



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Anteproyecto del Diseño de una Planta Refinadora de Cafeína a Partir de los Crudos Provenientes del Café

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
MAXIMILIANO GUILLERMO MEYER RODRIGUEZ
LUIS ROMAN RUIZ VERDUGO
MEXICO, D. F. 1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis 1977
LAB. _____
LBO _____
FECHA _____
PROC _____
S _____

274



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA ;

PRESIDENTE : Ing. Quim. Javier Rodríguez Higuera.

VOCAL : Ing. Quim. José Luis Padilla de Alba.

SECRETARIO : Dr. Enrique Batres Ontiveros.

1er. SUPLENTE : Quim. Mauro Cruz Morales.

2o. SUPLENTE : Quim. Carlos Romo Medrano.

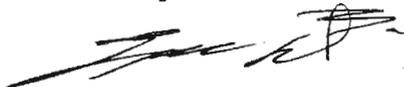
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : México D.F.

SUSTENTANTES :  Maximiliano Guillermo Meyer Rodríguez.

Luis Román Ruiz Verdugo.



ASESOR DEL TEMA: Dr. Enrique Batres Ontiveros.



A NUESTROS PADRES :

MAXIMILIANO Y BEATRIZ

ANTONIO Y MARGARITA

A NUESTROS HERMANOS :

JOSÉ ANTONIO

MARIA BEGOÑA

MANUEL

JUAN JOSE

BEATRIZ

ANA LUISA

MARIA LUISA

PEDRO ANTONIO

ALEJANDRO

Y DEMAS FAMILIARES.

AL SR. LIC. DON JUSTO FERNANDEZ AVILA.

POR SU APOYO DECIDIDO Y DESINTERESADO,

SIN EL CUAL NO HUBIERA SIDO POSIBLE LA

REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO.

A NUESTROS MAESTROS Y AMIGOS :

SR. DR. DON ENRIQUE BARRÉS ONTIVEROS.

SR. ING. QUIM. DON LUIS ZERTUCHE LONGORIA.

POR SU DESINTERESADO APOYO Y DIRECCION, ASI

COMO POR LA CONFIANZA DEPOSITADA EN NOSOTROS.

AL AMIGO INSUBSTITUIBLE; ERWIN BACKHOFF POHLS. (q.e.p.d.).

AL RECUERDO DE DOÑA MARGARITA MATA JAUREGUI. (q.e.p.d.)

A MAGIN Y EL PERSONAL (p.s.a.t.n.y.u.ch.t.a.).

Y A TODOS AQUELLOS QUE DE UNA FORMA

DIRECTA O INDIRECTA NOS BRINDARON SU

APOYO, AYUDA Y CONSEJOS, ASI COMO SU

EXPERIENCIA PROFESIONAL.

I N D I C E

TEMA	PAG
INTRODUCCION	1
CAPITULO I . GENERALIDADES	3
1.1 Cafeína	3
1.1.1 Sinónimos	3
1.1.2 Masa molecular	3
1.1.3 Composición centesimal	3
1.2 Fuentes e historia	3
1.2.1 Fuentes	3
1.1.1 Investigaciones realizadas sobre cafeína	4
1.3 Propiedades de la cafeína	8
1.3.1 Descripción física	8
1.3.2 Punto de ebullición	9
1.3.3 Punto de fusión	9
1.3.4 Punto de sublimación	9
1.3.5 Densidad	9
1.3.6 Solubilidad	9
1.3.7 pH de soluciones acuosas	9
1.3.8 Reacciones de la cafeína	10
1.4 Usos de la cafeína	11
1.4.1 Usos en medicina	11
1.4.2 Uso en bebidas	11
1.4.3 Otros usos	12
1.4.4 Dosificación y toxicología	12
1.4.5 Dosis en bebidas	12
CAPITULO II . METODOS DE OBTENCION	14
2.1 Métodos extractivos	14
2.1.1 Extracción a partir del Té	14
2.1.2 Obtención a partir de Guarana, Mate y Nuez de Kola	15
2.1.3 A partir del Café	16
2.2 Métodos de obtención de cafeína por síntesis parciales	42
2.3 La descafeinización en México	51

CAPITULO III . METODOS DE REFINACION	54
3.1 Problemática de la refinación	54
3.1.1 Refinación	54
3.1.2 Los crudos del café como materia prima	54
3.1.3 Problemas más comunes en la refinación de cafeína. Modo de resolverlos	56
3.2 Métodos de refinación acuosos	57
3.2.1 Método de cristalizaciones sucesivas	58
3.2.2 Método de eliminación de impurezas por adsorción	65
3.2.3 Método de eliminación de impurezas por defecación	86
3.3 Métodos de refinación de cafeína con solventes orgánicos	166
3.3.1 Definición y tipos de extracción por solventes	166
3.3.2 Equipo generalmente usado en la extracción por solventes	170
3.3.3 Recuperación del solvente	171
3.3.4 Descripción de los métodos de extracción de cafeína con solventes	171
3.3.5 Parte experimental	173
3.4 Experimentación a nivel planta piloto de algunos de los diferentes métodos de purificación de cafeína	179
3.4.1 Uso de carbón activado y sosa. Técnicas y observaciones	179
3.4.2 Método de peróxido y carbón	186
3.4.3 Experimentación en planta piloto con peróxido en cristalización	190
3.4.4 Pruebas de planta piloto con defecación	190
3.4.5 Pruebas con solventes orgánicos	193
3.5 Determinación del método más óptimo para la refinación industrial de cafeína procedente de crudos del café	193
3.5.1 Criterios comparativos de los métodos de refinación	194
3.5.2 Conclusiones y descripción del método óptimo recomendado	197
3.5.3 Diagrama de flujo del proceso considerado como óptimo y que servirá de base para el diseño de la planta refinadora a nivel anteproyecto	201
 CAPITULO IV . DISEÑO DE LA PLANTA	 205
4.1 Determinación de la capacidad de la planta	205
4.1.1 Breve análisis del mercado nacional de la cafeína	205
4.1.2 Satisfacción de la demanda	209
4.1.3 Tendencia del mercado	211
4.2 Diseño de la planta. Cálculo de su capacidad	213
4.2.1 Requerimientos de materia prima por carga	213

4.2.2	Equipo requerido	215
4.3	Localización de la planta	259
4.4	Análisis económico	259
CAPITULO V . ANALISIS Y CONTROL DE CALIDAD		270
5.1	Partes del proceso de refinación de cafeína que requieren control de calidad	272
5.1.1	Materias primas	272
5.1.2	Productos en proceso	283
CAPITULO VI . CONCLUSIONES		297
APENDICE I . SOLUBILIDAD DE LA CAFEINA EN DIFERENTES SOLVENTES		299
APENDICE II . COMPOSICION DEL CAFE		301
APENDICE II-E . LISTA CRONOLOGICA DE LAS PATENTES DE DESCAFEINIZACION		305
BIBLIOGRAFIA GENERAL		313

I N T R O D U C C I O N

El incremento que desde hace varios años ha tenido el consumo del café descafeinado en el mundo ha provocado existencias cada vez mayores de un subproducto de la descafeinización, el cual por si mismo ha adquirido una gran importancia comercial. Este subproducto es la cafeína.

Debido a que en la extracción de cafeína del café, ésta no es obtenida con la suficiente pureza para satisfacer los requerimientos del mercado, se ve la necesidad de purificarla hasta alcanzar grados satisfactorios de pureza. A través de los años se han ido experimentando ciertos procesos de purificación del alcaloide, pero éstos no han tenido una eficiencia adecuada debido sobre todo a pérdidas en el proceso. Por esto, es intención del presente trabajo plantear nuevas alternativas que permitan mejorar la eficiencia en los procesos de refinación de cafeína proveniente de la extracción del café.

Para este fin, habrá necesidad de recurrir a diferentes industrias de refinación de productos tanto de origen vegetal como sintético, y experimentar diferentes técnicas de estas industrias para poder refinar el alcaloide.

Una investigación bibliográfica previa, permitirá fundamentar los requerimientos a alcanzar por el producto puro; una apreciación general de los métodos extractivos en el café y otros vegetales; los diferentes métodos de obtención del alcaloide a partir de síntesis parciales; la problemática con la que se enfrenta la refinación del alcaloide, así como posibles métodos de refinación de éste; y además la posibilidad de aplicación industrial de un proceso de refinación que sea tecnológica y económicamente factible (en virtud de que la situación por la que actualmente atraviesa el país, ha afectado tanto a la industria del alcaloide como a otras industrias, debido principalmente al incremento de los costos en la importación de las materias primas, en la mano de obra y en los equipos requeridos), tendiente a disminuir tanto las pérdidas como el elevado costo de los procesos existentes en la actualidad, y que a su vez permita colaborar al incremento de los productos manufacturados, que puedan ser introducidos al mercado tanto nacional como internacional a precios competitivos.

En el transcurso de los años nuestras familias han estado directamente relacionadas con diferentes ramas de la industria del café. Es pues nuestra intención en estos momentos de la culminación de nuestros estudios

profesionales, la de contribuir a la solución de alguno de los múltiples problemas prácticos con los que se enfrenta la industria cafetalera, proporcionando con ello un fundamento a las investigaciones acerca del particular que permita el acelerar el desarrollo de nuestro país en esta rama, así como estimular a nuestros compañeros a nuevas investigaciones que complementen cada vez más la aportación de los técnicos mexicanos a la tecnología nacional.

CAPITULO I
GENERALIDADES

1.1 CAFEINA.

Alcaloide natural, el cual, como casi todos los alcaloides, es un producto vegetal, de sabor amargo y carácter ligeramente básico. Pertenecce a la familia de las purinas denominada xantinas.

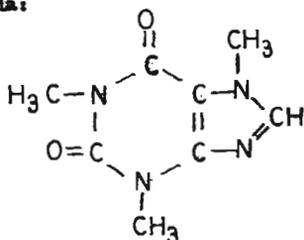
1.1.1 SINONIMOS.

Tefna, guaranina, metilteobromina, 1,3,7-trimetilxantina, metilteofilina, 1,3,7-trimetil-2,6-dioxipurina.

1.1.2 FORMULAS.

Condensada o molecular; $C_8H_{10}N_4O_2$ (anhidra), $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O$ (hidratada).

Desarrollada:



(anhidra)

1.1.3 MASA MOLECULAR.

anhidra 194.19 u.m.a.

hidratada 212.21 u.m.a.

1.1.4 COMPOSICION CENTESIMAL.

Para cafeina anhidra:

carbono	49.484 %
hidrógeno	5.155 %
oxígeno	16.495 %
nitrógeno	28.866 %

1.2 FUENTES E HISTORIA

1.2.1 FUENTES.

a) naturales

VEGETAL	CONTENIDO % APROXIMADO
Café	1-2
Té	1.3-3.5
Té ohino	3
Té negro	3-4
Té perla	4
Té del Himalaya	4

VEGETAL	CONTENIDO % APROXIMADO
Mate o té del Paraguay	1 - 4
Nuez de Kola	2 - 4
Guarana	2 - 3
Yocco	2
Cacao	Trazas
Gaertnera Vaginata	Trazas
Neca Theifera	Trazas

b) por síntesis parcial: la cafeína puede ser obtenida a partir del ácido úrico, de la teobromina, de la teofilina alcalica, de la urea y otros.

1.2.2 INVESTIGACIONES REALIZADAS SOBRE CAFEÍNA.

Estas pueden ser divididas para su estudio en dos grandes grupos; investigaciones sobre fuentes de obtención, estructura, composición, etc. , e investigaciones realizadas sobre sus propiedades en los organismos vivos.

a) Investigaciones realizadas sobre las fuentes, composición y estructura de la cafeína:

AÑO INVESTIGADORES	ESTUDIOS REALIZADOS
1820 Rünge	Descubre la cafeína en las semillas de café.
1821 Caventour, Pelletier y Robiquet	Idem.
1823 M.M. Dumas y Pelletier	La analizan por primera vez.
1825 Martius	La descubre en la guarana (pau'linia sorbinis), y la llama guaranina.
1827 Oudry	La descubre en el té y la llama teína.
1832 Liebig y Pfaff	Establecen su composición exacta.
1837 Günther	También la descubre en el té y la llama teína.
1837 Mulder	Demuestra que la cafeína y la teína son idénticas.
1838 Jobst	Idem.
1840 Berthemont y Dechatelus	Demuestran que la cafeína y la guaranina son idénticas.
1840 Martius	Comprueba la existencia de la cafeína en la guarana.
1843 Stenhouse	La descubre en el Mate o té del Paraguay, y demuestra que existe lo mismo en el tallo que en las hojas y frutos del café.
1861 Strecker	La obtiene por síntesis a partir de la teobromina, y fija su verdadera naturaleza y propiedades.
1865 Attfiel	La descubre en la Nuez de Kola.

AÑO INVESTIGADORES

ESTUDIOS REALIZADOS

- 1875 A. Commaille
Hace un estudio sistemático de su solubilidad.
- 1886 Cownley y Paul
Encuentran que no hay pérdidas apreciables de cafeína por volatilización durante el tostado del café, a no ser, que éste sea llevado a un exceso. Pero al mismo tiempo Paul admite haber encontrado cafeína en los condensados de los tostadores.
- 1888 Kossel
Obtiene cafeína a partir de la teofilina.
- 1895 Moriari y Scoccianti
Encuentran que cuando se calienta el café a 260°C no se forma la trimetilamina, pero sí la piridina y sus homólogos, los cuales se encuentran en grandes cantidades.
- 1897 Gockel
Hace un estudio sistemático de la solubilidad de la cafeína.
- 1897 E. Fisher
La obtiene a partir de la dimetilhaloxana.
- 1898 E. Fisher
La obtiene a partir de la 3-metilxantina.
- 1898 Jaokle
Encuentra que al efectuar la torrefacción del café, la cafeína se volatiliza, y son obtenidos productos tales como: furfural, amoníaco, trimetilamina, y los ácidos fórmico y acético.
- 1900 W. Traubé
La sintetiza a partir de la condensación de la urea con el ácido cianacético.
- 1907 A. Seidell
Realiza un estudio sistemático de su solubilidad con objeto de encontrar un método de determinarla en mezclas.
- 1908 K. Goerter
Aísla en el café el clorogenato de cafeína y potasio en forma de cristales incoloros; y establece que la cafeína no puede ser extraída completamente con solvente orgánico anhidro debido a la combinación de ésta con el ácido clorogénico.
- 1942 Punnett
Reporta los siguientes contenidos de cafeína: para una taza de té entre 60 y 80 mg, para una de café de 60 a 100 mg, para bebidas de Cola (6 oz) 30 mg y para una malteada de chocolate (1 oz) de 60 a 80 mg.
- 1950 K.N. Campbell y B.K. Campbell
La sintetizan a partir del ácido cianacético y la dimetilurea.
- 1950 W.M.E. Decker
La sintetiza a partir de la guanina, tratando ésta con ácido clorhídrico, nitrato de sodio y posterior metilación.
- 1954 Brünig y M. Lucius
La obtienen a partir del ácido úrico, anhídrido acético y piridina.
- Allen
Indica que los cristales de cafeína contienen entre un 7.05 y 7.1% de agua de cristalización.

AÑO INVESTIGADORES

ESTUDIOS REALIZADOS

- Bredereck, H. , Martini, A. y Schuoh, H.V. La obtienen a partir del ácido úrico y la formamida. También la sintetizan a partir del ácido nucleico, ácido sulfúrico, nitrato de potasio y posterior metilación.
- Carruth, F.G. Estudiando los cristales de cafeína indica que contienen únicamente un 7.2% de agua de cristalización, o sea, que constituyen un complejo de 6 moléculas de cafeína por 5 moléculas de agua, con un peso molecular de 1254.74 .
- Chevalier, A. Descubre que los Mascaro Coffeae (exponentes de Madagascar y las islas Mascareñas) NO CONTIENEN CAFEÍNA. Se siguen realizando estudios de los mismos por el I.F.C.C. .
- DeWildeman, Perrot y Rou-bier La descubren en la corteza del Yocco (paullinia originaria de Colombia).
- Fernández, O. y Giral, J. La sintetizan a partir del ácido úrico por metilación, y posterior tratamiento con oxí-cloruro de fósforo, reducción con zinc y ácido clorhídrico.
- Goris Descubre el complejo soluble kolatina-cafeína, en la nuez de Kola.
- Hageer Indica que el punto de fusión de la cafeína es de 231-235°C .
- Herzog Descubre la naturaleza alcalina de la cafeína.
- Herzog, Nicholson, Pelligot, Rochleder y Stenhouse Estudian sucesivamente los compuestos y las reacciones de la cafeína.
- Hilger y Juckenack Afirman que las pérdidas de cafeína al tostar el café con azúcar son mayores que cuando se tuesta solo, debido a las altas temperaturas usadas para caramelizar el azúcar. Para el café solo únicamente se pierde el 21.1% de la cafeína original, mientras que para el café con azúcar la pérdida es del 44.3% de la cafeína original.
- Jeudrich y Nottbohn Estipulan que la retención de la cafeína en la extracción es debida a una absorción por los tejidos del grano de café.
- Payen Indica que la cafeína existe en el café en forma de cafenato (sal del ácido "cafetánico") así mismo que ésta funde a 384°C con descomposición parcial.
- Posan Obtiene cafeína a partir del ácido barbitúrico.
- Schwyzer, J. Encuentra de un 8-12 % de cafeína en los holines de la torrefacción del café.

AÑO INVESTIGADORES

ESTUDIOS REALIZADOS

- Tobey, E.R. Encuentra que cada onza fluida (29.57 cc) de Coca Cola contiene 0.00725 g de cafeína y de Pepsi Cola contiene 0.00777 g de cafeína.
- Watson Will Indica que nunca ha dejado de encontrar cafeína en el sublimado obtenido en la tostación del café.

b) Investigaciones realizadas sobre su acción en los organismos vivos:

AÑO INVESTIGADORES

ESTUDIOS REALIZADOS

- 1927 Baskell Determina que la cafeína puede suministrarse en los casos de envenenamiento, como antidoto de la morfina, y de las preparaciones de opio y del cloral.
- 1928 Landhender, W. Afirma que refuerza la acción de los anestésicos locales, tales como cocaína, novocaína, etc. .
- 1930 Ch. Desgner the Ph., París En el cual se afirma que la eliminación de la cafeína del cuerpo puede ser acelerada por el empleo de ciertas aguas minerales.
- 1932 Sato, H. y Damura, T. Afirman que la cafeína acrecienta la secreción de adrenalina.
- 1934 Febrey, R. y Regnier, M.T. Determinan que la cafeína pasa fácilmente en la leche y atraviesa la membrana placentaria, y que en el cuerpo es regresada en gran parte al estado de productos xánticos y es desechada en la orina.
- 1934-35 Hatchery, R. y Kwit, N. Determinan que la cafeína se elimina fácilmente de la circulación sanguínea y que no es acumulada en el organismo.
- 1935 Haag, H. y Walley, S. Afirman que no modifica ni la toxicidad ni la acción de la digitalina y de la estrofantina.
- Albert, Falk, Aubert, Voit y Stulmann Estudian las propiedades excitativas de la cafeína.
- Aubert Estudia los efectos de la cafeína sobre la circulación.
- Benet y Morin Afirman que el bicarbonato de sodio en concentraciones de 1/1000 interviene como la cafeína.
- Bennett, Falk y Stulmann Afirman que la ingestión de fuertes dosis de cafeína produce la parálisis de los nervios sensitivos.
- Binz No observa alteraciones de la substancia cerebral por acción de la cafeína.
- Bellisai, J. Afirma que la cafeína en concentraciones del 1 al 3 % hace decrecer la fermentación de la levadura de cerveza.

AÑO INVESTIGADORES

— Carroir, Homand, Jamere, Meplain y Piquet

— D'Ozaki y Tamura

— Eulenburg

— Eustratiades y Meplain

— Frederico, H., Horst, R. y Robinson, W.

— Gubler y Rabuteau

— Harteneck y Rossbatch

— Hill, A. y Marlhree, W.

— Hoppe y Rabuteau

— Johansenn y Voit

— Lie, E., Verner, E. y Winton, E.

ESTUDIOS REALIZADOS

Contradice la opinión de la mayoría de los autores que admiten que la cafeína excita la circulación.

Afirman que una fuerte dosis de cafeína inyectada, aumenta la secreción urinaria sin dilatación de los vasos renales, y a su vez reduce la resistencia de filtración a través de las cápsulas de los glomérulos.

Observa que los nervios sumergidos en una solución de cafeína se paralizan.

Niegan la acción diurética de la cafeína.

Afirman que la cafeína disminuye la presión arterial por vasoconstricción central; mientras que acelerando puede bajar la frecuencia del pulso, dependiendo lo anterior de la inductancia del sujeto al que se le aplica.

No observan ni disminución del sueño ni excitación intelectual alguna en los sujetos sometidos a tratamiento con cafeína, admiten sin embargo que ésta actúa sobre el cerebro en el hombre y sobre la médula en los animales inferiores.

Contradiendo a Johansenn afirman que la cafeína en pequeñas dosis es propia para facilitar el trabajo muscular.

Afirman que la cafeína aumenta el metabolismo pudiendo producir hipertermia.

Afirman que los cambios orgánicos en la nutrición son moderados por la cafeína.

Afirman que la acción directa de la cafeína sobre los músculos voluntarios de las ranas produce en ellos congelación de la sustancia muscular, desaparición del estriado transversal, acortamiento del músculo y pérdida de la contractibilidad.

Afirman que aumenta la tensión renal favoreciendo la diuresis con la eliminación de cloruros y urea, al usarse la cafeína.

1.3 PROPIEDADES DE LA CAFEÍNA.

1.3.1 DESCRIPCIÓN FÍSICA.

La cafeína anhidra se presenta en forma de polvo blanco, inodoro y de sabor ligeramente amargo. Cuando cristaliza de soluciones acuosas se presenta en forma de agujas largas, blancas, flexibles y de brillo sedoso, las cuales generalmente forman una masa lanosa, difícilmente pulverizable, eflorescente en el aire pues pierde una parte de su agua de cristalización, la cual pierde totalmente a los 100°C .

1.3.2 PUNTO DE EBULLICION.

384°C (con descomposición parcial, según Payen).

1.3.3 PUNTO DE FUSION.

235-237.5°C (determinado después de secar a 80°C por espacio de 4 horas, dato U.S.P.).

231-235°C (dato según Hagger).

1.3.4 PUNTO DE SUBLIMACION.

Empieza a sublimar hacia los 100°C, sublimando plenamente a los 180°C sin descomposición.

1.3.5 DENSIDAD.

1.23 a 19°C .

1.3.6 SOLUBILIDAD.

La cafeína es muy soluble en agua y alcohol, bastante soluble en cloroformo y ligeramente soluble en éter. (dato de U.S.P. XIX) .

La cafeína tiene un alto coeficiente de solubilidad a alta temperatura en agua; 2.2 % de cafeína a temperatura ambiente, 15% a 80°C y 40 % a 100°C . (dato Merck Index 1960) .

A continuación se enlista una tabla en la que se puede observar la solubilidad de cafeína en varios solventes y a diferentes temperaturas, (para mayores datos recurrir a los apéndices I-A, I-B y I-C) .

TABLA # 1.1 - SOLUBILIDAD DE LA CAFEINA EN VARIOS SOLVENTES
A DIFERENTES TEMPERATURAS.

S O L V E N T E	SOLUBILIDAD EN %	TEMPERATURA EN °C
Acetona	2.0	25
Agua	2.2	25
Agua	13.3	80
Agua	40.0	100
Benceno	1.0	25
Benceno	4.8	100
Cloroformo	15.0	25
Cloruro de metileno	9.0	33
Dicloruro de etileno	1.8	25
Etanol	1.5	25
Etanol	4.8	60
Tricloruro de etileno	1.5	29

1.3.7 pH DE SOLUCIONES ACUOSAS.

Las soluciones de cafeína en agua son neutras o ligeramente básicas.

1.3.8 REACCIONES DE LA CAFEINA.

REACCION DE LA CAFEINA

CON:

HNO_3 , hirviendo a sequedad, y tratando después con NH_4OH

Con agua de cloro, o con HCl y KClO_4 , evaporando a sequedad, y tratando con NH_4OH

H_2O_2 y HCl , evaporando a sequedad, y tratando con NH_4OH

Yodobismuto potásico y tintura de yodo

Cloroformo y posterior tratamiento con ácido cloránilico

Acido fosfomolibdico y ácido galotánico

En soluciones concentradas y tratada con: nitrato de plata, o con yoduro mercuríco, o con solución de yodo en yoduro potásico, o de cloruro de platino, o cloruro aúrico, o cloruro mercuríco, o con cianuro mercuríco

Acido fosfomolibdico, o ácido fosfotungstínico, o ácido tánico, ó con la solución de yodurobismútico-yoduropotásico

Una solución de dioromato de potasio y ácido sulfúrico

Con una corriente de cloro a 50°C

Con ácidos

OBSERVACIONES

Esta es la reacción del grupo de las purinas; da un residuo de color purpúreo, el cual permanece aún después de agregarle algún hidróxido. Esta coloración es debida a la formación de una sal de amonio del ácido purpúrico, llamada murexida.

El residuo que queda después de la evaporación es de color amarillento, y está formado por la dimetilaloxana y la monometilurea; al agregarle el NH_4OH , varía a color purpúreo.

El residuo de la evaporación es de color naranja rojizo, y al serle añadido el NH_4OH la coloración varía a color purpúreo.

Toma coloración rojiza, la cual permanece con el tiempo.

Forma un precipitado color rojo cereza.

Se forma un precipitado abundante.

Con cualquiera de los reactivos anteriores la cafeína es precipitada de sus soluciones concentradas.

La cafeína es precipitada de sus soluciones diluidas y aciduladas, con cualquiera de los reactivos anteriores. Un exceso de ácido tánico redissuelve el precipitado.

Da una coloración azul-verdosa (reacción de Stoup).

Se forma clorocafeína; después además de la metiamina y clorocianógeno, da ácido amalfnico y por último colestrofana o ácido dimetilparabánico.

Forma sales, las cuales sufren con el agua un desdoblamiento hidrolítico; si el ácido que forma la sal es volátil,

continuación

se desprende al calentar ésta a 100°C . En ciertas sales forma compuestos fácilmente solubles y poco estables, por ejemplo con el bromuro potásico, el benzoato de sodio y el cinamato de sodio. Las principales sales de cafeína son: el benzoato de sodio y cafeína, el citrato de cafeína, el bromuro de potasio y cafeína, clorhidrato, nitrato, sulfato, triioduro y valerianato de cafeína, así como el salicilato de sodio y cafeína.

En ácido sulfúrico o en ácido nítrico

La cafeína grado farmacopea es soluble sin presentar enturbiamientos. Lo anterior indica ausencia de residuos carbonosos o carbonizables.

KOH al 50% a ebullición, luego la solución es enfriada y tratada con fosfomolibdato de sodio y KOH al 50%

La solución así obtenida debe dar una coloración azul.

1.4 USOS DE LA CAFEINA.

1.4.1 USOS EN MEDICINA.

La cafeína se usa para regular y reforzar los movimientos del corazón, aumentando la excitabilidad del vago cardíaco y paralizando todos los territorios del simpático cardíaco. También para disminuir la presión arterial, lo cual se hace por vasoconstricción central. Para favorecer la diuresis con eliminación de cloruros y de urea, al aumentar la tensión renal y reducir la resistencia de filtración a través de las cápsulas de los glomérulos. Aumenta la secreción de adrenalina y sirve para reforzar la acción de los anestésicos locales, tales como la cocaína y la novocaína. Es empleada también como antídoto en casos de envenenamiento por morfina, opio y cloral. Los cambios orgánicos de la nutrición son moderados por la cafeína; la urea, el ácido úrico y los uratos disminuyen, por lo cual el uso de infusiones que la contengan es recomendado. Produce una excitación cerebral, la cual determina una mejora en el trabajo intelectual, que se efectúa más de lo normal, habiendo incremento simultáneo de la actividad psíquica y sensorial.

Sus usos en medicina veterinaria son los mismos, aunándose a ellos el de poder reanimar peces que hayan recibido gran calor.

1.4.2 USOS EN BEBIDAS.

Se usa como estimulante del sistema nervioso central en los estados de debilidad y de fatiga, así como para incrementar la actividad intelectual; principalmente ingerida en infusiones de los productos vegetales que la con-

tienen, y actualmente, en bebidas artificiales cuya finalidad es similar, viniendo a substituir a otros estimulantes más vigorosos pero más caros o difíciles de controlar en sus efectos secundarios.

1.4.3 OTROS USOS.

La cafeína en débil concentración (0.01 a 0.1 %) aumenta la actividad de la levadura de cerveza. En concentraciones de 1 a 3 % hace decrecer la fermentación.

1.4.4 DOSIFICACION Y TOXICOLOGIA.

En el hombre una dosis de 1.25 g no produce tetanismo. La excitación que la cafeína produce sobre el cerebro, es parecida a la de la morfina; a la excitación sigue una depresión que se manifiesta por somnolencia; si existe una sobredosis se observan síntomas generales de parálisis e incluso la muerte.

30 cg de cafeína no determinan un fenómeno apreciable en un hombre sano, 50 cg aumentan leve y pasajeramente el número de pulsaciones y al cabo de una hora sobreviene pesadez de cabeza, ligero temblor de manos, pero éstos fenómenos son pasajeros.

Debe hacerse notar que los efectos generales de la cafeína varían en los distintos individuos.

De la excitación de los elementos musculares dependen los efectos generales de la cafeína sobre el tubo digestivo; a dosis moderadas estimula la contractibilidad de los músculos del estómago e intestinos, excita las secreciones y puede provocar diarrea; pero a dosis elevadas provoca vómito, y además, en el sistema nervioso, una excitación violenta acompañada de temblores y convulsiones, acrecentándose la secreción de adrenalina. Si no es excesiva provoca insomnio.

DOSIS: para 24 horas es de 0.3 a 1.5 g; sea en cápsulas o infusiones, en dosis fraccionadas de 0.05 a 0.2 g; o en inyecciones hipodérmicas de 0.25 a 0.40 g en los casos de adinamia o colapso cardiaco.

Dosis máxima única : 0.5 g

Dosis máxima diaria : 1.5 g

1.4.5 DOSIS EN BEBIDAS.

De acuerdo con E.R. Tobey, las bebidas populares a base de nuez de Ko la contienen: Coca Cola 0.00725 g por onza fluida (29.57 cc), o sea de 0.025 a 0.3 g por botella pequeña. Pepsi Cola 0.0777 g por onza fluida, o sea aproximadamente 0.5 g de cafeína por botella pequeña.

Según Punnett (1942) reporta para una taza de té entre 60 y 80 mg, para una de café de 60 a 100 mg, para las bebidas de Cola (6 oz) 30 mg y

para una malteada de chocolate (1 oz) de 60 a 80 mg .

Según Alan W. Burg (Tea & Coffee Trade Journal), los contenidos de ca
feina son los siguientes:

BEBIDA	CONTENIDO DE CAFEINA (en mg/150 ml)	AÑO
Infusión de café	80	1973
Infusión de café	90	1963
Infusión de café	104	1955
Infusión de café	90-120	1974
Café instantáneo	66- 74	1974
Café instantáneo	86- 99	1955
Café descafeinado	2	1955
Café descafeinado	1- 6	1974
Té en hojas	30- 75	1973
Té en hojas	60- 75	1963
Té en hojas	70	1974
Té en hojas	71	1955
Té en bolsitas	50	1973
Té en bolsitas	42- 62	1973
Té en bolsitas	57	1955
Té en bolsitas	68-100	1974
Té instantáneo	30- 60	1973
Té instantáneo	45	1955
Bebidas de Cola	22	1973
Bebidas de Cola	30	1974
Bebidas de Cola	15- 23	1955
Cocoa	0	1974

Nota: para la elaboración de la tabla anterior fueron consultados va
rios números del Tea & Coffee Trade Journal.

C A P I T U L O I I

M E T O D O S D E O B T E N C I O N

La cafeína, puede ser obtenida de varias formas: i) como cafeína natural, a partir de los vegetales que la contienen, por medio de métodos extractivos, basados en las propiedades específicas del producto, ya sea en forma de sales o complejos solubles, en los cuales la cafeína conserva su estructura; o ii) por síntesis parciales, en las cuales se emplean materias primas que pueden ser, a su vez, naturales o sintéticas, y que generalmente consisten en homólogos inferiores de ésta, o en compuestos con estructuras similares susceptibles de modificaciones sencillas y rápidas para la obtención de la cafeína.

2.1 METODOS EXTRACTIVOS.

Son aquellas operaciones para la separación de los componentes de mezclas, que están basadas en la transferencia de materia desde una fase homogénea a otra. Contrariamente con lo que ocurre con las separaciones puramente mecánicas, estos métodos utilizan generalmente diferencias de solubilidad, y no de densidad o tamaño de las partículas.

Las operaciones extractivas más frecuentes en la industria de la cafeína son:

- a) Lixiviación o extracción de sólidos.
- b) Extracción líquido-líquido, llamada también extracción con solventes.
- c) Destilación.
- d) Concentración por evaporación del solvente.
- e) Cristalización.
- f) Defecación o precipitación.

2.1.1 EXTRACCION A PARTIR DEL TE.

Una de las principales fuentes de obtención de la cafeína es el té, en casi todas sus variedades. En Inglaterra Y Bélgica, los desperdicios del té y muchos embarques de éste echados a perder por el agua del mar durante la transportación, son empleados para la obtención de cafeína.

El procedimiento más utilizado es el de Watson y Sheth, por su alto rendimiento (2 a 4 % con respecto a la alimentación), bajo costo y sencillez. El procedimiento consiste en mezclar el té pulverizado con la mitad en peso de cal, y en un aparato de extracción, agotar la cafeína empleando como solvente cloroformo o tolueno. La solución obtenida se destila dejando el alcaloide bastante puro.

Otro procedimiento es agotar agua hirviendo el té pulverizado. La solución obtenida se trata con acetato de plomo en exceso, el cual precipitará las impurezas, ya que las sales de plomo de los ácidos orgánicos son poco solubles, y además, la adición de un electrolito hace flocular los sistemas dispersos, ya que la reacción ligeramente alcalina de la sal, cambia el pH de la solución, que originalmente es ácida o ligeramente alcalina. Por filtración se obtiene un líquido que contiene el alcaloide y un poco de acetato de plomo disuelto, del cual se elimina el plomo con ácido sulfhídrico, formándose sulfuro de plomo insoluble, el cual se filtra y el filtrado se calienta para eliminar el resto del H_2S disuelto, y se concentra para la cristalización. La cafeína obtenida por este procedimiento aún es impura.

Una variación del método anterior consiste en utilizar subacetato de plomo en solución o en polvo, agregar H_2SO_4 en vez de sulfhídrico, y la solución ya filtrada de la sal de plomo, es puesta en un separador en el que se extrae con cloroformo, el cual es luego evaporado.

2.1.1.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

Entre las ventajas de la extracción de la cafeína de las diferentes variedades de té podemos contar: el mayor contenido de cafeína de éste con respecto a otros vegetales, los altos rendimientos que de los procesos extractivos se tiene, y la gran facilidad de éstos.

Entre las desventajas más notables se cuentan: el alto costo y la escasez de la materia prima, que generalmente se importa del oriente y el hecho de que el té descafeinado queda inutilizado para sus consumidores como fuente de bebidas estimulantes.

2.1.2 OBTENCIÓN A PARTIR DE GUARANA, MATE Y NUEZ DE KOLA.

Los procedimientos empleados para la extracción de la cafeína de estas plantas, son idénticos a los descritos para la extracción del té, con la modificación de que se extraen aparte otros alcaloides, los cuales deben ser separados.

Para la extracción de la cafeína de la guarana existe además otro método, en el cual se agota con alcohol la guarana previamente pulverizada y mezclada con cal. El líquido se evapora un poco, y se separa por decantación el aceite verdoso que sobrenada; se continúa luego la evaporación del líquido en forma suave, prosiguiendo incluso el calentamiento sobre el residuo, con objeto de sublimar la cafeína, la cual puede ser recogida pura y anhidra.

2.1.2.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

El mate, la guarana y las nueces de Kola son empleadas para la ela-

boración de bebidas estimulantes en las regiones donde se producen (incluso, éstas últimas fueron usadas como base de bebidas como la Coca Cola en sus primeras épocas). Sin embargo, son de un precio muy elevado como materia prima para la producción industrial de cafeína, debido a la dificultad para transportarlas desde estas regiones, y la imposibilidad de obtener cantidades suficientemente grandes para garantizar producciones masivas del alcaloide aünándose a ésto la imposibilidad de reutilizar los desechos de los vegetales empleados.

2.1.3 A PARTIR DEL CAFE.

Tomando en consideración la gran cantidad de café que se cultiva en todas sus variedades, y en muchas regiones del orbe, así como la creciente demanda por los cafés sin cafeína, debido esencialmente a que no producen los efectos excitomotrices del café normal, se han diseñado procesos de descafeinización cada vez mejores, tendientes a quitar la mayor cantidad de teína sin alterar el grano de café, así como tampoco el aroma y sabor de éste. En este tipo de procesos la cafeína es un subproducto, el cual, debido a la demanda existente por él, se han tenido que diseñar procesos tendientes a purificarla a partir de los crudos que son obtenidos de la descafeinización.

2.1.3.1 EL CAFE. HISTORIA.

El café es una planta fanerógama, subdivisión angiosperma, clase dicotiledónea simpétala, orden VII rubiales, de la familia de las Rubiáceas, género coffea. Existen aproximadamente 50 especies diferentes, entre las cuales están: Arábica, Liberia, Moka, Robusta, etc.

Fue cultivado por primera vez y hasta la fecha en Etiopía, en la provincia de Kaffa, de la cual los árabes lo llevaron a Grecia y Constantinopla alrededor del año 962. De ahí se extendió su uso como bebida por Europa. Fue introducido en las colonias españolas aproximadamente por el año 1748; en México fue cultivado por primera vez en la zona de Córdoba, a fines del siglo XVIII, y de aquí se extendió por casi todo el país. Actualmente se cultiva con importancia comercial en América, Asia, Africa y Oceanía, siendo los principales productores de café verde: Brasil, Colombia y Costa de Marfil. México se encuentra en el 7o. lugar (dato 1972-1973).

El consumo de café se ha realizado tradicionalmente en la forma de tostado y molido, del cual se obtiene la infusión. Es importante destacar que durante la 2a. Guerra Mundial, los países industrializados se vieron en la necesidad de abastecer a sus tropas de productos de fácil preparación, entre ellos el café, por lo que comenzaron a desarrollar técnicas para la el

boración de cafés solubles por el método denominado secoado por aspersión o atomización. Al final de la conflagración mundial, las tropas estaban acostumbradas a beber este tipo de producto, y por ésto su consumo se propagó rápidamente, yendo en aumento conforme pasaron los años. Poco después se produjeron otro tipo de cafés solubles, como el café soluble aglomerado normal, el soluble liofilizado normal, y posteriormente, los solubles descafeinados, siendo actualmente el consumo mundial de aproximadamente 29,000 toneladas de café descafeinado soluble, lo cual representa el 13 % del café soluble total consumido en el mundo (dato 1972-1973). La demanda aumentará según los cálculos a un 25.1 % en 1986 (aproximadamente 72,637 toneladas.).

Los principales países productores de café descafeinado, y por tanto de cafeína, son: Estados Unidos, República Federal de Alemania, Suiza e Inglaterra.

2.1.3.2 EL CAFE COMO MATERIA PRIMA DE OBTENCION DE CAFEINA.

A) Caracteres organolépticos del grano de café.

El fruto del café es una drupa más o menos carnosa, globosa u oblonga, de 2 núcleos coriáceos o cartáceos, convexos en el dorso y planos por su cara neutral. Contienen cada uno una semilla de la misma forma, presentando en su cara ventral una hendidura longitudinal debida al enrollamiento de la semilla sobre sí misma. Esta encierra bajo sus tegumentos un albúmen, córneo; hacia la base del cual hay un embrión algunas veces curvo, de raicilla infera y de cotiledones foliáceos y cordiformes. Algunas veces aborta una de las dos celdas del ovario, siendo entonces el fruto más pequeño, y no conteniendo más que un núcleo y la semilla, siempre convexa por el dorso, presentará entonces sobre su cara ventral dos rodetes redondeados, separados por la hendidura longitudinal.

Las semillas son consistentes, duras, plano convexas, amarillo verdosas o parduzcas, de 9 a 14 mm de largo y de 6 a 8 mm de ancho y de forma oval, la semilla verde tiene un olor característico que recuerda al del heno, y un sabor dulce y un poco áspero.

De acuerdo con la figura 2.1, se puede apreciar al grano en sus diferentes etapas a saber:

- 1) Café cereza (es el fruto entero y seco).
- 2) Café pergamino (es el grano con endospermo pergaminoso).
- 3) Café descorticado o pediculado (es el grano desprovisto del pericarpio, pero conservando la testa).
- 4) Café verde o desnudo (cuando la semilla es desprovista del epispermo).

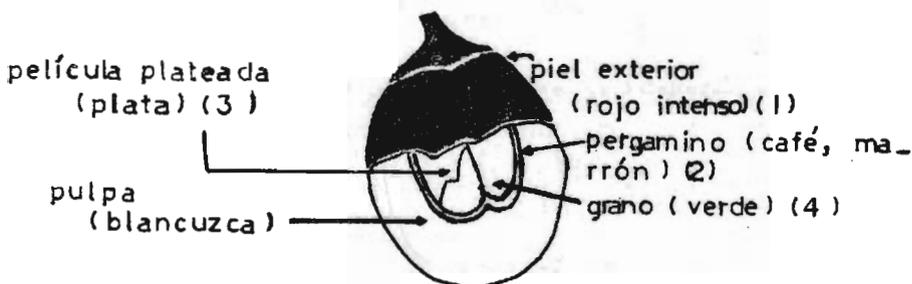


Fig. 2.1

B) Composición química del café verde, tostado y su aroma.

