura, y como no puede evitarse en ningún caso la cristalización en agua, aunque *se* trabaje con éter de petróleo (*), vale más emplear un disolvente de acción más rápida.

b) Las pérdidas por evaporación, inevitables en el trabajo industrial, son menores, y el disolvente, además, es más barato.

Los trabajos experimentales descritos, entre otros muchos que no vale la pena de registrar, y las consideraciones que anteceden, me condujeron a fijar, en la forma siguiente las condiciones más adecuadas para trabajar los "hollines" de los tostadores.

(*) Hay otras consideraciones que aconsejan cristalizar la cafeína en agua, y es que su peso aumenta en un 10% aproximadamente, por el agua de cristalización, y el precio en el comercio es de la cafeína cristalizada.

Los componentes de este producto son fundamentalmente dos: cafeína y ácidos grasos; contienen también aceites volátiles, de intenso olor a café, materias colorantes intensas, sales amónicas y de la metilamina y residuos vegetales. Pero los componentes más importantes son, como he dicho, la cafeína y los ácidos grasos; la operación siguiente puede servir como ejemplo típico de tratamiento:

200 gr. de materia (*) se hierven dos veces con 300 c.c. de ácido sulfúrico al 2/1000, y otras dos veces con 300 c.c. de agua; como los ácidos grasos quedan líquidos y sobrenadando, antes de filtrar, conviene dejar enfriar un poco la mezcla para que las grasas adquieran consistencia y no alteren el filtro. De todos modos, puede filtrarse bastante caliente, pues funden alto.

El extracto acuoso, 1200 c.c. en total, es de color de café intenso y de un fuerte olor aromático a esta materia. Queda un residuo de ácidos de 140 gr.

El extracto acuoso se evapora hasta **200 c.c.** (en realidad, hasta que se note la tendencia a separarse cristales) y por enfriamiento, casi cuaja en masa cristalina, que se filtra y escurre a la trompa, lavando los cristales con un poco de agua fría.

Secos, pesan de 35-50 gr. (según las condiciones) y son de cafeína coloreada en pardo claro. Se disuelven en agua caliente (150-200 c.c.), se hierven con carbón activo, filtran en caliente y se concentran hasta unos 50-80 c.c. Se obtienen unos 30-45 gr. de cafeína, prácticamente blanca; por una nueva cristalización, en agua, se obtiene purísima.

Las aguas madres de la primera cristalización, se neutralizan hasta reacción ácida débil (pH 4.5-5.5, papel indicador universal), con lechada de cal y se evapora, hasta consistencia siruposa.

Este residuo se mezcla con carbonato sódico anhidro en polvo, removiendo bien y de manera que quede la mezcla débilmente alcalina. La neutralización es muy lenta y por eso no debe añadirse carbonato, antes de no estar seguro de que hace falta más. La alcalinización se reconoce, entre otras cosas, porque se desprenden cantidades notables de metilamina.

(*) Procedente de los ventiladores del tostador "Martignon"

Para obtener un polvo seco y suelto, fácil de extraer, empleé, con muy buen resultado, el yeso calcinado, que combina el agua y deja una mezcla porosa, muy fácil de tratar.

La masa porosa se coloca en el extractor de la fig. 8 y se agota con bencina, 80-100°, durante 30 horas, hasta que prácticamente no deje la bencina del extractor residuo al evaporarse.

Para hacer la extracción en caliente, el extractor se rodes. con papel; así se obtiene una temperatura próxima a la de ebullición del disolvente.

En el matraz colector va cristalizando la cafeína, sobre todo cuando se enfría, de manera que en una planta industrial no tendría que evaporarse el disolvente sino cuando ya hubiera acumulado demasiadas impurezas.

Así se extraen de 25 a 30 gr. de cafeína impura, amarillenta, con algo de materias aceitosas. Terminada la extracción con bencina, en el mismo aparato se extrae con alcohol de 96" hasta que sólo toma muy poco color. La disolución concentrada deja 10 gr. de un residuo sucio semicristalino.

La operación puede resumirse en el siguiente cuadro, que nos será muy útil para referencia:

200 gramos de materia se hierven dos veces con 300 c.c. de ácido sulfúrico al 2 por mil y dos veces con 300 c.c. de agua. Se filtra.

(I) *Acidos grasos*

Disolución acuosa; se concentra hasta que dé sintoma de cristalización en caliente (159.200 c.c.). Se enfría, se filtra y se escurre.

(II) *Cristales parduzcos, P^o. = 35-50 gr. Se disuelven en agua caliente; hierrén con carbón activo. filtra y cristalizan.*

Aguas madres, se neutralizan y evaporan hasta consistencia siruposa y se mezclan con carbonato de sodio y yeso. Se extraen con bencina 80-100°

(III) *Cristales blancos P^o = 30-40 gr.*

(IV) *Aguas madres. En ellas se disuelve el residuo (V) hierrén con carbón activo cristalizan P^o = 20-40 gr.*

(V) *Extracto, evaporado deja un residuo que P^o = 25-35 gr. Se muelen.*

(VI) *Residuo se extrae con alcohol, evapora a sequedad, dejan un residuo P^o = 10 gr.*

200 gr. de materia se hierven dos veces con 300 c.c. de ácido sulfúrico al 2 por mil y dos veces con 300 c.c. de agua. Se filtra.

Acidos Grasas Fracción (I) (del cuadro)—El estudio de esta fracción dio un resultado bastante interesante. For-

ma, como se ve, un porcentaje muy elevado de los residuos de la tostación; creí, en un principio, que estaba constituida exclusivamente por hollín y mugre. Pero al notar que normalmente se fundía dando un aceite bastante espeso, pensé que tal vez podría dar algo por disolución.

Estudiados los disolventes corrientes, se vio que en apariencia, ninguno podría aislar nada que fuera relativamente puro; además, se descubrió que ese residuo (I) era totalmente soluble, salvo una porción despreciable, en una lejía alcalina, dando unas disoluciones jabonosas, que, al enfriar, se cuajaban en masas gelatinosas; como las disoluciones eran muy difíciles de filtrar y, por ello, no podía emplearse la decoloración con carbón activo, decidí ensayar el arrastre con vapor de agua recalentado.

Para ello utilicé el aparato clásico de arrastre de vapor, pero poniendo el matraz con la sustancia en un baño de aceite caliente a 200-250" y haciendo pasar el vapor de agua de la caldereta por un tubo de hierro, lleno de trozos de plato poroso y calentado en un horno de combustión, de modo que el vapor llegaba al matraz, a una temperatura de 250-300".

A pesar de estar tan recalentado, la destilación se hizo con suma lentitud y fue incompleta. De 200 gr. se obtuvieron, al cabo de muchas horas, sólo 48.7 gr. de una cera blanca que se solidifica a la temperatura ordinaria, amarilleando con el tiempo. En el matraz quedó una masa negra, casi insoluble en los disolventes ordinarios, aunque soluble en los álcalis. No se estudió, porque más tarde vi que los ácidos grasos se pueden tratar en forma más sencilla.

Constantes del producto destilado con vapor de agua

Punto de gota	61
Indice de acidez	173
(media de dos determinaciones).	
Indice de iodo	37.7
(media de tres determinaciones);	
Indice de saponificación	0.0

Es soluble en todos los disolventes orgánicos, mucho más en caliente que en frío, y es supremamente soluble en bencina caliente, de donde cristaliza muy bien. También cristaliza bien del alcohol ordinario y del metílico.

Las solubilidades del producto purificado por arrastre de vapor, me hicieron pensar que la bencina ligera (60-90°), sería un disolvente muy adecuado para extraer, de la fracción (I) (cuadro de la pág. 83), algo cristalizable. Así ocurre, en efecto: basta agotar esa fracción de ácidos grasos con éter de petróleo, 60-90°, en el extractor (fig. S), para separarlo del residuo negro que lo impurifica. La disolución en éter de petróleo se trata en caliente, antes de evaporarla, con carbón activo, se filtra, y por evaporación total del disolvente, queda una masa que solidifica por enfriamiento, de color gris verdoso, de aspecto cristalino, pero es muy difícil de purificar por cristalización en bencina.

Desgraciadamente, no he podido disponer de una máquina, que permitiera trabajar en alto vacío, pues en estas condiciones hubiera podido obtener un principio de separación.

Hice algunos ensayos preliminares sobre estos ácidos grasos, que pueden servir de punto de partida para investigaciones posteriores, pero no he querido profundizar en el estudio de esta sustancia, porque se apartaba del objeto principal de mi trabajo.

Hé aquí, pues, un resumen de las observaciones y algunas sugerencias que pueden ser útiles para quienes deseen estudiar esta fracción de los hollines de los tostadores, tan fácil de obtenerla cristalina, aunque impura, en la forma que queda descrita.

Para lograr aislar y purificar mejor él, o los ácidos, que se obtienen, creo que el mejor procedimiento sería la destilación en alto vacío de la mezcla de los ésteres metílicos o de la mezcla de los cloruros de ácido.

Puede prepararse con facilidad, como he comprobado, una mezcla de los ésteres metílicos, calentando los ácidos grasos en alcohol metílico, por cuya disolución se hace pasar ácido clorhídrico gaseoso, calentando dos horas a reflujo. Se concentra, diluye el residuo con agua y se precipitan unos aceites, que diluidos en éter, se lavan varias veces con sosa diluída, evaporando el éter, quedan los ésteres como un líquido aceitoso, sin olor notable. Tampoco se pudieron destilar en el vacío por falta de medios de trabajo.

Deseo exponer un proyecto de separación de la posible

mezcla de estos aceites superiores que dejé para mejor ocasión.

Casualmente, encontré los puntos de ebullición de diferentes cloruros (C_{10} — C_{18}), determinados todos por el mismo autor (3), y bajo la misma presión, lo que quiere decir que los resultados son comparables:

$C_9H_{10}COCl$	P. E. = 114°
$C_{11}H_{23}COCl$	P. E. = 142.5°
$C_{13}H_{27}COCl$	P. E. = 168° a 16 mm.
$C_{15}H_{31}COCl$	P. E. = 192.5°
$C_{17}H_{35}COCl$	P. E. = 215°

Llevados estos datos sobre coordenadas, resulta la línea C_n — C_{n+2} , casi recta; para no gastar papel, puede extrapolarse la curva a partir de C_{10} , tomando una paralela al segmento C_{10} — C_{12} , y así resulta la línea C_n — C_{n+2} , que da para el $C_{23}H_{47}COCl$ un punto de ebullición de 284°. De todos modos, el examen de esas gráficas demuestran (*), (fig. 9):

a) Que la diferencia entre los dos puntos de ebullición de los cloruros de estos ácidos superiores es más que suficiente para permitir una fácil separación.

b) Que los puntos de ebullición no son excesivamente elevados, y sobre todo no habría dificultades en la destilación de poder trabajar con un vacío de más o menos 1 mm. (fáciles de lograr con trompas de mercurio).

Los cloruros de ácido son facilísimos de preparar con cloruro de tionilo; y al separarlos tendríamos los ácidos bajo una forma transformable, fácilmente, en un gran número de derivados (ésteres, amidas, aldehidos, etc.).

Como dije, estos ácidos dan jabones; al principio se me formaban geles, incluso en disoluciones muy diluídas, de manera que las disoluciones eran imposibles de manejar. Mucho me llamó la atención el hecho de que las disoluciones en alcohol, resultantes de la determinación de los índices de acidez, dejaban residuos cristalinos, solubles en agua, sin formación de gel. Basta un ligero exceso de álcali a la

(*) Se consideran sólo los ácidos de número par de átomos de carbono, porque son los que de hecho constituyen los productos naturales.

TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN DE LOS CLORUROS DE ACIDO

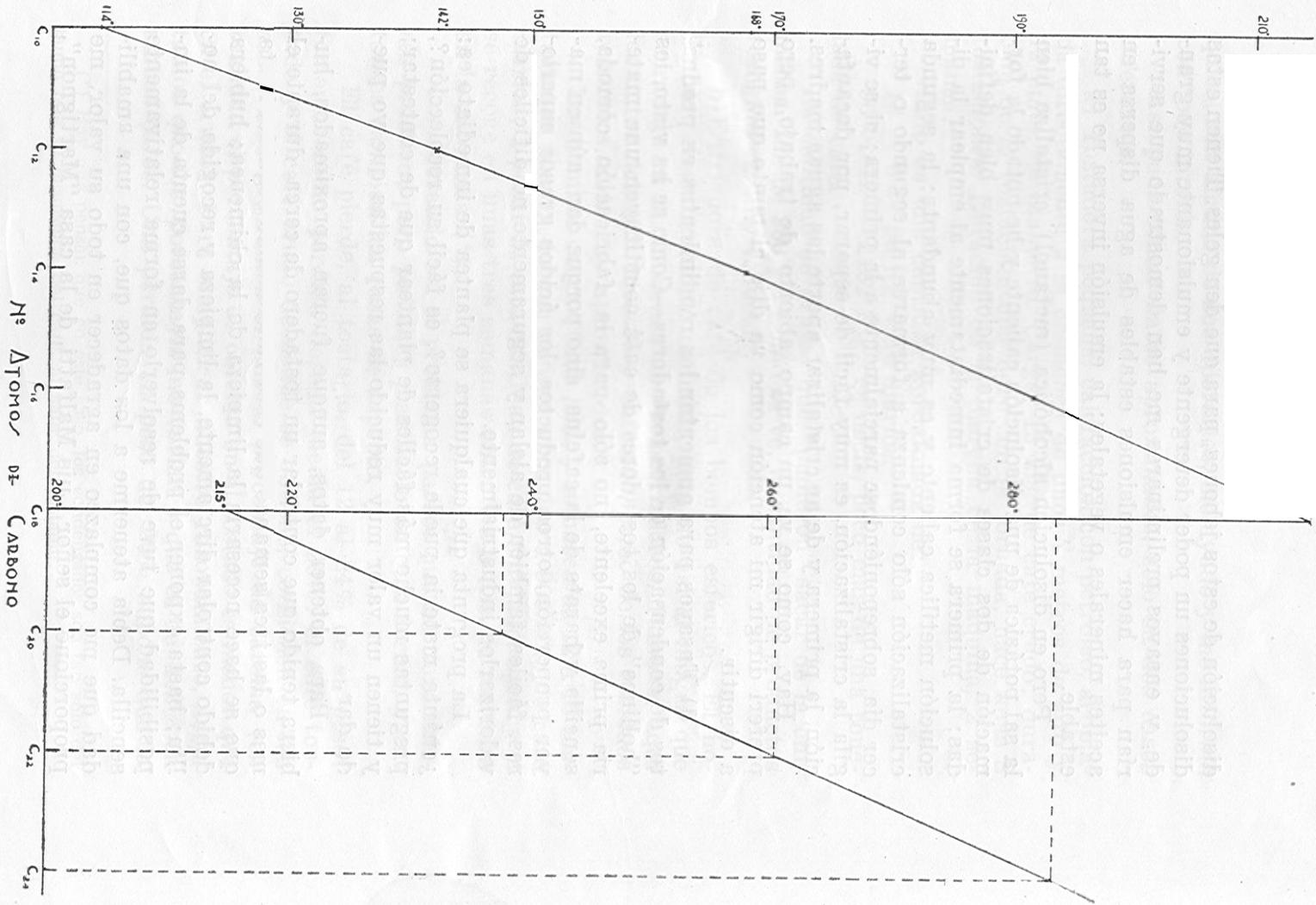


Figura 9

disolución de estos jabones, para que den geles. Tienen estas disoluciones un poder detergente y emulsionante muy grande, y ensayos preliminares me han demostrado que servirían para hacer emulsiones estables de agua dispersa en aceites minerales o vegetales; la emulsión inversa no es tan estable.