Se han publicado desde hace un centenar de años numerosos estudios sobre la composición del café, pero la mayor parte son más o menos parciales. A partir de la post-guerra, y principalmente desde 1950, la química del café ha recibido más investigación y más trabajo analítico, lo que ha servido para determinar la química de otras sustancias naturales que constituyen el sabor, el aroma y las características del café. Recientes estudios acerca del café han sido hechos por: Schwartz y Wagner (1935), Slotta y Neisser (1938), los Hnos. Winton (1939), Tate (1941), Elder (1949), Chandrasekhar y Narayanan (1953), Hadorn y Suter, Cásares e Iguaran y Mani y colaboradores (1954), Hugues y Wise (1955), Merritt y colaboradores, y Lockhart (1957) y otros.

El problema de la evaluación de los análisis químicos reportados es de que estos análisis para diferentes clases de complejos, se ven dificultados por la misma complejidad de las composiciones químicas, por lo que es frecuente que los análisis no puedan ser duplicados exactamente. Incluso, esto, ha motivado continuas polémicas en los diferentes autores, dándose el caso de aparecer sustancias en reportes, que resultan ser combinaciones de varias otras, siendo muchas veces casi imposible el aislarlas como una sustancia definida, porque constituyen muchas veces pasos intermedios en las síntesis de productos plenamente identificados.

Con objeto de facilitar el estudio de la composición del café, a continuación se enlistan una serie de tablas, las cuales constituyen una recopilación de los datos existentes.

TABLA # 2.1 . COMPOSICION QUIMICA DEL CAFE VERDE (Base seca, aproximada).

CLASES Y COMPONENTES	SOLUBILIDAD EN AGUA	PORCIENTO EN EL CAFE VERDE	
		INDIVIDUAL	TOTAL SOLUBLE
1. Carbohidratos			60
Azúcares reductores	Solubles	1.0	
Sacarosa	Soluble	7.0	
Pectinas	Solubles	2.0	
		<u>10.0</u>	10.0
Almidón	Fácilmente solubi- lizable	10.0	
Pentosas	Fácilmente solubi- lizables	5.0	
		<u>15.0</u>
Hemicelulosas	Hidrolizables	15.0
Halocelulosas	No hidrolizables	18.0
Lignina	No hidrolizable	2.0
		<u>20.0</u>
2. Aceites	Insolubles		13
3. Proteínas (N x 6.25)	Depende del % des- naturalizado		13 4.0
4. Cenizas (como óxidos)	Depende del % hi-		4 2.0
5. Ácidos no volátiles:			
Clorogénico	Soluble	7.0	
Óxálico	Soluble	0.2	
Málico	Soluble	0.3	
Cítrico	Soluble	0.3	
Tartárico	Soluble	0.4	
		<u>8.2</u>	8 8.0
6. Trigonelina	Soluble		1 1.0
7. Cafeína	Soluble		1 1.0
(Arábica 1.0 %)			
(Robusta 2.0 %)			
		<u>100</u>	<u>26.0</u>

TABLA # 2.2 . ANALISIS DEL CAFE VERDE (por 100 gr)

	I	II	III	IV
Agua	8.15	8.04	6.15	7.60
Lípidos totales	10.95	15.96	16.25	16.40
Substancias totales solubles en agua	33.30	33.10	34.00	32.50
Cafeína	1.99	1.19	1.16	1.19
Trigonelina	0.74	1.03	0.86	0.84
Acido clorogénico	5.74	4.58	4.68	4.78
Azúcares reductores	0.34	0.44	0.42	0.18
Sacarosa	5.30	7.95	8.04	8.15
Proteínas solubles	5.25	5.23	5.53	5.65
Materia minerales solubles	3.25	3.86	3.09	3.17
"Indosé"; ácidos orgánicos, sales (por diferencia)	10.69	9.32	10.22	8.54
Substancias totales insolubles en agua	47.60	42.90	43.60	43.50
Hemioelúcosa	23.10	21.90	22.00	22.20
Proteínas insolubles	6.04	5.02	4.96	4.46
Materias minerales insolubles ...	0.89	1.16	1.93	1.78
Otras substancias solubilizadas en HCl al 2/100 (por diferencia).	1.97	0.72	0.51	1.16
Celulosa	11.70	10.90	9.60	11.00
Otras substancias solubilizadas en medio sulfúrico (por diferencia)	2.30	1.90	1.40	1.80
Substancias no solubilizadas (Lignina, etc.)	1.60	1.30	3.20	1.10
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00

I.- Robusta del Congo.

II.- Costa Rica(lavado).

III.- Columbia Medellín excesivo (lavado).

IV.- Santos Extra (lavado).

TABLA # 2.3 . COMPOSICION QUIMICA DE LOS SOLUBLES Y RESIDUOS INSOLUBLES DEL CAFE. (BASE SECA, APROXIMADO)

COMPUESTO QUIMICO O CLASE	PORCIENTO	
	SOLUBLES	RESIDUOS
1. Carbohidratos (3 a 5 % de azúcares reductores)	35.0	65
(complejos cafés)	15.0
2. Aceites y ácidos grasos	0.2	18
3. Proteínas (aminoácidos y complejos).	4.0	15
4. Cenizas (óxidos)	14.0	Fracción de 1%
5. Acidos no volátiles		
Clorogénico	13.0
Caféico	1.4
Quínico	1.4
Otros	3.0
6. Trigonelina	3.5	Algunos décimos
7. Cafeína:		
arábicas	3.5	" "
robustas	(7.0)
8. Fenoles (calculados)	5.0	" "
9. Volátiles:		
Antes de secar - ácidos y esencia	(1.1)	nulo
Después de secar	<u>nulo</u>	<u>nulo</u>
TOTAL	100.0	98 +

TABLA # 2.4-A . COMPOSICION ESTIMADA DE LAS CENIZAS DEL CAFE. (1)

	C. VERDE	C. TOSTADO (2)	POLVO	RESIDUOS
Relaciones de peso seco (3)	1.176	1.0000	0.380	0.620
% de contenido de cenizas (base seca)	4.000	4.710	10.0000	1.170
Peso de cenizas por unidad de peso o. tostado, base seca	0.0471	0.0471	0.0380	0.0091
Acotaciones a la tabla:	(1) Winton y Winton (1945)			
	(2) Soluble			
	(3) Asumiendo 15% de pérdida en peso en el tostado.			

TABLA # 2.4 B . PORCENTAJE DE DISTRIBUCION DE LOS COMPONENTES DE LAS CENIZAS.

OXIDO MINERAL	CENIZAS c. verde y tostado %	CENIZAS SOLUBLES		CENIZAS EN RESIDUOS	
		% TOTAL	% SOLUBLE	% TOTAL	% RESIDUOS
K ₂ O	62.5	52.0	75.59	10.5	33.65
P ₂ O ₅	13.0	3.0	4.36	10.0	32.65
CaO	5.0	2.0	2.90	3.0	9.62
MgO	11.0	8.0	11.63	3.0	9.62
Fe ₂ O ₃	1.0	0.4	0.58	0.6	1.92
Na ₂ O	0.5	0.4	0.58	0.1	0.32
SiO ₂	1.0	1.0	3.21
SO ₃	5.0	2.0	2.90	3.0	9.61
Cloruros	1.0	1.0	1.46
TOTALES	100.0	68.8	100.00	31.2	100.00

TABLA # 2.4 C . COMPOSICION DE LAS CENIZAS DEL CAFE. (Según König)

COMPONENTE	MOKA %	MARACAIBO %	JAVA %	RIO %
Sílice	0.88	0.88	0.92	0.69
Hierro en Fe ₂ O ₃	0.89	0.89	1.16	1.77
Calcio en CaO	7.18	5.06	4.84	4.94
Magnesio en MgO	10.68	11.30	11.35	10.60
Potasio en K ₂ O	59.84	61.82	62.08	63.30
Sodio en Na ₂ O	0.48	0.44	0.17
Fósforo en P ₂ O ₅	12.93	13.20	14.09	11.53
Acido sulfúrico en SO ₃	4.43	5.10	4.10	4.88
Cloruros como Cl	1.25	0.59	0.73	0.48

TABLA # 2.5 . COMPOSICION DE LOS CAFES VERDES DE CEYLAN, JAVA, MALABAR, MOKA, MISORE Y OTROS (Según Dragendorff).

COMPONENTE	MAXIMO	MINIMO	VALOR PROMEDIO
Cafeína	2.21 %	0.64 %	1.16 %
Cenizas	4.87 %	3.87 %	4.41 %
Acido fosfórico	0.40 %	0.28 %	0.20 %

TABLE # 2.6 . COMPOSICION QUIMICA DE LAS GRASAS Y ACEITES EN LOS VEGETALES (Según Conant en 1939, Shreve en 1945 y Eokey en 1954) .

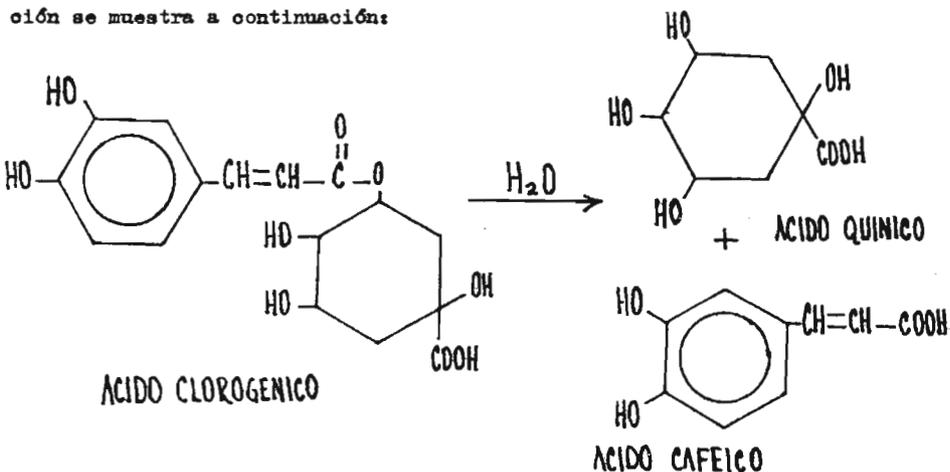
No. de átomos de carbono	TRIGLICERIDO	PUNTO DE FUSION		VEGETALES QUE LO CONTIENEN									
		°F	°C	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
8	Caprílico	61	16	8
10	Capríco	88	31	7
12	Láurico	109	43	47
14	Mirfístico	129	54	3	...	1	18
16	Palmítico	145	63	28	28	21	7	7	9	35	15	4	2
18	Estearico	156	69	10	25	22	4	3	2	49	10	4	3
18	Oléico	57	14	21	39	29	32	43	6	25	70	16	13
18	Linoléico	32	0	28	...	23	49	39	3	...	5	30	...
18	Linoléico	32	0	2	73
20	Arquídico (1)	3	1	1
	Otros glicéridos	8	44	9
	No saponificables	7
TOTAL				99	100	96	95	93	100	100	100	100	100

Acotaciones a la tabla # 2.6 : A= café, B= mantequilla, C= semilla de algodón, D= semilla de soya, E= maíz, F= coco, G= tallow, H= oliva, I= semilla de lino, J= tung .

(1) Acido elecesterático, isómero del ácido linoléico.

2.1.3.3 PRINCIPALES CONSTITUYENTES DEL CAFE.

1) Acidos y taninos. Los granos de café contienen diversos ácidos orgánicos, especialmente ácidos fenólicos que presentan carácter de taninos. Rabenhaut distingue los taninos catéquicos, en el pericarpio de los frutos; los taninos gálicos, cuya presencia es muy discutida; y los taninos clorogénicos, especialmente representados en los granos bajo la forma de ácido clorogénico, en estado de clorogenato de cafeína y potasio, cuya fórmula condensada es: $C_{32}H_{36}O_{19}K \cdot (C_8H_{10}O_2N_4)_2 \cdot 2H_2O$, el cual fué aislado en forma de prismas incoloros por Goerter. Este ácido es soluble en agua, pero la cafeína no puede ser extraída de los cristales secos con solventes anhidros, mientras que, en el caso de que estén húmedos, toda la cafeína puede ser extraída. El ácido clorogénico al hidrolizarse en la torrefacción, se descompone en ácido caféico y ácido quínico (el cual es muy abundante en el reino vegetal), lo cual puede ocurrir también por la acción de un álcali. La reacción se muestra a continuación:



Se denominan ácidos debido a los grupos carboxílicos que presentan; sin embargo, sus sabores son más amargos y astringentes que ácidos, ya que el grupo cíclico es fenólico. Se han identificado una gran cantidad de productos fenólicos en el café tostado, y algunos originarios del ácido clorogénico.

Los procedimientos analíticos y las propiedades del ácido clorogénico han sido estudiados y reportados por Moores (1948), Karrer (1950), Barnes (1951) y Lee (1962).

Existen en el café otros ácidos orgánicos, entre los que pueden mencionarse el oxálico, el málico, el cítrico, el tartárico y el pirúvico, que

son no volátiles y no aromáticos. La concentración de ellos está entre el 0.2 y el 0.5 % tanto en el café verde como en el café tostado, y pueden ser detectados por el sabor. El ácido pirúvico aparece solamente en el café tostado en una concentración de 0.05 % y se oxida fácilmente a ácido acético.

ii) Agua. Los cafés verdes comercializados acusan generalmente un nivel de agua comprendido entre el 10 y el 13 %. Las legislaciones de los estados productores así como la de los países consumidores, fijan entre 12 y 15 % la tasa límite admisible. Por encima de este porcentaje, la conservación del café se ve comprometida, especialmente en medio húmedo no tarda en enmohecerse y decolorarse. Por el contrario, es raro que los cafés se comercialicen con menos del 10 %.

iii) Carbohidratos. Forman desde simples azúcares hasta polisacáridos, triosas, etc. En el grano verde de café hay almidones o féculas y dextrinas (féculas solubilizadas por calor). En los granos de café tostado hay pentosas, las cuales forman parte de un grupo de polisacáridos llamados hemicelulosas, las cuales son solubles en álcalis. También existe lignina, la cual es un agente de unión para las celulosas, y es un material amorfo de alto peso molecular, de naturaleza colorida. Existe también halocelulosa, la cual es insoluble en álcalis.

iv) Constituyentes minerales. Estudiados por Muller (1958), Haarer (1962) y Gialluly (1958), y entre los cuales se encuentran fosfatos, nitratos, amoníaco, urea, sulfatos, y también iones tales como hierro, potasio, calcio y magnesio, y elementos de transición como el manganeso, boro, cobre, zinc y otros.

v) Proteínas. Existen algunas moléculas pequeñas solubles en agua, cuya unidad básica es el aminoácido. Algunas de las identificadas en el café son la metionina y la cisteína, las cuales contienen un grupo mercaptano. En general, puede afirmarse que el café tiene un bajo contenido proteico.

vi) Fosfatos. Aparecen en forma de fosfolípidos, fosfoproteínas y glicéridos grasos como la lecitina.

vii) Fenoles. En general son los obtenidos por derivación del ácido clorogénico, y no están todavía clasificados, debido a que varían poco con respecto a otros compuestos. Son importantes debido a que dan parte del sabor. Representan no más del 5 % de la composición de solubles del café (Prescot y colaboradores 1937). Son materiales de naturaleza altamente colorida.

viii) Materiales componentes del aroma. Generalmente están consti-

2.1.3.3.2 . CONTENIDO PROMEDIO DE CAFEINA EN LAS DIFERENTES PARTES DEL
CAFE (dependiendo de la especie).

Grano	1.0 a 2.5 %
Pulpa	9.0 % (base seca)
Hojas	0.5 a 0.9 %
Flores	0.9 %
Tronco	0.08 %
Pergamino	0.55 %

2.1.3.3.3 BENEFICIADO DEL CAFE.

Los frutos maduros del cafeto se tratan en los mismos lugares de producción y sufren una serie de operaciones que tienen por objeto despojar al grano de sus envolturas (pulpa, mucílago, pergamino, película) y mejorar su presentación.

Para obtener el grano comerciable, se recurre a alguna de las técnicas siguientes:

VIA HUMEDA: en la cual la manipulación de los frutos frescos se efectúa en tres tiempos:

i) Eliminación de la pulpa (despulpado), del mucílago (desmucilaginoación) y lavado.

ii) Secado del café pergamino.

iii) Eliminación de las envolturas internas, pergamino y película.

VIA SECA: que se resume en dos tiempos:

i) Secado de los frutos (café en fruto o café cáscara).

ii) Eliminación de las envolturas internas, pergamino y película, además de la pulpa secas en una única operación mecánica (decortioación).

Las dos técnicas significan una serie de operaciones cuya sucesión queda indicada en la figura 2.2 , en la cual puede observarse que las últimas operaciones se aplican indistintamente a los cafés obtenidos por cualquiera de los dos métodos.

En el beneficiado del café, aparte del grano del café se obtienen subproductos tales como la cereza, el pergamino o cascarrilla y los licores de lavado y fermentación, los cuales como se ha comprobado, contienen cafeína, sin embargo, la cantidad de estos subproductos y la cantidad de cafeína contenida en ellos no son suficientes para garantizar su aprovechamiento comercial, mediante procesos extractivos que utilicen estos subproductos como materia prima. Por esto, se ha procedido a tratar los granos del café considerados como corrientes, en procesos de descafeinización, obteniéndose así un

túidos por aldehidos, cetonas, y ésteres de los ácidos antes mencionados. Entre los aldehidos se encuentran el acetaldehido, el propionaldehido, el butiraldehido, el valer aldehido, el furfural, etc. Entre las cetonas se encuentran la acetona, la acetilmetilcarbinol, la diacetilcetona, y la metil-etilcetona. La mayoría de estos componentes fueron identificados por Rhoades, Merritt, Proctorzlatkis, y Sivetz.

ix) Vitaminas y alcaloides. Entre los alcaloides contenidos en el café se encuentran la cafeína y la trigonelina. Además se encuentra la piridina en proporción de 200 ppm, en el café tostado como producto de descomposición de la trigonelina. Por este mismo motivo, puede encontrarse también en el café tostado vitamina PP (Nicotinamida, ácido nicotínico o niacina), en proporción de 100 ppm en un tostado claro y 400 ppm en un tostado obscuro. Puede afirmarse que cada taza de café contiene un décimo de los requerimientos dietéticos humanos de esta vitamina. Entre otras vitaminas que se encuentran en el café podemos mencionar: tiamina (200 ppm en el café verde), riboflavina (2 a 3 ppm), ácido pantoténico (10 a 23 ppm), colina (600 a 800 ppm), ácido fólico (0.2 ppm), vitamina B₆ (1.4 ppm) y vitamina B₁₂ (trazas).

2.1.3.3.1 CONTENIDO DE CAFEINA EN LAS DIFERENTES ESPECIES DEL CAFE.

De las fuentes bibliográficas, pueden resumirse las siguientes proporciones de cafeína en varias especies de café:

i) De acuerdo a H. Hadorn y H. Suter:

Robusta del Congo (lavado)	1.99 %
Santos Extra	1.19 %
Columbia Medellín excesivo	1.16 %
Costa Rica (lavado)	1.19 %

ii) De los estudios hechos por Elder (1949) y Lockhart et. al, (1957), se reporta como promedio 1.0 % para el Coffea Arabica y 2.0 % para el Robusta.

iii) Dragendorff reporta para cafés de Ceilán, Java, Malabar, Moka y Misore un máximo de 2.21 % y un mínimo de 0.64 %; el promedio del reporte es de 1.16 %.

iv) König reporta para el café tostado un promedio de 1.27 % y para el café verde 1.33 %.

v) En México investigadores como Kuncze Alarcón, Cortina Anciola, y otros han realizado estudios del contenido de cafeína en las diferentes especies del país, promediando 1.16 %. Estas tablas se anexan en el apéndice II-D del presente trabajo.

sis), que se realizan con mayor intensidad a temperaturas bien determinadas. Igualmente ha comprobado que alguna de estas reacciones comienzan cuando algunas no han terminado todavía.

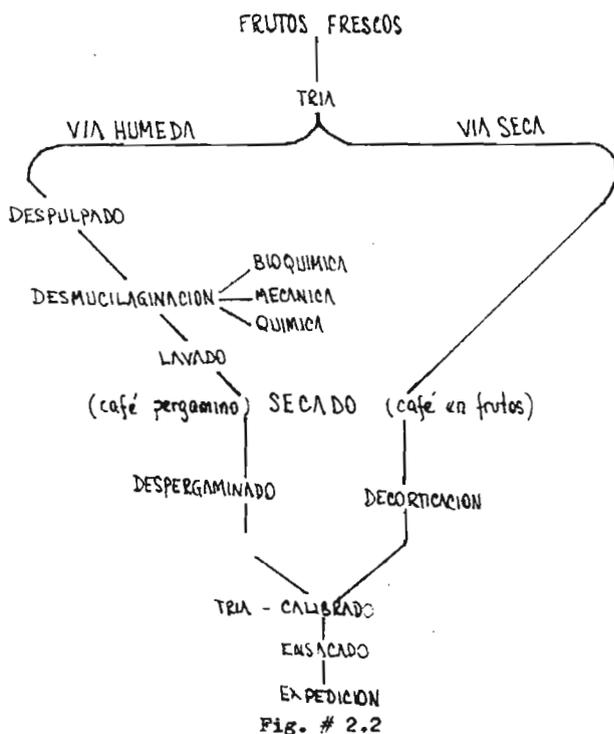
La recuperación de sustancias aromáticas volátiles que se desprenden en el momento de la torrefacción y que son arrastradas al exterior por los gases calientes, ha sido objeto de numerosos estudios. Al mismo tiempo que proporciona al café sus calidades gustativas y aromáticas, la torrefacción provoca algunas modificaciones en el grano. Primero, se registra una pérdida de peso, consecuencia de la evaporación de una gran parte del agua contenida en el café verde que varía entre 14 y 23 %. Su importancia depende primero del porcentaje del grano verde, luego de su origen botánico, del modo de preparación de las semillas en el lugar de producción, de las condiciones de almacenaje, de la técnica de torrefacción etc. Con la torrefacción llamada francesa, muy empleada sobre todo para los cafés Canéphora, la pérdida de peso alcanza, e incluso sobrepasa el 20 %. Con torrefacciones más claras (Alemania), la pérdida ponderal se sitúa en los alrededores del 15 al 16 %. La evaporación del agua no es la única responsable pues también se debe a la eliminación de la película plateada (0.2 a 0.4 %) y al desprendimiento de ciertos recubrimientos.

P. Mavallier define las modificaciones químicas del siguiente modo: "El agua se evapora, pero como se forma una poca por descomposición química de compuestos orgánicos, el café torrefacto retiene o absorbe cierta cantidad. Las sustancias minerales no se modifican sensiblemente, y su cantidad relativa aumenta a consecuencia de la pérdida de agua y de los compuestos orgánicos volatilizados."

Las sustancias nitrogenadas totales representan en el café tostado casi la misma proporción que en el verde. Esta observación demuestra que los compuestos nitrogenados desaparecidos son aproximadamente proporcionales a la suma de los constituyentes volátiles eliminados en el curso de la torrefacción. Es pues erróneo, deducir de la aparente fijeza de las cantidades de nitrógeno total, que los compuestos nitrogenados no han sufrido transformaciones. Estas modificaciones provocan la aparición de sustancias fijas que permanecen en el grano y de sustancias volátiles que desaparecen en su mayor parte. Pero el café tostado que tiene una estructura porosa retiene por absorción una parte de los compuestos volátiles formados. Los rastros de las sustancias nitrogenadas volátiles en el curso de la torrefacción aportan una preciosa contribución al complejo aromático.

Las sustancias grasas conservan igualmente un nivel relativo más o

café descafeinado y la cafeína mezclada con otras sustancias susceptibles de extracción, de acuerdo al método utilizado. Del hecho de obtener la cafeína en estado impuro se deriva la necesidad de elaborar procesos de purificación que proporcionen al alcaloide con una pureza al grado farmacopea.



2.1.3.3.4 TORREFACCION DEL CAFE. SUBPRODUCTOS.

Las cualidades aromáticas del café no aparecen ni se desarrollan si no es bajo la acción de altas temperaturas, a las que es sometido en el curso de la torrefacción, llamada también "quemado" o "tostado". Aparte de las modificaciones que se producen en su aspecto exterior (color, volumen y contextura) durante esta operación, el producto es sujeto a profundas transformaciones químicas, algunas de las cuales originan el aroma y el sabor especiales y característicos del café.

La complejidad de los fenómenos que tienen lugar en el café en el curso de la torrefacción ha sido subrayada por E. Orozco, el cual ha determinado experimentalmente que se producen durante la torrefacción cuatro grupos principales de reacciones (deshidratación, hidrólisis, desmólisis y catáli-

menos estable, o que incluso, parece a veces aumentar. Esto indica que la pérdida de materia grasa es proporcionalmente más débil que la pérdida total de sustancias fijas iniciales. Por consiguiente la materia grasa proporciona una pequeña cantidad de principios volátiles, lo que no excluye que eventualmente estos principios alcancen una cierta importancia cuantitativa. Sin embargo, bajo la influencia del calor, las materias grasas son liberadas de los complejos protídicos o glucídicos, en que están incluidas. Se observa que la materia grasa exuda con mayor facilidad del café tostado que del café verde. Esta materia grasa libre juega el papel de solvente y fijador de diversos principios aromáticos, por un fenómeno análogo al de la enfloración (enflourage), que se utiliza en perfumería, y puede igualmente proteger a los principios aromáticos contra el oxígeno atmosférico. De hecho, si bien no parece que una gran parte del aroma del café esté originado por la materia grasa, ésta interviene en la fijación del aroma.

Los glúcidos son muy afectados por la torrefacción; las moléculas más grandes se escinden, y las más pequeñas se transforman en productos volátiles, por lo que parece ser que una buena parte de los componentes sápidos del café tostado provienen de los glúcidos; sin embargo, también son capaces de formar ácidos volátiles, aldehídos y otros compuestos ternarios que matizan el aroma.

Los ácidos subsisten parcialmente tras el tueste, pero es necesario advertir que el contenido del café en ácidos solubles evoluciona mucho en el curso de esta operación. Los ácidos volátiles desempeñan un papel importante en el aroma y en el sabor de la bebida.

Los taninos quedan también muy degradados. Además de que liberan la cafeína que retenían, sufren una importante pérdida de masa, seguramente debido a que aparece una cantidad equivalente de productos volátiles. Los alcaloides sufren diversas transformaciones: la cafeína se volatiliza parcialmente sin descomponerse, mientras que la trigonelina es parcialmente destruida y probablemente participe en la formación de piridina y de ácido nicotínico. Cabe pensar que los principios aromáticos derivan de las sustancias fijas más afectadas por el tueste.

El proceso de torrefacción puede ser efectuado en forma continua o en forma intermitente (batch). Existen muchos métodos para llevar a cabo esta operación, los cuales están diferenciados en la forma de calentamiento.

En los procesos de torrefacción la cafeína es parcialmente sublimada y pasa a formar parte del hollín, el cual podemos, en nuestro caso, considerarlo como un subproducto de la torrefacción. Las investigaciones realiza-

das han demostrado que el hollín del café contiene un promedio de un 5 a un 12 %, y algunas veces, alcanza un 20 % y hasta más, de cafeína en base seca. Lo anterior depende sobre todo del tipo de café, del proceso de tostación, así como de algunos ingredientes extraños añadidos al café antes de la tosta oión, tales como azúcar, caramelo, garbanzos, habas, achicoria, etc., práctica muy difundida lamentablemente. Los ingredientes añadidos al café contienen en su mayoría resinas solubles en agua, las que dan soluciones oscuras, de las cuales es muy difícil cristalizar el alcaloide.

2.1.3.4 DESCAFEINIZACION. HISTORIA. PROCESOS GENERALMENTE USADOS. PATENTES.

La descafeinización es el conjunto de técnicas por medio de las cuales es extraída la cafeína de los vegetales que la contienen, habiéndose generalizado el uso de la palabra para la extracción de ésta a partir del café.

2.1.3.4.1 HISTORIA.

Al comienzo de este siglo fue desarrollado en Europa el primer proceso comercial de descafeinización del café por la Kaffee H.A.G. de Bremen, Alemania. Por este tiempo, Ludwig Roselius con Meyer y Wimmer desarrollaron numerosas patentes en los Estados Unidos y muchos países europeos. La patente de los E.U.A. en 1908 despliega substancialmente la idea básica que fue usada por décadas, y en la cual, los granos de café verde son humedecidos con vapor por 5 horas, hasta un porcentaje de 21 % de humedad, aproximadamente. Después de mojados, tratados con hidróxido de amonio o ácido, según el caso, y después, por medio de solventes tales como tricloroetileno, cloroformo, benceno, es realizada la extracción a los granos ya tratados de esta forma; se les pasa vapor para destilar el exceso de solvente y posteriormente se les seca.

Excesos de solvente clorado pueden ser detectados en las soluciones por medio de la prueba de flama de Beilstein.

El café verde y tostado descafeinado fue vendido exclusivamente en esta forma hasta después de la segunda guerra mundial, siendo a partir de entonces que los cafés solubles descafeinados tomaron importancia en los E.U. A. y Europa. Históricamente la Kaffee H.A.G. fue líder en el campo de la degcafeinización hasta la Segunda Guerra Mundial, pero a partir de 1932, General Foods Co. se apropió de esta posición con la marca Sanka y su planta de diseño alemán para la producción de café tostado descafeinado en Brooklin, N.Y. En 1946, Sanka fue vendido por primera vez como café soluble. Hasta antesde 1946, el mercado internacional era dominado por Kaffee H.A.G.

En la actualidad más del 10 % de todos los cafés solubles vendidos en

Los E.U.A. y Europa, son descafeinados. Para los E.U.A. , donde existe un mercado anual de más de 400 millones de dólares, cerca de 45 millones son solubles descafeinados, de los cuales Sanka de General Foods, es el líder en ventas; aproximadamente en 1955, Nescafé introdujo su marca Decaf y posteriormente su marca Chase; y Sanborn su marca Siesta. En 1960, Tenco produjo también una marca de café descafeinado instantáneo. Cafés verdes o instantáneos descafeinados pueden ser fabricados de acuerdo con varias firmas europeas, particularmente Koffex S.A., de Schaffhausen, Suiza, para la cual Max Brunner y E. Birgin tienen varias patentes. (Para mayor información consultar la lista de patentes que se anexa en el apéndice II-D del presente trabajo).

En 1942-43, Berry y Walters, de General Foods Co., describen un nuevo proceso de descafeinización usando extracción acuosa de los granos de café verde; los extractos acuosos de cafeína resultantes son extraídos a su vez por solventes. Aún cuando esta patente ya expiró, el proceso usado actualmente es substancialmente el mismo que el patentado.

2.1.3.4.2 PROCESOS GENERALMENTE USADOS.

Al principio se pensó extraer la cafeína directamente del café verde tal y como era recibido en los países de producción, es decir seco, pero debido a la imposibilidad de que los disolventes orgánicos penetren al interior del grano y se apoderen del alcaloide presente en el clorogénato cafeína-potásico, se tuvo que triturar el grano, lo cual presenta trabas técnicas debido a que el café verde es muy correoso. Entonces se utilizó el café tostado o torrado, pero existía el inconveniente de que los aceites esenciales que le dan al café-bebida su aroma y sabor característicos, eran extraídos conjuntamente con el alcaloide y no podían ser fijados de nuevo en el café. Debido a lo anterior, se buscó la forma de extraer el alcaloide sin alterar el grano o haciéndolo lo menos posible, lo cual dio como resultado infinidad de métodos patentados para ello y los cuales pueden ser clasificados en tres grupos (Algunos de ellos son descritos en apéndice II-E).

- a) Extracción con solventes orgánicos
- b) Extracción acuosa
- c) Otros medios de descafeinización
- a) Extracción con solventes orgánicos.

Este tipo de extracción consta fundamentalmente de cuatro etapas:

- i) Humidificación de las semillas hasta un cierto porcentaje de humedad.

ii) Extracción directa de la cafeína del grano por medio de un solvente orgánico apropiado (tricloroetileno, cloroformo, benceno, etc.). Recuperación del solvente y obtención de la cafeína, siendo necesaria una posterior purificación de ésta.

iii) Eliminación de los restos del solvente que quedan ocluidos en las semillas del café.

iv) Secado del café descafeinado para darle la humedad original, y dejarlo en condiciones de ser usado comercialmente.

Los métodos de extracción por solventes más utilizados son los siguientes:

1.- Métodos basados en el tratamiento del café verde con vapor o agua para humidificación, seguida de una extracción directa con un solvente adecuado, tal como alcohol diluido, benceno, cloroformo, o algún otro solvente halogenado a temperaturas menores de 45°C (Wimmer, K.H., varias patentes), seguida de una extracción del solvente al vacío, lo cual proporciona crudos de cafeína sumamente grasosos.

2).- Algunos autores sugieren el uso de otros solventes, tales como: ácido acético o ácido sulfuroso (Uteschtr, E.); con acetato de etilo a 78°C en una centrifuga (Sisser, L.); con ácido acético seguido de éter bajo presión, o incluso con un álcali al 10% y descafeinizando el extracto con un solvente orgánico pesado (Trillich, R.); solventes polihalogenados seguidos de vapor para su total extracción del grano, recomendándose los de punto de ebullición de 36 a 45°C (Lombaers, H.C.E.); con diclorometano (Meyer, Roselius y Wimmer para la Kaffe H.A.G.); con alcoholes, ésteres y cetonas (Kundig, F.); a presión de 15 atmósferas con solventes halogenados (Walliseller, F.K.); a presión con alcoholes pesados o cetonas (Koro, Kaffee, Cie); con emulsiones de solvente orgánico y agua (Schrele, E.); con emulsión acuosa de un aceite parafínico (Brunner, M.); con peróxido de hidrógeno para aflojar los granos y destruir los tanatos y luego extraer con diclorometano (Gilbert, E.); con el cis-dicloroetileno (Brunner, M.); con una mezcla de éter y agua (Grethe, T.); con cloruro de etileno (Helmke, Tyberhein y Baker); con tricloroetileno, con la variante de retornar el aroma y sabor extraídos (Ruppert, F.); con algún acetato y agua (Grethe, T.); con α , α y α , β dicloroetano (Mo Lang, J.); con una emulsión de tricloroetileno y cloroformo (Schrele, E.); con una mezcla de pequeña cantidad de cloroformo para extraer la cafeína y una muy grande de hidrocarburos, para extraer aceites (Polin, H.S.); etc.

En muchos de los métodos anteriores la extracción es seguida de una

etapa de recuperación del solvente o extractos, y de una operación de agotamiento del solvente ocluido en los granos por medio de una corriente de vapor o de aire caliente, o incluso por simple calentamiento del grano, llevándose luego éstos a sequedad, y la cafeína a posterior purificación. En varias patentes se definen, incluso, los métodos de tratamiento, recomendándose la recirculación de los extractos del sabor y aroma del café.

Existe un procedimiento ideado por Robinson, F.W., en el cual después de realizada la humidificación, la extracción con solvente orgánico y el agotamiento del mismo con vapor vivo, se enfrían los granos, y aún húmedos, se llevan a un tratamiento enzimático con *Aspergillus Ochraceus*, para mejorar el sabor del café descafeinado.

Entre los procesos actualmente en uso, y que representan un alto porcentaje de la producción de cafeína en el mundo, están los utilizados por la Kaffee Handelsgesellschaft (Kaffee H.A.G.), en sus diferentes plantas (Bélgica, Holanda y Alemania), basados en los métodos de extracción por solventes orgánicos, generalmente tricloroetileno, según Scheele y Ruppert; por la Sociedad Cafesa y la Sociedad Coffex H.A.G., de Francia y Alemania, basados en la extracción por *o*-dicloroetano propuesta por Helmke, Tyberghein y Baker; y por último, en la compañía Nestlé en Suiza, E.U.A. y otros países, con *o*-dicloroetileno, según lo propuesto por Brunner. En los E.U.A., la compañía General Foods Co., tiene un procedimiento sugerido por Rector, T.M., el cual es un proceso con tricloroetileno a contracorriente, con recirculación del solvente.

Un diagrama típico de este tipo de procesos con solventes orgánicos se presenta a continuación; según la compañía constructora suiza BUZZ Ltd. (Figura # 2.3).

b) Métodos de extracción acuosa del grano verde.

Los métodos de extracción acuosa están basados en las siguientes etapas:

i) Humidificación del grano, para lo cual puede ser usada agua caliente o vapor; hasta alcanzar un cierto porcentaje de humedad y elevar su temperatura.

ii) Extracción con agua caliente durante un cierto tiempo de residencia. Puede existir recirculación o ser intermitente.

iii) Extracción de la cafeína del extracto acuoso por medio de solventes específicos.

iv) Recuperación del solvente y de la cafeína cruda.

v) Secado del grano.

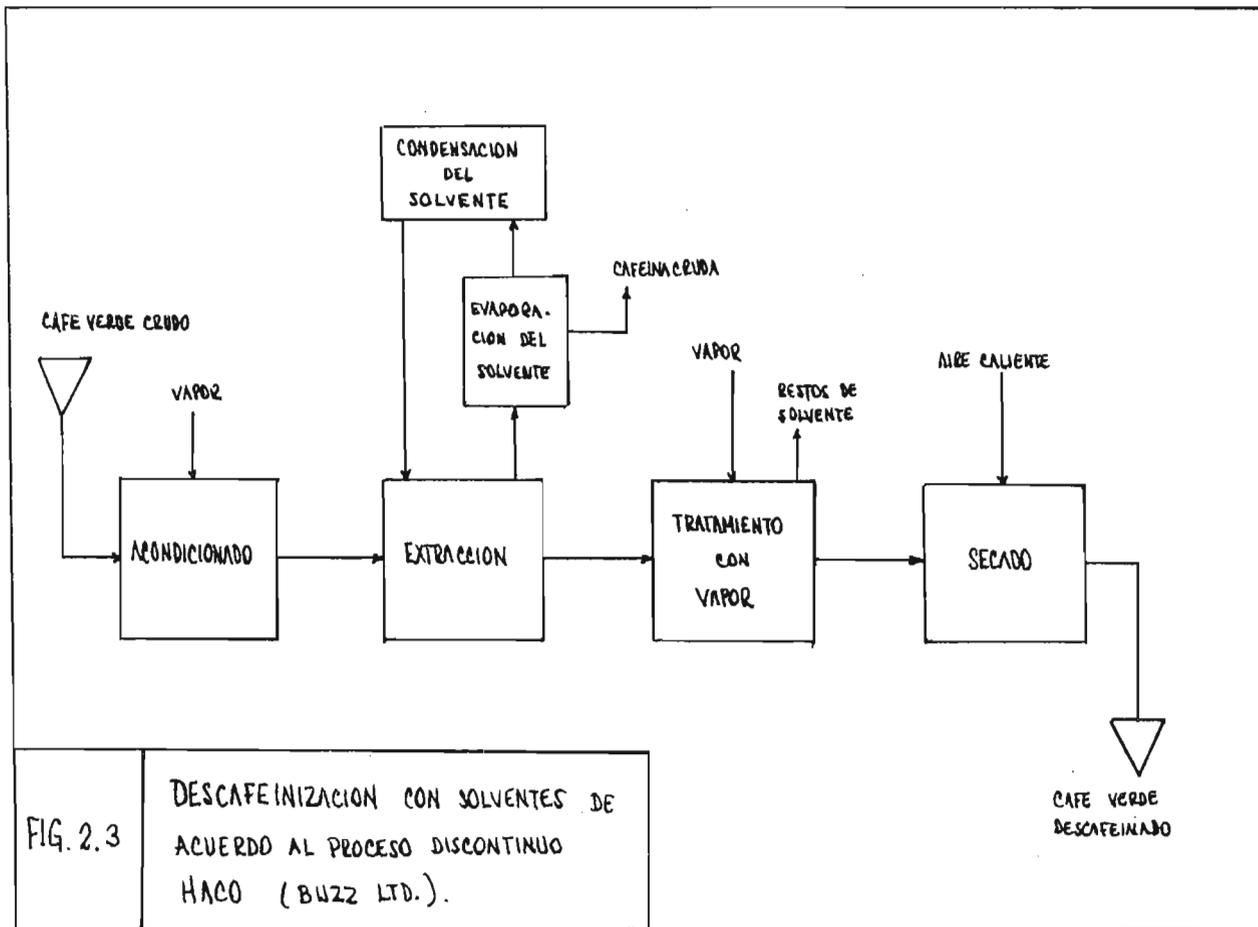


FIG. 2.3

DESCAFEINIZACION CON SOLVENTES DE
ACUERDO AL PROCESO DISCONTINUO
HACO (BUZZ LTD.).

CAFE VERDE
DESCAFEINADO

Sobre este tipo de extracción fueron realizados diversos estudios como los de Meyer, J.F.; Roselius, L.; Wimmer, K.H.; Geisler, L.W.; Rosewater, N. (el cual no usa solventes, sino simple enfriamiento del extracto); Whitaker, M.C.; Metzger, F.S.; Eden, F.R.; Cassner, C.O.; Klappreth, W.; Neustadt, G.; Neustadt, I.; Closmann, E.A.; hasta culminar con los estudios realizados por Berry y Walters, R.H., los cuales proponen un método continuo de extracción acuosa (procedimiento usado por General Foods Co.), en el cual la parte acuosa rica en cafeína es extraída, a su vez, por medio de un solvente orgánico. En este proceso la extracción acuosa de la cafeína del grano verde puede ser a contracorriente, aunque no es tan eficiente como una batería de percoladores, como la que ellos proponen.

Este procedimiento tiene una capacidad de extracción del 98 % de la cafeína, en un tiempo de residencia de 8 h. Existe una recirculación de los extractos acuosos con objeto de lograr un mejor humedecido de los granos y una mejor extracción.

El enjuagado de los granos es con agua de refresco. La velocidad de extracción de la cafeína es lenta, y según Barch (1957), varía con el tipo y tamaño de los granos. Los tipos de café utilizados son el Robusta y el brasileño, debido a su mayor contenido de cafeína y menor costo. El solvente orgánico utilizado para la extracción es, generalmente, tricloroetileno a 88°C, y la extracción líquido-líquido se hace a contracorriente en columnas empacadas y más recientemente, en reactores de contacto de discos rotatorios, que generan un flujo turbulento, que aumenta el área de contacto entre las dos fases.

Los extractores acuosos, ya descafeinados con solventes, saturados con otros solubles de café verde y con solvente halogenado, son agotados de éste último, bien sea en un evaporador flash o en un evaporador rotatorio de película al vacío, y después, se regresa al sistema de percolación a contracorriente.

Las proporciones propuestas para la extracción con el solvente son de 40 a 1 (tricloroetileno-agua) (Barch, 1957), o bien, para el reactor rotatorio de 6 a 8, considerando que la distribución de cafeína entre los 2 solventes no alcanza el equilibrio total.

El solvente orgánico contiene a la salida un 0.1 % de cafeína y algunos aceites y otros solubles del café verde, incluyendo fenólicos, ceras y breas. Puede ser tratado de dos formas:

- 1.- Evaporándolo completamente, se obtiene un residuo conteniendo la mayoría de la cafeína y los constituyentes solubles extraídos, entre los

cuales se encuentran las ceras y breas insolubles en agua, pero extraídas por simple arrastre físico a elevada temperatura, y las cuales se solidifican dando a los crudos un carácter aglutinado. El contenido de cafeína de estos crudos está entre 60 y 70 % si los extractos son de cafés "nuevos" es decir, de primeros extractos, y será menor, si los extractos son de recirculaciones de agua de refresco cuando se alcancen las últimas etapas de extracción. Generalmente se mezclan.

2.- El solvente puede ser evaporado totalmente, y el residuo redissuelto en agua caliente, con la mayoría de la cafeína y los constituyentes solubles en agua disolviéndose y el resto, en su mayoría breas, flotando o precipitándose. Esto trae como consecuencia crudos más puros por cristalización y una posibilidad de recuperación de muchos de los constituyentes aromáticos del café que hayan sido arrastrados, al recircularse estos licores. El contenido de cafeína de estos crudos varía entre 70 y 85 %, pudiendo incluso purificarse mayormente aumentando incluso la recuperación de otros solubles en sucesivas cristalizaciones. De realizarse estas operaciones, podemos afirmar que el grado de purificación no aumenta demasiado pero sí sirve para la recuperación de algunos solubles, por lo que pocas veces se recurre a más de una cristalización "in situ", es decir en la planta de descafeinización.

En ambos casos, el solvente es recuperado en esos porcentajes, pero las pérdidas son cuantiosas aún, debido a la oclusión de éste en los crudos, la segunda operación presenta entonces la variante de utilizar vapor saturado en equipos cerrados, para evaporar hasta las últimas partes del solvente y provocar simultáneamente una disolución de los crudos en los condensados del vapor, seguida de la adición de más agua caliente para la extracción del evaporador. Esto representa mayor recuperación del solvente y mayor limpieza del equipo aunque requiere un riguroso cuidado para prevenir las emulsiones y la formación de azeótropos. Esto puede solucionarse llevándolos a reposo y permitiendo la separación de las dos fases acuosa y orgánica en tanques a presión.

3.- El tricloroetileno puede ser completamente concentrado hasta 10 o 14 veces por evaporación. Posteriormente se hace pasar a través de una fase continua de agua a temperatura ambiente en una torre empacada o en el mismo reactor rotatorio, lo que resulta en una solución acuosa de cafeína al 1 % aprox. Puede incrementarse la transferencia si se aumenta la temperatura a 60°C y se acidula ligeramente la fase acuosa. La proporción tricloroetileno-agua puede ser de 1 a 1, ya que la distribución de la cafeína

entre los solventes no alcanza el equilibrio total. Puede entonces agotarse la cafeína de la fase acuosa por simple evaporación y utilizando cristalizaciones sucesivas u otros medios. El contenido de cafeína para un primer paso está alrededor de 80 a 85 %, que constituye un promedio aceptable del tipo de crudos que el proceso mencionado produce.

Las dos plantas más grandes de descafeinización utilizando métodos acuosos en los Estados Unidos, son las plantas de General Foods, Co. en Hoboken N.J. y en Houston, Tex. Bremen, es probablemente la planta más grande de Kaffee H.A.G., aún cuando éstos predominantemente utilizan métodos por extracción con solventes y por destrucción de la cafeína; así mismo, existen otras plantas más pequeñas en Bélgica (en donde la Caffex H.A.G. descafeiniza el extracto acuoso con carbón activado), Suiza, Francia y los E.U.A., y otros países del mundo. (La fig. 2.4, ilustra el proceso).

c)- Métodos extractivos con otras sustancias y métodos destructivos.

Estos métodos extractivos tienen fundamentalmente los mismos principios del beneficiado del café y de la extracción acuosa, pero pretenden provocar esta última por medio del uso de álcalis o de ácidos, o incluso de otras sustancias. En su mayoría son simplemente métodos de investigación, aunque algunos han tenido aplicación industrial en diferentes épocas, especialmente en Gran Bretaña, Bélgica y Francia.

2.1.3.4.3 PATENTES.

Para resumir lo anteriormente expuesto se anexa en el apéndice II-E una lista cronológica de las principales patentes de descafeinización, la cual permitirá elaborar una secuela de trabajo en el curso de la investigación de los procesos referentes a la extracción de la cafeína.

2.1.3.5 DESCAFEINIZACION DEL HOLLIN DEL CAFE Y DEL CAFE TORRADO.

De acuerdo a los estudios realizados por varios autores acerca de la torrefacción, se asegura que la mayoría de los componentes del sabor y aroma del café-bebida provienen de la oxidación y desdoblamiento que muchos de los componentes originales del café sufren durante esta operación, mismos que serán extraídos por cualquier método extractivo con relativa mayor facilidad que del café verde, por varias razones; el aumento del volumen del grano, del arrastre que muchas de las sustancias sufren por la humedad saliente, la apertura de los poros, etc., tal como se observa en la elaboración de la bebida (Brewing).

La cafeína no sufre alteración alguna y disminuye su proporción en forma poco apreciable, por lo que puede ser extraída de esta etapa en forma más sencilla, sin embargo, obvio es decir que el café torrado constitu-

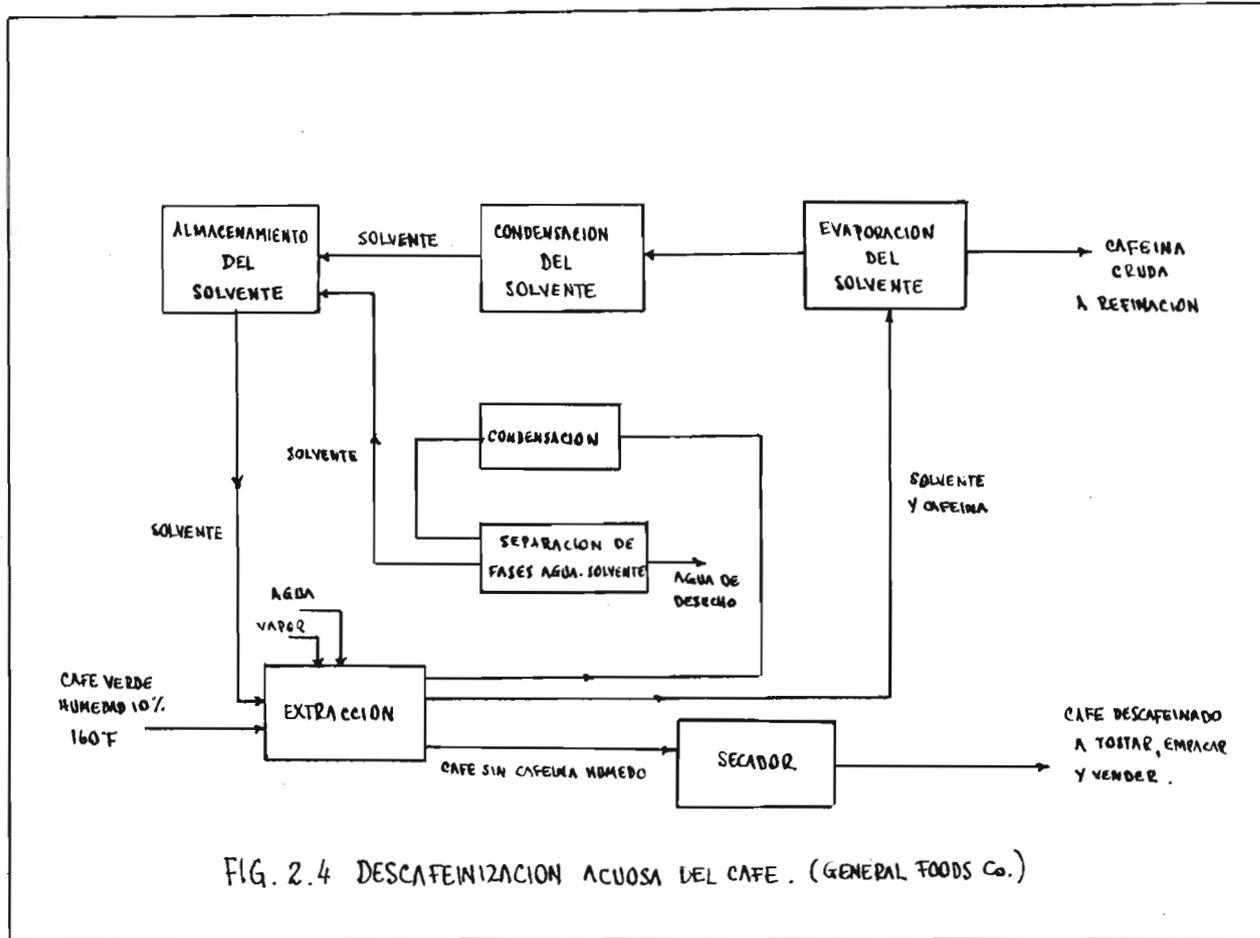


FIG. 2.4 DESCAFEINIZACION ACUOSA DEL CAFE. (GENERAL FOODS Co.)

ye en sí mismo un producto sumamente valioso como materia prima del café-bebida y sufriría cuantiosa pérdida en sabor, aroma, color y contextura con la descafeinización, por lo que sería imposible su utilización posterior.

A pesar de esto, se han realizado múltiples estudios, más con fines de investigación de la constitución del café-bebida o del mismo café torrado, que en lo referente a un intento de extracción. Entre ellos se encuentran los de: Whitaker y Metzger (1915), G. Conté, Ornfelt (1949), H.K. Durrenmatt (1942), Nutting (1957), Adler y Earle (1960). Estos autores proponen las siguientes relaciones de solvente orgánico-agua para la extracción 6 a 1 (Adler), 8 a 1 (Ornfelt) y 8 a 1 (Durrenmatt).

Al respecto de la utilización del hollín del café y de los subproductos de la torrefacción, como son el pergamino o tamo que cubre al grano de café seco y que se tiene en un 2 % aprox., y en el cual existe un 0.55 % en promedio de cafeína, y de la película plateada que en algunas ocasiones logra desprenderse del grano durante este proceso, podemos afirmar que no entran directamente en los procesos de descafeinización, sin embargo, son importantes en cuanto que contienen cantidades apreciables de cafeína aunque sean productos de desecho, por lo cual han sido investigados como fuentes de obtención del alcaloide.

Del hollín, hemos mencionado que tiene hasta un 20 % de cafeína en base seca, y generalmente entre 5 y 12 %. Han sido diseñados infinidad de procesos, siendo algunos de ellos explicados a continuación:

1) El hollín, extraído de la torrefacción, es mezclado con paja para aumentar su superficie de contacto en la disolución; se hace pasar una corriente de agua caliente, entre 80 y 90°C, por un cierto tiempo. La solución es tratada después con lechada de cal, con el fin de precipitar las impurezas insolubles. La lechada se agrega en caliente y con agitación; una vez tratada la solución, se filtra, para eliminar los lodos. Luego se evapora hasta llegar a una concentración de 15.4 % (una parte de cafeína por 5.5 de agua). La solución puede, al salir del evaporador, ser tratada de alguna de las siguientes formas:

1) Con carbón activado, a fin de retener algunas de las impurezas, llevando luego la solución a un cristizador, adonde para cristalizarse se deja enfriar, llevando luego los cristales a sucesivas recristalizaciones, que proporcionen la pureza adecuada.

2) Tratada a contracorriente con un solvente orgánico adecuado (trichloroetileno, cloroformo, dicloroetileno, etc.) y seguir los procedimien-

tos adecuados, indicados anteriormente para la extracción con agua.

ii) Otra forma de extraer la cafeína del hollín del café es tratando éste con solvente directamente, y seguir los pasos para la extracción con solventes orgánicos.

El tamo es la cascarilla que rodea al grano una vez seco. Este tamo se va a encontrar casi siempre mezclado con la tierra de los torrefactores, y puede estar húmedo ó seco. Si está húmedo se procede a secarlo, preferentemente a temperatura ambiente, y una vez seco, se tamiza en un tamiz del # 10, en el cual queda la cascarilla limpia; una vez hecho ésto, pueden seguirse los siguientes métodos:

i) Método de C.C. Keller, el cual consiste en tratar la cascarilla seca y limpia con suficiente cloroformo para humedecer perfectamente la cascarilla; luego se agrega hidróxido de amonio al 10% y se mezcla perfectamente, agitando continuamente. Luego se filtra, se evapora el cloroformo casi a sequedad y se agrega alcohol absoluto. Se evaporan ambos a sequedad. La cafeína resultante contiene esencias y grasas, por lo que debe ser purificada.

ii) Método de Hilger y Juckenack, que consiste en tratar el tamo del café con agua y luego, llevarlo a ebullición por un corto tiempo, se enfría a 60 u 80°C, y se agrega una solución de hidróxido de aluminio al 8 %. Se agita, y durante este proceso se agrega bicarbonato de sodio. Se hierve de nuevo, se agrega más agua y se filtra; se evapora aproximadamente un 50 %, y se agrega más hidróxido de aluminio. Se lleva a sequedad y se extrae con tetracloruro de carbono. Este se destila y queda cafeína pura.

iii) Método de Calvet y Hilger, el cual trata con agua y agrega acetato de plomo al 10 % para precipitar impurezas. Se alcaliniza con hidróxido de amonio y se filtra. El líquido se calienta ligeramente y se pasa una corriente de ácido sulfhídrico, con lo que se precipita el plomo. Se filtra y el líquido es extraído con cloroformo, el cual es llevado después a sequedad, dando cafeína bastante pura.

iv) Obtención por el método oficial del A.O.A.C (Asociación de Química Agrícola). Se remoja la cascarilla en alcohol de 95 %, se hace luego de un tiempo una extracción con alcohol de 95 %. Al extracto se le agrega MgO en suspensión, y se evapora lentamente hasta sequedad. Al sólido obtenido de esta forma se le agrega agua caliente, para formar una pasta, la cual se va a filtrar y lavar. Se agrega ácido sulfúrico, se hierve suavemente; se filtra y se lava con ácido (1-9).

Después se extrae con cloroformo y se agrega KOH al 1 %; el cloroformo

no es decantado, y la solución lavada con más cloroformo, el cual se junta con el anterior, se evapora y se obtiene la cafeína con bastante pureza.

v) Método de Scolof modificado por Trillieh y Gockd. El tamo es humedecido con hidróxido de amonio, se agrega éter, el residuo se hierve con lecheada de magnesia y se filtra; el filtrado se evapora a sequedad, se disuelve el residuo con éter o con cloroformo; se filtra y se evapora el solvente, obteniéndose la cafeína un poco impura.

vi) Método de Versmann. Se mezcla el tamo con un quinto de su peso de cal viva desleida; luego se destila la mezcla con alcohol de 80 %. Se añade nueva cantidad de cal y se sigue destilando. El residuo contiene la cafeína con ácidos grasos. Se trata con carbón, se filtra y se evapora. Da cafeína bastante pura.

Casi todos los métodos anteriores son usados en laboratorio, sin embargo algunos son explotados comercialmente.

2.2 METODOS DE OBTENCION DE CAFEINA POR SINTESIS PARCIALES.

Debido a la gran demanda de la cafeína al igual que muchos otros alcaloides, y a que no siempre es posible obtenerlos de sus fuentes naturales ya sea por la imposibilidad de obtener estas fuentes en cantidades suficientes, o por la dificultad que pueda presentar tal o cual proceso de obtención extractiva, o incluso por circunstancias tales como la guerra, conflictos internacionales, etc., se ha tenido que recurrir a métodos artificiales de obtención basados en la síntesis química a partir de otras sustancias homólogas. Los procesos de síntesis de cafeína son innumerables teniendo su origen en 1861, cuando Strecker la obtiene a partir de la teobromina (3,7 dimetilxantina) que es el alcaloide específico del cacao; después, en 1888, Kossel la obtiene a partir de la teofilina (1,3 dimetilxantina), la cual se encuentra a su vez en el cacao y en el té en forma natural, pero también puede ser obtenida en forma sintética. En general se puede obtener la cafeína a partir de la teobromina, ácido úrico, urea, de la teofilina, etc.

A continuación resumiremos algunos de los métodos existentes para la síntesis de cafeína:

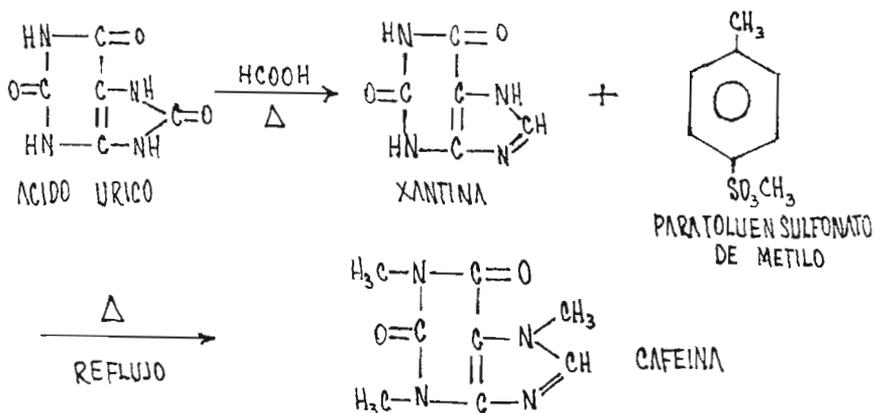
A) A partir del ácido úrico.

Este ácido fué descubierto por Scheele y por Bergman en 1776. Esta sustancia es originada durante las fases finales del metabolismo de las purinas que proceden de las nucleoproteínas tanto alimenticias como las que se encuentran en el interior de las células del organismo. En el

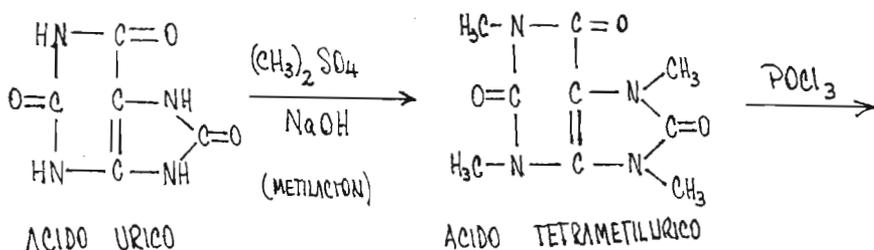
hombre solo existen pocas cantidades de ácido úrico en la sangre y en la orina, mientras que en los reptiles y en las aves, existe como el producto final más importante del nitrógeno, presentándose como un urato de amonio.

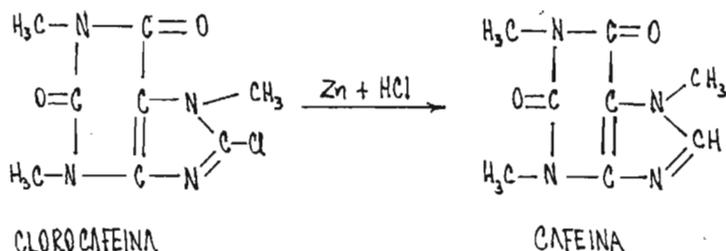
Entre los estudios de síntesis a partir del ácido úrico se pueden mencionar:

1) Calentando el ácido úrico con ácido fórmico o con formiato de calcio y un exceso de glicerina, se obtiene una pequeña cantidad de xantina, la cual por metilación con paratoluensulfonato de metilo, calentando a reflujo nos da cafeína. Las reacciones son las siguientes:

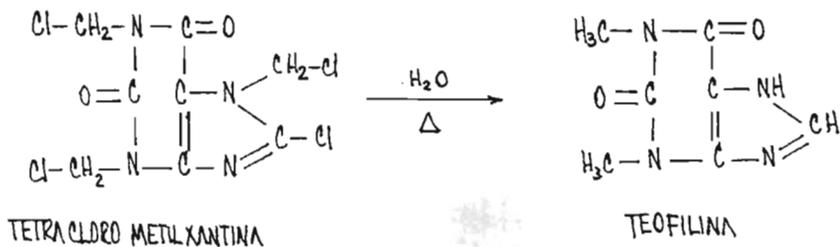
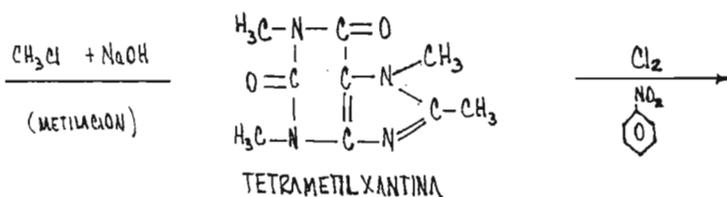
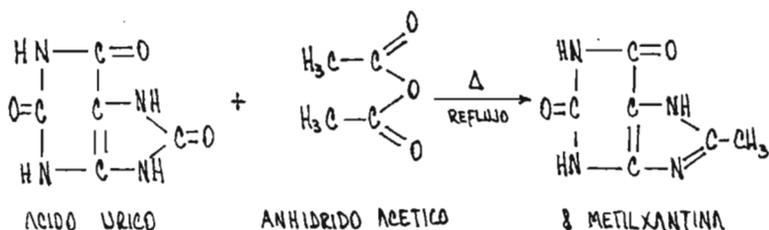


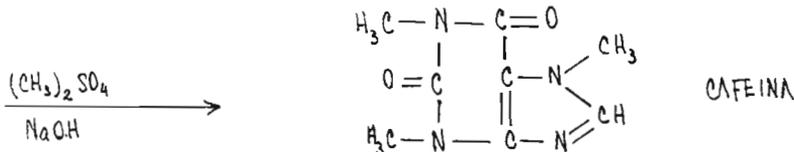
2) Según el método del Dr. O. Fernández y el Dr. J. Giral. El ácido úrico se convierte en ácido tetrametilúrico por metilación con sulfato de metilo, y tratando luego el ácido tetrametilúrico con oxicloriguro de fósforo nos da clorocafeína, la cual a su vez es reducida con polvo de zinc y ácido clorhídrico caliente para dar cafeína. Las reacciones propuestas son las siguientes:



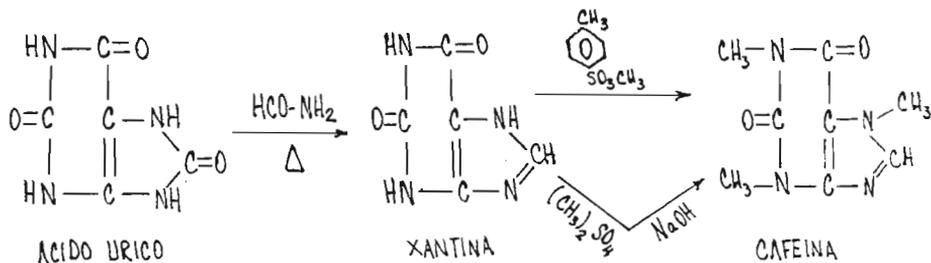


3) Según el procedimiento de Boehringer, Mannheim y Waaldhof. El ácido úrico es puesto a reflujo con anhídrido acético, dando la 8-metilxantina, a la cual se le agrega sulfato o cloruro de metilo y sosa; se forma en tonces la tetrametilxantina, la cual es tratada a su vez con nitrobenzeno y una corriente fría de cloro sedo, con lo cual se forma la tetraclorotetrametilxantina, a la cual se le agrega agua caliente y se hierve, dando la teofilina; ésta es filtrada y tratada con agua, sulfato de metilo y sosa al 60 % dando cafeína. Las reacciones son las siguientes:

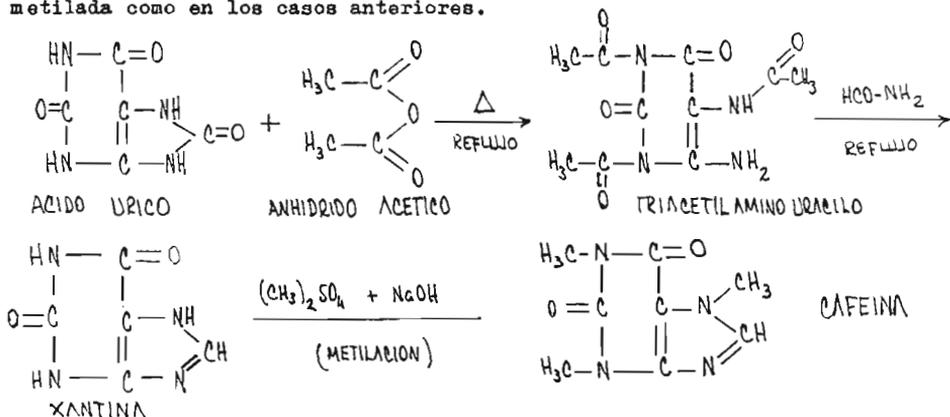




4) Siguiendo la técnica de Brederesk, H.; Schuob, H.V. y Martini, A. los cuales tratan el ácido úrico con la formamida hirviendo, se agrega más formamida en ebullición, y se refluja, dando xantina impura, la cual se purifica con sosa al 4 %, carbón activado, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. Esta xantina ya purificada, es metilada como en el inciso 1) .

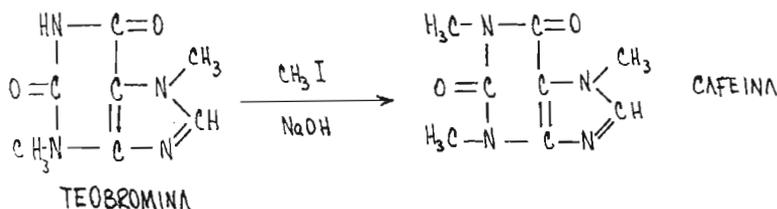


5) Según la patente de la casa alemana de M. Lucius y Brüning, que consiste en tratar el ácido úrico con anhídrido acético y piridina calentando a reflujo, después enfriando, lavando con agua y acetona el precipitado que es el triacetilaminouracilo, el cual se mezcla con formamida y se pone a reflujo. Se disuelve en ácido sulfúrico y se purifica la xantina obtenida, de la misma forma que en el inciso anterior. Luego la xantina es metilada como en los casos anteriores.



B) A partir de la teobromina. Este es un alcaloide característico del cacao, y también recibe el nombre de 3,7-dimetilxantina. Este alcaloide puede ser obtenido por síntesis o por extracción directa del cacao. Entre los métodos de obtención podemos citar los siguientes:

1) Por metilación de la teobromina con yoduro de metilo y sosa al 15 %. La reacción es la siguiente:

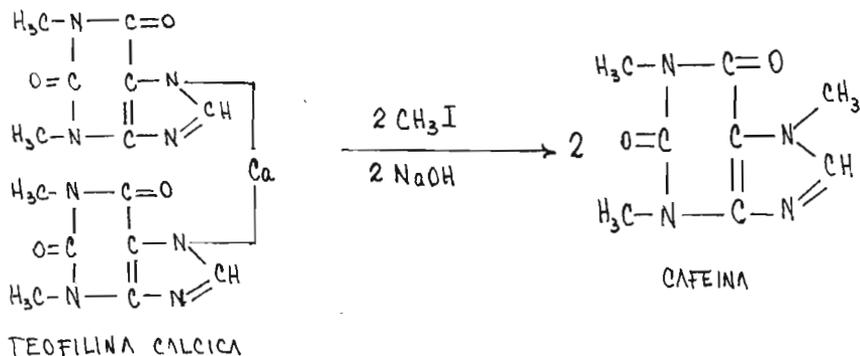


2) Por metilación de la teobromina con sulfato de metilo y sosa al 15 %. La reacción es la siguiente:

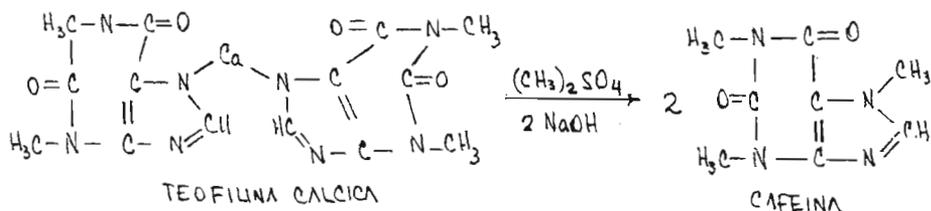


C) A partir de la teofilina cálcica. Este alcaloide está formado por dos moléculas de teofilina (1,3-dimetilxantina) y una molécula de calcio. Los métodos de obtención de cafeína a partir de este alcaloide, son semejantes a los expuestos para la obtención a partir de teobromina (inciso E).

1) Por metilación de la teofilina cálcica con yoduro de metilo y sosa al 15 %. La reacción es la siguiente:



2) Por metilación de la teofilina cálcica con sulfato de metilo y sosa al 15 %. La reacción es la siguiente.

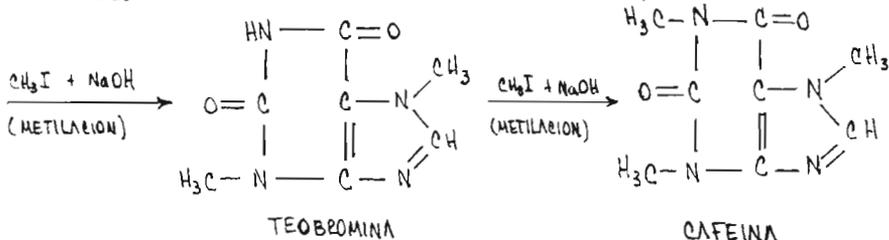
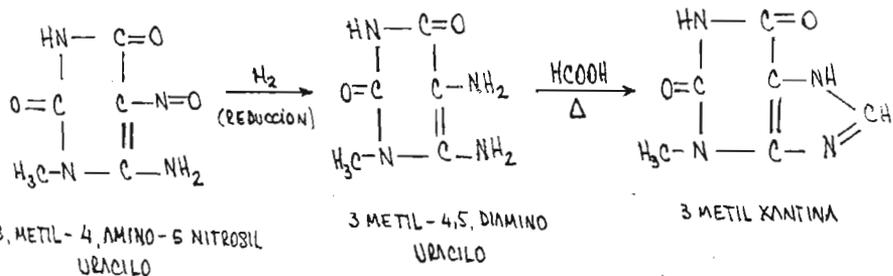
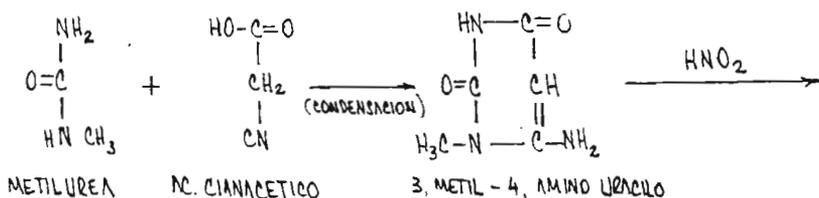


D) A partir de otras sustancias.

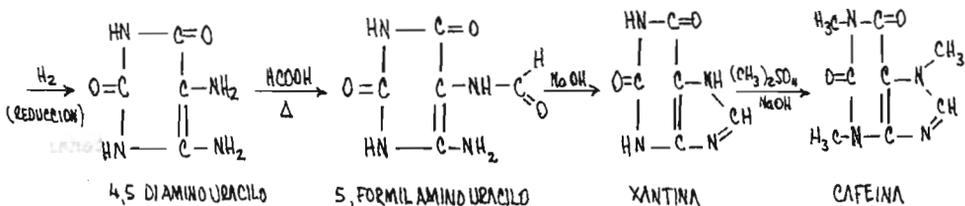
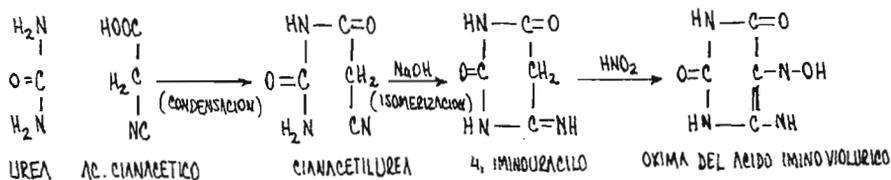
Entre ellas podemos mencionar las siguientes:

1) A partir de la metilurea y el ácido cianacético por condensación para obtener la teobromina; ésta es metilada de cualquiera de las formas propuestas en el inciso B). Este método fue diseñado por Giral, F. y Rojahn, C.A..

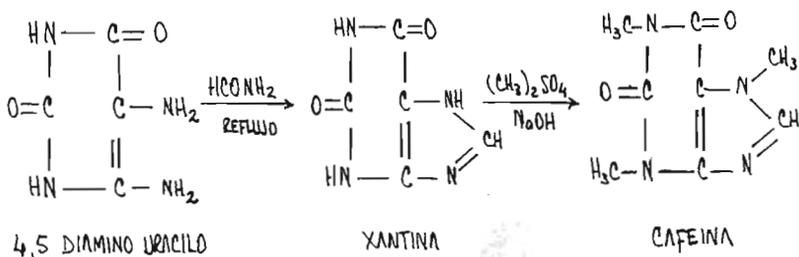
Las reacciones propuestas son las siguientes:



2) A partir de la urea con ácido cianacético por condensación para dar la cianacetilurea, la cual por medio de un álcali es isomerizada, en la 4-imino-2,6-dioxipirimidina (4-iminouracilo), el cual es tratado con ácido nitroso para dar la oxima del ácido iminovioldrico, la cual por reducción produce el 4,5-diaminouracilo; éste al ser hervido con ácido fórmico, da el 5-formilaminouracilo, que al ser tratado con sosa da la xantina, y ésta a su vez, por metilación da la cafeína. Según el método de Traubé, W. Las reacciones son las siguientes:

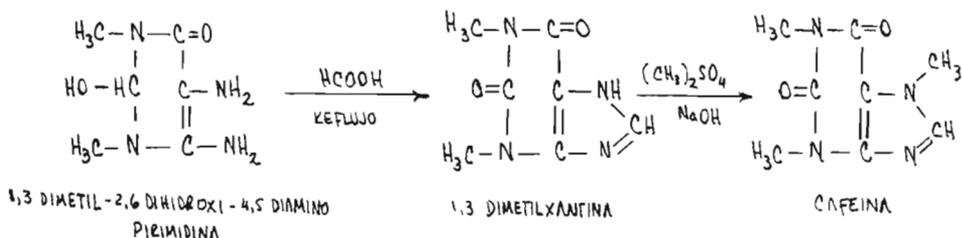
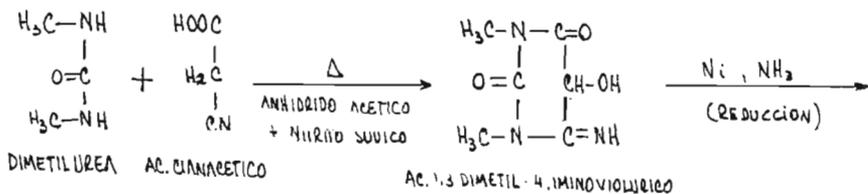


3) Bredereck, H.; Schuch, H.V. y Martini, A. proponen tratar el 4,5-diaminouracilo con formamida para obtener la xantina, la cual se metila para obtener la cafeína. Las reacciones son las siguientes:

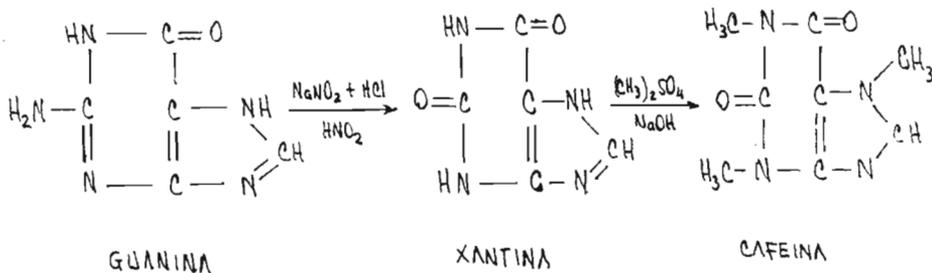


4) Campbell, K.N. y Campbell, B.K. obtienen la cafeína tratando cantidades equimoleculares de ácido cianacético y dimetilurea, calentando con anhídrido acético añadiendo después nitrito sódico, reduciendo con un catalizador de níquel en una solución equimolecular de amoníaco acuoso diluido, refluendo luego con ácido fórmico al 87 %, en alcohol isopropílico, y ca-

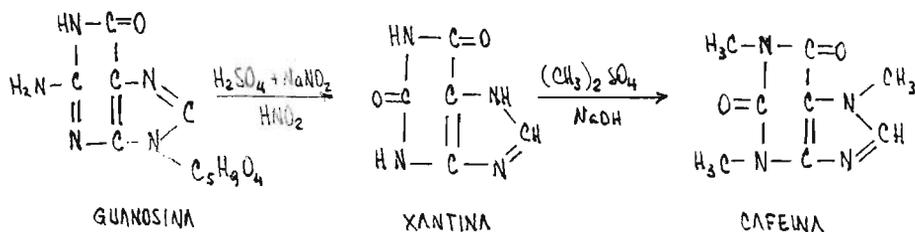
lentando luego con sosa 2 N para por último metilar la 1,3-dimetilxantina obtenida para dar la cafeína. Las reacciones son las siguientes:



5) Obtención por el método de Decker, W.M.E. que consiste en el tratamiento de la guanina con agua y ácido clorhídrico concentrado, añadiendo luego nitrito de sodio para dar la xantina, la cual se metila para obtener la cafeína. Existe una variación en la cual se agrega exceso de ácido a la guanina neutralizando luego con carbonato de sodio o con urea hasta un pH de 6.5 a 7, se obtiene la xantina, la cual es metilada con acetato de metilo y acetona; la solución se siembra con cristales de cafeína para favorecer la total cristalización



6) A partir de la guanosina, refluja con agua y ácido sulfúrico con nitrito de sodio en agua, se obtiene la xantina, la cual por metilación con sulfato de metilo da la cafeína.



E) Apartir del guano de ciertas aves y reptiles.

Los métodos para hacer esta operación consisten en aislar primero ácido úrico y después tratar éste de alguna de las formas indicadas en el inciso A). Los métodos más importantes para obtener ácido úrico a partir del guano son los siguientes:

1) El método diseñado por P. Lebeau y G. Courtois, el cual consiste en tratar el guano o excremento con ácido clorhídrico para eliminar las sales minerales. Al residuo agregarle sosa diluida y después de un tiempo agregarle cal en forma de lechada, manteniendo la ebullición con lo cual se forma el urato de sodio, el cual permanece en solución. Se filtra y se hace reaccionar con ácido clorhídrico, con lo cual se precipita el ácido úrico impuro. La purificación se lleva a cabo por medio de repetidas diluciones en sosa, decoloraciones con carbón activado y precipitaciones con ácido clorhídrico. Una vez obtenido el ácido úrico puro se le trata por alguno de los métodos ya indicados.

2) Otro método es reportado por Vanino, L. y consiste en tratar el guano o excremento con ácido clorhídrico diluido, triturando fuertemente, secando la pasta y purificándola. El polvo es sometido a la acción del ácido sulfúrico concentrado, a 100 °C, hasta total desprendimiento del ácido clorhídrico, entonces, se deja enfriar y se diluye con bastante agua obteniéndose un líquido pardo que se deja reposar y después se filtra. Se agrega KOH al 8 % hirviendo a la solución filtrada, se deja hervir y se filtra en caliente, la solución se trata con carbón activado para decolorar, se vuelve a hervir y se filtra; pasa un líquido incoloro, el cual se trata con ácido clorhídrico, precipitándose el ácido úrico. Se repite la disolución, decoloración y precipitación hasta obtenerlo puro y cristalizado. Se utiliza en la forma descrita en el inciso A) para obtener cafeína.