Pero en disolución alcohólica (metanol), cristaliza bien la sal potásica de una disolución caliente y he notado la formación de dos clases de cristalizaciones muy bien definidas; la primera se forma inmediatamente al emplear la disolución metálica caliente y es muy abundante; la segunda cristalización sólo comienza a formarse al segundo o tercer día, sobreponiéndose parcialmente a la primera; si se vigila la cristalización, es muy fácil de separar, por decantación, la primera y dejar cristalizar aparte las aguas madres.

Hay, como se ve, un campo abierto de trabajo, pero preferí dirigir mi atención como ya dije al punto que paso a discutir.

d) Ensayos para aumentar **los rendimientos en productos de Condensación de los tostadores**— Como se ha visto, los “hollines” de los tostadores de café constituyen una materia prima excelente, no sólo para la fabricación cómoda, sencilla y barata de la cafeína, sino porque dan, aún en mayor proporción, otros productos, los ácidos grasos superiores. fáciles también de aislar y seguramente no difíciles de valorizarlos industrialmente.

La pregunta que cualquiera se plantea de inmediato es: ¿cuánta materia puede recogerse?, es fácil su recolección?, preguntas mucho más fáciles de plantear que de contestar; y tienen un valor muy reducido las respuestas que yo puedo dar.

Para obtener datos, aunque fueran aproximados, hubiera tenido que controlar un tostadero de cerca, durante el mes o las tres semanas que está funcionando seguido, hasta que se hace necesaria la limpieza de la chimenea; hubiera debido controlar directamente, la limpieza y recogida del hollín; basta exponer el problema para darse cuenta de la imposibilidad que tuve de resolverlo en forma relativamente sencilla. Debía atenerme a los datos que, con una amabilidad que me complazco en agradecer en todo su valor, me proporcionó el señor Luis Malfatti, de la casa “Martignon”,

quien, con alguno de sus operarios, me ayudó y me informó con todo interés.

Así pude tomar datos aproximados, sólo en dos casos diferentes

a) To ~~stación~~ ~~con~~ ~~petróleo~~, ~~acoplada~~ directamente a la chimenea de unos 7 metros de alto y 12 cmts. de diámetro. Carga, 12 kls. de café crudo; duración de la tostación, una hora; en la jornada, hace unas 8 tostaciones. Duración de la marcha de la máquina, 2 semanas.

Esto da una cantidad aproximada de:

$12 \times 8 = 96$ Kg. café diarios.

$96 \times 12 = 1152$ Klg., es decir, poco más de una tonelada de café.

La cantidad de grasas que "pudieron" sacar de la chimenea, fue de 250 gr. Como se ve, la cantidad de productos recogida es muy reducida.

b) Enfriadora de café de los bombos esféricos. El hollín de estos tostadores es inútil, pero no así el mugre que se recoge en la chimenea de los enfriadores. También aquí los datos del café tostado y enfriado, como de los residuos recogidos, son muy aproximados.

Los bombos cargan 62.5 Kls., y se hacen de 12 a 15 tostaciones diarias, lo que supone unos 700 a 900 Kls. de café diarios; a pesar de esta cantidad de café enfriado, apenas si se recoge en unas tres semanas entre 4 a 6 Kls. de residuos en la chimenea (*).

Considerando así el problema parece que no tiene interés práctico; pero podemos plantearlo en otra forma, y entonces cambian las cosas de aspecto.

El café pierde, al tostarlo, del 12 al 24% de su peso: tomemos como pérdida normal media el 20%: el café tostado y el café crudo de donde se obtiene, contienen en los casos más favorables el mismo porcentaje de cafeína (en realidad el porcentaje de cafeína en el tostado es menor que en el crudo). Para simplificar nuestro razonamiento, aceptamos que los porcentajes no varían y que es de 1.2% en ambos cafés. Una pérdida en peso del 20% supone que la

(*) Hay que pensar que en este caso, los condensados son tan sólo del humo que se desprende del café, al salir del tostador.

cafeína en 80 Kls. de café es la que debería haber en 100 Kls. de café crudo, es decir, **1.2 Kls.**; pero sólo hay

$$\frac{1.2}{1000} \times 80 = \mathbf{0.96 \text{ Kls.}}$$
 es decir, que cada 100 Kls. de

café que se tuestan, se escapan $120 - 0.96 = 0.24$ Kls. de cafeína, lo que supone para un tostadero **que** manipule una tonelada diaria, unos **25 Kls.** de cafeína diaria; si la valorizamos a unos \$ 8.00 la libra, todo esto significa que se están botando por la chimenea alrededor de unos \$ **450** diarios, en forma de cafeína y en un solo tostador. y hay bastantes tostadores en el país. Es fácil darse cuenta de cómo desperdiciamos un producto natural, que, por otra parte, importamos.

¿Podrían mejorarse los rendimientos en hollín?, en que forma y hasta qué punto?

En primer lugar, modificando el tipo absurdo de bombos, **que** queman prácticamente todos los productos de pirogenación; sería suficiente trabajar en cilindros cerrados con un tubo de escape, que podría ser el mismo eje del cilindro o bombo, tubo que comunicaría con un aparato adecuado de condensación de humos; ni costaría más, ni sería más difícil de manejar de los corrientes.

Para ver hasta qué punto puede mejorarse los rendimientos de “hollín”, monté el aparato fotografiado en 12 fig. **30** (pág. 91) y que consta de un tambor cilíndrico que puede girar alrededor de un eje horizontal, eje que está formado por un tubo en ambos extremos. En uno se adapta un termómetro, que controla la temperatura de tostación y el otro sirve para la salida de los gases, que se condensan en el balón y el refrigerante, conforme se ve en la figura; después pasan por un pequeño precipitador de humos, tipo “COTTRELL”, constituido por el manguito de un refrigerante recto, con un alambre en el interior y una lámina de papel de estaño en el exterior.

Funciona bien excitándolo con una bobina de 2 cm. de chispa, que también se ve en la figura. El bombo cilíndrico se hace girar con un motor eléctrico, y la contramarcha adecuada para que dé unas **40-50** revoluciones por minuto.

Durante la tostación, el cilindro se cubre con una tapa que no aparece en la fotografía (*).

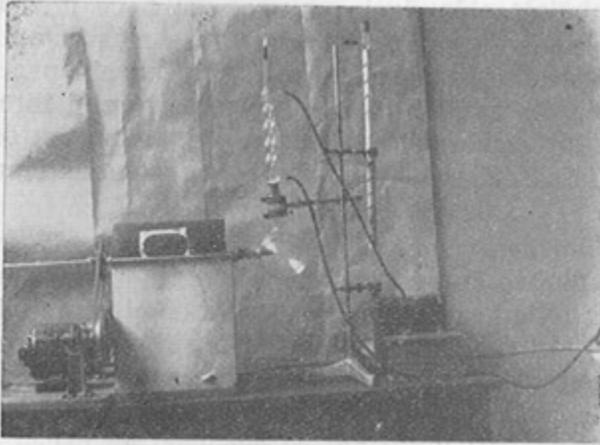


Figura 10

Datos de una operación:

Peso de café puesto	1.5 kls.
Peso después de la tostación	1.2 kls.
Duración de la tostación.	1h-30 m.
Líquidos recogidos.	240 c.c.
Volumen del café crudo	2.15 lt.
Volumen de café tostado	3.45 lt.

En realidad este aparato adolecía de una falta, de la que no me di cuenta hasta después de usarlo, y es que trabajaba en condiciones muy diferentes de las experimentales posibles.

La condensación de toda el agua supone, en la práctica, una instalación muy complicada, y, además, tampoco han de ser prácticos su tratamiento por la gran dilución a que se encuentran las materias.

Modifiqué entonces el aparato en la forma que representa la figura 11, en la cual se emplea el mismo tostador,

(*) Construido, según proyecto que se dio en los talleres "Adma", que pusieron amablemente sus servicios a mi disposición, por lo que me complace en manifestarles mis agradecimientos.

pero el condensador es una chimenea de plancha galvanizada de 1.40 m. de alto y unos 15 cms. de diámetro.

La precipitación de los humos, se hace mediante una bobina de unos 30 cms., y fue bastante más complicado de hacer la instalación para que no saltaran chispas (ya que no disponía de una bobina intermedia), en el interior del tubo y en los conductores. Después de varios tanteos se resolvió satisfactoriamente, como indica esquemáticamente la figura 12.

La chimenea y un conductor van a tierra. El conductor activo va dentro de un tubo de vidrio, que pasa por un aislador grueso de porcelana, mantenido en el centro de la chimenea por dos varillas de vidrio. Un simple alambre colgado en el centro de la chimenea no sirve, pues es atraído hacia ella por la acción electrostática; hace falta un conductor

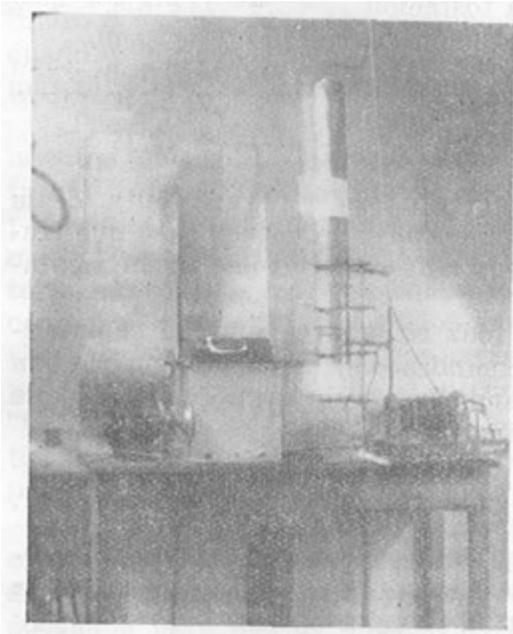


Figura 11

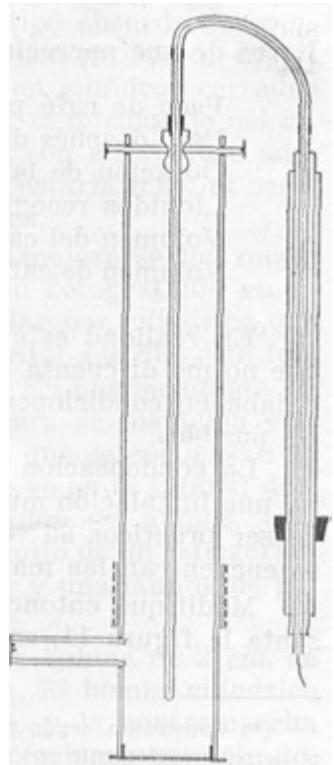


Figura 12

rígido y el tubo da la rigidez suficiente, y evita, además, que el alambre sea movido.

La tensión se lleva por un conductor aislado por tres tubos coáxicos, parafinados y forrados por papel parafinado, sujeto el conjunto por un grueso tapón de caucho; como para comodidad conviene que todo el aparato vaya sujeto al mismo soporte de hierro, sólo en esta forma exagerada puede lograrse un aislamiento suficiente.

La tensión se regula con la separación de las puntas, de manera que salte alguna chispa cada 5-6 segundos; aún así, tuve varios fracasos, pues a veces se rompía el tubo de vidrio del interior de la chimenea, y ya no era posible evitar que saltaran chispas. *Creo* que un condensador (botella de Leyden), entre los conductores, hubier mejorado el funcionamiento.

Con el fin de ponerme en las condiciones experimentales, lo más próximas a la práctica, la chimenea lleva dos resistencias de calefacción, cubiertas con cartón de amianto (zonas blancas en la fotografía), destinadas a reducir en lo posible la condensación del vapor, pero tratando de precipitar todos los humos, es decir, las partículas en suspensión.

Para recoger los condensados empleé algodón, pesado previamente, atado a la punta de una varilla, procurando limpiar, lo mejor posible, el interior del tubo.