Hemos visto hasta aquí los métodos de obtención tanto naturales como por síntesis de la cafeína. También se ha visto que una de las principales

fuentes de obtención es el café, ya sea el grano, los desperdicios (hojas, pergamino, cereza, etc.) o los hollines que quedan al tostar el café. Sin embargo, la cafeína que generalmente se obtiene por extracción (ya sea por solventes o acuosa) no es totalmente pura, sino que se encuentra impurificada con diferentes sustancias, como las breas y ceras de la torrefacción, los taninos, ácidos, azúcares y cenizas de la extracción del grano. La mayoría de estas impurezas impiden que la cafeína pueda obtenerse pura por simples cristalizaciones, haciéndose patente la necesidad de métodos tendientes a purificarla.

2.3 LA DESCAFEINIZACION EN MEXICO.

De acuerdo a la descripción hecha de los procedimientos de descafeinización del café, bien sea ésta hecha mediante extracción acuosa o con solvente orgánico u otros agentes, es sumamente necesaria una previa humidificación de los granos, implicándose así un doble secado, el previo realizado durante el beneficiado del fruto, y el final, después del proceso de descafeinización. Esto tendrá una influencia indeseable en los granos (e incluso inevitable algunas veces) en el sabor (sobre todo), y fundamentalmente debido a que los procesos de descafeinización han sido realizados, generalmente, en los países consumidores (E.U.A. , Alemania, Suiza, etc.) siendo, por supuesto, más recomendable que la descafeinización se realice en los países productores, inmediatamente después de la eliminación del mucílago y previa al secado, lo que representaría incrementos en la calidad y sabor de los granos verdes descafeinados. Incluso, en 1957, Borch declaró que " los cafés despulpados no secos, y aún reteniendo el pergamino, pueden ser empleados para este proceso, pudiendo extraerse la cafeína a substancialmente la misma velocidad que los granos sin pergamino ".

Una planta de descafeinización del grano verde en los países productores, que procesara los granos húmedos, aún operaría algunos meses al año tan solo, de acuerdo a las cosechas, a excepción hecha de los países como: Colombia, Brasil, Venezuela y México, en los que las cosechas ocurren casi todo el año, en sus diferentes regiones, y que la producción sea suficiente para abastecer esta planta con sus excedentes de producción, bien sea de producto seco o de fruto, a bajo costo de transportación, obteniendo un incremento en la capitalización de sus productos en el mercado internacional. Incluso, el uso de los granos pequeños e imperfectos, generalmente rechazados para la exportación, en el proceso de descafeinización producirán un mejor producto de granos verdes, que aquel que se obtiene de los cafés Robustas o brasileños,

en los países consumidores, ayudándose así a disminuir el tiempo de extracción de la cafeína.

A este respecto, en México tan solo existe una compañía que se dedique a la descafeinización, siendo ésta la compañía Nestlé, para la fabricación de su producto Decaf. La producción de cafeína que esta compañía proporciona al mercado nacional es de aproximadamente 12-17 toneladas al año, siendo esta cantidad insuficiente para abastecer la demanda nacional del alcaloide.

En fechas recientes, la fabricación de café descafeinado ha tenido mayor demanda, lo cual ha llevado a la elaboración de diversos estudios al respecto, dentro de los cuales se cuenta el proyecto de una planta descafeinadora y manufacturera de cafés solubles, para la empresa de capital mixto INMECAFE, la cual actualmente maneja en el país la mayor parte de la producción cafetalera nacional.

Según datos proporcionados por esta empresa:

El consumo de cafés descafeinados (solubles), en 1973, ascendió a 520 toneladas, que significaron el 6.0 % del consumo total de café soluble, estimado en 8,661 toneladas, esperándose que esta participación aumente considerablemente en el futuro, lo que ha traído como consecuencia que la única empresa que produce café soluble descafeinado en el país, se encuentre en la actualidad, duplicando su capacidad de producción a 1200 toneladas anuales. De esta forma, se calcula que el consumo de este tipo de café ascienda en 1976 a 818 toneladas y en 1986 a 1879 toneladas aproximadamente. Así mismo, considerando que la demanda de E.U.A. de café descafeinado soluble ascenderá de 27.8 % del consumo mundial (30,024 ton), en 1976, a 36.5 % (47,786 ton), en 1986; y de los países europeos como Alemania Federal, Francia, Suiza, Bélgica, Dinamarca y España, de 11,565 ton en 1976, a 20,369 ton en 1986. Siendo todos ellos consumidores de los cafés mexicanos, el INMECAFE plantea la oportunidad de México para participar en el mercado internacional de los cafés solubles y descafeinados, siendo las cantidades anuales con las que México podría participar, en cada uno de los productos de más demanda, como sigue:

- _ 6,624 ton de café liofilizado descafeinado.
- _ 2,318 tons de café en polvo descafeinado.
- _ 5,987 tons de café verde descafeinado.
- _ 432 ton de cafeína cruda (de 82 % de pureza promedio).

Siendo necesario producir estas cantidades de productos, se requerirán 28,800 ton de café verde, lo cual representaría aproximadamente el 10 % de la producción nacional total de café verde. Si se considera que solo el 65 %

de la producción nacional es exportada, es factible aumentar los ingresos nacionales en este ramo, mediante la industrialización de este 10 % .

Dadas las tendencias en las proyecciones futuras de consumo de los diversos mercados interno y externo, los productos elaborados por una planta de tal naturaleza serían canalizados inicialmente en las siguientes proporciones:

Al mercado interno:	El 100 % de la producción de <u>caféina cruda</u> , permitiendo con esto, atenuar las importaciones y evitar la fuga de divisas.
Al mercado de Estados Unidos;	El 66 % del café soluble descafeinado liofilizado, el 50 % del café soluble en polvo descafeinado y el 100 % del café verde descafeinado.
Al Canadá;	El 5 % del liofilizado descafeinado y el 8% del polvo descafeinado.
Al mercado europeo:	El 30 % del liofilizado descafeinado y el 42 % del polvo descafeinado.

CAPITULO III .
METODOS DE REFINACION .

3.1 PROBLEMATICA DE LA REFINACION.

3.1.1 REFINACION.

De lo anteriormente dicho, vemos que la cafeína se encuentra impurificada después de la extracción o la síntesis, haciéndose necesario el purificarla; para lo cual son empleados los procesos de refinación. La refinación es el conjunto de operaciones unitarias tendientes a la separación y purificación de una sustancia determinada, hasta alcanzar los grados de pureza deseados.

3.1.2 LOS CRUDOS DEL CAFE COMO MATERIA PRIMA.

Llamaremos crudos a las sustancias extraídas en los procesos de descafeinización del café, las cuales se encuentran libres en su mayor parte del solvente empleado para la extracción, conteniendo la cafeína extraída, así como otros constituyentes solubles, entre los que se encuentran ceras, breas, sustancias coloridas, sales minerales y orgánicas, residuos sólidos no solubles, etc., y generalmente residuos del solvente empleado.

Los crudos contienen una cantidad variable de cafeína, lo cual es el índice de pureza; esta pureza es función del tipo de proceso empleado, del tipo de café del cual se efectúa la extracción, del número de pasos de purificación que el proceso involucre para los extractos, de las mezclas de éstos y de la forma de estibado.

A) CARACTERISTICAS DE LOS CRUDOS PROVENIENTES DE LA EXTRACCION CON SOLVENTES.

En base a la composición del café verde (tablas del cap. II y apéndices II), las sustancias extraídas en el proceso por solventes son las siguientes, variando únicamente la cantidad en función del proceso y del solvente empleado:

TABLA No.1. Características de los crudos de extracción por solventes.

SUSTANCIA	% APROXIMADO EN LOS CRUDOS
CAFEINA	60 a 90
ACIDO CLOROGENICO	0.5 a 1
ACIDO CAFEICO	hasta 0.5
ACIDO QUINICO	hasta 0.5
HUMEDAD (muy variable)	hasta 20
CARBOHIDRATOS	2 a 3

LIGNINA	1 a 2
COMPUESTOS FENOLICOS (causantes de coloraciones amarillas, cafés y rojas)	1 a 3
ACEITES Y ACIDOS GRASOS	3 a 4
BREAS INSAPONIFICABLES Y CERAS	2 a 3
IMPUREZAS GROSERAS (granos de café, ramas, pedazos de costal o bolsa, etc.)	hasta 3
SOLVENTE	hasta 1
PECTINA	trazas
PROTEINAS, AMINOACIDOS Y COMPLEJOS PROTEICOS	trazas
OTROS ACIDOS	trazas
TRIGONELINA	trazas
SUBSTANCIAS AROMATICAS	trazas

De lo anterior nos podemos dar cuenta de los posibles problemas con los que se enfrenta la refinación de cafeína; éstos son la eliminación del color, la eliminación de aceites y breas y la eliminación de insolubles.

En general, los crudos provenientes de este tipo de procesos son ricos en sustancias eliminables en procedimientos acuosos, debido a que el procedimiento de evaporación del solvente de los extractos, proporciona residuos con alto porcentaje de sustancias no solubles en agua, mas sí en el solvente orgánico.

B) CARACTERISTICAS DE LOS CRUDOS PROVENIENTES DE LA EXTRACCION ACUOSA.

Debido a que el agua es menos selectiva, los crudos obtenidos por este método son más impuros, siendo su composición media aproximada la siguiente:

TABLA No.2. Características de los crudos de la extracción acuosa.

SUBSTANCIA	% APROXIMADO EN LOS CRUDOS
CAFEINA	40 a 85
HUMEDAD	hasta 30
ACEITES Y ACIDOS GRASOS	3 a 4
BREAS Y CERAS INSAPONIFICABLES	hasta 7
LIGNINA Y ALMIDON	hasta 2
SUBSTANCIAS FENOLICAS Y OTRAS	
SUBSTANCIAS COLORIDAS	hasta 6
CARBOHIDRATOS	hasta 3

ACIDOS CLOROGENICO, MALICO, OXALICO,	
QUINICO, CAFEICO Y OTROS	hasta 3
ESENCIAS DE AROMA Y SABOR	hasta 1
IMPUREZAS GROSERAS	hasta 1
TRIGONELINA	trazas
PROTEINAS Y MATERIAS PROTEICAS	trazas
OTROS	trazas

Estos crudos, debido a la mayor cantidad de etapas extractivas, contienen en general menor cantidad de impurezas mecánicas (groseras), sin embargo debido al uso en mayor proporción de agua caliente como solvente, nos determina un mayor contenido de otras sustancias consideradas como impurezas, las que proporcionan colores y olores más intensos y presentan mayor problema para su tratamiento de refinación acuosa, siendo sumamente necesario el uso de sustancias que faciliten la eliminación de impurezas solubles en agua, durante la refinación de la cafeína.

3.1.3 PROBLEMAS MAS COMUNES EN LA REFINACION DE LA CAFEINA. MODO DE RESOLVERLOS.

La composición sumamente compleja de los crudos determina numerosos problemas durante el proceso de refinación, haciéndose necesario el afrontar su resolución particular de tal forma que permita eliminar las impurezas metódica y ordenadamente, mediante operaciones sencillas que garanticen la máxima eliminación de impurezas con el menor número de pasos.

Los tipos de impurezas más comunes y las formas más sencillas recomendadas para eliminarlas son:

IMPUREZA	FORMA DE ELIMINARLA
a) Impurezas groseras (granos de café, pedazos de costal, etc.)	Disolución, cribado y/o filtrado
b) Impurezas insolubles en agua:	
b.1) Flotantes	Decantación, espumado y/o filtrado
b.2) Sedimentables	Decantación y/o filtrado
c) Impurezas solubles (olor, color, sales, etc.)	Cristalización
	Adsorción
	Defecación
	Blanqueo
	Extracción por solventes

3.2 METODOS DE REFINACION ACUOSOS.

Debido al alto coeficiente de solubilidad de la cafeína en agua a elevadas temperaturas, este solvente es ventajosamente empleado en la mayoría de las operaciones de refinación de la cafeína. Esta propiedad permite tener un medio económico de disgregar las partículas que componen los crudos, de proporcionar un manejo más sencillo y a su vez servir como medio reaccionante. Ya hemos visto anteriormente la solubilidad de la cafeína en el agua, de lo cual podemos apreciar el amplio rango de valores, el cual va desde un 2 % a 25°C hasta un 40 % a 100°C. Esto permitirá la disolución de los crudos en cantidades relativamente pequeñas de solvente, siempre y cuando éste esté caliente, y a su vez esta misma propiedad nos permite obtener cristales de cafeína abundantes al enfriar las soluciones, permaneciendo en la solución una buena parte de las impurezas solubles.

El primer problema con el que nos enfrentamos en la refinación de cafeína es la naturaleza variable de los crudos; ya hemos mencionado que el rango de contenido de cafeína en ellos varía desde un 40 % hasta un 90 %. Debido a que estos crudos provienen en cierto modo de una eliminación parcial de un solvente, no representan sólidos fáciles de manejar ni de disolver; aparte de esto, su textura varía desde polvos hasta piedras, encontrándose con frecuencia materiales con alto grado de humedad; y presentan en muchas ocasiones materias extrañas tales como granos de café arrastrados, pedazos de costal o bolsa en el cual hayan sido transportados los crudos, y hasta piedras y materias metálicas, las cuales constituyen un serio peligro para los equipos a utilizarse en el proceso, tales como bombas, agitadores, filtros, etc. Es por ello recomendable iniciar el proceso de refinación con una operación tendiente a homogeneizar los crudos; esto no es fácil, debido a que se presentan problemas de carácter mecánico, tales como la molienda de los crudos y el transporte del material homogeneizado a la etapa de disolución. Esto, a nivel laboratorio y aún a nivel planta piloto, es solucionable con relativa facilidad mediante operaciones de molienda y cribado manuales, pero a nivel industrial, la presencia de breas nos impide garantizar una buena realización de esta operación; aunando a ello la humedad de los crudos, nos encontraríamos con la necesidad de un secado previo para poder usar molinos tradicionales. Tomando en consideración que tendremos que tendremos que disolver después los crudos, ésta operación se puede considerar impráctica. Además tenemos los materiales metálicos que algunas veces se llegan a encontrar en los crudos, los cuales podrían dañar en alguna forma

el equipo usado en la molienda.

Otra operación tendiente a la homogeneización de los crudos es la operación de cribado. Para poder realizarla se procede a disolver los crudos en una cantidad adecuada de agua caliente, agitando continuamente, con lo cual se habrá logrado una disgregación de las sustancias solubles y no solubles. Estas últimas están constituidas, además de las impurezas groseras antes mencionadas, de las sustancias insolubles tales como breas, ceras, etc., las cuales flotan o tienden a sedimentarse. El cribado puede realizarse por medio de una recirculación al mismo recipiente en el cual se disolvió, recomendándose que los ductos por los cuales circulará el fluido sean del diámetro suficiente para evitar taponaduras. El cribado consiste en este caso en hacer pasar el fluido a presión a través de una malla de alambre lo suficientemente pequeña para retener las impurezas, y lo suficientemente grande para evitar la cristalización.

Otra posibilidad de eliminación de las impurezas groseras e insolubles sería la filtración. Esta operación se realiza disolviendo los crudos para homogeneizarlos, y después haciendo pasar la solución a través de un filtro, el cual debe estar previamente calentado, con objeto de evitar descensos de temperatura que propicien la cristalización.

Una vez que se han eliminado las impurezas groseras y las insolubles, debe procederse a la eliminación de las impurezas solubles y las posibles impurezas insolubles que no hayan sido eliminadas en las operaciones antes mencionadas. Para ello se recurrirá a diferentes métodos, siendo los siguientes los más usados para la refinación:

- 1) Método de cristalizaciones sucesivas.
- 2) Método de eliminación de impurezas por adsorción.
- 3) Método de eliminación de impurezas por defecación.
- 4) Otros métodos de eliminación.

3.2.1 METODO DE CRISTALIZACIONES SUCESIVAS.

Este método está basado en la propiedad de la cafeína de ser muy soluble en agua caliente y muy poco en agua fría (40 % a 100°C y 2.2 % a 25°C), con lo cual al descender la temperatura, la solución empieza a saturarse, debido a la disminución de la constante de solubilidad. Se da el nombre de solubilidad de una sustancia a la cantidad máxima que de ella se puede admitir en el solvente en condiciones definidas de temperatura. A un sistema obtenido así se le denomina solución saturada. Si la solución se encuentra

abajo de este punto se dice que la solución es no saturada, y si está sobre el punto de saturación, pero con el soluto disuelto se le llama solución sobresaturada. Esta representa un sistema metaestable, ya que por efecto de factores externos como la agitación, adición de cuerpos extraños cristaliza o simplemente por prolongado reposo, la parte del soluto que se encuentra en solución lábil cristaliza dando al sistema su verdadero carácter de solución saturada, a determinada temperatura.

Tenemos en este caso un sistema de 2 fases, la fase de solución de cafeína y la fase sólida de cafeína no disuelta. Entre ambas fases hay un equilibrio dinámico que puede desplazarse en un sentido o en el otro, según las variaciones de la temperatura, siempre que no existan otros factores que alteren ese desplazamiento, tales como agitación, nucleación, adición de substancias extrañas que modifiquen la solución mediante cambios de pH, de la estructura del soluto, etc., y por supuesto de la presencia de cuerpos extraños o impurezas.

En estos procesos de cristalización, los cristales y las aguas madres permanecen en contacto durante el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, de forma que las aguas madres están saturadas a la temperatura final del proceso. El rendimiento de la cristalización se puede calcular a partir de la concentración de la solución original y la solubilidad a la temperatura final. Siempre es importante tener en cuenta la evaporación de solvente que se produce durante el proceso, porque representa un aumento en la concentración calculada, mismo que implica en la práctica varios inconvenientes en la manipulación de las soluciones, especialmente en operaciones mecánicas, tales como filtraciones, cribados e incluso bombeos, ya que con pequeños descensos en la temperatura sobrevienen cristalizaciones súbitas, que pueden incluso ocasionar obstrucciones severas de equipo y tuberías.

Cuando la velocidad de crecimiento de los cristales es pequeña, es necesario un tiempo relativamente grande para alcanzar el equilibrio, sobre todo cuando la solución es viscosa o cuando los cristales se dejan depositar en el fondo del cristizador, de forma que la superficie de cristales expuesta a la solución sobresaturada es pequeña. En estos casos, las aguas madres pueden contener una considerable sobresaturación y el rendimiento real será menor que el calculado a partir de la curva de solubilidad, y la cosecha de cristales constituirá una masa solidificada muy difícil de manejar e incluso de extraer del equipo. Para evitar esto, se acostumbra agitar continuamente durante el tiempo de cristalización, con lo cual se aumenta

la transferencia de calor al ser provocado un flujo turbulento, así como se colabora a la formación de cristales más puros, "rompiendo" con la agitación las primeras formaciones cristalinas, que generalmente son muy impuras, ya que se forman alrededor de núcleos de impurezas, en una forma similar a la llamada de "sembrado" en la cual se adicionan cristales puros para proveer de núcleos de cristalización.

En la mayoría de los casos las impurezas tienen efectos indeseables debido a que tienden a formar núcleos "sucios" de cristalización, sobre todo cuando estas impurezas son solubles en el soluto caliente, y su solubilidad decrece con la temperatura. En el caso de los crudos del café existen sustancias fenólicas con la propiedad antes mencionada. Conforme se van repitiendo las cristalizaciones, éstos tienden a quedar disueltos en el agua, y las impurezas que han sido retenidas en los cristales de cafeína por oclusión son así eliminadas en cada paso de cristalización, al permanecer disueltas en las aguas madres. Una forma muy empleada en los procesos industriales de la cristalización consiste en la separación de los cristales de sus aguas madres por medio de centrifugación; esta operación permite eliminar en su mayor parte los licores que normalmente se ocluyen en las formaciones cristalinas, y además eliminar por medio de lavado con agua limpia y fría una gran parte de las impurezas ocluidas. Esta operación es posible únicamente si los cristales son lo suficientemente grandes para ser retenidos en la canasta de los equipos de centrifugación, ya que si éstos son muy finos pueden atravesar las mallas de estas canastas.

Un fenómeno muy observado en las cristalizaciones de cafeína, provenientes de crudos de la extracción del café, es el hecho de que aún teniendo concentraciones elevadas, las impurezas disueltas impiden la cristalización de la cafeína, haciéndola mínima y de muy mala calidad, manteniéndose los licores en elevada sobresaturación. Es entonces muy recomendable eliminar este tipo de impurezas de alguna otra forma para poder propiciar la correcta cristalización.

El método de recristalizaciones sucesivas constituye una forma de purificación utilizada generalmente como complemento de los procesos de descafeinización, para dar a los crudos una mayor pureza, sin pretender, generalmente, alcanzar grados farmacéuticos del alcaloide, sino más bien aumentar el porcentaje de cafeína en el crudo y recuperar en lo más posible los constituyentes aromáticos, aceites, etc., que hayan sido extraídos junto con el alcaloide, con efecto de recircularlos al proceso de descafeinización.

En 1949, Bender fijó los fundamentos de este procedimiento.

3.2.1.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO.

1) Homogeneización de los crudos.

Para llevar a cabo esta operación, los crudos son molidos y cribados, hasta alcanzar un tamaño de partícula que favorezca la disolución (10 mallas por cm son suficientes), eliminándose las impurezas groseras en su totalidad y generalmente una buena parte de la humedad, lo cual debe ser tomado en cuenta al momento de hacer el balance de materiales, toda vez que con esta operación la alimentación de crudos será de mucha más pureza. Es necesario hacer hincapié en el hecho de que es altamente recomendable evitar estropear el equipo de molienda al manejar crudos muy breosos que causan incrustaciones o "embarramientos" en el equipo.

2) Disolución.

Los crudos una vez homogeneizados, son alimentados a un recipiente que contenga agua a 80°C, en cantidad suficiente para obtener una solución al 30 % en peso de crudos. No es recomendable alimentar en agua hirviendo, debido a la posibilidad de derramamiento y exceso de arrastre por vapor de los polvos, ni tampoco manejar soluciones al máximo de saturación en caliente, debido a que se provocarían cristalizaciones súbitas en el equipo ó tuberías con el mínimo descenso de temperatura, lo cual fácilmente ocurrirá si se considera que será necesario desplazar esta solución de un equipo a otro, no siendo siempre posible calentar todo el equipo y las instalaciones. Tampoco es muy recomendable alimentar primero los crudos y luego el agua de disolución, debido a que se tiene una mayor dificultad en la disolución porque se forman costras de material que tardan en disolverse.

Esta operación es realizada con agitación continua y manteniendo la temperatura a la de ebullición del agua (93°C para las pruebas efectuadas).

3) Eliminación de insolubles.

Una vez disueltos los crudos se procede a eliminar las sustancias insolubles, para lo cual puede recurrirse a las siguientes alternativas:

a) Cribar: esta operación se realiza para eliminar las impurezas groseras de los crudos que no hayan sido homogeneizados previamente debido a que contengan un exceso de breas.

b) Espumar: mediante una operación manual o mecánica son retiradas las impurezas insolubles que sobrenadan la solución. Esta operación es sumamente útil para evitar incrustaciones en los equipos de filtración.

e) Filtración: esta operación sirve para eliminar las sustancias insolubles suspendidas y que no hayan podido ser eliminadas por alguno de los pasos anteriores. El filtro debe estar previamente calentado y preparado con una capa de filtroayuda, que proporcione un buen medio filtrante y a su vez facilite la limpieza del equipo. Generalmente los filtros prensa llenan los requisitos para estas funciones.

La filtración se realiza normalmente con un cierto tiempo de recirculación para aumentar su eficiencia. Al terminar la filtración, se lava la torta con agua hirviendo, en cantidad suficiente para alcanzar una concentración del filtrado de 25 % aproximadamente, con objeto de recuperar la cafeína que haya podido ser retenida en el filtro y, al mismo tiempo, alcanzar una concentración que permita obtener cristales más puros, aún a costa de disminuir el rendimiento de la primera cosecha, manteniéndose la mayor parte de las impurezas disueltas en el agua.

4) Cristalización: el filtrado caliente es llevado a un recipiente para su cristalización, la cual se logrará mediante un descenso en la temperatura ó por el aumento en la concentración. Esto último sólo es recomendable cuando la pureza es bastante elevada. Generalmente se auxilia la cristalización con el uso de agitación y enfriamiento y, algunas veces, con "sembrado" de cristales de cafeína pura. El tiempo que dura la operación es variable, dependiendo del tipo de cristizador, de la concentración y pureza, de la forma de enfriamiento, de la agitación y del sembrado.

5) Separación de cristales.

Puede ser efectuada de 2 formas:

a) Por filtración: esta operación debe ser llevada a cabo en un filtro en el cual la torta pueda ser recuperada fácilmente y sin pérdidas. Hay varios tipos de filtros, como los llamados "Sparkler" ó "Niágara", que cumplen con esta condición. El inconveniente es el alto contenido de humedad que los cristales retienen. Para evitar ésto, generalmente se seca la torta de cristales haciendo pasar una corriente de aire caliente, después de haber lavado con agua limpia fría.

b) Por centrifugación: los cristales pueden ser separados de sus aguas madres por medio de una centrifuga filtrante. La suspensión se introduce como alimentación en una cesta rotativa provista de paredes perforadas o acanaladas. Recubriendo la pared se encuentra un medio filtrante, tal como lona o tela metálica. La presión producida por la acción centrifuga obliga al líquido a pasar a través del medio filtrante, dejando los sólidos atrás.

Si se corta la alimentación de la cesta y se deja girar durante poco tiempo, escurre gran parte del líquido residual contenido en la torta, dejando los sólidos más "secos" que un filtro normal.

Normalmente el lavado es mejor que en un filtro normal, por lo que el contenido de impurezas en los cristales disminuye. De esta forma, se tendrán ahora las aguas madres conteniendo aproximadamente de un 7 a un 15 % de sólidos disueltos, que representan el 4-9 % de cafeína y la mayoría de las impurezas, y por otro lado, la cafeína cristalizada, con un contenido de impurezas mucho menor (dependiendo del tipo de crudos utilizados), y una humedad de 20 a 50 % dependiendo del tipo de separación. La cafeína de la primera cosecha se lleva a una nueva cristalización.

6) Recristalización:

La primera cosecha obtenida se disuelve en agua caliente (hasta una concentración de 30-35 %), y se recristaliza de nuevo por el procedimiento anterior (en este caso sí es conveniente evaporar un poco de solvente).- No es recomendable llegar al límite de saturación del 40 % debido a que es necesario que las impurezas no se ocluyan. Los cristales son separados por alguno de los procedimientos anteriores, encontrándose que su pureza ha sido incrementada. Repitiendo esta rutina tantas veces como sea necesario, dependiendo del tipo de crudos, teóricamente puede alcanzarse un producto de características farmacopea.

7) Reaprovechamiento de los licores.

Después de separada la cosecha de cristales, las aguas madres junto con el agua de lavado se llevan a concentrar mediante evaporación del solvente. Esta operación puede llevarse a cabo en un recipiente con serpentín, o bien en evaporadores de efecto múltiple.

En general, los licores de esta primera cristalización contienen un alto porcentaje de impurezas, y la cafeína que contienen está ahora sumamente impura para cristalizar, aún cuando su contenido sea superior al de saturación a esa temperatura. Será pues necesario concentrar éstas hasta alcanzar concentraciones de sólidos de aproximadamente 40 %. De acuerdo al tipo de crudos utilizados, esta operación es más o menos difícil y los cristales que se obtienen al cristalizar los licores ya concentrados son de mejor o peor calidad, pero en general puede decirse que son sumamente impuros, de tonos oscuros y bajos en contenido de cafeína.

Los licores de segunda cristalización, conteniendo menos impurezas, pueden también ser concentrados, desde un 4-7 % de sólidos hasta un 40 %

aproximadamente para cristalizarlos de nuevo, o bien ser utilizados para recibir cargas nuevas de crudos; ésto último es recomendable para poder sostener un ritmo de producción más continuo, ya que de lo contrario se harán necesarios más evaporadores y orystalizadores, llegándose en determinados momentos a tener excesos de aguas ó licores en manipulación, los que impedirán la alimentación de nuevas cargas de crudos.

Los licores de segunda cristalización, como los de tercera, cuarta, etc cristalizaciones, son bastante limpios y pueden facilmente ser utilizados para recibir nuevas cargas o bien ser concentrados y cristalizados nuevamente. Un mezolado de licores en concentración también es muy útil para evitar la acumulación de aguas.

8) Secado del producto puro.

Una vez que los cristales de cafeína han pasado una serie de diluciones y cristalizaciones, y que han alcanzado el grado de pureza deseado, lo cual será indicado por el control de calidad, debe procederse a secarlos para alcanzar el grado anhidro. Esto se logra a temperaturas de 80°C, evitando de esta forma la sublimación, y eliminando la humedad de los cristales.- Esta operación puede ser realizada en innumerables tipos de secadores, desde simples estufas, secadores de charolas, al vacio, rotatorios, ó incluso "túneles de secado". El tipo específico de secador es función de la capacidad, ritmo de producción requerido, etc. Generalmente el secado se logra en un solo paso, si existen medios de agitación o revoltura de los cristales con objeto de presentar una mayor área de contacto al medio de calentamiento. En caso contrario es necesario utilizar una operación intermedia de molienda hasta lograr una pulverización adecuada que permita la eliminación total del agua de orystalización, con una nueva operación de secado o reseco. Posteriormente se procede a envasar el producto en los envases adecuados, según los requerimientos comerciales.

3.2.1.2 PARTE EXPERIMENTAL.

Para la parte experimental de cristalizaciones sucesivas y para las demás partes experimentales del presente trabajo, los crudos utilizados serán los de mayor pureza 84 % y los de menor pureza 69%, debido a que la mayoría de los crudos manejados en el país se encuentran en ese rango de pureza, y si el método óptimo resulta para los extremos, resultará también para los intermedios. Para los crudos de pureza intermedia lo único que variará serán las cantidades, las cuales deberán ser determinadas en el laboratorio antes de empezar a trabajarlos. Es necesario hacer hincapie en que debido a

las variaciones en los crudos recibidos no se puede lograr un método óptimo que emplee las mismas cantidades para todos los tipos de crudos.

Para la parte experimental de este método se hicieron 6 corridas, llegando a la sexta cristalización. Los datos obtenidos muestran claramente que no es óptimo este método por varios aspectos:

i) La pureza alcanzada en la sexta cristalización no fué de ninguna manera la necesaria para alcanzar el grado USP. La pureza alcanzada por la cafeína de 84 % fué en promedio 0.945, y por la de 69 % fué en promedio 0.765.

ii) La cantidad de aguas durante el proceso implicaría la necesidad de evaporadores y tanques de almacenamiento bastante grandes.

iii) En algunas cafefinas crudas no hay cristalización debido a las impurezas, lo cual presenta problemas al momento de la separación de cristales.

3.2.2 METODO DE ELIMINACION DE IMPUREZAS POR ADSORCION.

Las fuerzas que intervienen en los fenómenos de adsorción son distintas a las que se encuentran en las reacciones químicas y en los compuestos químicos ordinarios. Son varias las teorías expuestas en diferentes épocas para explicar la adsorción. Se puede suponer que en los contornos ó en la superficie del adsorbente parte de las valencias que mantienen unidos a los átomos están libres, originando valencias parciales. Ese punto de vista afirma que la adsorción puede deberse a esas fuerzas de valencias parciales, y haría posible establecer una distinción entre los compuestos químicos y los de adsorción. Cabe la posibilidad de explicar todos los fenómenos físicos y químicos calculando esas fuerzas entre las moléculas, los electrones y los átomos. Si dichas fuerzas son todas de naturaleza eléctrica, las fuerzas consideradas primarias y secundarias serían todas de la misma naturaleza, pero de magnitud diferentes.

Si se estudia la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de una solución y se transportan a una gráfica en función de la concentración, se obtienen curvas cóncavas con respecto al eje de las concentraciones.

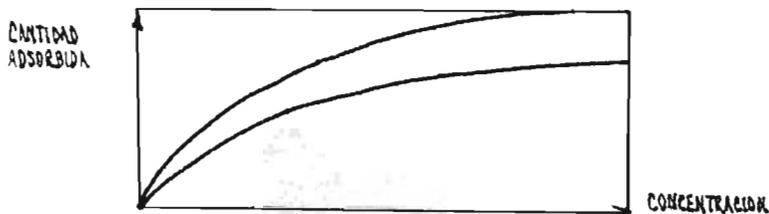


FIG. 3.1

En los años de 1916 a 1918 Langmuir propone una teoría que supone que las fuerzas que actúan en la adsorción son de clase semejante a las que intervienen en la combinación química. Las fuerzas que actúan en la combinación química ordinaria resultan de fuertes desviaciones en las órbitas de los electrones exteriores de la estructura atómica, mientras que las que actúan en la adsorción se deben a pequeñas desviaciones. Al ser aplicada la fórmula de Langmuir en la adsorción de gases a presiones elevadas se encuentra una divergencia considerable entre los valores experimentales y los calculados. Langmuir supone que existen espacios elementales ó puntos de valencia residual en la superficie del cristal. Las fuerzas de adsorción están concentradas en esos puntos activos, y la adsorción consiste en la fijación de los átomos adsorbidos en los espacios elementales ó puntos activos durante cierto tiempo. Admite que estos puntos o espacios de valencia residual sólo pueden tener el espesor de una molécula. Así, la fuerza entre los átomos del adsorbente y los átomos de la substancia adsorbida disminuye rápidamente con la distancia entre los átomos. Langmuir propone una fórmula entre la concentración de la solución y la cantidad adsorbida, basándose en el supuesto de que se establece un equilibrio entre la intensidad de la adsorción y de la desorción. En el caso de los gases, este equilibrio se establece entre la velocidad de la condensación en la superficie y la de evaporación.

Langmuir comprobó su teoría experimentalmente en una serie de determinaciones sobre la adsorción de gases a presiones relativamente bajas, sobre la superficie de la mica, del vidrio y del platino. Cuando experimentalmente se evidenciaba que se obtienen capas mayores de una molécula de adsorción, se pretende explicar esto diciendo que la superficie adsorbente no es completamente lisa y que las rugosidades aumentan considerablemente su superficie real.

En 1943 Brunauer presenta una teoría de capa multimolecular, apoyado en las teorías y datos anteriores; de acuerdo a esta teoría se determina la adsorción física de la primera capa por el calor neto de adsorción física y la superficie del adsorbente.

3.2.2.1 LA ADSORCION COMO OPERACION UNITARIA.

En sus aplicaciones industriales, la adsorción como operación unitaria podría considerarse como complementaria ó suplementaria de otras operaciones y procesos unitarios, cada uno de los cuales tienen limitaciones concretas con respecto a las pequeñas concentraciones de substancias que habrían

de eliminarse o sacarse.

El tratamiento de un líquido se ajusta a mantener su composición dentro de ciertos límites definidos. La materia prima es sometida a un tratamiento escalonado para obtener productos de pureza satisfactoria. Cada etapa aumenta la concentración del material deseado en el producto y disminuye la concentración de los constituyentes indeseables ó impurezas. Los adsorbentes separan los sólidos por atracción superficial y permiten su fácil filtración.

Posiblemente el efecto más importante de los adsorbentes es sobre las soluciones de sustancias que haya que cristalizar. Estas pueden ser orgánicas o inorgánicas y el solvente acuoso o de otra índole. La pureza de los cristales es debida a la pureza de la solución. Si están presentes cuerpos coloridos, siempre existe una tendencia a ocultarlos, dando como resultado cristales coloridos, cuando el producto debería ser incoloro. El tratamiento de la solución con adsorbentes antes de la cristalización aumentará la pureza de la solución, eliminará los cuerpos coloridos y dará cristales de gran pureza. Existen también materias primas con sustancias extrañas ó impurezas que pueden afectar tanto la forma como el tamaño de los cristales, así como también la facilidad de separación de éstos de sus aguas madres y hacen más lenta la desecación. El aspecto del producto acabado se perjudica por falta de brillo y de destellos. Por medio de adsorbentes apropiados son eliminadas estas impurezas. También los adsorbentes aumentan el rendimiento de las cristalizaciones, eliminando las impurezas que ejercen un efecto perjudicial sobre la cristalización, ya que como se ha visto, las impurezas disminuyen mucho el rendimiento, además de estorbar a la cristalización.

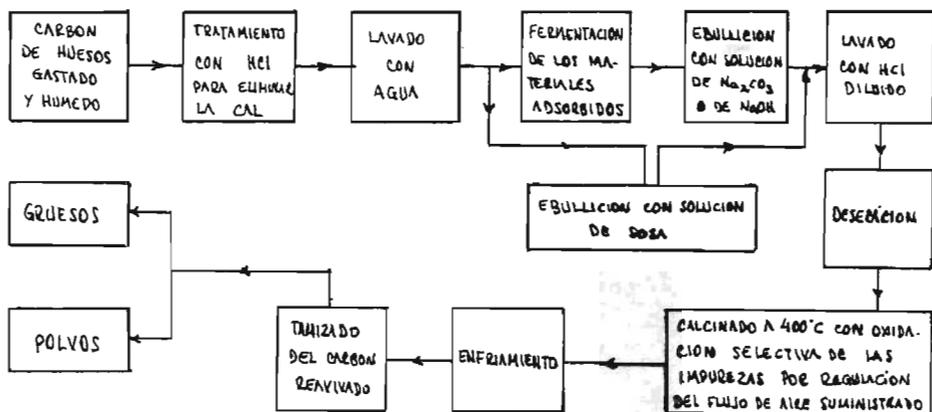
Para la refinación por adsorción de soluciones de cafeína pueden ser usados el carbón de hueso ó negro animal, el carbón activado decolorante, de origen vegetal, y las resinas intercambiadoras de iones.

3.2.2.2 EL CARBON DE HUESO O NEGRO ANIMAL.

Este tipo de carbón es muy usado para la decoloración. Es el residuo carbonoso obtenido como resultado de la destilación destructiva de los huesos. Son empleados para este fin huesos frescos y duros, descarnados y libres de grasas y aceites. Los esqueletos de mamíferos marinos y peces producen carbones blandos y poco satisfactorios. Cuando los huesos se encuentran parcialmente descompuestos se obtienen productos carbonosos deficientes. Un buen negro animal debe tener color negro mate, una firme estructura física, un alto grado de porosidad, dar cenizas color blanco o crema uniforme al arder y además producir un sonido algo metálico al golpearlo.

En el carbón animal obtenido como producto final de la destilación destructiva se encuentra la estructura celular de los huesos de que se hizo. El tamaño más conveniente es el que pasa el tamiz de 16 a 20 mailas por pulgada, porque se consume más lentamente. Como sucede con otros adsorbentes, el tamaño de los granos del carbón, la temperatura a la que se emplea, la concentración de la solución y los tipos de coloración, etc., son las variables que determinan la eficacia relativa del negro animal. Este carbón consiste en esqueletos de fosfatos y carbonatos de calcio, de estructura celular, con grandísimos números de diminutos tubos y canales. El esqueleto está completamente recubierto ó revestido de carbón en estado de extrema subdivisión y de una gran actividad. El poder adsorbente del negro animal reside en su contenido de carbón activado, pues si se quemara el carbón, el esqueleto de fosfato de calcio tiene poco ó ningún poder decolorante, aunque adsorberá algunas sales disueltas.

En la industria del azúcar, donde este carbón es más empleado, la temperatura de éste al ser cargado a los filtros es de 56°C y las soluciones de azúcar están a 70-77°C. Primero se hacen pasar soluciones de azúcar del más alto grado y después van siendo sucedidas sin interrupción por soluciones de grado de pureza inferior. Si se filtra siempre el mismo grado ó calidades superiores, la cara alcanza un equilibrio con los cuerpos coloridos que hay en el jarabe. Pero debido a su "poder de reserva", puede todavía decolorar una solución más oscura hasta un color intermedio. Cuando el negro animal se ha cargado tanto de impurezas que ya no decolora bien, se saca éste y se lava para recuperarlo. En la práctica, los buenos negros animales pueden ser reavivados hasta 200 veces antes de que tengan que desecharse para convertirlos en fertilizantes, con el fin de aprovecharlos por el potasio y el fósforo que contienen, ó bien para utilizarlo como pigmento en la fabricación de pinturas.



3.2.2.3 CARBONES DECOLORANTES.

El carbón vegetal producido por la destilación destructiva de la madera tiene la facultad de eliminar algunas materias coloridas de ciertas soluciones. Esta propiedad es conocida desde el siglo XV, pero hasta 1785 Lowitz empezó a estudiarla a fondo en la preparación de cristales de ácido tartárico. Se sabe que en 1794 los ingleses lo usaban para la refinación del azúcar. Desde entonces han sido perfeccionados infinidad de métodos de preparación de carbones decolorantes; casi todas las sustancias vegetales pueden utilizarse en la destilación destructiva para producir carbones decolorantes.

Las formas en que se presentan los carbones comerciales decolorantes y sus características varían mucho, siendo unos neutros, otros ácidos y otros alcalinos. Por lo general son polvos blandos, negros y brillantes. Los intentos realizados para evaluarlos desde el punto de vista de su práctica comercial han dado lugar a gran número de métodos de ensayo, los cuales son resumidos por Mantell de la siguiente forma:

"Los datos relativos a la acción de los carbones sobre una solución no pueden aplicarse a otra distinta, sino que cada solución que haya que decolorar tiene que ensayarse independientemente. Se ha demostrado que la adsorción del color por el carbón es una reacción definida de equilibrio en la que intervienen o ayudan otros materiales distintos de las materias coloridas para alcanzar el equilibrio.

Cuando hay que comparar sobre una base práctica diferentes adsorbentes, pueden valerse trazando isotermas de adsorción con las muestras especiales o los materiales en relación con los que se utilizará el adsorbente. De esta manera, puede evitarse el error, tan común, de suponer que la relación de los colores eliminados con un mismo peso de adsorbente equivale a la relación de los pesos necesarios para eliminar iguales coloraciones. Las relaciones pecuniarias que, por supuesto, comprenden las de los precios de los adsorbentes, variarán con diferentes grados de decoloración cuando las isotermas no sean paralelas. En este caso puede verse que se llegará a conclusiones falsas cuando se hagan comparaciones teniendo como base un punto. Las isotermas permiten calibrar el valor de una serie de muestras de carbón para un grado de decoloración y para todos los grados."

Los carbones comerciales activados empleados como adsorbentes, se agrupan teniendo como base su estructura física, sus propiedades y sus aplicaciones en 4 clases: carbones decolorantes, adsorbentes de gases, ad-

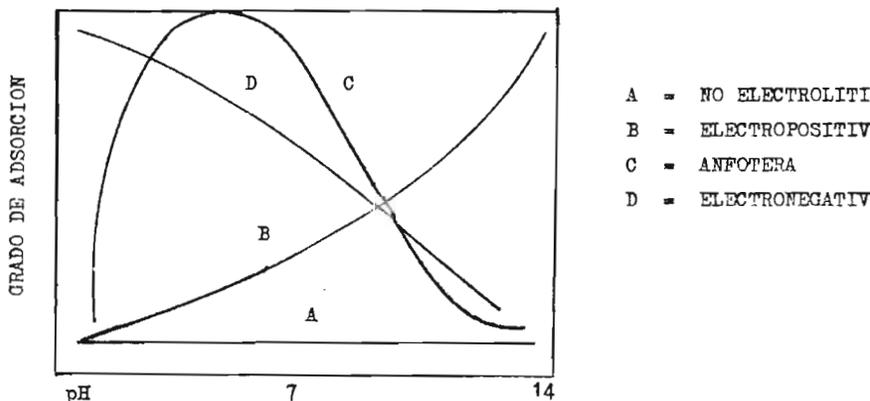
sorbentes de metales y medicinales. Ningún tipo de carbón puede ser empleado universalmente, ni ser eficaz para todos los fines. Los carbones granulados activados, que son mecánicamente más resistentes, relativamente más densos y muy activos, son los que hay que emplear para la adsorción de gases y vapores industrialmente, aplicación para la cual son casi siempre inútiles los carbones decolorantes activos, blandos, finamente pulverizados y muy porosos.

Cuando un líquido que contenga impurezas se pone en contacto con un carbón, la atracción de éste sobre las impurezas será mayor que la del líquido sobre las mismas. El carbón adsorberá las impurezas, tales como materias coloridas, olores y sabores, hasta que alcance un estado de equilibrio, después de lo cual el carbón no eliminará ya estas sustancias de dicha solución particular. Si al llegar a este punto se separa el carbón de la solución y se introduce en otra cantidad de líquido inicial (o más obscuro), el carbón adsorberá más impurezas del líquido hasta que llegue a una segunda situación de equilibrio. En esta segunda vez se adsorberán menos impurezas que en la primera, y si se utilizara el carbón por tercera vez, la cantidad adsorbida sería aún menor. Teóricamente, esta utilización del "poder de reserva" del carbón puede repetirse varias veces, pero en la práctica son los factores económicos, mecánicos y de trabajo los que deciden la manera como debe emplearse el carbón y el número de veces que puede reutilizarse.

Disminuyendo en forma adecuada las cantidades de líquido que se pone en contacto con el carbón en cada tratamiento sucesivo (lo que equivale a aumentar gradualmente la proporción de carbón empleada), puede conservarse constante el porcentaje de impurezas eliminadas. De esta manera, tres lotes distintos de líquido, cada uno menor que el anterior, se decoloran todos en el mismo grado.

La rapidez con que se eliminan las impurezas de una solución empleando el carbón, es muy grande durante los primeros momentos del contacto y alcanza gradualmente un punto en el que aumentando el tiempo de contacto no progresa la decoloración. La eliminación del color suele ser tanto mayor cuanto más alta es la temperatura. Si se fijan el tiempo de contacto y la temperatura, el porcentaje total de impurezas eliminadas varía directa pero logarítmicamente con el porcentaje de carbón empleado. Si dos soluciones, una de las cuales contiene una cantidad mucho mayor de impurezas que

la otra, se someten a tratamiento durante un mismo tiempo de contacto, a la misma temperatura y utilizando cantidades iguales de carbón por unidad de solución, el porcentaje de impurezas eliminadas será mayor en la solución más diluida. También el pH tiene una importancia primordial en la decoloración por medio de carbón activado; la mayoría de los materiales coloridos que se encuentran en la industria, están cargados negativamente, y de ordinario se consigue una decoloración mayor si se aumenta la acidez de las soluciones. Tanto el carbón como la impureza que haya que eliminarse tienen cargas eléctricas, y de los resultados obtenidos se demuestra que en general la eficiencia adsorbente depende en gran parte de las diferencias en cargas eléctricas entre el carbón y la partícula, el coloide o el color (ion) que haya que adsorber. Las curvas generalizadas de la siguiente figura indican la relación entre la acidez, la neutralidad y la alcalinidad de las soluciones y la adsorción por carbones vegetales de sustancias con diferentes propiedades eléctricas.



Se puede observar que la adsorción de los materiales no electrolitos, como el azúcar o la cafeína, es función del carbón, y no es afectada por la acidez ni la alcalinidad. Los materiales electropositivos (colores rojo brillante) se adsorben con más eficacia en soluciones alcalinas, mientras que los electronegativos (colores como el azul de metileno y la mayoría de las impurezas coloridas) se eliminan mucho mejor por el carbón en soluciones ácidas.

Las sustancias anfóteras, como los coloides, las proteínas y algunos colores neutrales, etc., que, según se tenga el valor del pH de la solución

pueden actuar como ácidos o bases, son adsorbidos más eficazmente cerca de su punto isoeléctrico, en que no revelan propiedades ácidas ni básicas.

Un efecto del pH sobre la adsorción de cuerpos coloridos es el que obra frecuentemente sobre la solubilidad de dichos materiales. En el caso de sustancias anfóteras, el punto isoeléctrico es también el de solubilidad mínima. El pH de la solución afectará al grado de disociación del cuerpo colorido. El pH del propio adsorbente es un factor importante, ya que puede afectar al pH de la solución.

En la práctica industrial no pueden conseguirse a menudo condiciones óptimas para la adsorción, porque intervienen factores perjudiciales. Tenemos el caso del azúcar en el cual el pH óptimo es ácido, pero no puede efectuarse la adsorción en este pH debido a que sobreviene la inversión del azúcar. En el caso de la cafeína el pH más perjudicial es el pH muy básico debido a que hay una descomposición de ésta, lo cual puede ser comprobado al detectar la presencia de vapores de amoníaco, así como la merma que se sufre en el rendimiento.

3.2.2.4 FORMA DE UTILIZACION DEL CARBON ACTIVADO.

La forma de utilización del carbón activado es bien sencilla. El líquido por tratar se mezcla muy bien, y se pone en íntimo contacto con una cantidad de carbón que es determinada previamente por un ensayo de laboratorio, se calienta la mezcla hasta la temperatura más adecuada y se agita durante 15-30 min. Luego, por sedimentación o por filtración, se elimina el carbón del líquido, que retiene ahora las impurezas absorbidas en su enorme superficie. Los resultados, desde el triple punto de vista de la decoloración, la purificación y desodorización, dependen mucho del grado de contacto conseguido, que a su vez es función de la finura del carbón, de su superficie efectiva y de la forma y continuidad de la agitación.

ALGUNAS APLICACIONES DE LOS CARBONES DECOLORANTES.

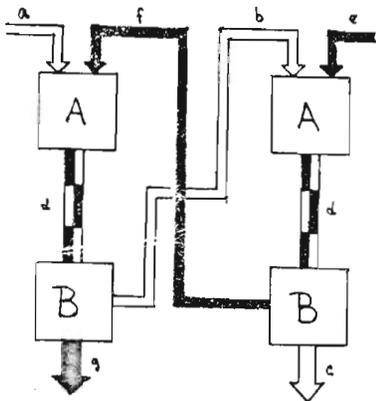
PRODUCTO A TRATAMIENTO	MATERIAL ELIMINADO	OBSERVACIONES
Ácidos tartárico, cítrico y gálico	Color y coloides	La eliminación facilita la cristalización.
Vinos	Color, olor y coloides	Desodorización, clarificación y "envejecimiento"
Glicerina	Color y coloides	Suprime la destilación, impide la formación de espuma cuando se usa la

Azúcar de caña y remolacha	Color, coloides y cenizas	glicerina como anticoagulante. Reemplaza al negro animal y facilita la refinación.
Drogas: Acido salicílico, salicilatos, quinina y sus sales, acetanilida, TEINA ó CAFEINA, y otros alcaloides Alcoholes, aceites de acetona, aguas de colonia y aceites esenciales	Color, coloides, gomas y diversas impurezas Color y olores extraños	Facilita la cristalización. La purificación da un producto mejorado.
Agua potable	Color, olor y sabor	Particularmente útil para suprimir el sabor debido a mínimas cantidades de impurezas.

3.2.2.5 PROCESO DE CARBÓN VEGETAL.

En general, los procesos usados por los carbones son muy parecidos. Los licores de alto grado de pureza son tratados con carbón nuevo, el cual después de lavado es usado para decolorar licores más impuros.

Un diagrama ilustrativo podría ser el siguiente:



- A : Tanques de mezclado.
- B : Filtros.
- a : Licor puro no tratado.
- b : Licor tratado por primera vez.
- c : Licor decolorado al siguiente paso del proceso.
- d : Licores y carbón mezclados.
- e : Carbón nuevo.
- f : Carbón usado una vez.
- g : Carbón usado dos veces a desca...

La regeneración del carbón vegetal se lleva a cabo por horneado en tubos inclinados rotatorios, en un horno de quemadores de aceite, en el cual se administra una mezcla de vapor y aire en proporción adecuada para ayudar a la reacción. Posteriormente es tratado con HCl diluido, y finalmente neutralizado con sosa cáustica a pH de 7.0. Para algunos tipos de carbón vegetal, tales como el "Darco", se reporta una eficiencia de 85 a 90 % en reactivación del carbón vegetal original, y se recupera del 92 al 94 % del material metido al horno.

Otro tipo de carbón, el "Norit", se hierve con 2 % de HCl para reactivarlo, se filtra y se mezcla con agua alcalina (sosa cáustica o carbonato), seguida de un segundo calentamiento y filtración; a continuación es reactivado con calor en dos pasos, uno a 400°C y el otro a 650°C.

3.2.2.6 USO DEL NEGRO ANIMAL Y EL CARBÓN DECOLORANTE JUNTOS.

El usar carbones vegetales con carbón de hueso se basa en la consideración hecha por Dedek y Kaci (1927) de que el carbón vegetal actúa antes del carbón de hueso (nunca en orden contrario), incrementándose así la adsorción de sales, debido a que el carbón activado atrae a las sales orgánicas de sodio y potasio, y por adsorción electrolítica adsorbe los aniones liberados, mientras que el negro de hueso adsorbe los cationes.

Faine y Badollet en sus trabajos de adsorción de coloides con negro animal muestran que éste adsorbe los coloides irreversibles mucho mejor que los de tipo reversible (gomas, ceras, etc.), y es bien conocido que los carbones vegetales adsorben mejor éste último tipo de coloides.

Es recomendable también el añadir primero el negro de hueso y después de que éste haya actuado, agregar entonces el carbón vegetal, especialmente si se desea obtener licores de alto grado de refinación; también es recomendable para el mismo fin tomar en cuenta la consideración hecha por Dedek y Kaci, de agregar primero el carbón vegetal junto con el negro de hueso, y después agregar otra pequeña cantidad de carbón vegetal. Con esto se logran licores de alto grado, debido a la eliminación mucho mayor de olores indeseables, así como la cantidad de color eliminada, que aumenta en un 2 ó 3 % con respecto a la utilización de carbón o negro solos. Blowsky y Bon en 1926, reportan un estudio comparativo de la decoloración con los carbones decolorantes vegetales y el negro animal, siendo las conclusiones más importantes reportadas a continuación:

- CARBÓN ANIMAL. Ventajas:
- 1) Fácil regeneración por lavado y horneado.
 - 2) Pequeñas cantidades de remplazo, entre 10 y 15 %, por peso del carbón en el proceso.
 - 3) Alta tecnología desarrollada.

- Desventajas:
- 1) Grandes inversiones en la planta.
 - 2) Grandes cantidades de material a procesar.
 - 3) Grandes cantidades de agua de lavado.

CARBÓN DECOLORANTE.

- Ventajas :
- 1) Simplicidad del proceso.
 - 2) La cantidad de carbón requerida es pequeña y el tiempo de proceso es corto.
 - 3) Se requiere poca inversión de planta.
 - 4) Se requiere poca cantidad de agua de lavado.

- Desventajas:
- 1) Grandes pérdidas en la regeneración ($> 5\%$ /ciclo).

3.2.2.7 OTROS ADSORBENTES EXPERIMENTADOS.

Debido al alto costo del negro de hueso se han tenido que experimentar otros tipos de adsorbentes, que sean más baratos, que sus procesos de revivificación sean más óptimos y/o que su poder de adsorción sea mucho mejor que el de éste. Entre ellos podemos mencionar la bauxita y las resinas intercambiadoras de iones:

I) Bauxita (hidróxido de aluminio). Este material ha sido ampliamente utilizado para substituir al negro animal en la decoloración de aceites lubricantes. Sin embargo, no se encuentran estudios realizados empleandola como decolorante de productos tales como la cafeína (aunque sí del azúcar).

En Inglaterra se han experimentado por algunos años carbones artificiales fabricados con bauxita mezclada con carbón activado. Los experimentos realizados en la industria del azúcar han demostrado promesas considerables. En el mercado norteamericano existe un material de este tipo llamado comercialmente "Synthad".

II) Resinas intercambiadoras de iones. El estudio de la adsorción de impurezas coloridas en soluciones por medio de intercambiadores de iones es relativamente reciente; sin embargo, son ampliamente utilizadas en el tratamiento de aguas. En la refinación de cafeína puede presentar grandes ventajas, aunque es necesario el estudio de la acción de los diferentes intercambiadores con las diferentes soluciones de cafeína. En el presente trabajo no se intentó la utilización de los intercambiadores debido a factores de orden económico. Sin embargo, se recomienda intentar el uso de las resinas como elementos adsorbentes o filtrantes, lo cual puede ser el objetivo de futuros trabajos sobre el tema de purificación de cafeína.

3.2.2.8 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ADSORCIÓN.

Los primeros pasos del proceso serán semejantes a los descritos para el

proceso de recristalizaciones, o sea:

- 1) Homogeinización de los crudos.
- 2) Disolución.
- 3) Eliminación de insolubles.

Como hemos visto anteriormente, una cantidad de insolubles pasa a través de los filtros, debiendo ser éstos eliminados en un paso subsecuente a la filtración antes de ésta. En esta parte se verá como se eliminan las impurezas por el método de adsorción.

Para las pruebas realizadas se utilizó como adsorbente el carbón vegetal marca "Actibon", el cual es un polvo muy fino, de color negro y con gran poder de decoloración.

Una vez escogido el adsorbente, hay que determinar las cuatro variables de operación para cada tipo de cafeína. Estas variables son: temperatura, tiempo, porcentaje de carbón requerido y pH.

Una vez determinadas estas variables, las cuales son dependientes en cierta forma de la calidad de los crudos (ya que unos tienen más ácidos orgánicos, más sustancias coloridas, etc., que otros), el siguiente paso es:

- i) Ajustar el pH.
- ii) Agregar el adsorbente, para lo cual se mantiene el líquido entre 70 y 75°C.
- iii) Se eleva la temperatura hasta la óptima de adsorción.
- iv) Se deja en contacto el tiempo óptimo.

Todas las operaciones anteriores son ejecutadas manteniendo agitación continua. Una vez efectuados los pasos anteriores se procede a:

- 4) Filtración.
- 5) Cristalización.
- 6) Separación de cristales.

Una vez separados los cristales se comprueba su pureza. Si ésta es satisfactoria (USP), se manda el producto a secar y envasar. Si no lo es, se repite el proceso.

7) Las aguas madres de cristalización obtenidas una vez separados los cristales pueden ser procesadas de las siguientes formas:

- a) Evaporadas y orystalizadas.
- b) Evaporadas, tratadas con adsorbente y orystalizadas.
- c) Empleadas para disolver crudos.
- d) Empleadas para disolver cristales después de un primer paso de adsorción.

a) Las aguas madres provenientes de un primer paso de adsorción son aún bastante impuras y por tanto la cafeína que de ellas se obtenga será bastante impura, por lo cual no siempre es conveniente este paso para aguas madres de primera cristalización. Cuando es necesario un segundo paso de adsorción (en el 90 % de los crudos manejados), las aguas madres de segunda cristalización son bastante puras, obteniéndose en algunos casos cafeína USP por simple evaporación del solvente y cristalización.

b) Muchas veces las aguas de primera, que no son de calidad suficiente para obtener cafeína USP, pero son de suficiente calidad como para poder tratarlas con un poco de adsorbente una vez evaporadas, filtrarlas y cristalizarlas dando cafeína pura, son tratadas por éste método.

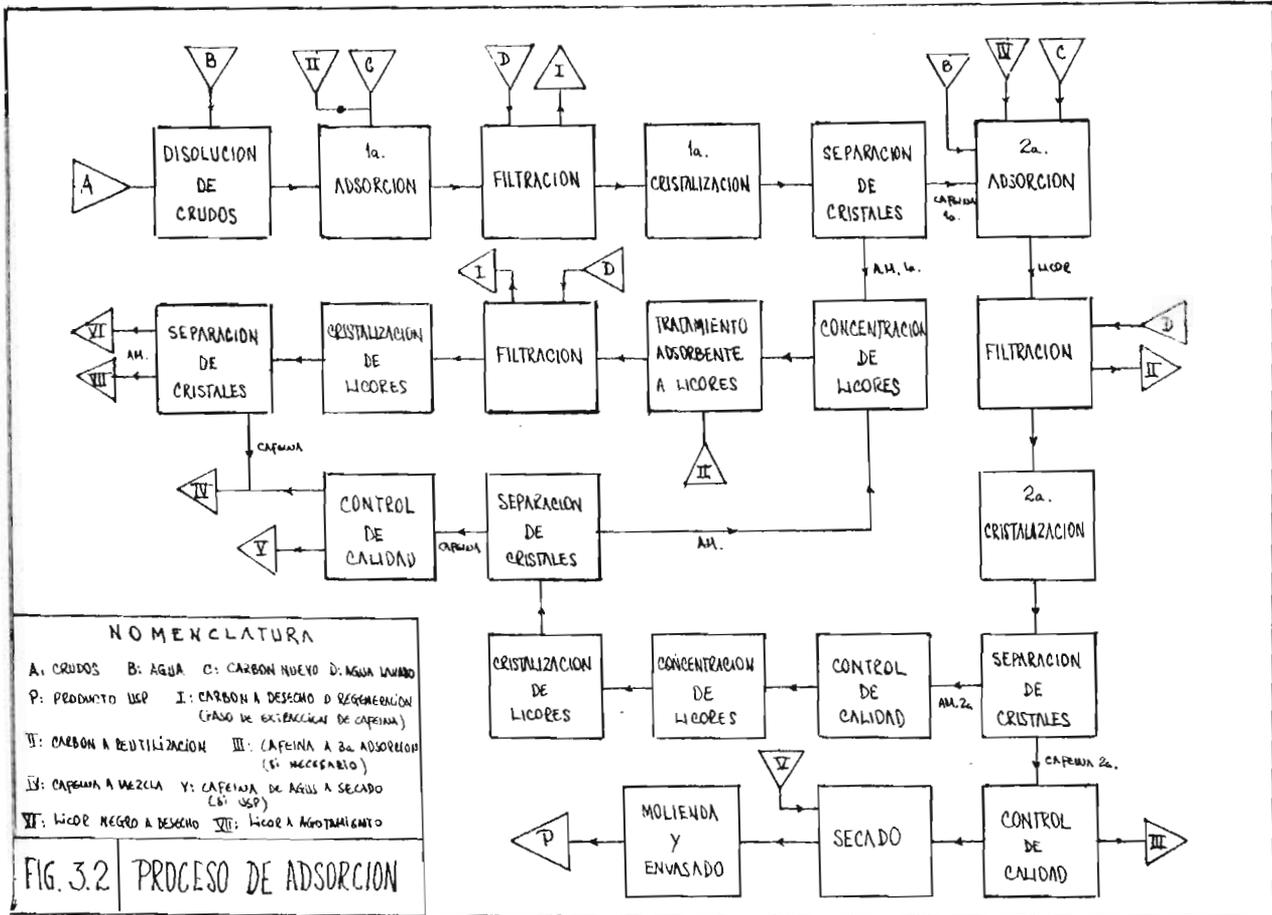
c) En la mayoría de las veces, las aguas madres de primer paso son empleadas para recibir nuevas cargas de crudos, con lo cual se evitan la acumulación de aguas y el consumo excesivo de agua fresca en la planta. Después de que estas aguas madres han sido recirculadas varias veces, las impurezas contenidas en ellas son demasiadas, haciéndose entonces contraproducente el usarlas como agua de disolución de crudos, entonces se les lleva a concentrar hasta alcanzar un promedio de 40 % de sólidos disueltos, tratadas con carbón de deshecho (el que ya haya sido utilizado varias veces) y filtradas. Luego se cristalizan y se añaden los cristales obtenidos de ellas al inicio del proceso, como si fueran crudos. Los licores sobrantes se puntan con otros del mismo tipo y se vuelven a concentrar, siguiendo el procedimiento anterior. Este procedimiento se repetirá hasta que los análisis de las aguas demuestren que la cantidad de cafeína disuelta es despreciable.

d) Cuando se tienen aguas madres de un segundo paso de adsorción, que tras de ser concentradas y cristalizadas no se obtuviera cristales USP, se acostumbra utilizarlas para disolver cristales que ya hayan sido tratados una vez con adsorbente.

El diagrama de la figura 3.2 ilustra en forma de bloques este método de refinación por adsorción.

3.2.2.9 PARTE EXPERIMENTAL.

Se utilizarán los crudos de 84 % y 69 % de pureza, como adsorbente el carbón activado vegetal de marca "ACTIBCN", el cual es un carbón decolorante hecho de madera, en forma de polvo fino (150 a 200 mesh, o sea que atraviesa las mallas de 150 a 200), con una densidad aparente de 0.336 a 0.432 g/cm³, con un diámetro de poro promedio de 8 a 30 Å (angstroms), con una área superficial de 1000 a 1500 m²/g, de carácter ácido (pH 3-4).



Un solo tratamiento con carbón no fue suficiente en la mayoría de los casos (95 %) y por lo tanto hubo necesidad de dos y hasta tres pasos de adsorción. Esto es debido a que este tipo de carbón alcanza el equilibrio sin haber adsorbido todas las impurezas, las cuales quedan retenidas en el agua y por lo tanto la cristalización se efectúa alrededor de núcleos sucios. Las impurezas adsorbidas no agotan el poder de decoloración del carbón, por lo que es posible reutilizarlo para decolorar licores más impuros o aguas de desecho.

Para ambos tipos de crudos utilizados se determinaron las variables de reacción: pH, temperatura, tiempo y cantidad de carbón. Las determinaciones fueron hechas por duplicado y los datos reportados son el promedio de los dos experimentos. En la tabla No. 1 se reportan combinadas todas las variables de reacción; tomando en cuenta para los rendimientos únicamente la cafeína que cubría las especificaciones USP, se elaboró para la cafeína H.A.G. la tabla No. 3.2. Una tabla equivalente para la cafeína G.F. se reporta en la tabla No. 3.3, encontrándose se que para este tipo de cafeína se necesitaban tres pasos de adsorción.

TABLA No. 3.1. Variables óptimas de reacción para el método de adsorción. Cafeína H.A.G. (84 %)

TEMPERATURA	TIEMPO	% CARBON POR PASO	VALORES DE pE
90°C	60 min	10 %	Toda la gama
95	20	6	6, 10 y 12
95	25	8	2, 4, 6, 8 y 10
95	25	10	Toda la gama
95	30	4	12
95	30	6	2, 6, 8, 10 y 12
95	30	8	Toda la gama
95	30	10	Toda la gama
95	60	4	12
95	60	6	2, 4, 6, 8, 10 y 12
95	60	8	Toda la gama
95	60	10	Toda la gama

OBSERVACIONES A LA TABLA 3.1.

i) Las experiencias realizadas para temperaturas inferiores a 90°C no dieron resultados positivos, para ningún valor del pH, por lo que no se reportan.

ii) El trabajar a 90°C puede ser conveniente, sin embargo la cantidad de adsorbente requerido en cada paso (10 %) implica gran cantidad de pérdidas del alcaloide por adsorción (ver las gráficas 3.1 y 3.2 más adelante).

iii) El trabajar a pH mayores de 11 puede ser perjudicial debido a la descomposición parcial del alcaloide a pH elevado. Así como el trabajar a pH muy bajos (menores de 3) implica riesgos de operación y mayor corrosión.

iv) De acuerdo a las observaciones anteriores, para la determinación de rendimientos nos basaremos únicamente en las variables "no peligrosas", que son: 95°C, 6 y 8 % de carbón, pH de 4 a 10 y los tiempos óptimos (30 y 60 min en cada paso de adsorción).

Para la determinación de rendimientos, se siguió la siguiente secuencia:

1) Disolver los crudos, ajustar el pH desde 4 hasta 10.

2) Agregar el porcentaje requerido de carbón, dejar el tiempo predeterminado de contacto, con agitación continua, filtrar, dejar cristalizar y separar los cristales y las aguas.

3) Redisolver los cristales en agua limpia, ajustar nuevamente el pH, agregar la segunda porción de adsorbente, dejar en contacto con agitación y filtrar. Cristalizar, separar los cristales de sus aguas madres, lavarlos perfectamente con agua destilada o agua tratada fría, secarlos, pesarlos y determinar su pureza.

4) Las aguas madres de primera cristalización se llevan a la concentración adecuada (hasta un 40 % de sólidos), se cristalizan nuevamente y esta cosecha se agrega a la de cristales de primer paso de adsorción y se tratan juntas (inciso 3).

5) Las aguas madres sobrantes del paso anterior se llevan a sequedad y se determinan contenido de sólidos disueltos y pureza de los mismos. Industrialmente y en general en ningún proceso se recomienda hacer esto, pero se realizó con objeto de realizar un balance de materiales.

6) Las aguas madres de segunda cristalización se llevan a concentración (40 % sólidos), se dejan cristalizar, se separan los cristales de sus aguas madres, se lavan perfectamente con agua fría (destilada o tratada), se secan, se determinan tanto su pureza como el rendimiento. Esto se hizo en el laboratorio para poder llevar un control en el balance de materiales; no se recomienda a nivel industrial el secar estos cristales antes de determinar su pureza, para que en el caso de no cumplir con las especificaciones USP, se vuelvan a tratar por algún método igual o diferente a éste. Las aguas madres se tratan igual que las del inciso (5).

Los datos obtenidos se reportan en la tabla 3.2 con los parámetros siguientes: temperatura de ebullición (93-95°C), tiempos de 30 y 60 min, dos pasos de adsorción, con 6 u 8 % de carbón en cada paso, y pH de 4 a 10.

ACOTACIONES A LA TABLA 3.2.

- A : porcentaje de carbón (en base de crudos alimentados) por paso.
 B : tiempo de reacción (en min) para cada paso de adsorción.
 C : pH de reacción. Cabe señalar que después de agregar el carbón y dejar lo reaccionar, el pH de la solución desciende a pH 3-4.
 D : rendimiento de los cristales puros y secos. La base es el 100 % de cafeína en los crudos (sin tomar en cuenta la pureza).
 E : pureza de los cristales (base USP igual a 1.0).
 F : rendimiento de las aguas madres de 2a. cristalización, evaporadas y cristalizadas nuevamente.
 G : pureza de los cristales del inciso (F) (base USP).
 H : sólidos de aguas madres de 1a. cristalización, llevadas a sequedad.
 I : pureza de los cristales del inciso (H), base USP.
 J : sólidos de aguas madres de 2a. cristalización llevadas a sequedad.
 K : pureza de los sólidos del inciso (J), base USP.
 L : RENDIMIENTO TOTAL (para balance de materiales), calculado sumando el producto de cada rendimiento por su pureza y todo esto entre 84.
 M : RENDIMIENTO REAL de cristales USP (suma de cristales USP/84).

TABLA 3.2 Rendimientos de cafeína H.A.G. (84 %) para las variables escogidas, a la temperatura de ebullición y presión atmosférica.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
6	30	4	64.4	USP	9.5	0.99	4.7	0.70	4.4	0.95	96.8	76.7
		6	65.8	USP	9.3	USP	4.9	0.70	3.8	0.97	97.9	89.4
		8	65.7	USP	9.3	USP	4.9	0.70	3.9	0.97	97.9	89.3
		10	64.2	USP	9.4	0.98	5.2	0.68	4.3	0.95	96.5	76.4
6	60	4	64.1	USP	8.7	USP	4.5	0.71	3.8	0.96	94.8	86.7
		6	65.4	USP	9.0	USP	4.6	0.72	3.7	0.98	96.8	88.6
		7	64.3	USP	8.1	0.99	4.8	0.70	4.0	0.95	94.6	76.5
		8	65.4	USP	9.1	USP	4.5	0.72	3.9	0.98	97.1	88.6
8	30	4	63.8	USP	8.5	USP	4.3	0.72	3.4	0.97	93.7	86.1
		6	65.1	USP	8.9	USP	4.5	0.73	3.5	0.99	96.1	88.1
		7	63.8	USP	8.0	0.99	4.6	0.70	3.9	0.96	93.7	76.0
		8	65.1	USP	8.9	USP	4.3	0.73	3.6	0.99	96.1	88.1
8	60	4	64.0	USP	8.7	USP	4.5	0.73	3.5	0.98	94.5	86.6
		4	63.5	USP	8.3	USP	4.2	0.73	3.1	0.98	92.7	85.5

continua...

TAULA 3.2 CONT.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
8	60	6	65.0	USP	8.6	USP	4.3	0.73	3.1	0.99	95.0	87.6
		7	63.5	USP	7.8	USP	4.5	0.71	3.7	0.97	93.0	84.9
		8	65.0	USP	8.6	USP	4.3	0.74	3.2	0.99	95.2	87.6
		10	63.9	USP	8.5	USP	4.3	0.73	3.3	0.99	93.8	86.2

RESERVACIONES A LA TABLA 3.2

1) De la tabla anterior podemos concluir que los mejores rendimientos de cafeína USP se dan por lo general en medio un poco ácido (pH 6) o ligeramente básico (pH 8), para los casos reportados en este tipo de cafeína, con temperatura de ebullición y % de carbón de 6 y 8 .

2) El tiempo parece ser un factor importante en este tipo de cafeína, debido a que el carbón no adsorbe más impurezas después de 30 min, pero sí ocluye cafeína después de este tiempo.

3) Por lo anterior, y tomando como base la tabla, la combinación óptima de variables de reacción para este tipo de cafeína es : pH de 6-8, 30 min de reacción a la temperatura de ebullición de la solución y 6 % de carbón vegetal activado en cada paso de adsorción.

Para todos los casos anteriores, el carbón vegetal fue agregado en una porción a la solución, o sea el 6 % en cada paso; sin embargo, en pruebas subsecuentes a éstas, se comprobó que si el carbón se agregaba en partes, la cantidad necesaria para el segundo paso lograba ser disminuída hasta en un 2 %; los datos obtenidos con este tipo de adición fueron bastante satisfactorios, debido a que un primer paso de adsorción con un 6 % adicionado en partes, dejando reaccionar cada parte por espacio de 15 - 20 min, para lograr la calidad USP el siguiente paso de adsorción necesitaba únicamente el 4 % de carbón , adicionado en dos partes de 2% cada una, con el mismo tiempo de reacción de 15 a 20 min, disminuyendo con ésto la cantidad de cafeína adsorbida en el carbón, y aumentando un poco la cantidad de impurezas adsorbidas, debido a que al alcanzar el equilibrio una cantidad más pequeña de carbón y agregarle más carbón, el equilibrio de esta nueva porción alcanza a adsorber mayor cantidad de impurezas.

Para las experiencias utilizando cafeína General Foods (69 %) se hicieron las siguientes consideraciones:

1) No se trabajará a temperaturas de 75, 80 y 85°C, debido a que si para la cafeína más pura no se obtuvieron resultados positivos a estas temperaturas, no se obtendrían tampoco para este tipo de cafeína más impura.

2) La temperatura de 90°C será también desechada debido a la gran cantidad de adsorbente que se requiere para trabajar a esta temperatura.

3) Hubo necesidad de dar tres pasos de adsorción para este tipo de cafeína para poder alcanzar el grado farmacopea.

4) Siendo también la adsorción función del tiempo durante los primeros minutos, también desechamos el trabajar a tiempos menores de 15 min. Los tiempos de reacción fueron entonces de 20, 25, 30, 45 y 60 min. En la tabla 3.3 se reportan los resultados.

ACOTACIONES A LA TABLA 3.3 .

- A : porcentaje de carbón en cada paso de adsorción (3 pasos), en base a crudos alimentados.
 B : tiempo de reacción para cada paso de adsorción, en min .
 C : pH en cada paso de adsorción.
 D : rendimiento de los cristales puros y secos, en base a crudos alimentados, sin tomar en cuenta la pureza de éstos.
 E : Pureza de los cristales (base USP igual a 1.0).
 F : rendimiento de aguas madres de tercera cristalización, evaporadas y cristalizadas nuevamente.
 G : pureza de los cristales obtenidos en el inciso (F).
 H : sólidos en aguas madres de primera y segunda cristalizaciones (estos licores se juntaron y se trataron como si fueran uno solo).
 I : pureza de los sólidos del inciso (H).
 J : sólidos de aguas madres de tercera cristalización llevadas a sequedad.
 K : pureza de los sólidos del inciso (J).
 L : Rendimiento total (para efecto del balance de materiales); se calcula sumando el producto de cada rendimiento por su pureza y todo ésto dividido entre 69 .
 M : rendimiento real de cristales USP (la suma de todos los rendimientos de cristales USP y divididos entre la cantidad real de cafeína alimentada, la cual es igual al peso de los crudos por la pureza de los mismos, o sea por 69 %).

TABLA 3.3 Rendimientos de cafeína para las variables escogidas, a la temperatura de ebullición (93-95°C) y a la presión atmosférica. Cafeína G.F. de 69 %.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
4	45	6	38.4	USP	11.0	0.97	18.7	0.57	5.3	0.96	94.0	55.7
		8	38.6	USP	11.0	0.98	18.8	0.57	5.4	0.96	94.6	55.9
		10	38.7	USP	10.9	0.98	18.8	0.57	5.4	0.97	94.7	56.1
4	60	6	38.3	USP	10.5	0.98	18.5	0.58	5.7	0.97	94.0	55.5

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
4	60	8	38.6	USP	10.6	0.98	18.7	0.58	5.6	0.97	94.6	55.9
		10	38.5	USP	10.3	0.99	18.7	0.58	5.7	0.97	94.3	55.8
6	30	2	40.3	USP	10.6	0.98	17.2	0.58	5.7	0.97	95.9	58.4
		6	40.5	USP	10.6	0.98	17.3	0.59	5.6	0.97	96.4	58.7
		8	40.5	USP	10.6	0.99	17.1	0.59	5.7	0.98	96.6	58.7
		10	40.3	USP	10.3	0.99	17.5	0.57	5.4	0.97	95.2	58.4
6	45	2	41.9	USP	10.0	0.99	16.0	0.59	5.3	0.97	96.2	60.7
		4	42.0	USP	9.8	0.98	16.0	0.58	5.4	0.97	95.9	60.9
		6	42.1	USP	9.6	USP	16.1	0.59	5.4	0.99	96.4	74.9
		8	42.3	USP	9.6	USP	16.1	0.59	5.1	USP	96.3	82.6
		10	42.1	USP	9.8	0.98	16.0	0.58	5.3	0.97	95.8	61.0
		12	42.1	USP	9.5	USP	16.5	0.58	5.0	USP	96.1	82.0
6	60	2	42.0	USP	9.7	USP	15.1	0.59	5.0	USP	95.1	82.2
		4	42.0	USP	9.6	0.99	15.2	0.59	5.2	0.97	95.0	60.9
		6	42.0	USP	9.7	USP	15.3	0.60	5.0	USP	95.5	82.2
		7	42.1	USP	9.6	0.99	15.1	0.59	5.1	0.97	94.8	61.0
		8	42.1	USP	9.7	USP	15.4	0.60	4.9	USP	95.6	82.2
		10	42.1	USP	9.6	0.99	15.1	0.59	5.0	0.98	94.8	61.0
		12	42.2	USP	9.6	USP	15.6	0.59	4.7	USP	95.1	81.7

OBSERVACIONES A LA TABLA 3.3 .

i) De la tabla anterior podemos concluir (como en el caso anterior) que los mejores pH para trabajar son 6 y 8. Habiendo encontrado mejores resultados a pH 2, no se eligió éste debido a que, sobre todo en este tipo de cafeína, la descomposición parcial del alcaloide es notoria.

ii) Podemos observar también que el tiempo óptimo de reacción en cada paso es de 45 min (30 min para la cafeína de 84 % de pureza).

iii) De todo lo anterior podemos decir que las condiciones óptimas de trabajo para este tipo de cafeína son: TEMPERATURA DE EBULLICION, pH 8, 45 min DE REACION PARA CADA PASO DE 6 % DE CARBON (3 pasos).

2.2.10 RECUPERACION DE LA CAFEINA ADSORBIDA EN EL CARBON.

La recuperación de la cafeína del carbón se basa en la suposición de que se establece un equilibrio entre la adsorción y la desorción. El carbón, una vez que ha actuado completamente (de dos a tres veces, dependiendo del tipo de solución), retiene lo adsorbido por un cierto tiempo, por lo tanto puede ser suspendido en solvente limpio y soltará entonces una cantidad relativamente grande de lo que haya adsorbido. Para este fin se experimentó con agua y con solvente orgánico.

nico (cloroformo). Se hicieron varias pruebas, obteniéndose resultados satisfactorios a nivel laboratorio. Las pruebas fueron las siguientes:

1) Carbón usado dos veces, al poco tiempo de salir del filtro, estando todavía húmedo. Se puso en solución con agua a ebullición, durante 30 min, se filtró y los licores se concentraron, se enfriaron y se dejaron cristalizar.

2) Carbón usado dos veces, después de un cierto tiempo de haber salido del filtro. Se siguió el mismo procedimiento del inciso anterior.

3) Carbón usado dos veces, del tipo (1), con solvente orgánico.

4) Carbón usado dos veces, del tipo (2), con solvente orgánico.

PARTE EXPERIMENTAL. DESCRIPCION DE LOS METODOS Y RESULTADOS.

El procedimiento usado para la extracción acuosa fué el siguiente:

i) El carbón se agrega a una cierta cantidad de agua cercana a la ebullición (aproximadamente 10 veces la cantidad de carbón empleada).

ii) La suspensión se deja ebullicir durante 30 min, teniendo cuidado con la espuma que se forma, y manteniendo agitación continua.

iii) La solución es filtrada en caliente. La coloración de las aguas es de un color rojo claro, lo que recuerda un poco la coloración de las aguas madres de primer paso de adsorción para la cafeína de 84 % de pureza.

iv) La solución filtrada se lleva a concentración hasta aproximadamente un décimo del volumen original. El color se hace más oscuro.

v) La solución concentrada se deja cristalizar, se separan y lavan los cristales, se secan y se determina su pureza y rendimiento. Los datos están reportados en las tablas 3.4 y 3.5, para cada tipo de cafeína estudiado.

Para el carbón usado dos veces y que había sido almacenado, se siguió el mismo procedimiento, sin embargo no se llevó hasta el final debido a que al suspender el carbón en el agua caliente y llevar la solución a ebullición, se presentaba un fuerte olor amoniacal, lo cual es síntoma de descomposición parcial de la cafeína.

TABLA 3.4 Rendimientos y pureza de la extracción de cafeína del carbón. Cafeína H.A.G. de 84 % de pureza.

EXPERIENCIA	REND. DE CRIST.	PUREZA	SOLIDOS	PUREZA
1	7.5 %	0.42	8.1 %	0.30
2	7.3 %	0.41	8.8 %	0.33
3	6.9 %	0.43	8.5 %	0.31
4	7.0 %	0.40	9.0 %	0.30
promedio	7.2 %	0.415	8.6 %	0.31

TAHIA 3.5 Rendimientos y pureza de la extracción de cafeína del carbón.
Cafeína G.F. de 69 % de pureza.

EXPERIENCIA	REND. DE CRIST.	PUREZA	SOLIDOS	PUREZA
1	9.7 %	0.37	10.5 %	0.28
2	9.5 %	0.38	10.7 %	0.25
3	9.8 %	0.37	10.7 %	0.28
4	9.3 %	0.36	10.9 %	0.27
promedio	9.58%	0.37	10.7 %	0.27

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.4 Y 3.5 .

De las tablas anteriores podemos observar que la recuperación de cafeína del carbón (7.5 y 9.58 % en promedio para las cafeínas de 84 % y 69 % respectivamente) puede ser importante; sin embargo es necesario hacer ciertas consideraciones:

- i) La cantidad de agua necesaria es mucho muy grande.
- ii) La necesidad de evaporar tanta agua para poder cristalizar la solución implica grandes gastos en equipo y servicios.
- iii) La descomposición de la cafeína en los carbonos "viejos" hace imposible tratarlos por este método.

iv) Para poder utilizar este método hay que hacer un análisis económico.