Al final del tostado, y para imitar en lo posible las condiciones de trabajo, se insufla una corriente de aire a través de todo el aparato, mientras giraba y se enfriaba el bomo con el café tostado, y funcionaba el "Cottrell".

A continuación detallo la marcha de una tostación.

Se hicieron tres tostaciones bajo las mismas condiciones. El café tostado quedaba de color pardo oscuro brillante, de tipo perfectamente normal. En total 4.5 kls. de café crudo.

Marcha de la tostación en un caso:

Se comienza, a las	11 h.	
	11 h. 10 min.	160°
	11 h. 20 min.	210"
	11 h. 30 min.	200"
Se termina, a las	11 h. 40 min.	

Se insufla aire, durante **10 minutos**.

Peso del café crudo	1500 gr.
Peso del café tostado	1219 gr.
Volumen del café crudo	2.16 lts.
Volumen del café tostado	3.40 lts.
Pérdida	18.7 %
(*) Alquitrans recogidos (en algodón)	35.0 gr. (para los 4.5 kls.)

El resultado **más** interesante fue encontrar toda la **chimenea c. & c. de un polvo** fino de **cafeína**, con algo de grasas, y en la proporción aproximada 0.1 gr. por kilo de café tostado.

Creo **fundamentalmente** que en la **práctica, al trabajar** con cantidades mayores pueden obtenerse rendimientos mejores: de grasas y hollines; sin embargo, con los números obtenidos y para una jornada de 700-900 Kls. (como se hace en el tostado que tomamos como ejemplo), la cantidad de alquitrans sería de **5.5-7 Kls. diarios**, o sea, aproximadamente **de 145 y 180 Kls. mensuales**.

La cafeína sublimada tiene poco interés, ya que en la práctica sería imposible recogerla separada de los alquitrans.

Creo que con sencillas modificaciones en los **tostaderos** se podría recoger sin dificultad la mayor parte de estos hollines o alquitrans; las modificaciones más importantes serían:

1°—Tostar el café en bombos cilíndricos o esféricos, con una salida de **humo** que quedara **sobre** el mismo eje de giro.

2°—La salida de los **humos debería desembocar** en una cámara de condensación formada **sencillamente** por un ci-

(*) La cantidad producida es, en realidad, mayor; la tapa que cierra el fondo de la chimenea ajusta (por facilidad de construcción), y **cornio** indica el esquema (fig. 12), por el interior de la misma, en lugar de adaptarse por fuera; eso hace que haya pérdidas por la juntura. Además, la calefacción de la chimenea, con las resistencias eléctricas dio muy buen resultado **en el** sentido de que apenas **se** recogió agua condensada **pen**, en cambio, los alquitrans eran muy difíciles de separar: **se** humedecían con alcohol, **lo** mismo que los algodones. Estos se dejaron secar antes de pesarlos.

lindro de plancha de hierro, que llevara un número suficiente de discos perforados, hechos con lonas y dispuestos de manera que fueran fáciles de sustituir.

3"—La cámara de condensación podría utilizar después la misma chimenea, necesaria para el hogar del tostador.

49—Los humos de enfriamiento del café deberían pasar por el mismo filtro.

9—Convendría centralizar el mayor número posible de tostadores en uno, que manipulase la cantidad máxima de café.

BIBLIOGRAFIA

(1)—Allen's, VII, pág. 370.

(2)—Por ejm., J. SCHWYZER, Die Fabrikation der Alkaloide, pág. 28. (Berlín, 1927).

(3)—Lehrbuch d. org. Chem. MEYER y JACOBSON,

CAPITULO VIII

ESTUDIO DE LOS RESIDUOS DEL TE COLOMBIANO COMO POSIBLE FUENTE DE CAFEINA

Como lo indiqué en otro lugar (pág. 24), una de las materias primas mejores para la obtención de la cafeína, *es* el llamado polvo de té, que se produce en todas las grandes factorías de este producto.

Estos residuos, en Colombia, no tienen valor alguno; pero si examinamos las condiciones que rodean el cultivo del té, sobresalen en seguida algunos puntos dignos de consideración.

Del té, como dije, sólo se aprovechan las dos o tres hojitas terminales de las ramitas jóvenes (fig. 1), de modo es que la recolección es prácticamente continua, pues al quitar los brotes vuelve la mata a dar otros nuevos, hasta que se hace necesaria la poda.

Una vez al año se poda la mata, pero no todos los plantales a la vez; la intensidad de esta poda puede notarse comparando las figuras **13**, **14** y **15**, la primera **de** las cuales corresponde a un plantel podado, del que apenas *sí* quedan los troncos y las ramas principales; la segunda a un plantel podado al cabo de algunas semanas y la tercera a un plantel en producción.

La cantidad de hojas, pues, que se desperdician es enorme y sólo se utilizan para abonar la plantación, como puede verse en la figura **14**, donde aparecen los troncos de las matas rodeados por las hojas abatidas.'

Cada mata en producción da, por término medio, unos **5** Kls. de hojas verdes y, como decía, en una forma seriada durante todo el año.

La elaboración del té, tanto por la mano de obra **quo** requiere, como por la poca materia útil que de cada mata se recoge, es costosa. Cualquier posibilidad de sacar mayor

rendimiento a una plantación de té, estimularía su cultivo en Colombia, que podría independizarse prácticamente de esta importación.

En la actualidad se pueden calcular en unas 50.000 las matas en plena producción, número que se duplicará en breve tiempo; es decir, que se tienen en la actualidad algo más de 250.000 kilos, de materia, fácilmente asequible, localizada en una pequeña zona, y que ha de duplicarse en poco tiempo.

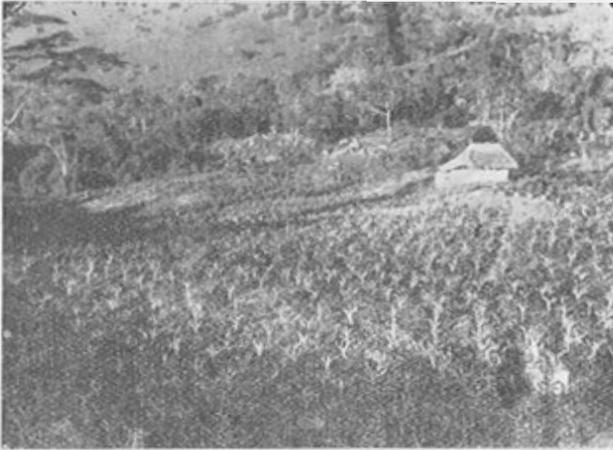


Figura 13



Figura 14



Figura 15

¿Hasta qué punto vale la pena de utilizar estas hojas? esto equivale a preguntar:

- a) ¿Qué cantidad de cafeína contienen?
- b) ¿Es fácil de extraer?

a) La cafeína en las hojas residuales del té—Las hojas se secan a 40° en la estufa y rápidamente pierden mucha agua. El peso se mantiene luego casi constante al aire del laboratorio.

Pérdida de peso de las hojas a 40° 55.4 %
Densidad aparente de las hojas secas y molidas. 0.132

Método analítico seguido—Dos gramos de hojas en polvo grueso, se hierven una hora con 400 c.c. y se decanta lo mejor posible y se vuelven a hervir con otros 400 c.c. de agua, se decanta, filtra y lava por succión. Los extractos y aguas de lavado se concentran hasta unos 150 c.c., se alcaliniza ligeramente (fenolftaleína) y se agota con seis fracciones de 25 c.c. de cloroformo cada una, terminando la operación como de costumbre.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	4.00		
	3.80		
Cafeína	3.40		
	4.00		
	3.80		

	19.00	promedio	3.8
			.
Para hojas secas a 40°		3.3%
Para hojas tiernas		1.7%

Como se ve, tienen mas catena que las hojas del café, prácticamente el doble; el tratamiento, con vista a su empleo parece podría ser el mismo, porque aunque la cantidad de taninos es mayor, éstos no han de molestar gran cosa y han de eliminarse fácilmente por defecación.

Los textos recomiendan, para esta operación, el acetato básico de plomo o los óxidos de plomo. Estos reactivos, que son excelentes, desde el punto de vista preparativo, o de laboratorio, no tienen interés industrial; por esa razón preferí en este caso, como en los del café, la cal, que si no elimina los taninos y los colorantes tan bien como el plomo, en cambio, es muchísimo más económico y, además, da un producto residual, utilizable como abono.

Uno de los inconvenientes, que desde el punto de vista práctico, ha de ofrecer el aprovechamiento de estos materiales (hojas de té o de café), pobres en cafeína, es el de la necesidad de evaporar volúmenes muy grandes de agua; claro es que este inconveniente se puede disminuir parcialmente, como luégo indicaré (no hay que pensar, desde luego, para una industria inicial y modesta, en instalaciones costosas, con aparatos de efecto múltiple). Por esa razón me planteé el problema del aislamiento de la cafeína de las hojas residuales del té, sin necesidad de evaporar a sequedad los extractos, haciendo un ensayo, que paso a discutir, con otros planteados y realizados, con deseo de obtener los datos más necesarios para decidir de la posible utilización de estos materiales.

I—Ensayo de extracción con disolventes de la cafeína de una disolución—a) 50 gr. de hojas de té secas y desechas entre las manos (no conviene molerlas finas, porque las

filtraciones se complican mucho), se hierven media hora cada vez con 500 c. c., 300 c. c. y 300 c. c. de agua, filtrando y escurriendo bien cada vez. Los líquidos filtrados (1050 c. c.) se alcalinizan junto con lechada de cal (fenoltaleína), filtran, lava el precipitado se satura de carbónico el filtrado, hierve, filtra y se concentra hasta 150 c. c.

En el percolador de la figura 8 se agota, con bencina 120-140° en caliente, pero apenas extrae cafeína. Aquí se cometió un error, que vale la pena hacerlo resaltar, pues es instructivo. Se eligió el disolvente de punto de ebullición elevado con el deseo de aumentar la solubilidad de la cafeína en el disolvente. Pero no se tuvo en cuenta la curva de solubilidad, de ascensión tan rápida, que tiene la cafeína en agua (véase tabla de solubilidad), de manera que el coeficiente de reparto, se desplaza a favor del agua, a medida que se eleva la temperatura.

Se repitió, pues, el ensayo con cloroformo, así:

b) La extracción y el tratamiento previo se hizo lo mismo que el a), pero el extracto concentrado se trata con cloroformo en el percolador representado en la figura 16, construido también con un Soxhlet, en la forma que claramente se ve en la figura. Las bolitas de vidrio sirven al doble objeto de disminuir el volumen de cloroformo inmovilizado, y para facilitar el contacto entre los dos disolventes.

El tubito sifón del Soxhlet, debe quedar holgado dentro del otro, para que no forme gota y no sifone. El extremo obturado, del tubo de retorno del cloroformo, impide que por él se escapen los vapores del mismo.

Se hace funcionar durante 15 horas, a marcha rápida. Se obtiene evaporado el cloroformo 0.6 gr. de cafeína. Como se ve, el rendimiento es bastante malo, pues apenas se extrajo un 30% de la cafeína que debía obtenerse.

Ensayos de extracción sistemática—En el tratamiento de estos materiales, pobres relativamente en principio activo, conviene ahorrar, en lo posible, agua de extracción. Se hicieron, pues,

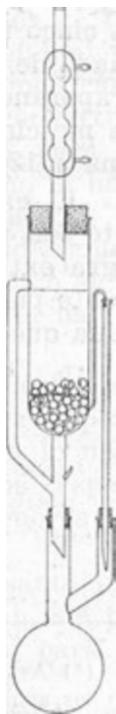


Figura 16

algunos ensayos siguiendo el mismo método descrito para el pergamino del café, empleando fracciones individuales de 20 gr. de hojas de té y empleando 250 c.c. de agua para cada extracción. (Cf. pág. 73 y ss.).

Las hojas, como de costumbre, estaban desmenuzadas con las manos; se vio que 20 gr. de hojas secas se cubrían con 175 c.c. de agua y que al absorber humedad, apenas se podían calentar. Por eso, se emplearon 250 c.c. de agua, completando estos 250 c.c. con las aguas del lavado, después de cada filtración. Los 20 gr. de hojas con los 250 c.c. de agua, ocupan de 275-280 c.c.

En los dos primeros tratamientos (hojas secas con el extractor), debe hervirse unos 20 minutos para ablandar la hoja. De lo contrario, queda mucha cafeína por extraer; no es necesario hacer más de cinco extracciones (la última con agua pura), y en la forma normal de las extracciones a contracorriente (véase más adelante el anteproyecto)

Los extractos en volumen peco mayor de 1.000 c.c., para cinco tratamientos de 250 c.c. (*), se alcalinizan con lechada de cal y se sigue el mismo tratamiento descrito, pero evaporando líquidos defecados hasta consistencia siruposa. Se mezclen con yeso y arena lavada y se extraen con bencina a 120-140°, en el extractor de la figura 8.

El extractor se mantiene envuelto en papel para que esté con un tratamiento intermedio de más de 10 horas. se logra extraer hasta el 60% de la cafeína blanca, relativamente pura. Si la extracción se hace con cloroformo, la cafeína queda más resinosa.

(*) Así como en cada extracción se completa el volumen de 250 c.c. con las aguas de lavado, en el último no es necesario hacerlo, y como en ese es en donde se absorbe más agua, queda ya la disolución concentrada. La cafeína que queda retenida, será recogida en los lavados sucesivos.

a) Reducción, en lo posible, de la mano de obra, incluso a costa de instalaciones algo más complejas.

b) Sencillez máxima de los aparatos para que, en su mayoría (o en su totalidad), puedan ser construidos en el país.

c) Capacidad suficiente, que permita un trabajo rápido, para poder utilizar la planta en la extracción de alcaloides, en las épocas que raiten nojas.

d) Autonomía, en lo posible, del trabajo, en cuanto a productos y materiales necesarios se refiere.

Prescindi, expofeso, de toda discusión de orden económico, que no me interesa; pero tampoco podría plantearse hoy adecuadamente, con precios de maquinaria y de productos, anormales e inestables.

Este anteproyecto debe considerarse, pues, como un índice racional del material que, a mi entender sería necesario, para beneficiar unos residuos industriales; la serie aproximada de operaciones que dicho beneficio puede comprender y el planeamiento, en forma elemental, de algunos problemas con ellos relacionados.

Las operaciones, que según los resultados de laboratorio, debe c son las siguientes:

- a')—Secado de las hojas.
- b')—Molienda.
- c')—Extracción con agua.
- d')—Defecación y carbonatación.
- e')—Concentración.
- f')—Extracción ut: la cafeína ut: los residuos.
- g')—Purificación de la cafeína.

Las operaciones que comprende el beneficio de los residuos de los tostadores, serían, según los resultados obtenidos, en el laboratorio, los siguientes:

- a'')—Extracción con agua.
- b'')—Primera cristalización y purificación de la cafeína.
- c'')—Concentración y tratamiento de las aguas madres.
- d'')—Extracción con disolvente de la cafeína de los residuos.

e'')—Purificación de la cafeína de 'extracción.

Como se ve, las operaciones e'), f'), y g'), coinciden con las b''), c''), d'') y e''), y podrían hacerse con las mismas instalaciones.

PLANTA PARA EL BENEFICIO DE LAS HOJAS

a') Secado de las hojas—Es necesario, para que puedan molerse. No hace falta instalación especial, pues al aire secan notablemente deprisa; basta sólo unos tendidos, para que no las moje la lluvia, y donde pudieran conservarse en montones no muy altos. Debe comenzarse el tratamiento antes de que se vuelvan rojizas o de color chocolate; cuando tienen color verde parduzco.

b') Molienda—En realidad, no hace falta molerlas, ni es conveniente; basta desmenuzarlas y no es necesario separar los tallos ni las ramitas. Si se muelen fino forman una masa poco porosa, difícil de escurrir: los tallos y las ramitas aumentan la porosidad. Creo que bastaría un molino de cilindros acanalados (M en la plancha I), pues las hojas secas, se rompen fácilmente sólo estrujándolas entre las manos.

El molino en la parte superior de la planta debería descargar sobre los cestos de los extractores, que paso a discutir.

c') Extracción—Como deberían manejarse pesos y sobre todo, volúmenes bastante grandes de materia prima, podrían simplificarse mucho el trabajo con el tipo de extractores siguientes (E-E'-I- a E-E' -V-).

Los extractores están constituídos por dos partes; un cilindro 'de plancha de hierro de unos 5 mm. de espesor, con fondo esférico desmontable (E), cilindro que termina en su parte superior por una platina anular, mediante la que se fija al pavimento del segundo piso.

Al cilindro (E) se, adapta otro (E') de diámetro algo menor, con fondo perforado y terminado también por una platina anular que, en alguna forma sencilla (aro de goma dura, aro de plomo, etc.), que se adapte bien y forme cierre casi hermético con la platina del cilindro (E). La platina del depósito cilíndrico (E'), lleva un par de anillos para poderlo sacar y levantar fácilmente, mediante una grúa. En el

fondo desmontable del cilindro (E), se adapta una lona de tejido grueso, entre dos mallas fuertes, que actúan como filtro: de las dos mallas, la superior debe ser fina (10 mallas por cm²) y la inferior, gruesa (unas 4 mallas por cm²).

Los extractores llevan:

a) Tubos de vapor, que entran, unos por la parte inferior (v'-v') y otros (v-v) largos, unidos con mangueras a la conducción general de vapor, llegan hasta el fondo de los cilindros (E'); esto, durante la carga de cada cesto.

b) Los tubos de descarga (a-a-a), unidos mediante la tubería (a-a-a) a los depósitos de vacío (D').

c) Los tubos de carga, (b-b-b), unidos por las tuberías (b-b-b) a los depósitos y los derrames (m-m-m) de las tinas (T₃-T₃).

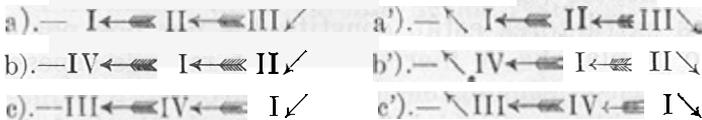
d) Y los grifos de limpieza (d-d-d), unidos a la tubería de desagüe (d-d-d).

Extractores — Dimensiones 2 m. de altura (*)

Capacidad (parte cilíndrica)	2250 lt.
Carga (hojas de té)	180 Kls.
Volumen de las vasijas	1500 lts.

Agua para la carga: Variable según la fase de la extracción.

La marcha y algunos cálculos y problemas relacionados con ella, se entenderán mejor con el esquema que aparece a continuación:



- NOTA: ← Significa paso del líquido de un extractor a otro.
 ↘ Significa descarga del líquido del extractor para su tratamiento.
 ↙ Significa carga de un extractor con agua fresca.
 ↗ Significa retiro del cesto y descarga de las hojas.

(*) En las planchas, todas las vasijas (tinajas, calderas, extractores, etc.) están a escala 1/50. Los demás aparatos (bombas, filtros, etc.), están dibujados a capricho.

En realidad, sólo son precisos tres extractores, pero se han proyectado cinco, porque así se tiene uno de reserva para limpiar los filtros (operación que ha de consumir siempre algún tiempo), y el cuarto sirve para la carga, mientras los otros tres trabajan. Para sencillez de la discusión, los supongo numerados de **I** a **V**.

Se comienza por la

Fase a)—El cesto del extractor **I** se supone recién cargado con hojas. Se trasvasa a **I** el líquido del **11**, y al **II**, el líquido del **III** (el **II** y el **III** se supone han sufrido ya los tratamientos que vamos a ver).

El **III** se llena con agua, se hacen hervir los líquidos de los tres extractores, y pasamos a la

Fase a')—Se saca el líquido del **I**, que se pasa a la defecación y tratamientos sucesivos. El líquido del **II** se trasvasa al **I** y el del **III** al **II**. El cesto **III** se retira de su extractor, se vacía de hojas, se limpian tanto el cesto como los filtros, en la forma que luégo se dirá, y se vuelve a llenar con hojas nuevas.

Como esta última operación requiere algún tiempo, admito que se tiene ya hecho todo ese trabajo con el cesto del extractor **IV**, que está preparado para entrar en tratamiento; se pasa, pues, a la

Fase b)—El líquido del **I** se pasa al extractor **IV**, y el del

II al **I** y el **II** se llena con agua fresca, se hierve y se pasa a la

Fase b')—Se vacía el líquido del extractor **IV** y se lleva a la defecación: se trasvasa el líquido del **I** al **IV**, y el del **II** al **I**; se saca el cesto de este extractor, vaciándolo, lavándolo, etc.

Entre tanto, ya debe estar cargado, y listo en su sitio, el cesto del extractor **III**. Si por alguna razón de compostura, o arreglo extemporáneo, no estuviera a punto el **111**, se utilizaría el extractor **V** de repuesto. En todo caso, admito que puede utilizarse y estar listo el extractor **III** y se pasa a la

Fase c)—Se trasvasa el líquido del **IV** al **III**, acabado de cargar, el del **I** al **IV**; y el **I** se llena con agua fresca, se hierve y se pasa a la

Fase c') (final de un ciclo)—Se saca el líquido del **III**

para la defecación, se trasvasa el IV al III y el I al IV: se saca el cesto del extractor I, vaciándolo, limpiándolo, etc., y se continúa ahora, del mismo modo, entrando de nuevo, en función, el extractor II, recién cargado de hojas.

Como se ve, el material cargado en el I (fase a'), con que se inició el ciclo, fue cinco veces hervido y lavado, hasta ser tratado finalmente (fase c'), con agua pura.

Por eso puede considerarse que cada uno de los extractos que salen en las fases a'), b'), c') llevan prácticamente toda la cafeína de una carga (véase pág. 106, nota!).

Estas extracciones se hacen sin movilizar la carga del extractor; basta hacer circular los líquidos.

Vista en conjunto, la marcha de la batería de extractores, pasemos a considerar la manera como funciona, y algunas consecuencias de cierto interés.

Funcionamiento de los extractores.—Antes de comenzar la entrada del líquido (agua o extracto procedente de otro extractor, según cada caso), se inyecta vapor por las llaves (v'), para que caliente toda la masa y que evite, sobre todo, la entrada del líquido en el casquete esférico inferior. A medida que va entrando líquido, se va inyectando también vapor, por el tubo central (v), de manera que cuando el extractor esté lleno, ya debe haber alcanzado la temperatura de la ebullición.

Para evitar los escapes posibles de vapor, y por otras razones que luego veremos, es por lo que la junta de unión de las dos platinas anulares, en que terminan los cilindros, debe ser muy buena; en todo caso, la unión podría hacerse más firme, mediante un juego de tornillos de presión.

Se deja en ebullición unos 5 minutos, se cierra el vapor, y abriendo, en forma adecuada las llaves (a) de la canalización (a-a-a), el extractor de que se trate se pone en comunicación con uno de los depósitos (D'), en el que se hizo previamente el vacío, lo más alto posible, mediante la bomba (B'), que también puede trabajar como compresor.

Los depósitos de un metro de diámetro para dos metros de longitud, tienen una capacidad mínima de 1.600 litros; están provistos de manómetro, tubo de nivel, llave de comunicación, con la atmósfera y un rompe-espumas, constituido por un conjunto de mallas o planchas perforadas y convenientemente inclinadas. Estos depósitos deben estar

aislados lo mejor posible, para que pierdan la menor cantidad de calor (en los esquemas falta el aislamiento térmico de los depósitos). La descarga se hace por intermedio de un depósito de decantación (que puede purgarse, cuando sea necesario, con su válvula correspondiente), y el vacío se hace directamente por la tubería (c-c-c) y el juego adecuado de las llaves (c), o por intermedio del refrigerante (R) y el depósito (D₃), donde se recogen las aguas de condensación. Se han previsto otros depósitos para cumplir el programa de trabajo. Estando uno vacío, se traslada a él todo el líquido del extractor de turno: el otro depósito se emplea para escurrir las hojas que quedan en el mismo cesto.

En la plancha primera, por razones de claridad, en la distribución de los elementos de la planta, figuran los depósitos (D'-D') en un piso alto, cuando en realidad deben estar en la planta inferior.

Los tubos (a-a-a) deben calcularse con el diámetro suficiente para que los extractos puedan vaciarse en 5 minutos (*).

Para que el escurrido se haga bien hace falta igualmente una buena unión entre las platinas de los extractores. Ten pronto como se pase la mayor parte del líquido a un depósito, y mientras se está escurriendo el extractor de turno, con el auxilio del segundo depósito, se comienza a trasvasar el líquido reunido en el primer tanque al extractor que toque, mediante el juego adecuado de llaves (a) y (b), a través de la tubería (b-b-b). Esto se hace, inyectando en el depósito correspondiente aire comprimido por la misma bomba (B') (""), a la vez que se va inyectando vapor, como ya se explicó. Esta operación puede hacerse en unos 10 minutos; terminada la serie de extracciones, cuando llega la hora de vaciar un extractor dado, se saca el cesto con un grúa, se vacía en lugar adecuado para los residuos, y se lleva debajo del molino (M), para llenarlo con hojas trituradas.

El tiempo total aproximado de la operación son, pues:
5 minutos para el lavado;

(*) Para el cálculo de los diámetros de esa tubería, véase J. H. PERRY, *Engineer's Handbook*, 2º d., págs. 803 y ss.

(**) La compresión y trasvase del líquido se facilita, mediante un tanque de aire comprimido, en donde se almacene éste previamente.

10 minutos para el llenado y la cocción; en esos mismos **10** minutos, se hace independientemente el escurrido.

Entre tanto se limpia el filtro del **extractor**, inyectan- & vapor por la llave (**V'**), dejando abierta la llave de desagüe (**d**), y lavando con chorro de agua el filtro por la parte superior.

Cuando el filtro está muy sucio, se cambia, quitando el fondo del extractor (**casquete esférico** del mismo).

Balances de líquidos y de vapor en extracción—Sólo de- seo plantear este problema, en términos generales, como to- dos los demás de este capítulo.

Examinando el esquema de la página **106**, vemos que deben contemplarse **cuatro** casos diferentes, pero se repiten periódica y sistemáticamente.

a) Adición de agua **fría**, a una carga de hojas húmedas y calientes (ejemplo fase a)-III ↙).

b) Trasvase de un líquido caliente a una carga de ho- jas calientes y húmedas (ejemplo; fase a)-II ↔ III).

c) Trasvase de un líquido caliente a una carga de ho- **jas** seca y fría (ejemplo; fase a)-I ↔ II).

d) Descarga del líquido de extracción para su trata- miento (ejemplo; fase **II** → U).

a) Adición de agua fría a una carga de hojas húmeda y caliente—La experiencia de laboratorio nos demuestra que mientras las hojas secas necesitan unas diez veces su peso de agua para quedar cubiertas, la hoja bien húmeda, des- pués de varias lavadas, se cubre con una cantidad de agua igual tan sólo a **6** veces su peso inicial. Esto no quiere decir que retengan **4** veces su peso de agua: en la primera ebu- llición, retiene unas 2 veces su peso de agua (y en una fil- tración y escurrido rápido), y en las cocciones sucesivas continúa absorbiendo entre 0.8-1.1 de su peso inicial de agua. De modo que para las hojas en la fase que considera- mos, pueden admitirse que (") :

(*) Todos estos valores *son* sólo aproximados, y no tienen más signi- ficación que expresar un **orden de magnitud**, por otra parte real, pues se determinaron experimentalmente.