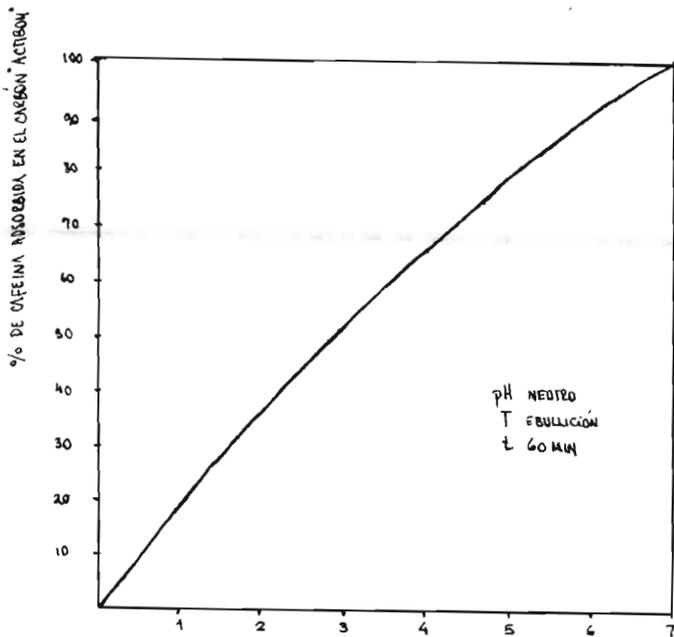
En experiencias posteriores se constató que el método puede ser mejorado mediante acidulación del solvente, lo cual incrementa la recuperación de alcaloide adsorbido, disminuyendo la cantidad de solvente requerido y permitiendo obtener licores más claros y cristales más puros, que permitieran mezclarlos con otros licores intermedios del proceso. Siempre será recomendable neutralizar los licores de extracción para evitar excesiva corrosión y aumentar las recuperaciones por paso de cristalización (ver otros métodos de purificación en incisos siguientes).

Los porcentajes reportados en las tablas anteriores están calculados en base a la cantidad de carbón alimentada. Las aguas que se obtienen de la extracción pueden ser tratadas por diferentes métodos para aumentar su pureza y permitir mezclados con otros licores.

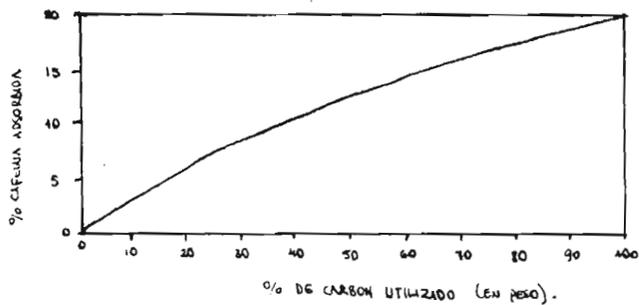
Para dar una mejor idea de las posibilidades de pérdidas por adsorción y oclusión de alcaloide en el carbón, se elaboraron gráficas de adsorción de cafeína USP contra porcentaje de carbón utilizado, las cuales se anexas a continuación (gráficas 3.1 y 3.2).

3.2.3 METODO DE ELIMINACION DE IMPUREZAS POR DEFECACION .

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los licores de crudos contie-



GRAFICA 3.1 ADSORCIÓN DE CAFEINA EN EL CARBÓN ACTIVADO.



GRAFICA 3.2. ADSORCIÓN DE CAFEINA EN SOLUCIÓN USP. CARBÓN "ACTIBON"
pH NEUTRO, TEMPERATURA 93-95°C. TIEMPO DE CONTACTO 60 MIN.

nen materiales insolubles, eliminables por medios mecánicos, en virtud de su tamaño, pero también contienen una apreciable cantidad de suspensiones finas y sustancias dispersas, retenidas por la solución, así como gomas, pectinas y otros coloides, que escaparán a la clarificación mediante cribado e incluso a la filtración.

Estos licores generalmente son neutros o ligeramente alcalinos (7.0 a 7.2 de pH), y lo mismo puede afirmarse de los licores que se obtienen de las aguas madres de cristalizaciones sucesivas de los crudos, los cuales contienen la mayor proporción de las impurezas de los crudos originales que han pasado los tratamientos previos y han permanecido disueltas en el solvente acuoso, y que concentradas por la evaporación de éste, dificultan cada vez más la recuperación de cristales aún contenidos en los licores.

Un método muy eficaz de purificación que puede utilizarse es la defecación de estas impurezas. La defecación puede ser definida como "el tratamiento de un licor de crudos, de licores de lavado o de aguas madres, mediante ciertas sustancias y calor, para proporcionar una forma de cambiar el estado de suspensión de las impurezas que permita su eliminación por filtración o sedimentación, mientras que el alcaloide permanece disuelto en los licores". Este cambio de suspensión se realiza mediante la formación de un precipitado floculento durante el calentamiento, para adsorber los coloides y aglutinar la materia suspendida, al provocarse cambios de pH en la solución con la adición de sustancias adecuadas. Generalmente este cambio de acidez o alcalinidad en la solución se realiza en forma combinada en el proceso para garantizar la máxima eliminación de impurezas. Muchos de los ácidos orgánicos son eliminados generando sus sales, que son insolubles; la materia albuminoide es coagulada; parte de la pectina y la materia colorida es destruida o transformada a incolora; y se aprovecha la adición de este tipo de sustancias llamadas defecantes para un arrastre predominantemente físico.

Un gran número de defecantes han sido sugeridos o experimentados en diferentes industrias de la refinación, tales como las del azúcar, tanto de caña como de remolacha, del papel y la farmacéutica en general, aunque incluso puede mencionarse a la industria minera. Sin embargo, es obvio decir que no todos pueden ser utilizados en la industria de la cafeína.

Entre los mejores defecantes que existen están la sangre y la albúmina de huevo, pero es obvio decir que sólo a escalas de laboratorio son utilizables. Entre las sustancias defecantes utilizables para clarificar las soluciones de cafeína se han estudiado: la cal, la sosa, el acetato y el subacetato de plomo,

el negro de hueso, el acetato de zinc, el óxido de magnesio y combinaciones de algunos de éstos con sustancias como el ácido sulfúrico, el sulfuroso, el sulfhídrico, el fosfórico, el carbónico, el acético o sus equivalentes.

La defecación, no importa el tipo de defecante, es llevada a cabo en defecadores o "blowups", que son generalmente tanques cilíndricos de fondo cónico para facilitar drenado y limpieza, y acondicionados con agitadores y algún medio de calentamiento.

3.2.3.1 LA CAL COMO AGENTE DEFECANTE.

La cal, nombre común que se da al óxido de calcio (CaO) o bien a su forma hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es uno de los defecantes más estudiados en las industrias refinadoras, por su gran eficiencia, maniabilidad, disponibilidad y bajo costo.

En realidad, la acción química de la cal, de naturaleza básica, se limita a modificar el pH, factor determinante de la operación, y a la neutralización de los ácidos orgánicos presentes en la solución, ya que las sales cálcicas de éstos (tartarato, oxalato, etc.) son insolubles en agua. Pero puede afirmarse que esta eliminación de impurezas debida a su acción química no es tan importante como su acción física de arrastre. Al formarse el precipitado de las sales insolubles combinado con la masa del defecante, tiende a precipitarse y depositarse en el fondo del recipiente; el material coagulado atrapa por oclusión las impurezas suspendidas y las lleva consigo en su descenso. Estos lodos depositados pueden ser entonces eliminados por filtración o simple decantación.

Ahora bien, la experiencia demuestra que el uso de cal, defecante básico como único medio de clarificación, tiene ciertas limitaciones que resultan en inconvenientes sumamente necesarios de evitar:

1) Los excesos de cal llegan a disolverse y no pueden ser eliminados por filtración, impurificando la cristalización.

2) La cal no está exenta de contener otro tipo de sales como el MgO , óxidos de hierro, arena y piedras no quemadas. Las sales de hierro y silicio causarán incrustaciones y depósitos en las tuberías, evaporadores, etc., y las sales de magnesio dificultan la defecación y aumentan la dureza del agua.

Debido a ello, generalmente se ha combinado la cal con otras sustancias que auxilian su labor, tales como: P_2O_5 (en sus varias formas comerciales), ácido fosfórico, ácido carbónico (como CO_2), ácido acético, tierras diatomáceas, carbones animales y vegetales, etc. Estas sustancias generalmente favorecen el control del color, haciendo más claras las soluciones resultantes; control del exceso de alcalinidad y eliminación de sales cálcicas; y auxilian en la filtración y la adsorción de sales y colores.

En muchos casos de clarificación industrial, el uso de cal y calor exclusivamente garantiza calidades adecuadas de clarificación; en otros, el uso de aretes auxiliares de éstos se hace necesario para tratar soluciones de mayor grado de impurificación, y cuando es necesario obtener un producto de alto grado de pureza, como es el caso que nos incumbe.

La clarificación con cal y calor puede incluso variar en la forma de realizarse, pero en general suficiente cantidad de cal es añadida para neutralizar los ácidos orgánicos presentes, después de lo cual la temperatura es elevada para alcanzar el punto de ebullición o incluso más, si se utiliza recipientes a presión ó cambiadores de calor adecuados. Este tratamiento forma un precipitado de composición compleja, parte más ligero y parte más pesado que el licor, y el cual contiene sales insolubles de calcio, albúminas coaguladas y proporciones variables de ceras, grasas y resinas. La separación de este precipitado es realizada casi universalmente por sedimentación y decantación, ya que esto proporciona apreciables ventajas en la decoloración, así como en la eliminación de coloides.

Del grado de purificación primaria se obtendrá la calidad y eficiencia mayor en las subsecuentes operaciones del proceso, especialmente aumentando el rendimiento final del producto. Los pasos del proceso y las modificaciones ó variaciones que cada paso puede tener pueden resumirse como sigue:

- 1) Forma de añadir la cal: como lechada ó como polvo. Regulando la cantidad de ésta por medio del pH.
- 2) Momento de adición de la cal: antes de calentar, con tiempo dilatado ó incremento del tiempo de reacción antes de calentar, después de calentar ó fraccionalmente antes y después de calentar.
- 3) Temperatura empleada: de ebullición a presión atmosférica, con sobreca lentamiento o en dos etapas.
- 4) Tratamiento de licores de diversas procedencias: sencillo (todo junto), compuesto (mezclar partes para obtener una propiedad media) o separados (cada uno individualmente tratado).
- 5) Método de sedimentación: en sedimentadores abiertos o en sedimentadores cerrados continuos.
- 6) Tratamiento de los licores: filtrarlos o mayor tratamiento.
- 7) Tratamiento de lodos y costras: filtración sencilla, doble filtración (con redisolución) o regreso a tratamiento de defecación separadamente o con licores ligeros (como por ejemplo aguas más limpias de alguna posterior cristalización).

Es evidente que la combinación de las modificaciones de estos diferentes pasos hacen posible un amplio número de procedimientos. Posteriores complicaciones saldrán de la adición de alguna sustancia auxiliar.

En general podemos estipular un método corriente, sencillo y eficaz que cumpla con los requisitos anteriores, dejando claramente establecido que será necesaria mucha investigación de todas las modificaciones posibles, trabajo que bien justificado estará dada la naturaleza del proceso y de lo valioso del producto.

3.2.3.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE LICORES EMPLEANDO CAL ÚNICAMENTE.

La práctica más común de adición de la cal es en la forma de una lechada hecha a la densidad deseada en un tanque, como una suspensión en agua, y luego circulada a los defecadores, bien sea en forma continua o intermitente. La adición en polvo de la cal genera problemas de aglutinamiento y es demasiado lenta, ya que la cal es difícil de disolver. La solubilidad de la cal en los licores se incrementa con el contenido de azúcares y del alcaloide, y decrece con el incremento de la temperatura. A 80°C (175°F) se ha observado que de 0.2 a 0.3 % de cal se disuelven en una solución de 10 a 15 % de cafeína cruda (dato experimental).

En general no se recomienda el uso de la cal directamente en forma pulverizada, ya que en ciertas porciones del licor habrá sobretratamiento y otras lo serán insuficientemente. Mientras que la lechada puede mezclarse más rápidamente y su acción es más uniforme.

Una concentración manuable para la lechada es de 15°Bé, muy usada industrialmente. Se recomienda no usar una lechada de más de 20°Bé ya que podría haber problemas con las bombas y tuberías. A continuación se presenta una tabla que nos relaciona los °Bé (Baumé) con el contenido de cal de una lechada:

°Bé	DENSIDAD	g CaO/l	% CaO EN FESO	g H ₂ O/g CaO
5	1.037	46	4.43	21.5
10	1.075	94	8.74	10.4
15	1.116	148	13.26	6.5
20	1.162	206	17.72	4.6

La adición de la cal puede ser intermitente o continua. En el primer caso, el uso de tanques defecadores con "camisas" para calentamiento es muy común; en ellos, la cal es añadida directamente en el licor. Cuando se utilizan calentadores cerrados, el licor recibe la lechada de cal en tanques grandes a temperatura

más o menos baja (para evitar la cristalización puede ser entre 45 y 55°C, según la concentración que se esté usando); los precipitados de la cal se mantienen en suspensión por medio de paletas rotatorias. Este sistema de agregar la cal tiene la ventaja de la simplicidad y permite la regulación exacta de cada llenado del tanque.

El manejar soluciones calientes cercanas al punto de ebullición presenta serios inconvenientes debidos a la formación de espuma, por lo que la alimentación generalmente se recomienda realizarla a baja temperatura. Este inconveniente puede incluso ser eliminado en tanques cerrados, regulando la presión.

Al adicionar la cal es necesaria una pronta e íntima mezcla para evitar excesos de cal en determinadas zonas. Puede intentarse una alimentación simultánea a los defecadores del licor y la lechada, haciendo esta última fluir en forma de una corriente pequeña por la misma línea de alimentación del licor, en vez de alimentarla en una gran dosis, como ocurre en la alimentación intermitente.

Después de alimentada la cal, bien sea en forma continua o intermitente, la reacción ocurre en el seno del licor, tendiendo a formarse el precipitado. Puede entonces recurrirse a la agitación para mantener la suspensión y proporcionar un tiempo suficiente de reacción (tiempo retardado) o bien pasar todo el conjunto a los calentadores. Estos pueden ser del tipo de los cambiadores de calor de tubos concéntricos, de uno o varios pasos, o bien del tipo de tanques con "cambisas" o serpentines, por los cuales se hace pasar el medio de calentamiento; éstos últimos pueden incluso usarse como sedimentadores, al suspender la agitación y mantener la temperatura adecuada, que evite la espuma y el exceso de ebullición, pero que garantice que no habrá cristalización del licor clarificado por descenso de la temperatura. Manejando adecuadamente las variables temperatura y concentración, parámetros importantes de la solubilidad del alcaloide en el disolvente, se obtendrá un procedimiento que cumpla con estos requisitos.

La cantidad de cal añadida a la solución varía ampliamente con las diferentes condiciones, pero una cantidad aproximada para casi todos los crudos que se manejan en el país oscila alrededor de 3-12 % en peso de la cantidad de crudos alimentada. Esto por supuesto depende del tipo de crudos, de la concentración de la solución, del tipo de solución (aguas madres o licores nuevos) y del uso o no uso de agentes auxiliares de la defecación. Sin embargo, la adición de la correcta cantidad de cal es un factor esencial en una buena clarificación. Muy poca cal proporcionará una pobre sedimentación y un licor nebuloso, así como una cantidad excesiva de cal dará licores oscuros, incremento en las sustancias gomosas, exceso de cenizas debido a sales cálcicas disueltas, cosechas pobres y muy

impuras de cafeína, pérdidas del alcaloide por excesiva alcalinidad, mayor oclusión en la torta de lodos, depósitos e incrustaciones en el equipo, etc. Esto obliga a un riguroso control en la determinación de la cantidad de cal a añadir; para ello puede recurrirse a varios métodos de análisis: colorimétricos, titulométricos y por control de pH, mismos que en forma detallada se enuncian en el capítulo referente al análisis y control de calidad del presente trabajo.

Un fenómeno muy especial observado en casi todos los procesos de clarificación que emplean la defecación con cal, consiste en el hecho de que el pH disminuye en el calentamiento. Es decir, se manifiesta una disminución en la cantidad de cal disuelta, un poco por la mayor insolubilidad de ésta al aumentar la temperatura y otro poco, según Honig y Khinovsky, como una función de la cantidad de fosfatos presentes (como P_2O_5). Licores de más contenido de fosfatos muestran una diferencia más marcada en el pH antes y después del calentamiento, que aquellos deficientes en fosfatos.

Estos autores modificaron esta aseveración en el sentido de que, "si el pH antes de la ebullición se eleva a alcalinidades donde el fosfato tricálcico se forma directamente (sobre pH 8), la caída de pH será menor que a más bajos valores de pH, donde se forman primero los fosfatos ácidos y después cambian a fosfato tricálcico en la ebullición".

En ambos casos, varios autores corroboran la afirmación de que el contenido de fosfatos constituye un factor importantísimo en la eliminación del exceso de cal, auxiliando así a una mejor clarificación. Esto ha servido como base para el uso de un auxiliar como el ácido ortofosfórico o incluso el mismo P_2O_5 , generalmente usado como abono, para ayudar a la defecación.

La temperatura a la cual los licores son calentados en la clarificación puede variar muy ampliamente, dependiendo si la operación se realiza a presión atmosférica, en cuyo caso el valor máximo será el del punto de ebullición de la solución en el sitio de localización de la planta, esto es alrededor de 91-100°C (95°C para las pruebas realizadas para este trabajo), o bien si este calentamiento se realiza en recipientes cerrados, como es caso de los cambiadores de calor concéntricos, en los cuales pueden alcanzarse temperaturas superiores. Un calentamiento por encima del punto de ebullición del lugar proporciona un mejor y más rápido asentamiento y un lodo más compacto, aún cuando un exceso puede provocar obscurecimiento y mayor turbidez en el licor. Para el uso industrial no es muy necesario provocar tales sobrecalentamientos, ya que las concentraciones del alcaloide siempre deberán ser menores del máximo (40 % a 100°C), debido a que cualquier enfriamiento durante las operaciones de filtrado, sedimentación, etc., puede provocar cristalizaciones indeseables y, por tal, un calentamiento hasta el

punto de ebullición será casi siempre suficiente.

Un aspecto importante de la clarificación estriba en el hecho de determinar el momento adecuado para alimentar la cal, éste es, antes o después del calentamiento. Hemos dicho acerca del caso en el que la alimentación es anterior a éste; si la alimentación de la cal se realiza en caliente, después de calentar la solución a ebullición o ligeramente abajo del punto de ebullición para evitar el espumado, se estará aprovechando el hecho de que ciertos coloides (albúminas y silicio hidratado) son precipitados por el calor al pH normal de los licores, consiguiendo incluso que las breas se separen más claramente de la solución, flotando sobre el líquido caliente y permitiendo ser arrastradas fácilmente por la lechada o permaneciendo ocluidas en la llamada "costra" que se forma en la superficie de los licores defecados. De esta forma, se requerirá menor cantidad de cal (15 a 20 % menos), se observará más rápido asentamiento de los lodos y, lo que es más importante, se hará innecesario un enfriamiento parcial de los licores después de la disolución de los crudos, que como hemos mencionado se realiza en caliente, para realizar la adición de la lechada. Sin embargo, el mayor inconveniente estriba en el gran peligro de la formación de espuma, que puede ocasionar derramamientos de las pailas, con las subsecuentes pérdidas; y además el peligro de que con la adición de la lechada fría y con el tiempo de sedimentación se rebese el límite de temperatura recomendado para la no cristalización, especialmente en el caso de la alimentación a licores enfriados parcialmente.

De acuerdo a Honig, se eliminarán mejor los sulfatos y el silicio contenidos en los licores a más bajos valores de pH (pudiendo éste ser favorecido con la adición de un poco de ácido, para la misma alimentación de cal).

El añadir la cal en dosis o fracciones puede constituir un método que favorezca una mejor clarificación. Esto implicaría varias etapas sucesivas de tratamientos con cal y calentamientos. El pH, una vez más, constituye el factor regulador del proceso. Esto se recomienda para crudos de naturaleza altamente colorida y contenidos de breas y gomas excesivos. Pueden hacerse incluso combinaciones de tratamientos separados de fracciones de la solución (por ej. 40 y 60 %) con cantidades diferentes de cal, lo que proporcionará diferentes pH, y después mezclarlos para obtener un conjunto de pH intermedio, pero que proporcionará mejores calidades. Esto muy bien puede aplicarse a los puntos de mezcla de aguas madres con soluciones de crudos. Las ventajas de éste son: más rápida sedimentación, 35 % menos cal requerida que en el procedimiento en frío, mayor eliminación de substancias orgánicas arrastradas, reducción del volumen de lodos, lo que permite una mejor y más fácil decantación, y mayor cantidad de producto recuperada en licores finales, mayor claridad en los licores, poco equipo adicional requerido

para la mejor eficiencia de clarificación que se observa. Este proceso es usado con mucho éxito en la industria azucarera y demostró gran éxito en las pruebas realizadas en el laboratorio para el presente trabajo.

Un aspecto importantísimo del proceso de defecación consiste en la eliminación de los lodos. El método de agitación de la masa precipitada puede determinar el grado de calidad y claridad, ya que si éste es demasiado vigoroso después de haberse formado el lodo, puede provocar un desmenuzamiento de las partículas que lo constituyen y evitar su asentamiento. Sin embargo antes de la formación, esto es durante la adición de la cal, es sumamente benéfico.

La experiencia de muchos investigadores en las diferentes industrias clarificadoras coincide en afirmar que el manejo de los lodos es vital para el proceso. Asimismo, un proceso adecuado de decantación evitará en lo más posible la ruptura de la masa de lodos al extraer el licor clarificado. Una forma magnífica de realizar esto consiste en la utilización de sedimentadores continuos, en los que las dos operaciones, sedimentación y decantación, se realizan en forma casi simultánea. Los sedimentadores clarificadores Dorr son un ejemplo de éstos.

En la digestión en frío se recomienda permitir de 10 a 20 minutos de agitación continua, tras haber alimentado la cal. Según Davies y Yearwood, esto proporcionará un incremento en la pureza, un decremento en las cenizas y una cantidad de calcio disuelto más pequeña, alta velocidad de sedimentación y volúmenes finales de lodos menores.

Una vez realizada la decantación, los licores clarificados se hacen pasar por filtros previamente calientes y, si es posible, preparados con filtroayudas o placas adsorbentes, para eliminar el resto de los lodos que puedan ser arrastrados en los licores y afinar la eliminación de colores, llevándose luego los licores a los cristalizadores y, posteriormente, a una centrifugación para separar los cristales así obtenidos de las aguas madres. Se acostumbra lavar la torta de los filtros con agua limpia caliente para recuperar los cristales de café na que hayan podido ser ocluidos en ella.

Los lodos pueden ser tratados en diferentes formas: filtrados sencillamente para privarlos de los licores que hayan retenido, siendo después lavados abundantemente con agua caliente para recuperar la caféna ocluida (que llega a ser hasta de un 10 % en peso de la torta), y después son eliminados; o bien, después de esta primera filtración son redisueltos en agua caliente (acidulada o no), re sedimentados y refiltrados. Las aguas de lavado y los licores así obtenidos de la redisolución de lodos NO SE MEZCLAN CON LOS LICORES EXTRAIDOS DE LA DECANTACION PRIMARIA, ya que éstos se diluirían demasiado, además de que se impurificarían con los coloides que estas aguas de lavado hayan podido arrastrar. Otra cos

tumbre es tratar estos lodos en un nuevo proceso de clarificación con más defecante o incluso con la ayuda de otras sustancias como los carbones adsorbentes.

Los filtros utilizados en este tipo de tratamientos son generalmente del tipo de placas y marcos alternados (prensa), siempre que tengan la capacidad adecuada para retener las tortas que se obtienen.

Un diagrama aproximado del proceso de defecación con cal utilizado para las pruebas experimentales a nivel laboratorio y de planta piloto, se anexa a continuación en la figura 3.3 .

3.2.3.3 UTILIZACIÓN DE AUXILIARES EN LA DEFECACION. ACIDOS Y BASES.

3.2.3.3.1 ACIDO FOSFORICO. EL ROL DE LOS FOSFATOS.

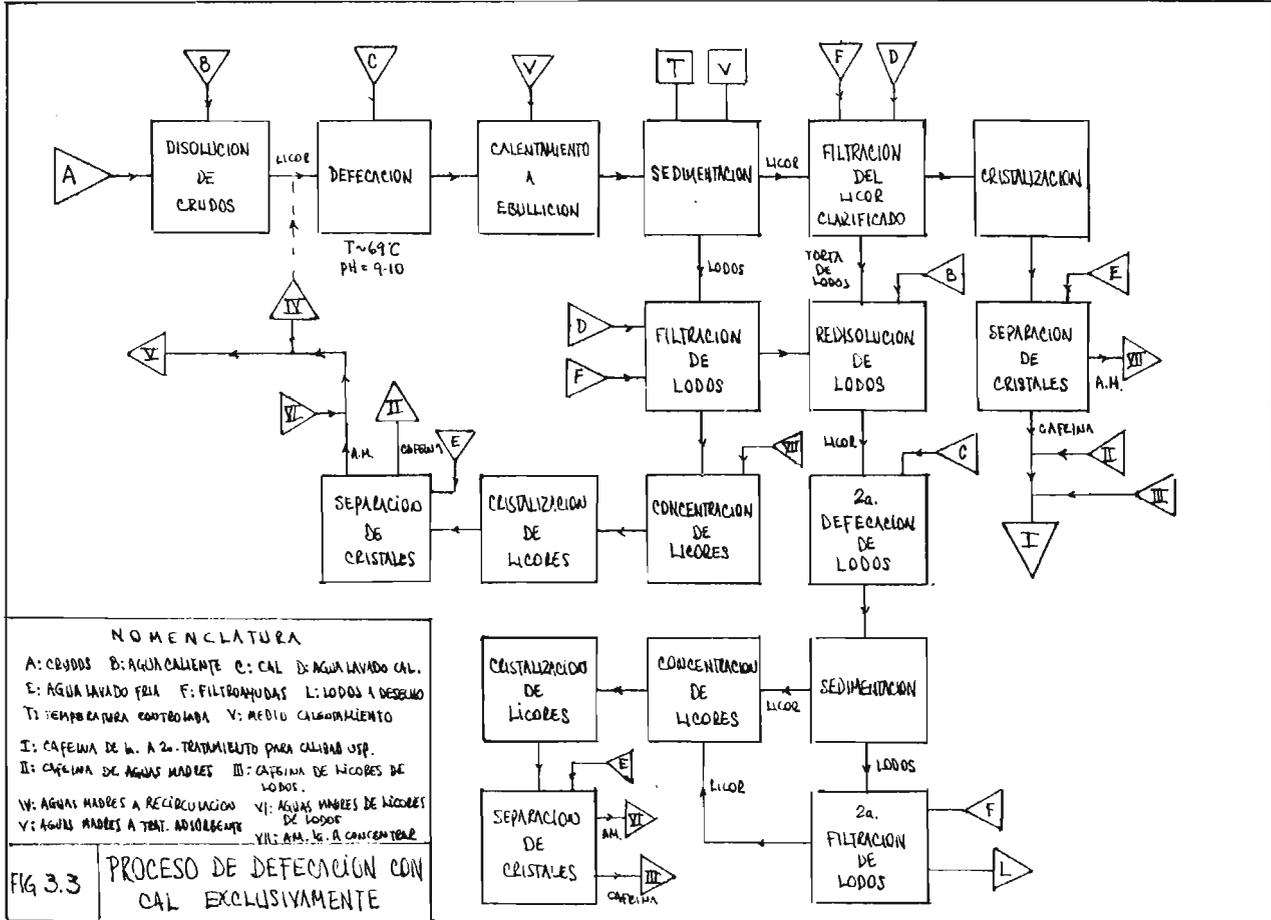
Un gran número de investigaciones se han hecho en las industrias refinadoras, muy especialmente en la azucarera, para tratar de explicar los fundamentos teóricos y la naturaleza de los precipitados durante la defecación. Uno de los puntos que han recibido marcado interés es el referente a la función de los fosfatos disueltos en los licores de productos vegetales.

Walker indica que la adición de fosfatos al suelo como abonos, incrementa el contenido de ácido fosfórico en los productos vegetales y, por tanto, en los licores de extracción acuosa de éstos. En general, es reconocido el hecho de que los fosfatos juegan un papel muy importante en la formación de los frutos y flores de los vegetales, por lo que constituyen un elemento muy utilizado en las técnicas de abonado de tierras.

Un vegetal proveniente de tierras pobres en fosfatos se mostrará pobre en contenido de éstos. Pues bien, repetidamente se ha estipulado el hecho de que los licores pobres en P_2O_5 proporcionan licores que sedimentan deficientemente, cuando son sujetos a la defecación. De acuerdo a Bond, Faine, Keane y Mc Allip, el P_2O_5 es el factor importante para la eliminación de los coloides; cuando se añade cal a un pH dado, y que es indiferente si éste está presente en forma natural o es añadido artificialmente al licor, para obtener un resultado satisfactorio.

Honig afirma incluso que como factor de clarificación, el P_2O_5 presente es segundo en importancia solamente después del pH. Pero R.H. King hace notar que los iones férricos, aluminicos y silícicos, son precipitados cuando se añade cal, formando un precipitado muy gelatinoso que ocluye una cantidad considerable de materia orgánica, aún cuando coincide en considerar que la cantidad de fosfatos es el factor límite de la clarificación.

De acuerdo a estas afirmaciones, es conveniente mencionar aquí que la adición de alguna forma de fosfato soluble a los licores deficientes de P_2O_5 se ha convertido en una práctica muy usada en el mundo, en casi todos los procesos que



involucran clarificación por defecación. Resulta pues sumamente interesante con
tatar la veracidad de tales estudios para el caso específico de la refinación de
soluciones de cafeína. Para ello, en el transcurso de la elaboración del presente
trabajo se realizaron pruebas cualitativas y cuantitativas del rol de los fosfa-
tos. Sin embargo, en lo referente al contenido de fosfatos en los múltiples tipos
de crudos que se utilizan en el país para la refinación de cafeína es natural es
tipular que constituye un trabajo sumamente complejo debido a la heterogeneidad
de éstos. Podemos afirmar que en general aquellos provenientes de cafés verdes o
tostados extraídos por medios acuosos contendrán mayor cantidad de sales disuel-
tas que aquellos provenientes de procesos que utilizan solventes orgánicos. Para
darnos una idea de la proporción esperada de fosfatos en los crudos recurriremos
a las tablas del capítulo II, en las que observamos que el contenido de P_2O_5 en
los granos de café verde es de aproximadamente 13.3 % del 4.25 % total de ceniz-
zas, o sea aproximadamente 0.56 % en peso seco del café. En el café tostado se-
rá de aproximadamente 0.51 %. De silicatos tenemos 0.023 y 0.019 % respectiva-
mente. Si consideramos que, de acuerdo a estos autores, la cantidad recomendada
de fosfatos deberá ser de más de 300 ppm (0.30 %) y según Mo Allip y Bomonti ma-
yor de 350 ppm (0.35 %), se observa sumamente útil y necesario incluir en los mé
todos de control de calidad del proceso el análisis del contenido de fosfatos
que los crudos tengan, porque es obvio suponer que no todo el porcentaje menciona-
do es extraído de los granos. Este método de análisis se incluye en el capítulo
V del presente trabajo.

Podemos de antemano establecer que los factores más importantes para esta-
blecer una valoración del incremento de pureza durante la clarificación son: el
contenido real del alcaloide, la coloración de los cristales, la coloración de
los licores. Es muy importante llamar la atención respecto al hecho de que puede
asegurarse de que en cualquier tipo de proceso de refinación existen pérdidas
del alcaloide por oclusión, por imposibilidad de extracción extrema de éste de
los licores negros, por adsorción en los precipitados, etc., pero también existen
las posibles pérdidas por descomposición del mismo, dada la naturaleza del
alcaloide y de los reactivos que se utilizan para su refinación. En la defeca-
ción con cal, si existiera un sobretratamiento por mala agitación o por adición
en exceso de defecante, la base fuerte y el calor proporcionan un medio de descom-
posición por oxidación, aún cuando para que éste ocurra es preciso reconocer que
las condiciones requeridas son más drásticas de las que el proceso proporciona,
deben aún tomarse en cuenta. Puede entenderse generalmente como una medida del
aparente incremento en la pureza un decremento en la coloración de los licores
durante la clarificación o en la evaporación, como el resultado de la elimina-

ción de sólidos (las impurezas disueltas), lo cual es factible, pero también puede ser indicativo de la destrucción de sólidos, lo cual es pocas veces considerado. En todo caso debe evitarse siempre la posibilidad de esto último, no alcanzando nunca las condiciones peligrosas que favorezcan la descomposición del alca-loide.

La adición del fosfato es puee de un apreciable valor. Este puede ser añadi-do en la forma de triple fosfato en polvo, como asbulite, sumaphos, etc., direc-tamente al tanque de disolución, previo a la adición de cal. O bien en la forma de una suspensión de 12 a 15°Bé, en proporción aproximada de 100 ppm de los crudos alimentados (o sea 1 kg aproximadamente para cargas de una tonelada de crudos). Puede añadirse parte en la solución en frío y parte en el licor ya caliente, cuando se realiza la operación defecante.

Otra forma de añadir los fosfatos es directamente en la forma de ácido fos-fórico diluido. Esto proporciona un reactivo mucho más puro, exento de substan-cias extra que pudieran causar un efecto negativo, como los nitratos, cloruros, etc. En este procedimiento una solución de H_3PO_4 1 N se adiciona para alcanzar un pH de 2.5-3.5; posteriormente se adiciona el defecante, para por último pro-ceder a la separación del conjunto de lodos y espuma. El ácido fosfórico o el fosfato añadido se utilizan como un complemento más que como un reemplazo. Debe estudiarse aún completamente su utilización con objeto de llegar a proporcionar una amplia gama de variantes y datos acerca del uso de tan útil auxiliar en la industria de la refinación, ya que lamentablemente la información es extensa pero aún muy deficiente y a pesar de lo halagüeño de los resultados en las experien-cias del presente trabajo, la recopilación de tan extensa información sobrepasa las intenciones específicas del mismo. Podemos sin embargo proporcionar una compa-ración con carácter cualitativo del uso del ácido fosfórico con respecto a la de-fecación sencilla:

- VENTAJAS :
- 1) Licores más claros.
 - 2) Mayor eliminación coloidal.
 - 3) Menos sales cálcicas disueltas en los licoree.
 - 4) Más rápido asentamiento de los lodos.
 - 5) Más rápida filtración de los lodos.
 - 6) Mejor calidad del producto cristalizado.
 - 7) Mejor aprovechamiento al tratar materiales de baja ca-lidad, tanto crudos como aguas madres sucias.
- DESVENTAJAS :
- 1) Mayor volumen de los lodos, lo cual puede implicar pro-blemas si el equipo no es lo suficientemente grande.
 - 2) Mayor consumo de cal.

- 3) Mayor costo.
- 4) El fosfato tricálcico es un precipitado gelatinoso y difícil de filtrar, por lo que requiere del uso de filtro-ayudas.

Un diagrama descriptivo del proceso utilizando fosfatos se anexa en la figura 3.4 .

3.2.3.3.2 USO DE ACIDOS PARA NEUTRALIZAR LOS EXCESOS DE CAL EN LA DEFECCION.

CARBONATACION. SULFITACION. SULFATACION.

Como se ha mencionado, la cal por sí sola constituye un medio de clarificación sumamente efectivo, pero también se ha dicho de sus limitaciones. Para dar solución a éstas, en las diferentes industrias refinadoras se han llevado a cabo numerosas modificaciones a los procesos de defecación; la más importante consiste en la neutralización del exceso de basicidad provocada por la cal en la solución, con objeto de eliminar los excesos de ésta y además procurar mayor claridad a los licores. Entre los principales agentes, casi todos de naturaleza ácida, se cuentan el bióxido de carbono, el bióxido de azufre y el ácido sulfúrico.

I.- CARBONATACION.

El uso del CO_2 como agente neutralizador tuvo su origen en la industria refinadora de azúcar de remolacha, por Ferrier y Possoz, en 1859. Está basado en la siguiente reacción química:



Es decir, con la adición del CO_2 se forma un precipitado insoluble de carbonato de calcio, el cual atrapa también gomas y materia colorida, 'si la reacción mantiene alcalina, proveyéndose así de un marcado incremento en el grado de clarificación. El precipitado así formado es granular y fácilmente filtrable. Es la carbonatación puede ser hecha en una etapa o en doble carbonatación. Esta última se basa en un fuerte tratamiento con cal, seguido de un primer tratamiento con CO_2 , dejando aún fuerte alcalinidad, filtración, un segundo paso de CO_2 hasta la acidez, ebullición y filtración.

Un factor importante en la carbonatación es la temperatura, la cual debe ser mantenida entre 50-60°C para máximo aprovechamiento del bióxido.

El uso de la doble carbonatación puede fundamentarse en la observación de que si la acción del CO_2 se llevara hasta el límite, las sales insolubles de cal se descompondrían y serían redisueltas en los licores al aumentar la temperatura alcanzarse el equilibrio en la reacción. Entonces, si se detiene la reacción en un grado de alcalinidad deseado puede evitarse la descomposición, ya que el pH no habrá alcanzado la acidez necesaria para tal descomposición. Una vez filtrado,

lo cual elimina estas sales junto con el resto de los lodos, puede continuarse con la carbonatación, lo cual se llevará hasta prácticamente la neutralidad o un poco del lado ácido.

Otro aspecto interesante de este proceso es el hecho de que grandes pedazos de cal mal mezclados, que pueden tender a disolverse lentamente después de la primera carbonatación, pueden ser eliminados con la segunda.

Una variación del sistema mencionado consistiría en alimentar simultáneamente la cal y el CO_2 , para mantener la alcalinidad baja; ésto evitaría espumado y la formación de precipitados gelatinosos de carbonatos de algunos azúcares disueltos.

El CO_2 puede adquirirse en tanques a presión, en forma líquida, é ser generado en la planta, a partir de piedra caliza.

En general, la carbonatación es una operación por lotes, realizada en tanques hervidores que deben tener un amplio margen de capacidad y medidas de seguridad tendientes a evitar la espuma, ya que al principio ésta se produce abundantemente y debe ser eliminada. Si se usa una segunda carbonatación la diferencia de altura deberá ser menor, ya que el espumado es prácticamente despreciable. Generalmente se recomiendan los tanques cilíndricos de acero, de fondo cónico. El CO_2 se alimenta por abajo, lentamente y provocando burbujas abundantes pero muy pequeñas, para favorecer el contacto entre el gas y el líquido lo mejor posible. Para ello se debe contar con distribuidores del gas, así como una buena agitación. Además, estos tanques deben estar provistos de una cubierta que conduzca a una chimenea o a una línea de recirculación del gas, para eliminar éste una vez que haya pasado a través del licor o para recircularlo, según convenga. El dispositivo antiespumante puede consistir en el uso de tubos perforados a través de los cuales se sopla agua o vapor a presión, en un plano horizontal sobre la superficie del licor. También puede recurrirse al uso de antiespumantes químicos como la vaselina, el dodecibenceno, la mezcla Twin-Span, etc.

La carbonatación puede también intentarse en forma continua, si el ritmo de producción lo requiere, prolongando el contacto entre el CO_2 y el licor lo más posible, mediante el control del flujo de éste último.

Es claro que el grado de eficiencia de este procedimiento en general depende principalmente de la superficie de contacto entre el gas y el licor, así como de la duración de este contacto. Consecuentemente, hay dos factores que influyen en su eficiencia:

- 1) El sistema de distribución del gas en la masa del líquido. Mientras más pequeñas sean las burbujas y más numerosas, mayor será el área de contacto.
- 2) La longitud de la trayectoria del gas desde la tubería de distribución

a la superficie del licor. Así para tanques ordinarios equivale a la profundidad del tanque; no así para los casos de carbonatación continua.

La eficiencia no es perfecta, ya que siempre habrá abundantes pérdidas de gas debidas a la mala distribución de éste y a la temperatura del licor, que impiden una buena disolución del gas, provocando por el contrario abundante espuma.

El principal inconveniente de este proceso, con respecto al ordinario con cal exclusivamente, es el alto costo en equipo extra requerido, así como el de las materias primas que requiere. Su uso está pues lógicamente restringido a los casos en que se disponga de los materiales para la fabricación del CO_2 , como el coral y la piedra caliza, ya que en otro caso resulta sumamente caro, especialmente en el mantenimiento. Para un producto caro como la cafeína, sólo una alta recuperación y producción podrían absorber el costo de este proceso. Un estudio económico, costo vs. eficiencia, determinará la factibilidad de su uso. El diagrama del proceso se muestra en la figura 3.5 .