Se cubren con 6 veces su peso inicial de agua.
 Contienen $\cong 2.8$ su peso inicial de agua.

Aceptamos que están a .. $\cong 40^\circ$
Pesa inicial de hojas 180 Kls.
 Agua necesaria $180 \times 6 = 1080$ lts.

Volumen de **180** Kls. de hojas secas más 1800 lts. de agua = **2000** lts. (equivalente a las hojas húmedas, más **2080** lts. de agua).

Los 1080 lts. de agua **que** necesitamos, se añadirán en parte en forma de agua y, en parte, en forma de vapor condensado.

Prescindiendo de la capacidad térmica de las hojas (por otra parte, relativamente pequeña), y de las pérdidas por radiación (que disminuirán protegiendo los extractores, como se dijo, con material aislante), necesitamos vapor:

- a) Para pasar los 2.8×180 Kl. de agua de 40° a 100° .
- b) Para calentar las masas de hierro, de 40° a 100° .
- c) Para calentar el agua de carga, de 15° a 100° .

a) Kls. de vapor = $\frac{2.8 \times 180 \times (100-40)}{540} \cong 56$ Klg.

b) Peso aproximado de E + E'
 $1.2 \times \pi \times 2.0 \times 5 \times 10^3 \times 7.8 \times 2 \cong 590$ Klg.
 Calorías para $\Delta t = 60$
 $590 \times 60 \times 0.113 \cong 4000$ cal

Peso de vapor $\frac{4000}{540} \cong 7.5$ Klg.

- c) El peso de agua queda reducido así $\cong 1016$ Kls.
 (Por los pesos de vapor condensados antes considerados) sea:

$$\begin{array}{r} X = \text{p}^\circ \text{ de agua} \qquad X + Y = 1016 \\ Y = \text{p}^\circ \text{ de vapor} \qquad X (100 - 15) = Y 540 \\ X = \frac{540}{85} \qquad Y = 6.35 Y \end{array}$$

$$Y = \frac{1016}{7.35} = 138 \text{ Klg.}$$

Resultan p°vapor = 138 Klg.

$$p^\circ\text{agua} = 1016 - 138 = 878 \text{ Klg.}$$

En resumen, para esta operación, se necesitan:

Agua a 15° 878 Kls.
Vapor en total 202 Kls.

De vapor, en realidad, hará falta algo más para compensar las pérdidas por radiación y para mantener la ebullición durante unos minutos.

b) **Trasvase de un líquido caliente a una carga de hojas húmedas y calientes**—En este caso, teóricamente todo el líquido que saquemos del extractor III, bastaría para cubrir y llenar el II (los números se refieren al ejemplo de la pág. 101); en la realidad falta algo de líquido (alrededor de un 15%, según los resultados del laboratorio), que pueden compensarse con las aguas del lavado, .> mejor, con el vapor que se necesita inyectar.

El cálculo del vapor necesario en el caso actual, es imposible, sin conocer las temperaturas del extractor que se carga y la del líquido con que se carga.

Como primera aproximación podemos admitir que después de añadido el líquido caliente que salió del III, al extractor II, también caliente, queda todo a unos 50°. La cantidad del líquido será del orden de los 1500-1600 lts (1080 + (2.8 X 180));

$$\text{Vapor necesario} = \frac{1600 \times 50}{540} = 148 \text{ Klg., aprox.}$$

Es interesante hacer notar que las operaciones a) y b), se pueden llevar simultáneamente, pues cuando se esté llenando con agua el extractor III, ya estará lleno el II, con extracto caliente.

Lo que quiere decir que necesitamos simultáneamente:

Vapor para la operación a) = 202 Kls., aprox.
Vapor para la operación b) = 148 Kls., aprox.

c) Trasvase de **un líquido caliente** a una carga de **hojas seca y fría**—Los datos aproximados que podemos tener son:

Volumen del líquido = 1000 lts., aprox. (*).

Temperatura después de la mezcla, 50" aprox. (**).

Vapores necesarios para hervir:

$$\frac{1000 \times 40}{540} = 74 \text{ Klg. aprox.}$$

(Contando con el necesario para calentar los extractores, más o menos 80 Klos.)

Queda, por tanto, una cantidad menor, de líquido de la necesaria (1800) para cubrir las hojas; lo que permite introducir en esta fase de la operación las aguas de lavado del filtro prensa, que antes habrán servido para lavar, por decantación, los lodos de la defecación, reunidos en (I₃ —I₃) procedentes de una operación anterior.

La marcha de estos líquidos de lavado se haría (con el juego de llaves adecuado) por el camino: Filtro prensa \Rightarrow (o-o) \vee (T₂) \Rightarrow (n-n) \Rightarrow (T₃) \Rightarrow (m-m-m) y al extractor respectivo.

Estas aguas de lavado serán muy alcalinas y no será preciso, ni aun conveniente, que estén totalmente clarificadas (un ligero exceso de cal en suspensión no perjudicará); como el extracto a que se añade contiene muchos taninos, iniciarán la defecación con la recuperación de la cafeína que se hubiera quedado en el filtro en los lodos.

Por otra parte; la cal que se añade y que en parte quedará depositada sobre las hojas o impregnándolas, ha de fa-

(*) La que se pone en los extractores con hojas húmedas, son unos 1080 litros, y se obtiene algo menos, como ya se dijo.

(**) Aquí la temperatura será, en todo caso, mayor, porque la capacidad térmica de hojas y extractor, es pequeña, comparada con la masa de líquido.

cilitar enormemente la extracción de la cafeína como lo demostró GEISLER (*).

La cantidad de líquido que puede fijarse en 200 lts.; así tenemos:

Extractor, más agua	1200 lts.
Temperatura apropiada	50°
Vapor necesario para moverlo	110 Klg.

La cantidad de líquido en este extractor será, pues, alrededor de 1000 más 200 aguas de lavado más 110 vapor = 1310 Klg. aproximadamente.

La vaporización en esta fase puede hacerse mientras se trasvasan y escurren los extractores II y III.

d) Descarga del extracto final para su tratamiento — En este caso los extractos, después de aspirados a los depósitos (D') se pasan por las tuberías (b-b-b-b), el juego de llaves adecuado y mediante inyección de aire, a las tinajas (T₃), para su neutralización con la cal.

Hay aquí un factor sobre el que vale la pena llamar la atención.

Como he dicho, las hojas secas detienen en la primera cocción unas dos veces su peso de agua. Es decir, que los 1300 Kls. de agua que introdujimos en el extractor sólo saldrán 950 Kls., aproximadamente. No creo aconsejable lavar las hojas cada vez: ya que se hace la extracción sistemática; bastará sólo escurrirlas lo mejor posible. En ese volumen de líquido debe ir prácticamente toda la cafeína de los 180 Kls. primitivos, que para una media de 3.8% (hojas secas) supone 6.85 Kls. de cafeína, es decir, una concentración algo superior al 0.7%.

(*) Allen's T. VII, pág. 352.—GEISLER demostró que una cocción de diez minutos con agua dura, extrae prácticamente toda la cafeína del té; en cambio, con agua destilada se necesita una cocción de una hora por lo menos.

La cantidad de taninos que lleva la disolución es, además, mucho menor en el primer caso.

A pesar de que la extracción del alcaloide es rápida, en esas condiciones se necesitan varias lavadas para arrastrar y cambiar todas las aguas que quedan retenidas por el material. Por eso, conviene más, varios tratamientos rápidos, con intercambio de líquidos, que no uno prolongado.

Consecuencias—Antes de pasar adelante en la discusión del posible tratamiento de extracto final creo interesante discutir algunos números, consecuencia de los datos aproximados que hemos tenido hasta ahora.

Para alcanzar el extracto final, pasando por las fases a) y a') (pág. 106), será necesario hacer:

- 1 Operación tipo a) (*), consumo de vapor ... **202 Kls.**
- 3 Operación tipo b), consumo de vapor, **148 X 3 404 Kls.**
- 1 Operación tipo c), consumo de vapor **74 Kls.**

En total 720 Kls.

El tiempo en que se puede producir este vapor, lo podemos fijar aproximadamente en la forma siguiente:

OPERACION	TIPO	CANTIDAD DE VAPOR	TIEMPO
I ₁ → I	c)	74 Kls.	15 minutos
$\left\{ \begin{array}{l} \text{III} \rightarrow \text{II} \\ \text{III} \end{array} \right.$	b)	148 >	15 >
	a)	202 >	15 >
I ₁ → I	b)	148 >	15 >
III → II	b)	148 >	15 >

Sólo incluimos, naturalmente, las operaciones **que** suponen consumo de vapor.

De este balance aproximado se deduce que se necesita evaporar en una hora, que dura el total de una extracción, 720 Kls. de vapor, con un pico de **350 Kls.**, en 15 minutos.

Por otra parte, hay **que** evaporar unos **950 Klg.** de agua del extracto que sale del último extractor.

Los datos anteriores conducen a las conclusiones siguientes:

'a) Convendrá que la caldera trabaje con los mismos extractos que se quieren concentrar, siempre que se cumplan las condiciones siguientes:

(*) Página 110

1° No trabajar a presión alta, por ejemplo, no más de dos atmósferas, y el líquido neutro, o mejor, ligeramente ácido ($\text{pH} = 6.0-6.5$).

2° Emplear calderas de cobre, pero no de hierro.

3° No concentrar el extracto demasiado en la caldera, reduciéndolo, por ejemplo, a un tercio de su volumen.

b) Que se necesitan dos calderas, una para la concentración y otra para la producción supletoria de vapor, o bien una evaporación muy rápida. Lo primero es más lógico, pues como veremos, se necesitará vapor para otros menesteres, y, por consiguiente, aun cuando se evaporara todo el líquido que sale del extractor, no tendríamos bastante vapor para el consumo total.

c) Que será necesario, mediante recalentadores, reducir en lo posible el consumo de vapor, compensando así la baja temperatura (120°) del vapor a 2 atmósferas.

Tomando como temperatura práctica de los recalentadores la de 350° (que no es demasiado alta, ni difícil de lograr), y suponiendo que concentremos los extractos hasta un tercio (es decir, que producimos con ellos $950 \times \frac{2}{3} = 640$ Klg. de vapor aprox.) y tomando en números redondos el calor específico del vapor $= 0.5$, tendremos:

$$950 \times \frac{2}{3} \times 0.5 = 80000 \text{ Cal.}, \text{ equivalente:} \\ 146 \text{ Klg. de vapor a } 100^\circ.$$

Es decir, que de esta manera se tendría una cantidad de vapor recalentado equivalente a más de 786 ($-640 + 146$) Klg. a 100° , cantidad menor de la que en realidad se necesita para todo el ciclo de operaciones, vapor obtenido, además en la concentración simultánea de los extractos.

Sin embargo, ni aún con el vapor recalentado pueden obtenerse todas las calorías que hacen falta para el tratamiento completo. No puede, pues, evitarse la segunda caldera.

En cuanto a las características aproximadas, de lo que podríamos llamar caldera evaporador, son fáciles de calcular.

En los libros técnicos (*), dan los valores de 34.5 lb.

(*) Par ejemplo, Chemical Engineer's Handbook. J. H. PERRY, 2ª ed., pág. 2444.

de vapor por HP/hora, con 10 pies cuadrados de superficie de calefacción también por HP/hora.

Considerando que debemos producir 640 Kls. de vapor en una hora, necesitamos una caldera de

$$\frac{640}{34.5 \times 0.453} = 41 \text{ HP. aprox.}$$

de potencia mínima, y de:

$41 \times 10 \times 9.3 \times 10^{-2} = 38 \text{ m}^2$ de superficie mínima (*) de calefacción.

Como quiera que ha de trabajar en distintos momentos ron producción diferente, convendrá un tipo de calefacción de cambios rápidos, lo mejor creo que con inyector de aceite pesado, con cuyo sistema puede regularse rápidamente. y entre límites muy amplios, la producción de vapor.

No convendrá una caldera con demasiados tubos, para que no sea Complicada su limpieza: cuando más, la cámara de producción y un solo retorno de tubos bastante anchos y separados entre sí; por lo demás, los gases conviene salgan calientes para utilizarlos en los recalentadores y en la calefacción de las pailas, donde se ha de terminar, con los gases de salida, la evaporación de los extractos, previamente concentrados en la caldera.

En la plancha I está esquematizada la caldera concentradora (C), con su mechero inyector (Me), los recalentadores (B) y las pailas (P), de concentración.

Con esta marcha, pueden tratarse en jornada continua de ocho horas unos 1080 Kls. de hojjas (equivalen a unos 38 Kls. de cafeína, o sea unos \$ 600.00).

d') Defecación y carbonatación—Los extractos del último tratamiento, se trasvasan desde el depósito (D') a las tinas (T₃) por medio de las tuberías (b'-b'-b') y el juego de llaves (b) y (b').

Las tinas (T₃) tienen una capacidad de unos 2103 lts. cada una, de modo que entre las dos admiten dos cargas de unos 1500 lts., cómodamente: agitando y controlando la al-

(*) Torno 1 lb. = 0.453 kls. y un pico cuadrado = $9.3 \times 10^{-2} \text{ m}^2$.

calinidad, se va añadiendo lechada de cal (que se prepara en la tina (T'), y se mantiene homogénea por agitación, mientras se hace la neutralización); al final, la reacción es lenta; se añade hasta reacción alcalina bien definida (fenolf-taleína).