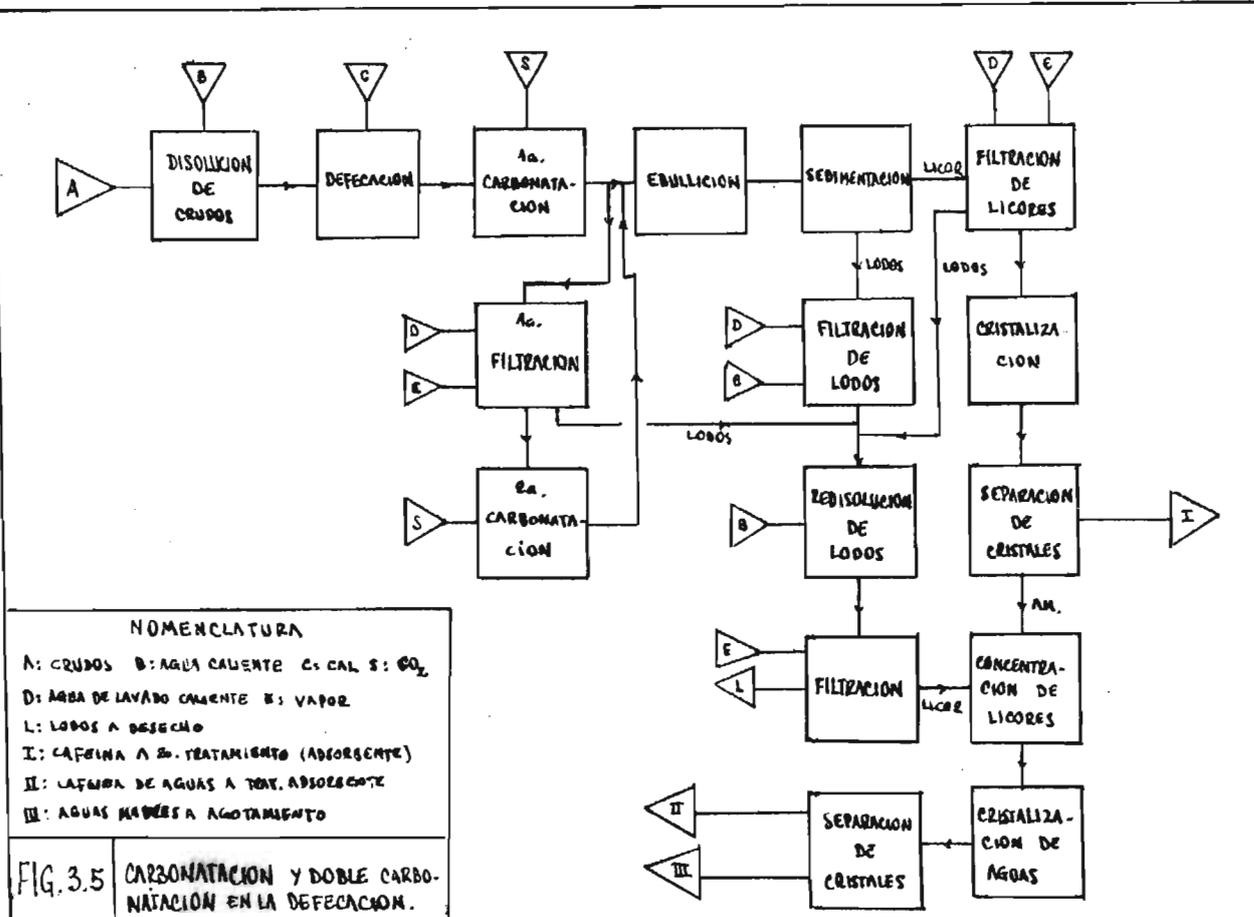
II.- SULFITACION .

Un agente sumamente utilizado para la neutralización de las soluciones tratadas con defecantes alcalinos es el bióxido de azufre, forma gaseosa anhidra del ácido sulfuroso. La acción del SO_2 en los licores puede resumirse como sigue:

- 1) Eliminar las materias coloridas (una propiedad común a TODOS los ácidos)
- 2) Reducir los compuestos férricos que se tienen en los crudos a compuestos incoloros.
- 3) Eliminación de los restos de cal como sulfito cálcico.

El sistema más usado para la sulfitación es el llamado Sistema Quarez, en el cual se utiliza un tanque rectangular dividido en dos compartimentos desiguales y conectados entre sí. Se alimenta el licor en el más pequeño. De allí es elvado por medio de una bomba que lo lleva a un aspirador del SO_2 , en forma parecida a un eyector, que aspira el gas sulfuroso de los tanques almacenadores o de los hornos productores, y la sulfitación se realiza por contacto y mezclado en una columna descendente, que regresa el licor al tanque defecador, en un proceso más o menos continuo.

Otra forma de sulfitación consiste en alimentar el SO_2 en forma líquida, por una simple introducción de éste en la línea que conduzca al licor a la salida de los defecadores en ruta hacia los filtros. El uso del SO_2 líquido presenta por supuesto varias ventajas, como son la eliminación del exceso de equipo requerido para mantener el proceso y el permitir una gran economía de azufre. Las pérdidas de SO_2 son además muchísimo menores (de 0.5 % en este caso, por casi 35 % en el caso gaseoso, según promedio de datos de la industria azucarera). Además,



por supuesto la adquisición del SO_2 en forma líquida será mucho más fácil que la del azufre, si no se encuentra la planta refinadora cercana a un centro productor de éste.

Los procedimientos de sulfitación se basan en los siguientes pasos, para purificación de licores de cafeína:

- a) Procedimiento en frío:
- i) Sulfitar hasta pH de 3-4 .
 - ii) Adicionar cal hasta pH 7-8 .
 - iii) Bombear a los defecadores.
 - iv) Calentar a ebullición.
 - v) Sedimentar.

El licor en los calentadores estará neutro o ligeramente básico.

b) Procedimiento en caliente: Como la sulfitación involucra la formación de sulfito cálcico y esta sal es más soluble en agua en frío que en caliente, se puede tener el inconveniente de que se depositen los cristales de sal en las paredes de los calentadores, en la sulfitación en frío. La mínima solubilidad del sulfito de calcio es aproximadamente a 75°C . Entonces se recomienda:

- i) Calentar a $70-80^\circ\text{C}$.
- ii) Sulfitar hasta pH 3-4 .
- iii) Defecar con cal hasta pH 7-8 .
- iv) Calentar a ebullición.
- v) Sedimentar.

Otra posibilidad sería:

- i) Calentar a 75°C .
- ii) Defecar con cal (pH 9-10).
- iii) Sulfitar a pH 7 .
- iv) Calentar a ebullición (para eliminar sal).
- v) Sedimentar.

Desde el punto de vista de la eliminación de color y coloides, éste último parece ser el mejor método. Las cantidades de SO_2 y cal requeridas son incluso menores. Este método se empleó en el laboratorio únicamente a nivel cualitativo por limitaciones técnicas en la generación del SO_2 .

c) Sulfitación en defecación fraccionada: La sulfitación en caliente es a veces usada con éxito en la clarificación de aguas madres, mediante la variación de usar fracciones de cal:

- i) Predefecación (pH 8-9)
- ii) Calentamiento a 80°C .
- iii) Sulfitación a pH 5-6 . 2a. defecación pH
- iv) Calentar a ebullición.
- v) Sedimentación.

En el caso de las aguas madres, debido al bajo contenido de sólidos, los procedimientos en frío de defecación son mucho más fáciles que la mayoría de los procedimientos en caliente.

Vemos entonces que la sulfitación puede ser hecha antes o después de la adición de la cal, siendo el punto importante que el valor del pH sea el mismo al final. Sin embargo, no es enteramente indistinto el método que se siga, ya que la rapidez de sedimentación y el volumen de los lodos depende de la reacción del medio en el que se forma el precipitado:

- i) Si éste es formado en medio alcalino, será hidratado, aumentando con ello el volumen de los lodos.
- ii) Si se forma en medio ácido, la velocidad de sedimentación será mayor y los lodos más compactos.

En la práctica, de lo observado en pruebas cualitativas, podemos aseverar lo siguiente:

1) Defecación antes de sulfitar: La sedimentación es lenta y el volumen de los lodos más grande. Si se realiza una predefecación en caliente las desventajas disminuyen.

2) Sulfitación antes de defecar: Este proceso se observa preferible, especialmente en el caso de crudos muy breosos. Los lodos formados fueron muy compactos. En general se aprecian características similares a las observadas si se adiciona ácido fosfórico.

Para una buena coagulación de las impurezas se recomienda que, antes de la adición de cal, se realice entonces la sulfitación, bien sea a elevada acidez (pH 3-4) y baja temperatura (50-60°C) o a baja acidez (pH 5-6) y alta temperatura (70-80°C). Algunos autores sugieren incluso una simultánea adición de cal y el SO_2 .

VENTAJAS DE LA SULFITACION CON RESPECTO A LA DEFECACION SIMPLE .

- 1) Los licores sedimentan más rápidamente.
- 2) Las aguas madres son menos coloridas y olorosas y además pueden concentrarse más fácilmente.
- 3) Se observa mejor cristalización (súbita y más blanca).
- 4) Marcada mejora en el color de los cristales una vez lavados. En el caso de la defecación tienen tonalidades desde verdosas hasta grises. En este último caso, da colores desde grises hasta blanco brillante.
- 5) Disminución de los tiempos de clarificación y hervido.
- 6) Ligera ganancia de la capacidad de centrifugado, ya que la masa de los cristales es más compacta.

Entre las desventajas se cuentan:

1) Mayores depósitos en los calentadores (de sales cálcicas). Puede evitarse calentando, pero implica un incremento en la superficie de calentamiento requerida. Sin embargo, ya en los concentradores de aguas madres se disminuyen muchísimo los depósitos.

2) Mayor costo tanto en el equipo como en las materias primas, así como en la necesidad de mantenimiento por corrosión de los equipos.

III.- SULFATACION Y SULFURACION .

El uso de H_2SO_4 o incluso del H_2S en vez de SO_2 proporciona resultados similares. Sin embargo la corrosión y el costo es mayor. Ambos ácidos son muy fuertes o no pueden ser fabricados en la planta refinadora.

El ácido sulfúrico es líquido, muy soluble en agua, por lo que su alimentación se torna sumamente fácil, siempre y cuando se tomen las debidas precauciones en la elaboración de la mezcla agua-ácido. El uso de soluciones diluidas pero valoradas facilita también el control de la alimentación. Sin embargo hay peligro de la descomposición del alcaloide si las condiciones se tornan muy drásticas. Los equipos requieren de mayor protección contra la corrosión.

El ácido sulfhídrico es más utilizado e incluso ha sido recomendado en la defecación con subacetato de plomo para la obtención de cafeína a partir del té (ver capítulo II). Sin embargo, presenta desventajas como su fuerte olor nauseabundo, que se mantiene en las soluciones y en los cristales hasta que éstos son secados. Esto obliga al uso de agentes antiolor como los carbonos deodorizantes.

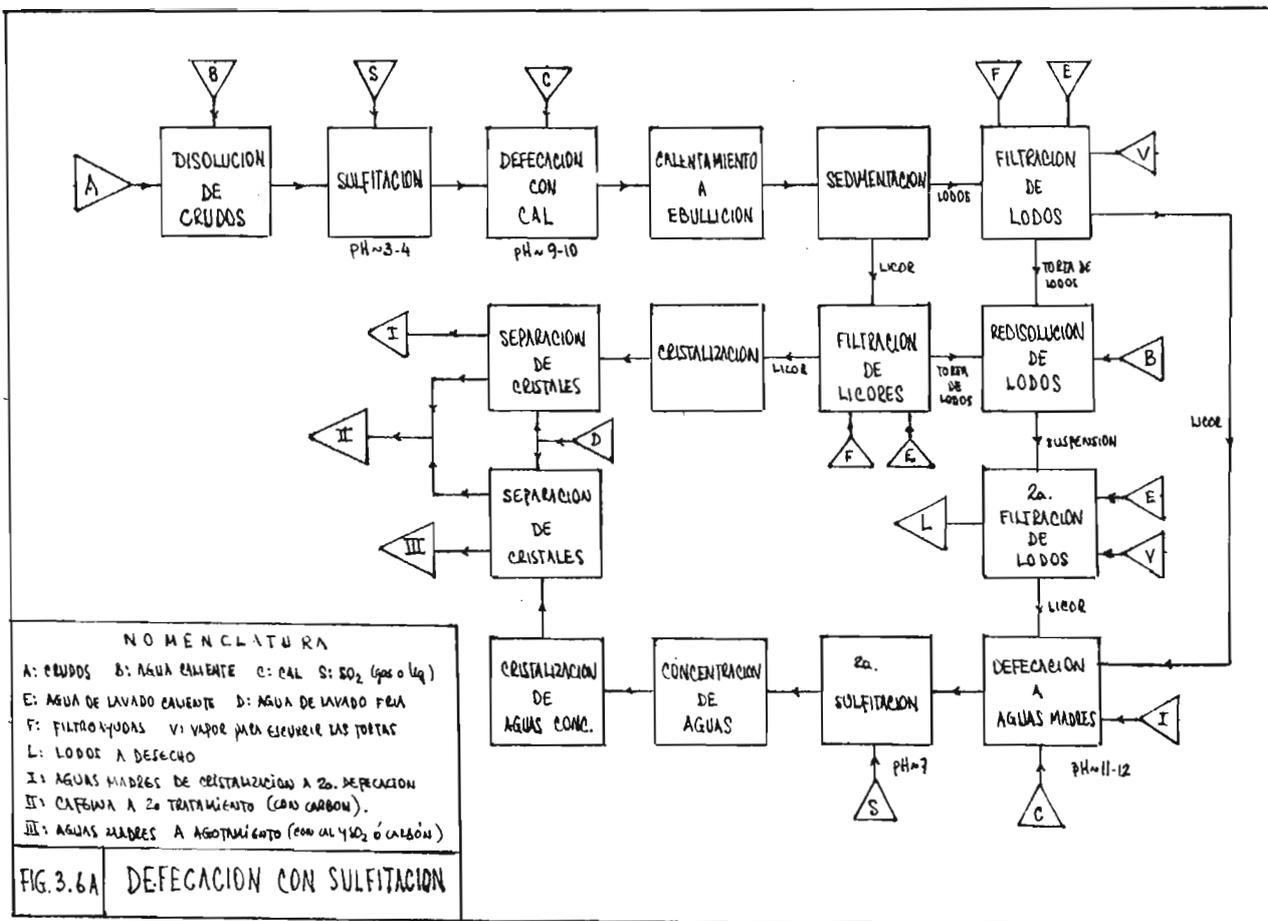
Algunos autores recomiendan también el uso de sales sódicas de los ácidos sulfúrico, sulfhídrico, carbónico e incluso acético, para la neutralización de los excesos de cal en los licores clarificados. El ácido acético también cuenta con algunas recomendaciones, aunado al hecho de que en el país existe un proceso industrial de refinación de cafeína que lo utiliza para neutralizar licores tratados con álcalis.

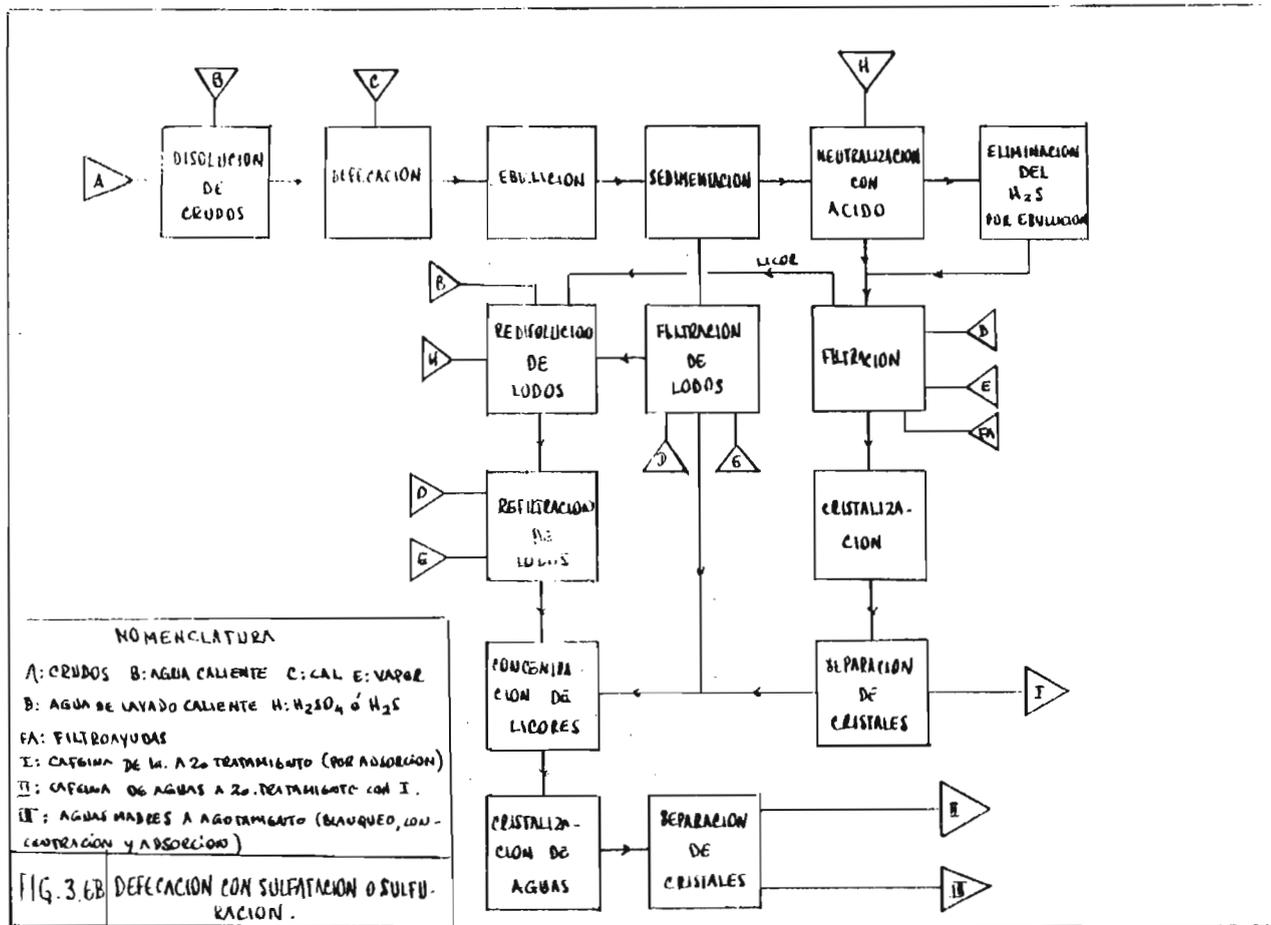
Para efectos del desarrollo del presente trabajo se utilizaron solamente los ácidos sulfúrico, sulfuroso y sulfhídrico, siendo el primero el que presentó mayor facilidad de manejo a nivel laboratorio. En la figura 3.6 se muestra un diagrama típico de las operaciones involucrando neutralización con ácidos.

3.2.3.4 OTROS DEFECANTES UTILIZABLES.

Además de la cal como principal agente defecante podemos mencionar al acetato de plomo, al subacetato de plomo, al acetato de zinc y al óxido de magnesio.

El acetato de plomo y el subacetato de plomo son dos magníficos defecantes. Entre sus principales ventajas se cuentan:





1) La clarificación que se logra con ellos es extraordinariamente mejor que con la cal, siendo los licores más transparentes y de ligero tinte amarillento.

2) Los lodos, de color verde grisáceo, son fácilmente filtrables, aunque en ocasiones, especialmente al tratar crudos resinosos, se vuelven gelatinosos, requiriendo entonces de filtroayudas.

3) Las sales de plomo que quedan en exceso son mucho más fácilmente eliminables con la adición de SO_2 , H_2SO_4 y con H_2S , o sus sales sódicas. El ácido sulfhídrico es el más utilizado por ser a su vez eliminable de la solución por calentamiento o con el uso de pequeñas cantidades de carbón deodorizante.

4) La operación de defecación puede ser hecha en forma más sencilla por adición directa del polvo de la sal de plomo al licor, o puede también hacerse uso de una lechada. Además puede realizarse en frío o en caliente ya que la cantidad de espuma generada es menor.

5) Los cristales de cafeína de la primera cosecha son ligeramente amarillentos por la oclusión de un poco de líquidos madres, pero con buen lavado pueden considerarse mejores que los obtenidos por medio de la defecación con cal.

6) Las aguas madres son de color amarillo transparente y fácilmente concentrables, aún las que han sido neutralizadas con ácido sulfúrico.

7) La recuperación para un primer paso es mayor con el uso de las sales de plomo.

8) Los pH resultantes en la defecación nunca son tan altos como en el caso del uso de cal. Incluso, las soluciones son casi neutras, evitándose con ello las posibles pérdidas del alcaloide por descomposición.

Por supuesto, las sales de plomo también cuentan con desventajas, entre las que podemos citar:

1) Mucho mayor costo de las materias primas. A nivel laboratorio los costos casi llegan a ser 150 a 1.

2) Baja disponibilidad a escala industrial de las sales de plomo.

3) Alta toxicidad de las sales de plomo.

4) Olor nauseabundo en las soluciones (a ácido acético) haciéndose necesario eliminar el olor por adsorción con carbón.

5) El uso de los ácidos baja muchísimo el pH de las soluciones, ya que se requiere bastante a veces para neutralizar todas las sales de plomo que hayan podido disolverse. Es por esto que se corren mayores peligros de corrosión si los equipos no están preparados para tal efecto.

6) El uso de las sales de plomo y su alta toxicidad obligan a un riguroso control en la neutralización, así como en el producto terminado para no exceder

los límites fijados por la USP para los metales pesados, especialmente el plomo

En general puede afirmarse que las pruebas realizadas fueron satisfactorias a este respecto, pero hubo necesidad de auxiliar al proceso con una etapa de adsorción con carbón activado.

A pesar de estos inconvenientes es innegable la calidad y eficiencia de tales defecantes, por lo que han constituido grandes auxiliares en los numerosos métodos extractivos del alcaloide de sus fuentes naturales, como se ha visto en el capítulo II. Un diagrama de bloques del proceso de clarificación utilizando sales de plomo se anexa en la figura 3.7.

Otros defecantes también utilizables para la refinación de cafeína son, como ya dijimos, el acetato de zinc, cuyo efecto defecante sin ser tan marcado como en el caso de las sales de plomo es también bastante bueno. Sin embargo su costo es mayor. También el óxido de magnesio, bastante abundante y barato, altamente recomendado por la A.O.A.C. para los procedimientos de extracción de la cafeína del tamo y hojas del cafeto y de otros vegetales (guarana, etc.), también se utiliza en la forma de una lechada. Sin embargo, su acción es tan sólo física, ya que su poder decolorante es menor, e incluso a veces su presencia en la cal comercial constituye un factor que actúa en forma negativa para el proceso de defecación. Por último, este agente presenta una mayor dificultad para su neutralización, ya que parece ser más persistente, apareciendo impurificando los cristales de cafeína.

Podemos afirmar que, por todos conceptos, la cal y el subacetato de plomo son los mejores defecantes observados en el desarrollo de este trabajo para el tratamiento de licores de cafeína. Siendo por supuesto la primera preferible al segundo, por razones económicas y de seguridad. Sin embargo es importante aclarar que "NINGUN PROCESO DE DEFECCION CONSTITUYE POR SI MISMO UN PROCESO OPTIMO Y UNICO DE PURIFICACION DE LA CAFEINA, SI NO QUE CONSTITUYE TAN SOLO EL MAGNIFICO PRIMER PASO DE TRATAMIENTO, SIENDO RECOMENDABLE UN PASO SUBSECUENTE DE MAYOR REFINACION PARA LAS COSECHAS DE CRISTALES Y LAS AGUAS MADRES OBTENIDAS POR DEFECCION, PUDIENDO ESTE CONSISTIR EN UN PASO DE ADSORCION O BIEN UN BLANQUEO POSTERIOR CON ALGUN OTRO AGENTE. LA DEFECCION PUEDE AYUDAR EFICIENTEMENTE A ALCANZAR UNA MAXIMA RECUPERACION DEL PRODUCTO EN PROCESO AL PERMITIR TRATAR LOS LICORES MADRES DE UNA MANERA SENCILLA, EFICAZ Y ECONOMICA, Y PERMITIR LOGRAR UN MAS MARCADO EFECTO CLARIFICANTE DESDE UNA ETAPA TEMPRANA DEL PROCESO."

3.2.3.5 LA SOSA CAUSTICA COMO DEFECCANTE Y AUXILIAR EN LA REFINACION DE CAFEINA.

Un agente sumamente útil en la purificación de la cafeína es el hidróxido de sodio o sosa cáustica. Su acción basificadora es muy conocida, pero además constituye un excelente medio para precipitar soluciones impuras que de otra forma

ma no podrían cristalizar.

Puede ser utilizada en la industria de la cafeína y en cualesquiera de las industrias refinadoras para favorecer la cristalización, cuando a pesar de que la concentración de sólidos en una solución sea la teóricamente requerida para una cristalización, ésta no se realice, debido a que el contenido de impurezas sea excesivo o el pH sea demasiado ácido, cuando como en el caso del alcaloide la solubilidad se incremente a pH bajos y disminuya al aumentar la alcalinidad de la solución.

El uso de una cantidad adecuada de sosa provocará más que una cristalización, una precipitación en el seno de la solución. Por supuesto que la cosecha así obtenida será bastante más impura que la obtenida por otros medios de purificación, pero en realidad la misión de la sosa será en este caso la de precipitar en vez de clarificar. Incluso puede afirmarse que el uso de este alcali resulta en licores cada vez más oscuros y olorosos, pero de menor contenido del alcaloide.

La sosa no es entonces en sí misma un agente purificador, pero constituye un excelente aliado para el control del pH, factor determinante de la mayoría de las operaciones de clarificación mencionadas hasta ahora, permitiendo lograr recuperaciones por paso mejores que las obtenibles cuando se manejan soluciones ácidas o incluso neutras, si éstas no se encuentran lo suficientemente exentas de impurezas que impidan la cristalización del producto, actuando como un precipitante vigoroso que aglutina los cristales permitiendo su filtración o centrifugación más adecuadamente que cuando éstos se presentan en la forma de polvos finos o agujas. La sosa se utiliza generalmente en combinación con otros agentes, especialmente los adsorbentes, tal y como se mencionó anteriormente al tratar ese método de purificación.

Un proceso que utilizara sosa y carbón exclusivamente, se puede describir como sigue:

- i) Basificar hasta pH 8 con sosa, en caliente.
- ii) Adicionar carbón activado en proporción adecuada (es recomendable ver los datos proporcionados por las pruebas cualitativas y cuantitativas del inciso anterior).
- iii) Filtrar para eliminar carbón e impurezas.
- iv) Cristalizar por enfriamiento (1a. cosecha).
- v) Concentrar los licores madres desde 4 hasta 40% de sólidos.
- vi) Tratarlos con sosa para favorecer la cristalización.
- vii) Tratar la primera cosecha y estos cristales sucios de (vi) con carbón activado nuevo para obtener cristales USP.

viii) Los licores de (vii) se llevan a concentrar y luego se cristalizan y sus cristales se adicionan a los del paso (vii) para secado, si su pureza lo permite, o bien se regresan a tratamiento adsorbente. En algunas ocasiones puede auxiliarse a mayor recuperación con sosa.

ix) Los licores de (vi) se tratan con el carbón de la primera adsorción para clarificarlos. Luego se les concentra de nuevo, pudiendo mezclarlos con los de la segunda cristalización ya concentrados para tratarlos conjuntamente hasta su agotamiento por sucesivas concentraciones, cristalizaciones con auxilio de sosa y adsorción con carbones usados.

x) El carbón de la segunda adsorción puede usarse como carbón para la primera adsorción a los crudos o como agente adsorbente de licores madres. El carbón sucio utilizado varias veces se lleva a regeneración por tratamiento con ácido (para extraerle la cafeína), después con álcali y luego por combustión.

x) Los cristales USP del paso (vii) se llevan a secado, molienda y envasado.

La sosa solo contribuye a precipitar más fácilmente los sólidos y a neutralizar los ácidos orgánicos presentes en los crudos. En la primera etapa, con un pH alto será mucho más fácil la adsorción de las impurezas, obteniéndose una eficiencia óptima por parte del carbón, el cual ayudará además como un defecante físico. En la segunda etapa contribuirá la sosa a precipitar los sólidos disueltos en los licores concentrados, incluidos los cristales de cafeína. El color que tendrán estos cristales será más oscuro pero tendrán mayor consistencia y podrán separarse de sus aguas más fácilmente y con un segundo tratamiento de carbón activado adquirirán la calidad farmacopea. Las aguas serán más oscuras pero con menor contenido de alcaloide, y podrán ser posteriormente clarificados por pasos adsorbentes.

Entre las desventajas del uso de sosa pueden contarse:

1) Aumentan las pérdidas por descomposición del alcaloide. Es prudente recordar que la sosa es un agente oxidante muy fuerte, usado incluso en los análisis tipo Kjedhal por descomposición de sustancias nitrogenadas (ver capítulo V).

2) Las cosechas de cristales obtenidas de esta forma son, aunque más gruesas y por tal más fácilmente centrifugables, mucho más impuras y coloridas.

3) Los licores madres son muy oscuros y fétidos y su pH está entre 10 y

14.

4) La concentración de los licores es más lenta, ya que el contenido de sólidos (sosa y otras impurezas) suspendidos y solubles es mayor.

En realidad, aunque sí existe una defecación propiamente dicha, la parte mecánica de arrastre no existe en este caso, ya que el álcali es sumamente solu-

ble en agua y por tal no existirá precipitación visible hasta que no disminuya la temperatura. Es de recordarse el hecho de que en las cristalizaciones sucesivas, las cosechas de cristales se presentan en forma de polvos difíciles de centrifugar y las impurezas impiden la formación de agujas o grumos más puros del alcaloide. Es entonces cuando el uso de sosa favorece muchísimo esta formación de cristales.

Es además muy importante mencionar el hecho de que en las pruebas de laboratorio, así como las realizadas a nivel planta piloto, del uso de agentes blanqueantes por oxidación, como es el caso del agua oxigenada, mismo que se tratará con mayor detalle en otro inciso del presente trabajo, se observó el mismo tipo de cristales finos, por lo que al intentar el uso de sosa para provocar la precipitación, el resultado de ello fue sumamente negativo, debido al exceso de tratamiento oxidante, provocándose descomposición parcial del alcaloide, mismo que se manifestó por un acentuado olor a amoníaco, producto último de la disgregación de la cafeína (ver análisis Kjeldal, capítulo V). En la figura 3.8 se presenta un diagrama del proceso de utilización de sosa.

3.2.3.6 OTROS AGENTES AUXILIARES DE LA DEFECCACION .

Como mencionamos anteriormente, muchas veces los precipitados de la defecación constituyen lodos viscosos o gelatinosos muy difíciles de filtrar, por lo que entonces se ha recurrido al uso de otros agentes, entre los que se cuentan: las tierras diatomáceas, los filtroayudas a base de perlita, los carbones de hueso (de alto contenido de P_2O_5), los filtros de carbón activado (CARBAC). En todos los casos se auxilia a la defecación con agentes adsorbentes que favorecen no solamente la filtración de los lodos, sino que auxilian además a una mejor clarificación.

Las tierras diatomáceas o kieselguhr son depósitos de fósiles hechos de múltiples esqueletos microscópicos de diátomos y consisten de silicio casi puro en una forma altamente porosa. Fueron introducidas a los procesos de refinación por Wiechmann, quien los sugirió como filtroayudas, siendo actualmente utilizados en gran cantidad de refinerías en conjunción con la filtración a presión.

El proceso de defecación con kieselguhr consiste en neutralizar los ácidos del licor con lechada de cal y después añadir la cantidad requerida de kieselguhr mientras se calienta el licor hasta la ebullición. Los filtroayudas se mezclan formando una lechada con agua y son bombeados a los tanques al igual que la cal. Sin embargo, pueden también usarse añadiéndolos en forma seca, agitando adecuadamente para dispersarlos en el licor.

La acción de las tierras diatomáceas es grandemente mecánica. El calor y la cal flocculan algunos de los coloides y el mineral poroso cubre las lonas del

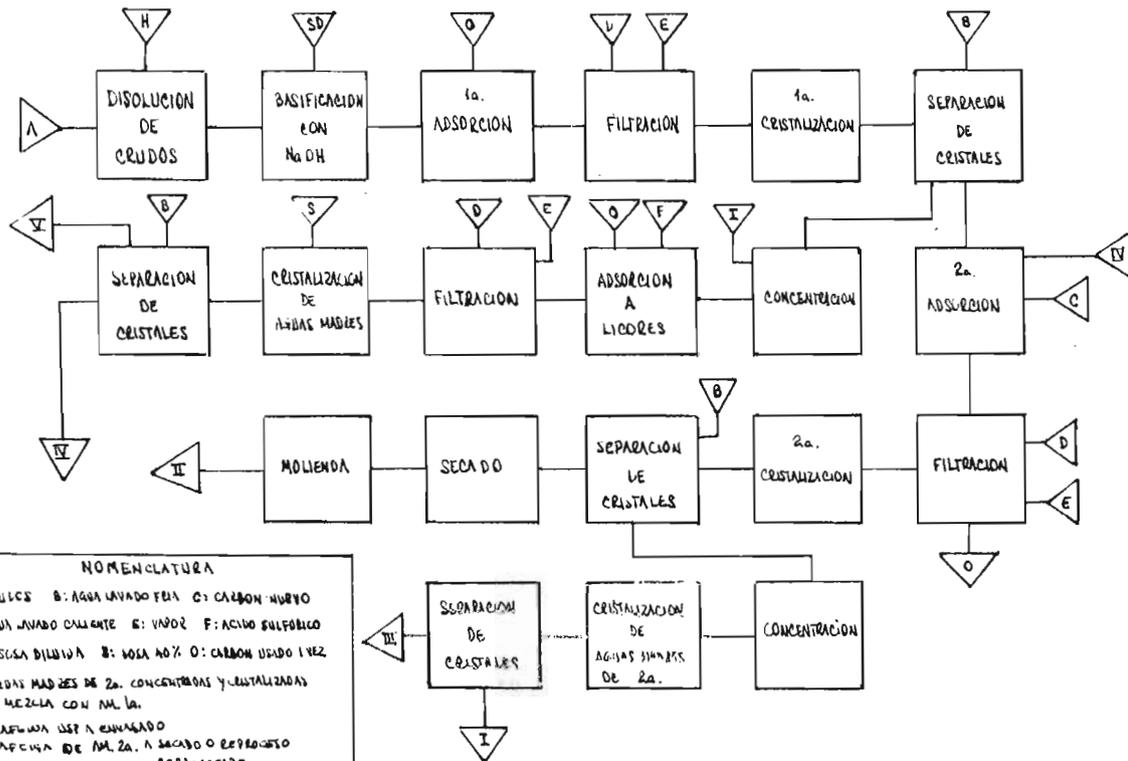


FIG. 3.8 PROCESO SOSA-CARBON

filtro y retiene el precipitado y la materia suspendida. Hay alguna adsorción de coloides, pero poca eliminación extra de color por esta filtración con filtros ayudados.

Ha sido extensamente reconocido el hecho de que la defecación con cal-fosfato no funcionaría con filtración a presión, ya que el floculado fosfato tricálcico pasa a través de los poros de las lonas de los filtros, formando una masa gelatinosa que detiene el flujo casi inmediatamente, provocando oristalizaciones y obstrucciones. Así entonces el uso de filtroayudas que tapen los poros y ayuden a detener el precipitado se torna esencial. Pueden estos usarse para formar precapas en los filtros o directamente en los licores. Actualmente se consiguen diversas clases de filtroayudas, siendo muy utilizados los hechos a base de perlita y otros minerales.

Otra forma muy recomendable de ayudar a la clarificación consiste en el uso de los llamados filtros "CARBAC", que son filtros de lecho fijo de carbón activado entre dos capas de resina celulósica. El carbón activado ayuda a detener coloides, suspensoides, etc. y asimismo contribuye grandemente a la decoloración de los licores. Su costo no es demasiado elevado pero no son regenerables aunque pueden ser usados varias veces.

Una modificación consiste en utilizar carbón animal o negro de hueso para realizar la defecación. Como es sabido, el negro de hueso contiene una gran proporción de fosfatos y sales cálcicas que contribuyen a la defecación. En el uso de éste se combinan los procesos de defecación y adsorción simultáneamente, dando como resultado licores sumamente claros, siendo el carbón reutilizable y regenerable. El mayor problema de su uso estriba en la adquisición del mismo, así como del equipo para regenerarlo.

3.2.3.7 PARTE EXPERIMENTAL DE DEFECAACION .

Para la realización de la parte experimental del presente inciso se seleccionaron los crudos de Kaffe H.A.G. de 84% de pureza como representante de naturaleza promedio de extracción por medio de solventes orgánicos y de General Foods Co. de 69 % de pureza, como una muestra de la calidad extrema inferior de extracción acuosa (el promedio de calidad de esta última firma es de 80 %).

Las pruebas realizadas que se reportan acontinuación resumen la amplia gama de experimentaciones tendientes a comprobar la eficacia de los métodos de defecación. Muchos de los defecantes empleados no se enlistan en los resultados siguientes debido a que no representan agentes tan satisfactorios como los presentes en las experiencias siguientes. Un resumen a nivel cualitativo se anexa al final del inciso, con objeto de proporcionar la suficiente información del desarrollo del presente estudio.

I.- USO DE CAL COMO DEFECANTE UNICO.

La variable más importante a determinar es la cantidad o porcentaje de defecante óptimo, con miras a un balance de materiales. Esta estará sujeta al control del pH, parámetro regulador del proceso. La temperatura de adición de la cal será de 80-85°C y la del tratamiento por calor de 95°C, que es la temperatura de ebullición de los licores en el lugar de experimentación (Cd. de México). La rutina de trabajo seguirá la secuela expresada en el diagrama de bloques del inciso 3.2.3.1, a saber:

- i) Disolución de los crudos en agua caliente a una proporción de 30 % en peso.
- ii) Defecación con cal empleando diferentes pesos o proporciones de ésta. Medir el pH antes y después de la adición de cal.
- iii) Calentamiento a ebullición. Agitación continua.
- iv) Sedimentación (T = 80°C). Decantación de los licores.
- v) Filtración de los licores. Lavado con agua caliente. Concentración aproximada para cristalizar 25 %.
- vi) Cristalización de los licores por enfriamiento. Separación de los cristales. Lavado con agua fría limpia. Secado de los cristales y determinación de su pureza.
- vii) Lodos: filtración, lavado con agua caliente, secado de la torta y pesado.
- viii) Aguas madres de cristalización y licores de lodos: se mezclan y se llevan a concentración hasta un 70 % de eliminación del solvente o un 40 % de contenido de sólidos. Se cristalizan después por enfriamiento. Se separan los cristales. Se lavan con agua fría. Se llevan a secado y determinación de pureza. Los licores residuales se llevan a evaporación total para determinación de sólidos y pureza de éstos.

Las tablas siguientes, para cada tipo de crudos, representan los valores promedio representativos de las experiencias realizadas.

ACOTACIONES PARA LAS TABLAS 3.6 Y 3.7 .

A : % de cal empleado (g cal/100 g crudos). Se usó una lechada de 10°Eé.

B : pH inicial de los crudos.

C : pH de los licores defecados.

D : recuperación 1a. cosecha.(peso seco/100 g crudos).

E : pureza de los cristales 1a. cosecha. (ver capítulo V).

F : recuperación de las aguas y licores de lodos.(Peso seco/100 g crudos).

G : pureza de cafeína de aguas y licores de lodos.

H : sólidos en licores residuales.(Peso seco/100 g crudos).

I : pureza de los sólidos de las aguas residuales.

J : Rendimiento final para el proceso (balance de materiales) $\frac{DE + FG + HI}{\text{pureza crudos}}$

K : % en peso de lodos recuperados (peso seco/100 g crudos).

TABLA 3.6 Cafeína H.A.G. (84 %) con diferentes % de cal.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	2	7	9	59.2	0.89	20.0	0.75	14.0	0.68	91.9	4.3
2	4	7	10	58.1	0.91	23.0	0.77	13.5	0.67	94.8	7.1
3	6	7	11	56.3	0.93	21.0	0.73	15.3	0.65	93.4	8.7
4	8	7	12	57.3	0.93	19.2	0.75	14.1	0.65	91.5	11.3
5	10	7	13	55.7	0.94	20.3	0.76	16.4	0.63	93.0	14.5
6	12	7	14	53.8	0.95	25.1	0.70	17.6	0.62	94.8	16.7

TABLA 3.7 Cafeína G.F. (69 %) con diferentes % de cal .

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	2	6	7	45.0	0.84	17.0	0.75	11.1	0.65	83.7	4.1
2	4	6	8	44.1	0.88	18.1	0.73	12.5	0.65	87.0	7.3
3	6	6	9	43.6	0.92	18.4	0.71	12.9	0.61	88.5	8.7
4	8	6	10	43.8	0.91	18.9	0.71	13.9	0.56	88.5	11.5
5	10	6	12	43.3	0.94	19.2	0.71	15.3	0.60	92.0	14.8
6	12	6	13	42.0	0.94	20.4	0.70	15.4	0.58	90.7	16.4

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.6 y 3.7 .

1) La calidad de las cafeína nunca fué USP. Se recomienda entonces un 2o. paso de purificación. Las pruebas cualitativas de purificación por defecación en un segundo paso resultaron negativas: la eliminación de impurezas es muy pobre y se presenta descomposición parcial del alcaloide.

2) La coloración de los cristales obtenidos en la primera cosecha varía desde un color gris verdoso hasta un color blanco grisáceo, en una gama perfectamente definida, mejorando siempre la coloración en proporción a la adición de cal.