Mientras se agita (para tener una mezcla homogénea y fluída), se lleva el líquido con la bomba (B_2), y las tuberías ($k-k-k$), al depósito de regulación (D_2) y al filtro prensa (F); el líquido filtrado se va recogiendo en una de las tinas (T_2) por las tuberías ($o-o-o$) y el correspondiente juego de llaves. Terminada la filtración, se lava la tina (T_3), donde se hizo la neutralización con agua, y con éstas mismas se lava el filtro prensa, recogiendo las aguas de lavado en la otra tina (T_2) y añadiéndolas al extractor que está en la operación c), como se dijo en la página 113, con el fin de compensar la falta de líquido para esta operación y facilitar la extracción del alcaloide.

Los extractos filtrados, que contienen un exceso de cal, se hacen pasar por la torre de carbonatación ($T.D.$), constituida por una chimenea de plancha de hierro de unos 50 cms. de diámetro y unos 4.5 m. de altura, provista de una serie de platillos, por donde cae en cascada el líquido, a la vez que se insufla una corriente de anhídrido carbónico, procedente del horno de cal ($H.C.$)

Ya dije que convendría tratar los extractos de dos operaciones: como el horno de cal no puede estar funcionando continuamente, tal vez fuera prudente tratar a la vez los extractos de cuatro o más operaciones, para lo que bastaría aumentar el número o la capacidad de las tinas (T_3).

El líquido, con el exceso de anhídrido carbónico (en forma de bicarbonato cálcico), se recoge en las tinas (T_4) (en el dibujo sólo se ve una, pero deben ser dos cuando menos), donde se calienta casi hasta la ebullición, con vapor directo, para descompensar el bicarbonato cálcico. El carbonato cálcico que se precipita, se deposita muy bien y en poco tiempo (15-20 minutos?) y puede emplearse el líquido claro y aún caliente para ir alimentando la caldera.

e') Concentración—La concentración de los extractos defecados debería hacerse en tres fases:

I—Como ya se dijo, en la caldera, hasta reducir su volumen, aproximadamente, a un tercio; esto podría hacerse

regulando convenientemente la alimentación y la purga de la caldera.

II—Concentración hasta consistencia, casi siruposa, del extracto concentrado previamente en la caldera. Se haría en pailas (P) de poco fondo, calentadas con los gases de escape de la caldera.

111—Secado final, y mezcla con yeso, que se haría en cajas metálicas, de poco fondo, y planas, calentadas suavemente, de manera que pudiera removerse bien la masa final y separarse para llevarla al extractor.

Generalmente, queda un 50% de extracto algo fluido, que conviene mezclar con arena para darle más porosidad y con yeso. Así, 140 gr. de hojas, nos dieron un ensayo de -20 gr. de mezcla final, con un volumen de 150 c.c. La proporción de arena y yeso varía, según la fluidez del extracto final.

Esta masa sirve para la extracción de la cafeína, con disolventes. Como esto debe hacerse en la misma instalación que sirve para el tratamiento de los residuos de los tostadores, lo discutiremos más adelante (pág. 127).

Como instalación complementaria a toda esta planta, estaría el horno de cal, de tipo corriente, esquematizado en la plancha, por (H.C.), que se cargaría alternativamente con caliza y carbón, por medio de la tolva de cierre cónico, y alimentando la combustión por un ventilador. Los gases se lavarían y enfriarían en el "Scrubber" (S.C.)

Este mismo horno podría emplearse para cocer el yeso que hace falta, en la misma fabricación.

PLANTA PARA EL TRATAMIENTO DE LAS GRASAS U "HOLLINES" DE LOS TOSTADORES

En la pág. 104, se indicaron las cinco operaciones más importantes que corresponde el beneficio de la cafeína contenida en las grasas u hollines, contenida en los tostadores de café.

Como el material, en este caso, es menos voluminoso y muy rico en cafeína, su tratamiento es más sencillo, sobre todo, utilizando las condiciones de trabajo fijadas experimentalmente en el laboratorio.

En la plancha segunda B, están esquematizados los apa-

ratos que juzgo necesarios para el tratamiento en cuestión. Casi todas las ventajas están dibujadas a escala, los demás aparatos y accesorios se dibujaron a capricho.

a" Extracción **con** agua—Los extractores, calculados para tratar 150 Klg. de hollines en cada una, son tres, de plancha de cobre, de **0.75** m. de diámetro (*) por 1.00 m. de altura, en su parte cilíndrica, y con una cabida mínima de unos 450 lts. Los extractores irán provistos:

X—De manguitos (M-M-M), de calefacción con vapor indirecto.

II—De los tubos (v'-v'-v') directo, con sus respectivas llaves.

III—De las tuberías de carga, que comprenden: **las** (c'-c'-c'), que permiten la introducción, en los extractores, de las aguas calientes de condensación, recogidas en los manguitos; y el sistema de tuberías (c-c-c), mediante el que pueden trasvasarse los líquidos de un extractor a otro.

IV—De la tubería de descarga (a-a-a) de las disoluciones, que pueden trasladarse directamente a las tinas (T₃-T₅-T₃) o pueden ser aspiradas por la bomba (B) para trasvasarlas de uno a otro extractor.

V—Del orificio o abertura de descarga (d'-d'-d') de las grasas tratadas.

La extracción sistemática se ha previsto en la misma forma descrita en la pág. 106, pero como en ese caso no hay cestos que trasladar o cargar, ni filtros que limpiar, son suficientes tres extractores que desigo para comodidad de la explicación: E. I, E. II y E. III.

Supongo que el extractor (I) se acaba de cargar con "hollines" sin tratar, y que en los extractores (II) y (III) se hicieron ya las operaciones que luego se dirán.

El extractor (I) contiene, pues, 150 Klg. de "hollines", y se calienta inyectando vapor en el manguito, para fundirlos, y a la vez, mediante la tubería de descarga, la bomba (B) y los juegos de llaves (a-a-a) y (c-c-c), se trasvasa al E. I la disolución acuosa que se tiene en el E. II. En éste se ha tenido, durante algún tiempo, antes de la decantación, en reposo y caliente (por inyección de vapor en el manguito), las grasas y la disolución acuosa, con lo **que** se habrá dado tiempo para que se separen bien en dos capas (los áci-

(*) Por error aparece en el dibujo con un diámetro de 0.5 m.

dos grasos son más ligeros que el agua), y pueda decantarse sin dificultad la disolución inferior acuosa.

Al extractor E.I deben pasar 200 lts., aproximadamente, de disolución acuosa; si no alcanzan se completan con agua caliente (procedente de la condensación de los manguitos M-M-M y obtenida por intermedio de las tuberías y llaves (c'-c'-c')); se hace hervir la mezcla mediante la inyección combinada de vapor indirecto (llave v,) y directo (llave v'); éste último determina la agitación de la mezcla, y cuando todo está ya bien caliente y removido, se añade la cantidad necesaria de ácido sulfúrico diluido (13) hasta reacción francamente ácida con rojo Congo. Se inyecta vapor directo durante unos 10 minutos, lentamente, para tener la masa removida, se cierra el vapor directo y se deja caliente con el indirecto, para que la mezcla, se separe en dos capas. La práctica tiene **que** decir el tiempo que será necesario, pero por la experiencia de laboratorio, juzgo que 10 a 15 minutos, serán suficientes.

La disolución acuosa concentrada y caliente se decanta con cuidado, mediante el juego de llaves (a-a-a), a las tinas (T₃), que están vacías (en el dibujo sólo aparecen tres tinas, pero será mejor disponer de tres pares, idénticas a las dibujadas).

Las tinas de cristalización se han proyectado de 150 lts. de cabida (0.80 m. de diámetro inferior, por 0.50 m. de diámetro superior y 0.50 m. de altura), y se necesitan **dos** para recoger la disolución saturada que se saca del E. I.

Teniendo en cuenta las concentraciones de cafeína en los hollines, las solubilidades en el agua y los hechos experimentales estudiados en el laboratorio, podemos prever los resultados siguientes (pendientes siempre de su comprobación directa)

Acepto un 35% de cafeína, para lo cual tendremos:

150 Klg. de material	aprox.	52.5 Klg.
200 lts. de agua a 65 disuelven		2 X 45 = 90 Klg.

Como la disolución estará a la ebullición hay margen suficiente para que el alcaloide no cristalice durante la decantación. De todos modos se ha previsto el tubo (v,) para limpiar las cañerías de posibles cristalizaciones extemporáneas.

Los 200 lts. de disolución concentrada, al enfriarse y cristalizar en las tinas (T_3) dejan aprox. $2 \times 1.35 = 2.7$ Klg. de cafeína soluble a 16° . Cristalizarán, pues, aprox. $52.5 - 2.7 = 49$ Klg. de cafeína en bruto. (Supongo, naturalmente, que en esta serie de operaciones sistemáticas, se ha disuelto toda la cafeína de los hollines).

La masa cristalina reultante se filtra, escurre, mediante la centrífuga o hidroextractor (H,) de tipo corriente, que envía las aguas madres (con volumen de aprox. 200 lts.) a las tinas (T_4). La cafeína, en bruto, que queda en el extractor, de color. bastante oscuro, se lava con unos 150 lts., de las aguas madres (111) (cuadro pág. 125), aguas de lavado que se recogen en la misma tina.

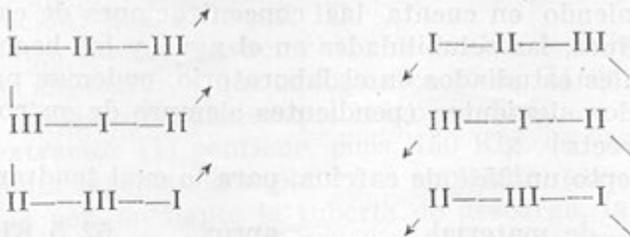
En resumen, como resultado del primer tratamiento en el extractor E.I, tendríamos lo siguiente:

150 Klg. de "hollín", hervidos con las aguas de otros extractores, darán:

Disolución muy concentrada que al cristalizar producirá

- (a). 1000 Klg ácidos grasos
- (b). 200 lt. de aguas madres.
- (c). 49 Klg. de cafeína en bruto.

Tratamiento de la fracción (a) (ácidos grasos)—Se seguirá una marcha análoga a la descrita en la pág. 106 para la extracción de la hojas del té Y en este caso, según el esquema siguiente :



- NOTA.—
- | Significa carga del extractor con material nuevo.
 - Significa decantación y trasvase de la disolución acuosa y caliente de un extractor a otro.
 - ↗ Significa descarga de la disolución concentrada y caliente a la tina (T_3) para su cristalización.
 - ↘ Significa descarga de los ácidos grasos después de repetidos los tratamientos.
 - ↙ Significa carga con agua caliente del extractor (procedente del agua condensada en los manguitos).

Para los casos que estamos discutiendo no es posible hacer un cálculo ni aún aproximado, de las necesidades de vapor, pues se ha de trabajar siempre con líquidos calientes y a temperaturas que sólo puede indicar la práctica directa. El mecanismo de trabajo será siempre semejante al indicado, comprendiendo las fases siguientes:

a) Cocción de los ácidos en el extractor respectivo con agua, mediante la acción combinada del vapor directo e indirecto.

b) Reposo en caliente (calefacción con vapor indirecto), para que la mezcla se desdoble en dos capas.

c) Decantación y trasvase de la disolución acuosa caliente, mediante la bomba (B), pasándola primero al depósito de regulación (D) y luego al extractor que corresponda.

d) Llenado del extractor en cuestión, con agua caliente o con la disolución que corresponda.

Por consiguiente, las únicas operaciones especiales que vale la pena de discutir, será, una la ya descrita, que corresponde en el esquema a \downarrow I — y a f I es decir, carga nueva del extractor y trasvase, para su cristalización, de la disolución saturada; la otra y las finales de un ciclo, a saber, — III f y III \searrow ; discutiré, pues esta última.

Fase **final** de un ciclo de extracción III \searrow y III \nearrow
La fase III \nearrow corresponde al tratamiento de los ácidos grasos con agua pura. Como la carga inicial debió ser de 1.50 Klg. y desaparecieron, durante el tratamiento, la cafeína y otras cosas solubles que tienen los hollines, apenas \surd quedarán unos 90 Klg. (número probable, según los resultados del laboratorio). La mayor parte del agua necesaria, se tomará de la condensada en los manguitos de calefacción, mediante las tuberías y juego de llaves (c'-c'-c') y la llave (c), correspondiente al extractor en cuestión. La cantidad de vapor para hervir la mezcla, no se puede prever de antemano.

La fase III \searrow que corresponde a la descarga de los ácidos exhaustos comprenderá:

a) Calefacción con vapor indirecto, para que queden bien fluidos y puedan separarse de los restos de agua interpuesta.

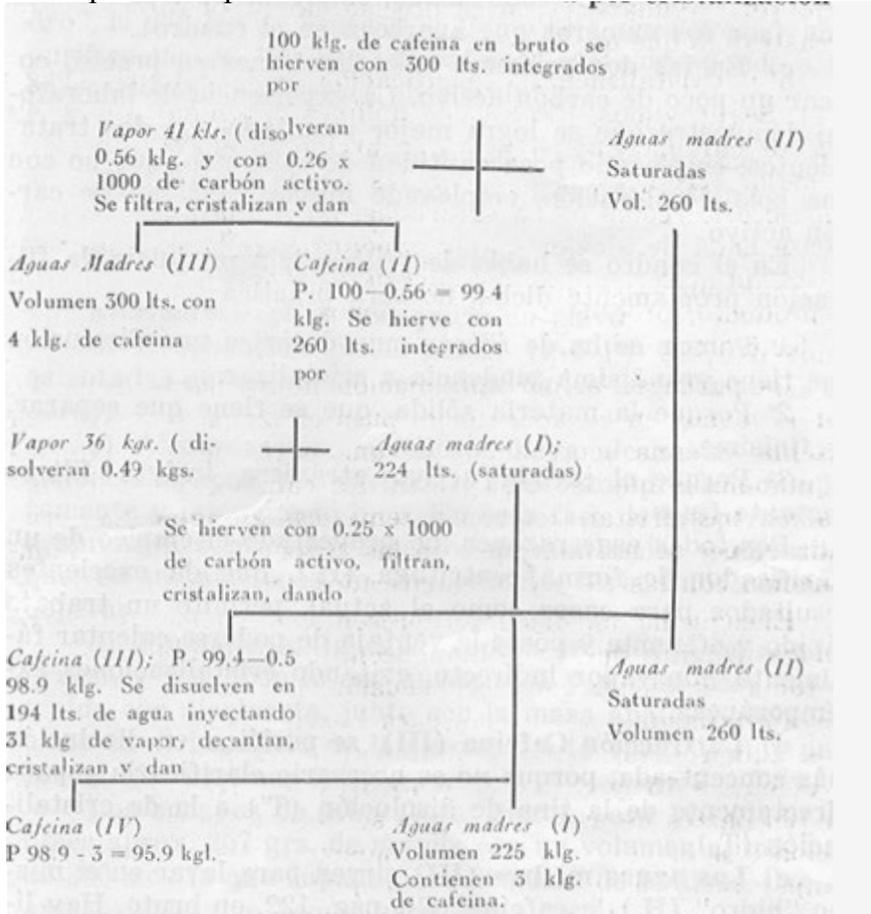
b) Descarga de los ácidos fluidos y “secos” por el orificio (d'), ayudándose, si es preciso, de vapor directo para arrastrar lo que quede pegado a las paredes.

b") **Cristalización y purificación de la cafeína** (pág. 121). Según vimos, 150 Klg. de hollines deben dar aprox. 49 Klg. de cafeína, que se habrá escurrido en el “hidro” (H₂), lo mejor posible y lavado con las aguas madres (III), según se dijo: como están saturadas, no se perderá prácticamente nada de alcaloide, que quedará limpio, en gran parte, de las materias que lo colorean. Convendrá trabajar con el producto, procedente por lo menos de dos extracciones, es decir, unos **100 Klg.**

La purificación por sublimación no da buen resultado, **por** lo menos en el laboratorio, pues es larga, tediosa, y la cafeína sublima acompañada de una parte de las materias alquitranosas que la impurifican. En cambio, queda purísima con tres cristalizaciones sistemáticas en agua. Las cristalizaciones se harían, pues, en las tinas (T'-T'-T') en combinación con las (T₂) y el clarificador (H').

El esquema que discuto, representa sólo números aproximados. Admito que ya se han hecho otras purificaciones y se toman en cuenta para la discusión, las cantidades de vapor aproximadas, necesarias para hervir las masas de agua (los números son valores mínimos) y las solubilidades de la cafeína a 15" y 65" (1.35 y 45.5 partes, respectivamente, en 100 partes de agua); aunque se debe trabajar con disoluciones a la ebullición, no considera la solubilidad a esa temperatura, porque así quedan márgenes suficientes de temperaturas y de solubilidad que evitarán cristalizaciones extemporáneas. En todo caso se ha previsto, como dije, las tuberías (v' y v"), que permiten inyectar vapor directo para limpiar cualquier cristalización de las canalizaciones.

Esquema de purificación de la cafeína por cristalización



Observaciones al cuadro anterior

a) El cálculo del vapor **mínimo** necesario, se hace en *IR* forma que ya vimos en la página 111.

$X = P^\circ$ del agua $X + Y = P^\circ$ total del líquido
 $Y = P$ del vapor $(100 - 15) = 540$ Y, de donde

$$Y = \frac{P^\circ \text{ total del líquido}}{7.35}$$

b) Como las aguas madres llegan saturadas a cada cristalización, sólo se pierde (teóricamente) la cafeína que di-

suelve a 16" el vapor condensado, empleado para la calefacción (son los números que aparecen en el cuadro).

c) En las dos primeras cristalizaciones en preciso colocar un poco de carbón activo. La experiencia de laboratorio demuestra que se logra mejor resultado con dos tratamientos, empleando poca cantidad de cada uno, que no con una sola decoloración, empleando mayor cantidad de carbón activo.

En el cuadro se habla de "filtrar"; a mi juicio: la filtración propiamente dicha, no será práctica:

1" Porque se ha de filtrar muy de prisa una disolución que tiene grandísima tendencia a cristalizar.

2" Porque la materia sólida, que se tiene que separar, es finísima.

3" Porque el carbón activo atraviesa incluso filtros bastante finos.

Por todas esas razones, he proyectado el empleo de un clarificador de forma centrífuga (H'), que da excelentes resultados para casos como el actual, permite un trabajo rápido y eficiente y posee la ventaja de poderse calentar fácilmente, con vapor indirecto, evitando cristalizaciones extemporáneas.

d) La fracción Cafeína (III) se purifica en disolución más concentrada, porque no es necesario clarificarla y pasa directamente de la tina de disolución (T') a la de cristalización (T₂).

e) Las aguas madres (III) sirven para lavar en el mismo "hidro" (H,) la cafeína (C), pág. 122, en bruto. Hay líquido para lavar la cafeína de dos extracciones. Las aguas de lavado se recogen en la tina (T₄) y serán sometidas al mismo tratamiento que las aguas madres (b) de la pág. 122, conforme se verá a continuación:

c") Tratamiento de las aguas residuales (b), cuadro de de la pág. 122) y de las aguas madres (III), cuadro pág. 125).

Las aguas madres (véase pág. 122), tendrán un volumen de aprox. 200 lts. y un contenido de 2.7 a 3 Klg. de cafeína. Son de un color negro intenso, fuerte olor aromático a café, de ellas no vale la pena de aislar nada por cristalización.

Junto con ellas se habrán recogido las aguas madres

(III), (cuadro pág. 125), que sirvieron para lavar en el “hidro”, la cafeína en bruto (C). Como esta agua procede de la purificación de **100 Klg.** de cafeína, que corresponde a dos extracciones, tendríamos en conjunto:

- (b) **400** lts con aprox. **4-6** Kgs. de cafeína.
- (III) **300** lts. con aprox. **4** Kgs. de cafeína.

Su tratamiento comprendería:

- a) Neutralización con caliza en polvo.
- b) Evaporación en las pailas (P-P-P) de poco fondo, calentadas en los humos de escape de los hogares de las calderas.
- c) Alcalinización, cuando se haya alcanzado una consistencia siruposa con carbonato sódico anhidro, añadido lentamente y removiendo bien. En esta fase de la operación se desprenden cantidades notables de metilamina y amoníaco, que, en instalaciones de importancia, sería interesante recuperar.
- d) Finalmente, la capa espesa se mezcla con arena gruesa, y yeso, con lo que queda seca y porosa para ser extraída con disolvente, junto con la masa análoga que se obtiene en el beneficio de las hojas del té (pág. 119) y en la forma que veremos luégo.

Los ensayos de laboratorio dieron para 200 gr. de hollines aprox. 257 grs. de mezcla con un volumen aproximado de **300 c.c.**, lo que supone para **300 Kls.** de hollines (las dos extracciones que hemos supuesto antes).

Alrededor de } 380 Klg. de material con 10 Kls. de cafeína.
 } 460 lts.

En la extracción de la cafeína de las hojas del té, y en el aprovechamiento de las aguas residuales de los tratamientos de los hollines, nos encontramos con un producto constituída por un residuo orgánico que contiene la cafeína, mezclado con cantidades de arena, que le dan porosidad, y el yeso, que sirvió para formar una masa seca y manejable. La mejor manera de aislar el alcaloide, es tratarlo por medio de un disolvente orgánico adecuado.

Estas operaciones, que pueden hacerse para los dos

materiales en la misma instalación, corresponden a las f') y g') del beneficio de las hojas del té y a las d₂) y e,) del aprovechamiento de los hollines (pág. 104).

Los ensayos hechos en el laboratorio nos han demostrado que el disolvente mejor para esta extracción es la bencina de 100-120°, pues aunque el coeficiente de solubilidad de la cafeína es mucho mayor en el cloroformo (véase tabla, pág. 36), en cambio éste *es* muchísimo más caro y arrastra más impurezas que la bencina.

El orden de magnitud de los pesos, volúmenes y contenidos de cafeína, de los materiales resultantes están indicados en las págs. 121 y 122. Industrialmente tal vez conviniere utilizar una arena de grano más grueso para dar mayor porosidad al material!; en todo caso, los números se corregirían de acuerdo con los nuevos datos experimentales. Para la arena y el material que hemos empleado, 100 volúmenes de mezcla necesitan 50 volúmenes de bencina para quedar completamente cubierta, de los cuales 21 volúmenes pueden escurrirse y los otros 29 quedan impregnando la masa. La planta de extracción comprendería, pues, los elementos siguientes, que están representados, esquemáticamente, en la plancha segunda A.

Extractores — Se ha previsto un doble juego que en realidad no sería absolutamente necesario, a menos que la planta se dedique a la extracción de otros alcaloides, como luego describiré brevemente. Los extractores comprenden:

a) La caldera (A) de ebullición del disolvente, con tubo y serpentín de calefacción con vapor indirecto (v-v-v), manómetro, tubo de nivel y tubo de escape a la atmósfera (*), y tubo de descargue (d-d-d). Las calderas deben estar protegidas (como los extractores (B)), con un buen revestimiento aislante (que por razones de sencillez no figura en el esquema). Las calderas (A) se han proyectado de 1 m. de diámetro por 2 m. de longitud, con una cabida mínima de aprox. 1600 lts.

b) Del extractor (B), propiamente dicho de 1.10 m. de diámetro por 2.50 m. de alto, en su parte cilíndrica, y una

(*) En el esquema todos los escapes a la atmósfera están representados por una flecha. Siempre sería bueno reunirlos en una canalización central, a una torre de recuperación con carbón activo.

cabida útil de aprox. 2000 lts.; lleva un doble fondo agujereado (t'), tubos de vapor directo e indirecto, los orificios de carga (k) y descarga (d') y las tuberías necesarias para la circulación de los líquidos y vapores en la forma que luégo se dirá.

c) Del refrigerante (C), esquematizado por una tina; como  trabajaría a reflujo, los tubos deberán ser suficientemente anchos.

La circulación del disolvente sería la siguiente: el vapor saliendo de la caldera por la tubería (a-a-a), con revestimiento aislante y de bastante diámetro (*), llega al refrigerante que se regulará de manera que el líquido condensado descienda por (a-a-a) lo más caliente posible, atraviese la masa en tratamiento y se derrame por la tubería (c-c-c) (también revestida con material aislante), devolviéndose a la caldera con la cafeína disuelta.

La operación comprendería las operaciones siguientes:

I. Carga del extractor—(B) Sobre el doble fondo vendría poner unas telas gruesas que actúen como filtro. En la parte útil caben, como dije unos 2000 lts., lo que daría para la carga del extractor lo siguiente:

Volumen de la masa	2000 lts.
Pº aproximado.	1600 Kg.
Bencina necesaria	1000 lts.
Cafeína	66 Kg.

La bencina para llenar el extractor se tomaría del tanque (G), donde se recoge la que se recupera en la forma que luégo se dirá (**)

La masa deberá quedar suficientemente porosa; en los extractores que utilizábamos en el laboratorio no había dificultad alguna, pero no se pueden comparar esas condiciones de trabajo con las industriales, ya que no tenía altura

(*) Para claridad del dibujo, tanto el extractor (B), como el refrigerante (C), se han puesto demasiado altos, lo que da a la tubería (a-a-a) una longitud exagerada.

(**) Este tanque se dibujó demasiado pequeño, por falta de espacio: debe tener una cabida de unos 1500 lts.

mayor de 15 cm.; la masa que se debía extraer no quedaba apretada por su propio peso.

El volumen de bencina es más que suficiente para disolver toda la cafeína. Por eso sería recomendable mezclar el material de las hojas del té con material de los hollines, que contienen más cafeína y de manera que en el extractor hubieran unos 80 Kls., que es la cantidad que puede disolver, a unos 110°, el volumen de bencina empleado.

II. Extracción—Con vapor indirecto se calienta la mezcla que llena el extractor (B) y se hace hervir la bencina de la caldera (A) para que, circulando en la forma indicada, transporte la cafeína de (B) a (A).

La caldera se cargará con unos 1200 lts. de bencina 100-120°, es decir, un volumen un poco mayor del necesario para disolver toda la cafeína a 110°, cuando haya sido totalmente arrastrada a la caldera (A).

Calculo que se necesitará renovar de 4 a 5 veces el disolvente del extractor, para transportar todo el alcaloide a la caldera; es posible que con tres veces sea bastante, pero son datos que sólo puede dar la experiencia directa (*). Con estos datos podemos tener una idea algo aproximada del gasto de vapor y del tiempo que dura la extracción.

Considero que la bencina que utilicé (P.E. = 110-120°, $d = .685$), está formada principalmente por óctano, y tomo las propiedades físicas de éste para el planamiento del problema (**).

Octano — P.E. = 125; P°. molar = 114; calor específico = .578 cal/g.; calor de vaporización = 71 cal/g. $d = .6988$.

Así tendríamos:

(*) En el laboratorio se necesitaban unas 24-30 horas para el arrastre. El tiempo depende, naturalmente, de la velocidad de circulación del líquido.

(**) Las constantes que interesan, de la bencina que se utilizó en cada caso (p° molar medio, valor específico, calor de vaporización, pueden calcularse para esa bencina determinada, mediante su densidad y la curva de destilación de ENGLER (Perry, Chem. Eng. Handbook, p. 1346 y ss.).

Volumen del disolvente	1000 lt.
Peso	685 Kg. (*)
Calor de vaporización	49000 Cal.
Calor de calefacción (mínimo).	39000 Cal. (**)
Vapor necesario (mínimo)	164 Klg.

Con algunos tanteos, podemos ver que será difícil evaporar esa masa de bencina, prácticamente en menos de 4 horas, pues tal marcha supone la evaporación de 48 g./sec. y aproximadamente unos 13 lt./sec. de vapor a 110°, lo que ya daría para la tubería (a-a-a) una sección bastante grande.

En veinte horas de trabajo continuo se habrían hecho cinco lavadas; edmo el apara& después de regulado, requerirá muy poca vigilancia, no es un inconveniente esa duración.

III. Cristalización y filtración—La extracción traslada la cafeína disuelta a la caldera (A); en ella habrán 66 Kg. (u 80, si se han enriquecido los materiales con los residuos de los "hollines"), en 1200 lts. de bencina y a 110-120°, Cerrando todas las llaves de la caldera y abriendo la de descarga (D), se trasvasa rápidamente la disolución, por la propia presión de su vapor, por la tubería (d-d-d) (también aislada) al tanque de cristalización (E). Tal vez fuera conveniente prever un sistema de agitación lento, para lograr que la cafeína cristalizara en agujitas pequeñas y sueltas y no forme una masa cristalina, en el fondo del cristalizador.

En los 1200 lts. de disolvente quedarán a 16°, aprox. 2.4 Kg. de cafeína; cristalizaran, pues, de 63.5 a 79.5 Kg., aproximadamente, según los casos. Los cristalizadores descargan directamente mediante k tubería (o-o-o) en el "hidro" cerrado (H), que envía directamente las aguas madres a la caldera (F) .

(*) He tomado la densidad real de la bencina utilizada.

(**) El cálculo de vapor no es fácil, pues faltan dos datos; pérdidas por radiación, posible de calcular aproximadamente, Y capacidad calorífica de la masa que se extrae, que sólo puede conocerse experimentalmente. A las calorías indicadas, se tendrían que sumar $(n-1) \times 49000$ Cal. (siendo n, nº de 'lavadas') + aprox. 39000 Cal. (para calentar la bencina de la caldera (A)) Y más el calor. calefacción de masa Y extractor.

Para este trabajo y la cristalización se tendría otra caldera con vapor alrededor de 4 atmósferas mínimo (aprox. 144°), utilizando los gases de escape para la evaporación en las pailas.

Nos encontramos ahora con tres cosas para discutir su posible tratamiento, a saber:

- 1) — Cafeína en bruto en el "hidro".
- 11) — Aguas madres en la caldera (F).
- 111) — Extractor lleno de bencina y con la carga exausta.

I. Cafeína en bruto en el "hidro"—Es relativamente pura y puede unirse a la fracción Cafeína II del esquema de la pág. 124, pues con dos cristalizaciones tendrá bastante.

II. Aguas madres en la caldera. (F)—Si se emplearon en una sola extracción, pueden devolverse a la caldera (A) para utilizarlas de nuevo. Cuando se empleen en dos o tres extracciones, se concentrarán en la misma caldera (F), calentando con el serpentín de vapor indirecto y condensando la bencina (dirigiendo los vapores por él a la tubería (p-p-p) al refrigerante (D) y recogiénola condensada en el depósito de decantación (J) o en el tanque (G). La disolución concentrada en (F) se trasvasaría, por la presión de su propio vapor, cerrando todas las llaves, menos la (n), a los cristalizadores (E) por la tubería (n-n-n). Se tendría que evaporar hasta reducir el volumen a unos 300 lts. y estos residuos se irían acumulando en uno de los cristalizadores, hasta llenarlo, y después se enfriarían. Se obtendría así una cafeína menos pura que tendría que juntarse con la fracción (I) (esquema de la pág. 125). Las nuevas aguas madres podrán concentrarse en la misma forma, pero no creo que fuera utilizable lo que dieran.

III. Extractor lleno de bencina y con la carga, exausta. Mediante la llave (x) y la tubería (x,-x-x) se decanta la bencina que llena el extractor a la caldera (A); escurrirán unos 420 lts., quedando el resto impregnando el material. Calentando con vapor indirecto e inyectando con vapor directo (llave v.), se arrastra toda la bencina de impregnación (aprox. 580 lts.) por la tubería (e-e-e) al refrigerante (D) que descarga en el depósito de decantación (J) y se recoge después en el tanque (G), para ser utilizada de nuevo. En el arrastre se tendrá cuidado de mantener el extractor a temperatura bastante alta para que se condense la menor cantidad posible de vapor. Las aguas condensadas se vacían por el tubo (x) y la llave (x') y el extractor se vacía y descarga por el orificio de descargue (d").

OTRAS POSIBILIDADES DE LA INSTALACION PARA ‘LA EXTRACCION DE LA CAFEINA

Como he insinuado varias veces, en el transcurso de esta tesis, la planta cuyo anteproyecto estudié, puede servir para el aislamiento de otros alcaloides; quiero fijarme brevemente en sólo dos de ellos, la teobromina, cuya obtención comencé a estudiar en el laboratorio, y la quinina.

Teobromina—Poseemos cantidades prácticamente ilimitadas de una materia prima para el aislamiento de la teobromina en la “cascarilla” del cacao, que queda como residuo en las fábricas de chocolate y que no tiene aplicación alguna (algunos la emplean como abono).

Hice algunos ensayos de extracción utilizando la materia que amable y gratuitamente me proporcionó la Fábrica de Chocolates “Corona”. (*); según la técnica descrita por SCHWYZER (**).

En forma sistemática (como se dijo para las hojas del té, pág. 106), se agota la cascarilla con lechada de cal; la disolución obtenida, filtrada y concentrada en el vacío, se defeca con cal, se vuelve a filtrar y a concentrar a baja presión y, por último, el extracto que contiene la teobromina en forma de compuesto cálcico, se descompone, a una temperatura inferior a 5°, con ácido clorhídrico diluido.

Como la teobromina es muy poco soluble en el agua (0.03% a 18° y 0.67% a 100°) y en los ácidos diluidos (pero soluble en los álcalis), precisa casi por completo bajo esas condiciones, relativamente pura.

Los ensayos de laboratorio nos indicaron algunas de las dificultades que han de aparecer en la práctica industrial.

La cascarilla del cacao, con la lechada de cal, forma

(*) La tostación del cacao se hace a una temperatura más baja que la del café. Y no se obtienen hollines.

(**) Die Fabrikation der Alkaloide, pág. 75 y ss.

masas algo viscosas bastante difíciles de filtrar y escurrir, cuando se manejan cantidades algo grandes de materias; las disoluciones alcalinas son muy difíciles de filtrar y creo que convendría de preferencia utilizar los clarificadores de fuerza centrífuga a los filtros prensas y a los "hidros".

Pero la dificultad más grande que tuve que vencer fue la concentración a presión reducida de los extractos alcalinos, por la cantidad enorme de espuma que se produce.

La concentración a baja temperatura (y por consiguiente bajo presión reducida), es necesaria, pues de lo contrario la teobromina se hidroliza con el álcali; por consiguiente, la evaporación en el vacío, de manera que las espumas no molesten, es quizás el problema más importante que debe considerarse al industrializar el aislamiento de teobromina.

Por lo demás, todos los elementos descritos (plancha I), para la extracción de las hojas del té, sirven sin modificación, para la preparación de la teobromina; los extractores (E-E-E) \dagger deberán calentarse con vapor, y para hacer mejor la mezcla del líquido con el material, se introducirían las disoluciones de abajo a arriba, uniendo el tubo largo (v) a las mangueras de las llaves (b); la concentración a baja presión podría hacerse en las calderas (D), para lo que bastaría proveerlas con un serpentín de calefacción con vapor indirecto, estudiando especialmente el problema de la espuma, utilizando, por ejemplo, alguna sustancia como el alcohol cetílico, que evite o aminore este fenómeno, tan desagradable (*).

La concentración en theobromina de las cascarillas utilizadas era algo menor del 1% (entre 0.8-0.9%).

Quinina—Bien conocida es la importancia que tienen las sales de quinina para Colombia. Nuestro país, del que salió la cinchona, que, en manos de los holandeses, produce las cortezas más ricas en alcaloides del mundo (**), lu-

(*) Desgraciadamente, no pude utilizar el alcohol cetílico en mis ensayos; los aceites ordinarios no producen ningún efecto. La espuma llena un matraz de seis litros, cuando apenas había 100-200 c.c. de líquido.

(**) La Cinchona *Ledgesiana*, que en hibridación con la *C. succirubra* de cortezas hasta del 16% de alcaloides totales.

cha con la dificultad de poseer sólo cortezas pobres y sobre todo, de una irregularidad enorme en su riqueza, por no estar sometido **su** comercio a “control” alguno; la consecuencia inmediata es que resulta muy arriesgada la fabricación de la quinina, que debería ser una de nuestras industrias nacionales básicas, industria que sólo ha podido defenderse en circunstancias transitorias anormales, **o** protegida por el Estado.

Si algún día el cultivo racional de la quina se normaliza, el aislamiento del alcaloide, en cantidad prácticamente indefinida, no tendrá dificultad técnica alguna.

De los diferentes métodos que he encontrado para la obtención de la quinina, me ha parecido más racional el descrito por el mismo SCHWYZER en su obra ya citada (pág. 2^o y ss.). Consiste en agotar la mezcla de corteza y cal apagada con benceno y extraer la disolución bencénica de quinina con ácido sulfúrico diluido, precipitando, de esta disolución, el sulfato por neutralización adecuada.

En el anteproyecto que he discutido, podría sustituirse el benceno por la bencina pesada (**su** poder disolvente es **algo** menor, pero el precio es muchísimo menor), y podrían utilizarse los mismos extractores (B) para agotar la mezcla de corteza en polvo y cal, añadiéndole simplemente un tubo que, unido al refrigerante, permitiese una ebullición a reflujo bastante intensa para agitar bien la masa y cargando los aparatos con menos materia sólida y más líquido, en la proporción que aconsejase la práctica, para tener una mezcla relativamente fluída.

La instalación descrita en el anteproyecto sólo necesitaría, como maquinaria accesoría, una mezcladora de la cal con la corteza de quina (tal vez un molino más eficiente) y sobre todo la caldera de tratamiento de la disolución de la quina con el sulfúrico diluido.

C O N C L U S I O N E S

- I)---Se ha hecho un breve resumen histórico de la cafeína y una reseña de los productos naturales donde se encuentra.
- II)\---Se ha hecho un estudio de las propiedades físicas y, químicas de la cafeína.
- 111)\---Se han estudiado las reacciones analíticas de la cafeína; comprobándolas, rectificándolas y ampliándolas.
- IV)\---Se ha hecho un estudio de métodos cuantitativos de la cafeína en los productos naturales, criticándolos, según los resultados obtenidos en el laboratorio.
- V)\---Se ha hecho un estudio de los residuos del té colombiano y de los residuos de la tostación del café, con vista de un aprovechamiento industrial y se han estudiado los métodos del aislamiento y la purificación de la cafeína, habiéndose encontrado en estos estudios la posibilidad. del aprovechamiento de las **gr**asas, se han estudiado las posibilidades de aumentar los rendimientos de los residuos de la tostación del café.
- VI)\---Se ha hecho el estudio de un anteproyecto de instalación para la extracción de la cafeína, que puede emplearse también para el aislamiento de otros alcaloides, anteproyecto que puede servir como punto de partida para el desarrollo de un proyecto completo sobre el mismo asunto.

LISTA DE LAS ABREVIATURAS DE LAS REVISTAS CITADAS EN ESTA TESIS

Abreviatura	Nombre de la Revista
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacie.
Arch. J. exp. Phat. u. Pharm.	Archiven der Journal experimentelle Pathologie und Pharmazie.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Annal Jar. Buitzendorg.	Annalen Jardiner Buitzendorg (Jardines botánicos experimentales de Java).
Ann. Physik Chem.	Annalen der Physik und Chemie.
Ar.	Archiv der Pharmazie.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. deut. pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmazeutische Gessellschaft.
Bull.	Bulletin de la Société chimique de France
Bull. Therap.	Bulletin de Therapeutique.
Bull. Soc. pharm. Bordeaux. ..	Bulletin de la Societe pharmacologique de Bordeaux.
C.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. News	Chemical News.
C. R.	Comptes Rendues de l'Academie de Sciences de France.
D. R. P.	Deutsches Reich Patent.
Forschunsber	Forschungs Berichte Lebensmittel
Gazz.	Gazzeta chimica italiana
Inter. Cong. appl. Chem.	International Congress of applied Chemistry.

I N D I C E

	Págs.
Acta del Jurado de Tesis	3
Comunicación del Secretario del XVI Congreso Nacional de Cafeteros.	5
Introducción	9
CAPITULO I—Breve resumen histórico sobre la cafeína	11
CAPITULO II—Resumen de los productos naturales donde se encuentra la cafeína	15
CAPITULO III—Productos y caminos posibles que permiten sintetizar o aislar la cafeína	31
CAPITULO IV—Propiedades físicas y químicas de la cafeína.	35
CAPITULO V—Reacciones analíticas de la cafeína	47
CAPITULO VI—Determinación cuantitativa de la cafeína	61
CAPITULO VII—Estudio de los productos residuales del café para aprovecharlos en la obtención de la cafeína	71
CAPITULO VIII—Estudio de los residuos del té colombiano como posible fuente de cafeína	97
CAPITULO IX—Anteproyecto de una planta para la extracción de la cafeína	103
Planta para el tratamiento de las grasas u “hollines” de los tostadores	119
Otras posibilidades de la instalación para la extracción de la cafeína	133
CONCLUSIONES	137
Lista de las abreviaturas de las revistas citadas en esta tesis	139

SE TERMINO LA IMPRESION DE ESTA
TESIS EL 1.º DE DICIEMBRE
DE 1947 EN LOS TALLERES
DE LA EDITORIAL MI-
NERVA LIMITADA.
BOGOTA