3) La coloración de las aguas fue desde un naranja rojizo, obscureciéndose más conforme se añadía cal, hasta un color púrpura oscuro. Además, a mayor cantidad de cal se observaba mayor turbidez en las aguas, así como olor; y en los casos extremos (10 % de cal para HAG y 12 % para GF) se presentaba una notoria capa aceitosa en la superficie de las aguas madres. La coloración de los licores fue ascendente en transparencia y decoloración hasta los valores óptimos, pero en los casos extremos fué ascendiendo en turbidez y se observó olor amoniacal.

4) La cantidad óptima de cal se encuentra en base a los siguientes requisitos:

a) Rendimiento. Aunque en los % de cal de 4 y 12 % se obtienen los valores más altos de recuperación total (HAG), este parámetro no puede ser definitivo ya que depende de la adecuada manipulación el que el balance total sea óptimo. Este tan solo nos sirve para delimitar pérdidas durante el proceso, pero no equivale

la verdadera recuperación, ya que en la práctica no se llevan los licores residuales a sequedad. De la recuperación de la primera cosecha, tanto en calidad como en cantidad los $\frac{3}{4}$ más altos son los mejores. Pero también se observa que para estos se incrementan las pérdidas por descomposición y las malas calidades de aguas y cosechas de cristales de aguas.

b) pH : 11 y 12 son valores buenos de alcalinidad ya que aunque altos no constituyen aún un peligro para el alcaloide y aún favorecen la mejor cristalización de éste al disminuir su solubilidad. Sin embargo, siempre se recomienda bajar a pH más bajos.

c) Cantidad de cal agregada: será mejor mientras menos cal se tenga que agregar. A valores medios de adición de cal se tienen buenos resultados en todos los niveles del proceso (primera cosecha, aguas y residuos), por lo que, acompañados por el factor económico (menores pérdidas de cafeína y menos gasto de defecante) se considera que 4-6 % de cal son los valores óptimos para la cafeína HAC de 84% de pureza y 10-12 % de cal para cafeína GF de 69 % de pureza.

5) La calidad por supuesto varía en el crudo de extracción acuosa en forma más marcada, según provenga de residuos de extracto o de extractos nuevos, mostrándose más o menos aceitoso. Con la defecación se logra una mejor y más rápida clarificación; sin embargo, aún se aprecian muchas pérdidas del alcaloide en los lodos de defecación, debido a que las gomas ocluyen mucha cafeína durante su arrastre. Al secar los lodos se observó que se formaba una capa de cristales blancos en la superficie de éstos. Se recomienda entonces que en otro tipo de pruebas se adicione el paso de redisolución y refiltración de los lodos, aunque esto aumente el volumen de las aguas a evaporar, pero se incrementará con ello la recuperación. En las pruebas anteriores las recuperaciones totales parecen ir en aumento, pero en realidad tan sólo ocurre que, a pesar de las cantidades de cal menores de las primeras pruebas, el arrastre de alcaloide está siendo mayor en las breas. Conforme se ha logrado eliminar un gran número de las impurezas que estorban a la cristalización con cantidades mayores de defecante por paso, las pérdidas van disminuyendo por arrastre en las gomas, pero aumentando en la filtración por la mayor cantidad de cafeína ocluída en la torta de cal y por posible descomposición parcial en las aguas. Se recomienda pues auxiliar a la cal con algún otro agente que disminuya el color, la cantidad de cal disuelta y aumente la solubilidad del alcaloide en el licor para disminuir sus pérdidas.

II.- USO DE CAL AUXILIADA CON FOSFATOS.

Para estas experiencias se utilizó el mismo tipo de lechada de 10°Bé para la defecación. Además se utilizó una solución 1 N de ácido ortofosfórico. Las temperaturas usadas fueron las mismas que para el caso anterior.

Para la determinación de la eficiencia del ácido fosfórico como auxiliar de la defecación se harán dos tipos de prueba, para cada tipo de crudos usados:

- 1) Diferentes pH con H_3PO_4 , neutralizando luego con cal.
- 2) A partir de un pH óptimo de acidificación con H_3PO_4 , alcanzar alcalinidades más severas con objeto de ver la cantidad óptima de cal, el pH óptimo de trabajo y el grado de clarificación.

- Método I :
- i) Disolución de crudos en agua caliente. Proporción 30 %.
 - ii) Tratamiento con diferentes % de ácido fosfórico, para alcanzar diferentes pH.
 - iii) Defecación con cal a neutralidad (pH 7)
 - iv) Calentamiento a ebullición (95°C). Adición de filtroayudas. Sedimentación (F 80°C). Decantación de licores.
 - v) Filtración de los licores. Lavado con agua caliente. Concentración aproximada del licor 25 %. Cristalización de los licores por enfriamiento.
 - vi) Separación de los cristales. ~~Lavado~~ con agua fría. Secado de los cristales y determinación de su pureza.
 - vii) Lodos con filtroayudas: filtración, lavado con agua caliente. Redisolución de los lodos en agua caliente. Refiltración en caliente. La torta se seca y se pesa. Los licores se mezolan con las aguas madres de cristalización.
 - viii) Las aguas madres y los licores de lodos se concentran hasta alcanzar 40 % de sólidos disueltos. Cristalización por enfriamiento. Separación de cristales. Lavado. Secado y determinación de su pureza. Los licores residuales se llevan a sequedad para determinación de sólidos y de la pureza de éstos.

ACOTACIONES PARA LAS TABLAS 3.8 Y 3.9 .

- A : pH de la solución después de la adición de fosfatos.
B : pH después de defecar.
C : ppm de H_3PO_4 usado para neutralización.
D : g de cal empleado para la defecación. (Peso cal/100 g crudos).
E : Cafeína recuperada en 1a. cosecha. (Peso seco/100 g crudos).
F : pureza de los cristales de la 1a. cosecha.
G : recuperación de las aguas madres y licores de lodos (peso seco/100 g crudos).
H : pureza de la cafeína de aguas y licores de lodos.
I : recuperación de las aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
J : pureza de la cafeína de las aguas residuales.
K : Rendimiento total: EF + GH + IJ/100 g crudos (pureza crudos)

L : ‰ en peso de lodos (peso seco/100 g crudos).

TABLEA 3.8 Cafeína H.A.G. (84 %) con H_3PO_4 y cal a neutralización.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	2	7	840	1.8	64.3	0.95	20.2	0.71	9.0	0.68	97.2	6.9
2	3	7	660	1.5	60.9	0.90	22.6	0.71	14.4	0.65	95.5	5.2
3	4	7	520	1.3	56.1	0.89	25.7	0.68	19.9	0.65	95.6	4.3
4	5	7	360	1.0	50.0	0.87	29.4	0.68	23.6	0.65	94.1	3.1
5	6	7	220	0.7	46.8	0.85	31.4	0.68	25.7	0.65	92.7	2.8

TABLEA 3.9 Cafeína G.F. (69 %) con H_3PO_4 y cal a neutralización.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	2	7	700	2.9	35.4	0.90	30.1	0.69	23.4	0.63	97.7	7.5
2	3	7	520	2.1	32.2	0.88	34.7	0.68	27.4	0.58	98.3	6.3
3	4	7	380	1.9	28.2	0.88	35.2	0.68	32.1	0.57	97.1	5.9
4	5	7	220	1.7	26.3	0.88	31.7	0.68	38.7	0.57	96.9	4.4
5	6	7	80	1.4	24.5	0.88	34.4	0.68	36.4	0.57	95.2	4.8

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.8 Y 3.9 .

- 1) La adición de fosfatos se muestra sumamente positiva.
- 2) Se aprecia que mientras mayor sea el gradiente de pH mayor es la clarificación alcanzada. Se considera entonces conveniente la acidulación hasta un pH de 2 ó 3. La cantidad de ácido alimentada no es demasiado grande y por tal el costo no se eleva demasiado.
- 3) La cantidad de cal agregada es en todas formas mucho menor que si se usara solamente ésta para la defecación. Las pérdidas disminuyen, la solubilidad de la cafeína en el licor aumenta ligeramente.
- 4) De los datos obtenidos se aprecia que: i) La mayor adición de fosfatos propicia una mejor clarificación y una mayor cantidad de producto para un primer paso. ii) En los últimos casos la cantidad de defecante es insuficiente, por lo que la clarificación es mala. iii) Los sólidos disueltos en las aguas madres son más puros, aunque en menor cantidad que en los primeros casos, debido a que en éstos primeros la recuperación de la primera cosecha es mayor. iv) En general, las aguas se muestran más claras e incoloras que en la defecación sola, aumentando la decoloración con la mayor adición de fosfatos. v) Del peso de los lodos se observa que la eliminación de impurezas es menor mientras menor sea la cantidad de fosfatos y defecante adicionados.
- 5) Los rendimientos no contribuyen a favorecer a alguna de las formas de adición, ya que constituyen una mezcla de cafeínas, procedimiento que no está recomendado ya que las calidades difieren demasiado.

6) No se considera óptimo ninguno de los casos anteriores, sino que se recomienda llevar a alcalinidades más elevadas.

7) Las pérdidas del alcaloide para el procedimiento anterior y en general para casi todos los procedimientos a seguir en el curso de esta experimentación, están localizadas en las siguientes operaciones:

a) En los lodos, por arrastre y oclusión (este aspecto sí es de importancia para el presente estudio, ya que da una idea de las pérdidas esperadas).

b) En el sacado de los licores, debido a la posible sublimación y desprendimientos por arrastre del solvente, debido a las altas concentraciones de sólidos que éstos conservan es estas experiencias. Sin embargo, este tipo de pérdidas se evitan en la realidad, ya que esta operación de sacado no se realiza en un procedimiento ordinario de purificación.

Método II: i) Disolución de crudos en agua caliente. Prop. 30 %.
 ii) Tratamiento con % óptimo de fosfatos a pH óptimo.
 iii) Defecación con cal hasta pH alcalinos. Medir pH antes y después de calentar para apreciar la caída del pH después del calentamiento.
 iv) en adelante seguir la rutina del método anterior.

AGOTACIONES A LAS TABLAS 3.10 Y 3.11 .

A : pH de la solución después de adicionar fosfatos.

B : pH después de defecar.

C : % de cal empleado para defecar (g cal/100 g crudos) .

D : Recuperación de la 1a. cosecha (peso seco/ 100 g crudos).

E : pureza de la 1a. cosecha.

F : recuperación de aguas y licores de lodos (peso seco/100 g crudos).

G : pureza de la cafeína de aguas y licores de lodos.

H : recuperación de las aguas residuales (peso seco/100 g crudos).

I : pureza de la cafeína de aguas residuales.

J : Rendimiento total: DE + FG + HI / pureza crudos

K : % de lodos recuperados (peso seco/100 g crudos).

TABLA 3.10 Cafeína H.A.G. (84 %) con cal y H_3PO_4 a defecación alcalina.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	3	7	1.6	60.0	0.95	23.0	0.71	14.5	0.63	96.7	5.2
2	3	8	1.9	61.0	0.95	21.8	0.73	14.3	0.62	98.5	7.0
3	3	9	2.3	60.3	0.96	21.0	0.72	14.7	0.60	97.4	8.6
4	3	10	2.6	60.1	0.96	20.5	0.74	14.9	0.59	97.2	9.8
5	3	11	3.1	60.0	0.97	19.8	0.75	15.2	0.57	97.3	10.5
6	3	12	3.6	60.1	0.98	19.0	0.74	14.9	0.54	96.4	11.3

TABLA 3.11 Cafeína G.F. (69 %) con cal y H_3PO_4 a defecación alcalina.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	3	7	1.6	32.2	0.88	34.7	0.68	27.4	0.58	98.3	6.3
2	3	8	1.9	35.1	0.89	31.1	0.68	26.3	0.57	97.6	7.6
3	3	9	2.1	37.6	0.89	28.7	0.69	25.6	0.54	97.2	8.7
4	3	10	2.6	41.2	0.91	25.4	0.69	24.0	0.50	97.1	9.9
5	3	11	3.0	44.0	0.93	21.9	0.70	23.4	0.51	98.5	11.2
6	3	12	3.5	45.3	0.95	18.3	0.71	22.6	0.49	97.2	13.1

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.10 Y 3.11 .

1) De las tablas anteriores se observa que no existe una diferencia muy marcada en las recuperaciones de la primera cosecha mientras aumenta el pH que se alcanza, aunque es obvio que la pureza es mayor a mayor cantidad de defecante adicionado. Las coloraciones de los cristales marcaban una escala poco pronunciada pero bastante apreciable. Las aguas resultaban bastante transparentes, aunque aún se presentaba la turbidez con el aumento del pH.

2) Por lo anterior, el criterio para elegir alguna de las experiencias como un punto óptimo deberá basarse entonces en cuestiones económicas y de facilidad de manejo. Considerando lo anterior se recomienda trabajar a un pH de 8-9 para HAG y de 9-10 para GF.

3) Por las dos pruebas usando fosfatos, en forma conjunta, se puede afirmar que la adición de fosfatos a los crudos de extracción con solventes orgánicos resulta sumamente benéfica. La cantidad de fosfatos empleada resulta mínima con respecto al beneficio que proporciona. Puede observarse también que para los crudos provenientes de extracción acuosa se requiere una cantidad de defecante tal que provoque una alcalinidad más severa que para el tipo de crudos provenientes de extracción con solventes orgánicos.

4) Se aprecia un incremento súbito de la recuperación del alcaloide así como en la pureza de éste para el crudo GF, conforme se alcanzan alcalinidades más fuertes (pH 9-10), debido a que se ha alcanzado el punto requerido de arrastre y eliminación de las impurezas solubles y coloridas que impiden la cristalización; como se observó en la prueba anterior en la que solamente se alcanzaba la neutralidad, antes de ese punto la defecación era insuficiente, en tal forma que la cristalización era pobre y sumamente impura. Al lograrse la eliminación de algunas de las impurezas, sin que las remanentes impidan la cristalización, se obtendrá un súbito aumento en la recuperación de las cosechas, aumentando después la pureza de las mismas conforme más defecante sea agregado.

5) De los resultados numéricos podía inferirse que la utilización de pH de

11-12 o mayores representarían el valor óptimo para CF, pero es de considerarse el hecho de la manifiesta pérdida del alcaloide por descomposición, así como el enturbiamiento de las aguas por excesos de cal disueltas, que no pueden eliminarse por la acción del fosfato añadido. Puede conjeturarse que pasos sucesivos fosfato-cal-fosfato-cal, o bien que el uso de otros agentes clarificantes (como el carbón vegetal que se usó en el inciso anterior, cuya mayor eficiencia ocurre en medio alcalino), ó de los ácidos mencionados en la teoría del presente inciso, se incrementaría la clarificación de este tipo de crudos sin riesgos de pérdidas excesivas.

6) Es necesario recalcar el hecho de que los rendimientos reportados en el presente trabajo (a excepción de los casos en que así se indique, especialmente los obtenidos en las pruebas de planta piloto), NO PRETENDEN DESCRIBIR LA RECUPERACION ESPERADA DEL ALCALOIDE EN UN PROCESO COMPLETO INDUSTRIAL, sino solamente contribuyen a preservar el balance de los materiales en las pruebas realizadas. Es obvio decir que solamente en los casos en los cuales se haya alcanzado el grado USP del alcaloide podrá entonces plantearse una recuperación real de éste para un equis proceso. En estas pruebas de defecación no se alcanzó la pureza USP en ningún caso, ya que se experimentó solamente para la obtención de una clarificación primaria en un solo paso, pretendiendo utilizar la eficacia de este tipo de refinación hasta su límite obvio, ya que la introducción de agentes básicos o ácidos en un 2o. paso de purificación deberá ser rigurosamente controlada para evitar impurificaciones indeseables del producto final.

III.- USO DE CAL Y OTROS ACIDOS PARA LA NEUTRALIZACION.

El primer agente acidulante que se experimentó fue el H_2SO_4 ; por razones de orden económico, manuable y disponibilidad, se le consideró más exhaustivamente que a otros agentes acidulantes, aún cuando éstos presenten mayores ventajas en eficiencia, como es el caso del SO_2 y el CO_2 , los cuales tan solo fueron considerados de una manera más cualitativa, siendo necesario y recomendable una posterior investigación al respecto.

El uso de agentes acidulantes para auxilio de la defecación con cal fue ampliamente fundamentado en la teoría del presente inciso, por lo que una afirmación de la eficiencia de los mismos pueden ser extrapoladas con el ácido sulfúrico. En general, un agente auxiliar ácido en la defecación puede ser empleado antes o después de la defecación, por lo que se experimentaron 3 tipos de métodos

Método I : Acidificación previa y neutralización con el defecante alcalino

Método II: Defecación alcalina posterior a la acidificación.

Método III : Defecación alcalina seguida por acidificación.

Método I : Se usó una solución 0.1 N de H_2SO_4 en combinación con una lechada de 10°Bé. Las temperaturas de disolución fueron de 80-85°C y la de calentamiento defecante de 95°C, o sea la de ebullición en la Cd. de México, lugar donde se realizaron las pruebas. La rutina fue:

- i) Disolución de crudos (30 %) en agua caliente.
- ii) Acidificación a diferentes pH con H_2SO_4 .
- iii) Alcalinizar y defecar con cal hasta neutralidad.
- iv) Calentar a ebullición. Sedimentar. Decantar. Filtrar licores y lavar con agua caliente.
- v) Cristalizar licores por enfriamiento. Filtrar. Lavar con agua fría. Se cecar. Pesar los cristales y determinar su pureza.
- vi) Los lodos se filtran, lavan, redisuelven en agua caliente, y se re-filtran. Finalmente se secan y pesan.
- vii) Los licores madres de la cristalización, juntamente con los licores de lodos se concentran a 40 % de sólidos. Se cristalizan por enfriamiento, se filtran, lavan y secan los cristales así obtenidos. Se determinan su peso y pureza. Los licores residuales se llevan a sequedad para determinación de sólidos y pureza.

ACOTACIONES PARA LAS TABLAS 3.12 Y 3.13 .

- A : pH de la solución después de la adición de ácido.
 B : pH después de defecar.
 C : ppm de ácido usado para acidificación.
 D : % de cal empleado para la defecación a neutralidad (peso seco/100 g crudos).
 E : recuperación de la 1a. cosecha (peso seco/100 g crudos).
 F : pureza de la 1a. cosecha.
 G : recuperación de las aguas madres y licores de lodos (peso seco/100 g crudos).
 H : pureza de cafeína de aguas y licores de lodos.
 I : recuperación de las aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
 J : pureza de la cafeína de aguas residuales.
 K : Recuperación total
 L : Lodos recuperados (peso seco/100 g crudos).

TABLA 3.12 Cafeína H.A.G.(84 %) con cal y H_2SO_4 a neutralización.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	2	7	920	1.9	61.7	0.95	21.3	0.70	11.3	0.69	96.9	7.2
2	3	7	680	1.6	60.4	0.91	22.7	0.70	15.2	0.66	96.3	5.7

TABLA 3.12 cont.

3	4	7	560	1.4	58.4	0.90	25.2	0.68	20.3	0.66	98.9	4.8
4	5	7	330	0.95	52.3	0.88	28.9	0.68	24.4	0.65	97.1	3.2
5	6	7	190	0.55	49.1	0.85	30.8	0.68	27.3	0.65	95.6	3.0

TABLA 3.13 Cafeína G.F. (69 %) con cal y H_2SO_4 a neutralización.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	2	7	694	2.8	33.0	0.90	32.1	0.69	25.1	0.64	98.4	6.9
2	3	7	508	2.0	30.7	0.87	35.1	0.69	27.2	0.60	97.4	5.9
3	4	7	356	1.7	28.0	0.87	35.8	0.68	33.3	0.58	98.5	5.1
4	5	7	208	1.55	25.8	0.85	34.2	0.68	36.1	0.58	95.8	4.0
5	6	7	67	1.3	23.1	0.85	35.1	0.68	39.7	0.58	96.4	3.2

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.12 Y 3.13.

- 1) La acidificación previa a la defecación favorece la clarificación.
- 2) El H_2SO_4 proporciona calidades similares al ácido fosfórico porque proporciona una buena eliminación de la cal soluble.
- 3) Los licores son menos transparentes y los cristales más colorados en todos los casos, aunque su pureza es casi similar a la experiencia con H_3PO_4 . Las aguas de los crudos de HAG son más amarillentas y el olor es más penetrante. Sin embargo los lodos son de consistencia terrosa y no tan gelatinosos como los de la experiencia con fosfatos. El pH óptimo es mayor de 7 para los dos tipos de crudo.
- 4) La recuperación es mala en todos los casos. El tipo de impurezas es difícil de eliminar a pH ácido. Los licores de crudos GF son ligeramente más ácidos en sí mismos (pH 6.3).
- 5) Los licores obtenidos para GF son muy oscuros y los cristales obtenidos tienen coloraciones cafés.

- Método II :
- i) Disolución de crudos (30 %) en agua caliente.
 - ii) Acidificación a pH 3 con H_2SO_4 .
 - iii) Defecación a pH mayores de 7 con la lechada de cal.
 - iv) en adelante, similar al método anterior.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.14 Y 3.15 .

- A : pH después de acidular .
 B : pH después de drecar .
 C : % de cal empleado (peso seco/100 g crudos).
 D : Recuperación de la 1a. cosecha (peso seco/100 g crudos).
 E : pureza de la 1a. cosecha.
 F : recuperación de aguas y licores de lodos (peso seco/100 g crudos)
 G : pureza de caf. de aguas y licores de lodos.

H : recuperación de aguas residuales (peso seco/100 g crudos).

I : pureza de cafeína de aguas residuales.

J : Recuperación total .

K : Lodos recuperados (peso seco/100 g crudos).

TABLA 3.14 Cafeína H.A.G. (84 %) con cal y H_2SO_4 a defecación alcalina.

MOUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	3	7	1.6	60.4	0.91	22.7	0.70	15.2	0.66	96.3	5.0
2	3	8	1.95	60.7	0.91	22.3	0.73	15.4	0.63	96.7	6.7
3	3	9	2.2	61.0	0.94	21.6	0.72	14.8	0.60	97.4	8.3
4	3	10	2.55	60.6	0.94	20.7	0.71	14.2	0.56	94.9	9.4
5	3	11	2.9	60.4	0.97	19.7	0.71	14.3	0.52	95.2	10.1
6	3	12	3.2	60.5	0.97	19.1	0.73	13.8	0.50	94.6	11.0

TABLA 3.15 Cafeína G.F. (69 %) con cal y H_2SO_4 a defecación alcalina.

MOUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	3	7	2.0	30.7	0.87	35.1	0.69	27.2	0.60	97.4	6.7
2	3	8	2.4	35.2	0.89	31.3	0.68	24.5	0.59	97.2	8.3
3	3	9	2.7	38.1	0.91	28.6	0.68	23.1	0.56	97.2	9.7
4	3	10	3.0	41.8	0.93	24.7	0.69	21.3	0.51	96.8	10.6
5	3	11	3.2	44.1	0.94	21.7	0.69	19.6	0.49	96.8	11.9
6	3	12	3.5	46.1	0.95	20.1	0.70	17.8	0.47	96.1	13.4

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.14 Y 3.15 .

1) El pH recomendado de trabajo es : H.A.G. pH 9 y G.F. pH 10-11 .

2) El uso de H_2SO_4 favorece la precipitación del exceso de cal, pero no es tan eficiente como el H_3PO_4 ; el consumo de ácido es sin embargo menor y el de cal es aproximadamente el mismo. Los residuos ácidos se evitan usando el ácido antes de defecar y la eficiencia es bastante parecida.

3) Para los crudos de G.F. el procedimiento es mejor que para los de H.A.G. Como se aprecia, es más marcado el incremento de pureza y recuperación por paso de adición de cal.

Método III:

i) Disolución de crudos (30 %) en agua caliente.

ii) Defecación con cal usando % óptimo (de prueba 1).

iii) Ebullición. Sedimentación. Decantación.

iv) Neutralización de los excesos de cal en los licores

con ácido sulfúrico (hasta pH 5).

v) Filtración. Cristalización. Separación de cristales.

lavado. Secado. Pesado y determinación de pureza.

vi) Lodos: Neutralización con H_2SO_4 de los licores filtra

dos y aguas de lavado. Redisolución de lodos y neutralización. Refiltración. Secado y pesado de los lodos.

vii) Licores residuales a sequedad. Pesado y determinación de la pureza de los sólidos.

ACOTACIONES A LA TABLA 3.16.

A : pH después de defecar.

B : pH después de neutralizar los licores.

C : ppm de ácido sulfúrico usados para la neutralización de los licores.

D : % de cal usada para defecar (peso seco/100 g crudos).

E : recuperación de la 1a. cosecha (peso seco/100 g crudos).

F : pureza de la 1a. cosecha.

G : recuperación de cafeína de aguas y licores de lodos (pesos seco/100 g crudos).

H : pureza de cafeína de aguas y licores de lodos.

I : recuperación de cafeína de aguas residuales.(peso seco/100 g crudos).

J : pureza de cafeína de aguas residuales.

K : Recuperación total.

L : Lodos recuperados (peso seco/100 g crudos).

TABLA 3.16 Cafeínas H.A.G. (84 %) y G.F. (69 %) con cal y H_2SO_4 a acidificación posterior.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
HAG 1	10	5	750	4.0	52.8	0.96	24.2	0.80	16.9	0.69	98.9
HAG 2	11	5	860	6.0	54.8	0.98	21.4	0.78	16.2	0.67	96.8
GF 1	12	5	910	10.0	39.1	0.96	23.8	0.75	18.3	0.65	97.5
GF 2	13	5	986	12.0	39.9	0.98	21.2	0.78	19.3	0.62	98.0

OBSERVACIONES A LA TABLA 3.16 .

1) Definitivamente el uso de H_2SO_4 es benéfico como neutralizante, a pesar de los inconvenientes mencionados de alta corrosión, ya que las proporciones de éste en los licores es muy pequeña.

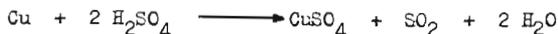
2) Para los % óptimos de defecante único se observa en ambos tipos de cru un incremento notable en la pureza, aunque la recuperación de la 1a. cosecha disminuyó por el incremento en la solubilidad del alcaloide en el medio ácido. Los lodos aún ocluyen cafeína, aunque mucho menos que en los casos de neutralización previa. Es decir, se favorece la recuperación de los lodos en medio ácido (sien este procedimiento muy recomendable para tratar a los lodos redisueltos).

3) La coloración de los licores es mucho mejor en este caso por neutralización previa a la filtración de los licores clarificados y decantados. Las aguas son más amarillentas que en el caso de la defecación posterior a la acidificación.

ya que el pH permanece bajo en este caso.

USO DE SO_2 COMO NEUTRALIZANTE .

Para la experimentación con SO_2 a nivel laboratorio se recurrió a la generación del gas previa al tratamiento, a partir de H_2SO_4 con virutas de cobre, en virtud de la siguiente reacción:



La rutina de trabajo fue la siguiente:

- i) Disolución de crudos (30 %).
- ii) Sulfitación con gas SO_2 a pH 3 . Para evitar excesivo espumado se añaden unas gotas de antiespumante (mezcla Twin-Span).
- iii) Defecación con cal a pH 8-9 (HAG) y 10-11 (GF).
- iv) Calentamiento a ebullición. Sedimentación. Decantación.
- v) Filtración de licores. Cristalización. Separación de cristales. Secado. Pesado y determinación de pureza.
- vi) Lodos: Filtración. Lavado. Redisolución. Refiltración. Lodos a secado y pesado.
- vii) Licores madres y licores de lodos a posterior tratamiento con SO_2 y cal (pH final 7-8). Reconcentración y cristalización. Lavado de cristales. Pesado y determinación de pureza. Licores residuales a sequedad. Pesado y determinación de pureza de los sólidos.

ACOTACIONES A LA TABLA 3.17 .

- A : pH inicial de la solución.
B : pH después de la sulfitación.
C : pH después de defecar.
D : ppm de SO_2 para acidificación.
E : % de cal empleado para la defecación (peso seco/100 g crudos).
F : Recuperación de la 1a. cosecha.
G : pureza de la 1a. cosecha.
H : recuperación de aguas y licores de lodos reprocessados con SO_2 y cal (peso seco /100 g crudos).
I : pureza de cafeína de aguas y licores de lodos.
J : recuperación de aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
K : pureza de cafeína de aguas residuales.
L : Recuperación total.
M : Lodos recuperados (peso seco total/100 g crudos).

TABLA 3.17

TABLA 3.17 Cafeínas H.A.G. (84 %) y G.F. (69 %) con cal y SO₂

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
HAG 1	7	3	8	1130	2.0	60.5	0.96	21.5	0.91	3.3	0.60	96.0	8.9
HAG 2	7	3	9	1500	2.2	61.4	0.97	20.2	0.91	5.2	0.60	96.8	11.1
GF 1	6	3	10	1360	2.8	42.3	0.95	23.1	0.90	9.2	0.62	96.7	12.7
GF 2	6	3	11	1580	3.1	44.6	0.96	21.9	0.91	6.4	0.62	96.1	14.8

OBSERVACIONES A LA TABLA 3.17 .

1) El proceso de sulfitación representa mayor complejidad de operación, debido al hecho de manejar una mezcla líquido-sólido-gas. Además, la generación de SO₂ no es reproducible a niveles industriales en forma similar a la utilizada por estas experiencias. Se presentó el problema del exceso de espuma provocada por la mezcla del líquido caliente y el gas.

2) La eficiencia del proceso es buena en cuanto a la recuperación del alcaloide, pero no así en cuanto al aprovechamiento del SO₂.

3) La variante de tratar las aguas con un 2o. paso de defecación y neutralización dió excelentes resultados. Los colores tanto de aguas como de cristales fueron mucho mejores. Cualitativamente se obtuvieron resultados muy halagüeños.

4) Se realizaron múltiples pruebas para este tipo de tratamiento. Las pruebas se promediaron para reportar la tabla anterior. Esto fue debido a que no podía regularse eficientemente la cantidad de gas alimentado a la solución. Se ha necesario estudiar más a fondo este tipo de proceso. Este desarrollo experimental permite tan solo asegurar la bondad del procedimiento, pero no puede considerarse como definitivo.

USO DE CAL Y CO₂ (CARBONATACION) .

Para generar el gas CO₂ se recurrió al calentamiento de "hielo seco" (CO₂ sólido). No se cuantificó el % de CO₂ usado, debido a las cuantiosas pérdidas de éste, sino solamente su efecto en el pH. La rutina de trabajo fué la siguiente:

i) Disolución de crudos en agua caliente (30 %).
 ii) Defecación con % de cal óptimo (tablas 3.6 y 3.7).
 iii) Burbujeo de CO₂ en licores defecados sin permitir asentamiento previo. Temperatura de 70°C. Hasta alcanzar un pH de 7. (se usaron recipientes grandes para evitar derramamientos por el espumado excesivo que el burbujeo provoca. No se añadió antiespumante).

iv) Ebullición de los licores con lodos.

v) Sedimentación. Decantación. Filtrado de licores.

vi) Cristalización. Separación de cristales. Secado y envasado. Pesado y determinación de la pureza.

vii) Lodos: Filtración. Lavado. Redisolución y refiltración. Secado y pesado.

viii) Licores madres y de lodos: redefecación con cal (HAG 2 % con respecto a crudos alimentados) (G.F. 6 %) y 2a. carbonatación con CO₂ a pH 7. Filtración. Lavado. Concentración de los licores clarificados y cristalización. Separación de cristales. Secado y pesado. Determinación de pureza. Licores residuales a sequedad. Pesado y determinación de la pureza de los sólidos. Lodos de la 2a. defecación se suman a los primeros.

ACOTACIONES A LA TABLA 3.18 .

- A : pH en la defecación primaria.
- B : pH en la carbonatación (ambas).
- C : % de cal usado en la primera defecación. (peso seco/100 g crudos).
- D : recuperación de la 1a. cosecha. (peso seco/100 g crudos).
- E : pureza de la 1a. cosecha.
- F : recuperación de aguas y licores de lodos (peso seco/100 g crudos).
- G : pureza de la cafeína de aguas y licores de lodos.
- H : recuperación de las aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
- I : pureza de la cafeína de aguas residuales.
- J : Recuperación total.
- K : Lodos totales (peso seco/100 g crudos)
- L : pH de la 2a. defecación.

TABLA 3.18 Cafeínas H.A.G. (84 %) y G.F. (69 %) con cal y CO₂.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
HAG 1	10	7	4	54.9	0.95	23.3	0.91	10.1	0.69	95.7	14.4	8
HAG 2	11	7	6	56.4	0.98	20.4	0.92	8.9	0.67	94.2	17.6	8
GF 1	13	7	10	39.4	0.95	21.2	0.94	11.2	0.68	94.3	27.9	12
GF 2	14	7	12	40.2	0.96	20.1	0.96	10.1	0.66	93.6	30.1	12

OBSERVACIONES A LA TABLA 3.18 .

- 1) La carbonatación es un proceso eficiente, pero requiere de extremas precauciones con respecto al excesivo espumado.
- 2) El tratamiento secundario con cal y CO₂ a las aguas madres redituó productos excelentes.
- 3) Los colores de los oristales y de las aguas resultan mejores que los obtenidos del tratamiento con H₂SO₄, pero no como los de ácido fosfórico.
- 4) El pH de 7 usado en la neutralización resulta menos ácido que en los casos anteriores de neutralización con ácido; sin embargo las recuperaciones son bastante similares debido a las impurezas. Los cristales de la 1a. cosecha de 602

son menos puros que los de H_3PO_4 - cal ó H_2SO_4 - cal, pero equivalentes a los de SO_2 - cal.

IV.- USO DE SUBACETATO DE PLOMO COMO DEFECANTE .

Dadas las características del defecante no se realizarán pruebas de defecación única, ya que es un hecho reconocido que se impurificaría al producto con excesos de plomo, lo cual es sumamente perjudicial. Por tanto se recurrirá a neutralizar los excesos de plomo disueltos con solución 0.1 N de H_2SO_4 , de acuerdo a la rutina siguiente:

- i) Disolución de los crudos (30 %).
- ii) Defecación con subacetato de plomo, en varios % .
- iii) Sedimentación y decantación. Filtración de licores. Lavado.
- iv) Licores acidificación con H_2SO_4 hasta total eliminación del plomo como $PbSO_4$ (sal blanca precipitable). pH aproximado de 5. Filtración. Cristalización de los licores. Filtración. Lavado. Secado. Pesado y determinación de la pureza.
- v) Lodos: Filtración. Lavado. Redisolución y refiltración en caliente, acidulando hasta pH 4-5 los licores así obtenidos. Refiltración. Concentración de los licores junto con las aguas madres de cristalización. Cristalización. Separación de los cristales. Secado. Pesado y determinación de la pureza.

Los lodos se pesan y los licores residuales se llevan a sequedad, pesando y determinando la pureza de los sólidos.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.19 Y 3.20 .

- A : % de subacetato de plomo usado en la defecación (peso/100 g crudos).
 B : ppm de ácido empleado para acidificar.
 C : recuperación de la 1a. cosecha (peso seco/100 g crudos).
 D : pureza de la 1a. cosecha.
 E : recuperación de aguas y licores de lodos (peso seco/100 g crudos).
 F : pureza de la cafeína de aguas y licores de lodos.
 G : recuperación de las aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
 H : pureza de la cafeína de las aguas residuales.
 I : Recuperación total.
 J : Peso de lodos totales/100 g crudos.

TABLA 3.19 Cafeína H..G. (84 %) con subacetato de plomo.

NUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	2	49	42.5	0.89	36.3	0.69	27.4	0.64	97.4	5.6
2	4	98	46.3	0.89	31.7	0.71	28.4	0.65	97.9	9.3
3	6	147	52.1	0.92	28.4	0.74	22.3	0.65	98.2	13.4
4	8	196	56.8	0.94	24.6	0.78	16.2	0.67	98.2	15.6

continua...

Tabla 3.19 cont.

5	10	245	60.4	0.97	21.7	0.83	8.7	0.69	98.3	17.9
6	12	294	62.7	0.98	19.3	0.88	6.4	0.69	98.6	19.7

Tabla 3.20 Cafeína G.F. (69 %) con subacetato de plomo.

UESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	2	57	38.4	0.85	26.6	0.68	25.5	0.61	98.6	6.3
2	4	114	39.2	0.86	25.7	0.71	25.4	0.63	98.5	8.7
3	6	171	41.3	0.90	24.4	0.74	19.1	0.63	97.5	11.0
4	8	227	42.7	0.94	20.3	0.76	16.1	0.67	97.3	15.7
5	10	284	42.9	0.96	19.6	0.81	14.8	0.68	97.3	19.8
6	12	341	45.0	0.97	18.4	0.86	10.6	0.71	97.1	22.1
7	14	398	45.2	0.98	17.4	0.90	10.1	0.74	97.7	26.0

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.19 Y 3.20 .

1) El subacetato de plomo presenta características mucho más eficaces para el proceso de defecación. A mayor cantidad de subacetato, la clarificación es mejor.

2) El pH no aumenta con la adición de subacetato, pero sí la recuperación de la calidad del producto.

3) El ácido adicionado solamente sirve para eliminar los residuos de plomo disueltos en una forma más eficaz que en el caso de la cal. Mayor adición de subacetato provocaría mayor clarificación, hasta cierto límite por supuesto, pero se requeriría de mayor cantidad de ácido para eliminar la cada vez mayor cantidad de plomo disuelto.

4) Las aguas son muy transparentes y amarillentas, mucho más claras que en la defecación con cal y sus auxiliares. La recuperación por simple concentración de ellas también es mayor.

5) Por razones económicas se consideró que una cantidad óptima de defecante requerido sería: 10 % para HAG (84 %) y 14 % para GF (69 %). Puede concluirse que la adición de defecante es proporcional al contenido de impurezas de los cruces.

V.- USO DE OTROS DEFECANTES.

No se reportan los rendimientos de las pruebas realizadas con otros tipos de defecantes dado que algunos de éstos no fueron muy satisfactorios. La lista siguiente pretende resumir, a nivel meramente descriptivo, las posibilidades de los diferentes defecantes experimentados:

- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1) USO DE ACETATO DE PLOMO | Positivo pero menos eficiente. |
| 2) USO DE ACETATO DE ZINC | Regular. |

- | | |
|--|---|
| 3) USO DE MgO EN POLVO | Malo. |
| 4) USO DE MgO EN LECHADA | Regular, exceso de color. |
| 5) USO DE SUPERFOSFATO COMO ACIDULANTE EN LA DEFECCION CON CAL | Positivo, aunque se requiere mayor cantidad que de ácido fosfórico puro. |
| 6) USO DE H ₂ S COMO NEUTRALIZANTE | Positivo. Problemas de generación en laboratorio y espumado excesivo. Fétido olor. Mejores resultados con el subacetato de plomo. |
| 7) USO DE SOSA COMO DEFECCANTE | Excelente. Los resultados de su aplicación se incluyen en las pruebas de planta piloto. |

3.2.4 OTROS METODOS DE REFINACION EN FASE ACUOSA. BLANQUEO O ELIMINACION DE COLORES. OXIDACION Y REDUCCION DE MATERIAS COLORIDAS.

De acuerdo a lo visto en los incisos anteriores, podemos generalizar las afirmaciones siguientes:

- 1) La eliminación de las impurezas insolubles de una solución puede realizarse por medios mecánicos (sedimentación, filtración, centrifugación, etc.)
- 2) La eliminación de las impurezas suspendidas de una solución (partículas grandes suspendidas en el solvente) puede realizarse: aumentando el volumen (por dilución); provocando su insolubilidad, mediante cambios del pH o alterando su naturaleza o composición, por medio de reacciones que formen derivados más fácilmente eliminables (como las sales cálcicas de los ácidos orgánicos); favoreciendo su solubilidad en otros medios, por adición de solventes específicos diferentes al solvente en que se encuentran suspendidas, dejando al producto principal libre en el solvente original; por alteración de sus solubilidades en el solvente original por adición de agentes que alteren la naturaleza de éste (por emulsificación o por adición de ácidos o bases al solvente original); y por último, pueden ser arrastradas por agentes pesados, por coagulación o defecación.
- 3) El producto deseado, si forma sólidos cristalinos, puede ser separado de sus impurezas por cristalización o por formación de una sustancia derivada que sea eliminable de la solución por alguno de los medios antes mencionados (mecánicos o químicos), para posteriormente ser fácilmente regenerado el producto original en un estado más puro (como es el caso del azúcar al formar sucrato de sodio o calcio).
- 4) Las impurezas también pueden ser arrastradas por retención electrostáticas o química en las superficies de sustancias adsorbentes.

Uno de los procesos industriales de refinación que ha merecido especial atención es el llamado proceso de blanqueo o "bleaching" de productos vegetales o sintéticos, de naturaleza orgánica, cuyas características son unas composiciones incoloras o blancas uniformes, pero que en estado natural se encuentran impurificadas por materias coloridas que deben ser eliminadas por diferentes medios químicos, los cuales se basan en la eliminación de la materia colorida grasosa o breosa por un proceso llamado "saponificación", que consiste en la introducción de agentes alcalinos que neutralicen la naturaleza ácida de ésta, formando precipitados insolubles. Para este proceso son muy utilizados la sosa, la potasa y la cal, tal y como fueron descritos en el inciso anterior. Posteriormente, la eliminación de materia colorida es completada por medio de la combinación de agentes oxidantes y reductores, más o menos vigorosos según convenga, que alteren la naturaleza de los compuestos indeseables, de naturaleza coloidal o colorida, de tal forma que sean solubilizados y eliminados por un lavado, en el caso de que el producto a blanquear sea insoluble (como es el caso de la pulpa de madera y de las fibras textiles); o bien insolubilizadas, disgregadas o destruidas, de tal forma que no impidan la cristalización o precipitación completa del producto deseado cuando éste es soluble (como es el caso del azúcar, de la cafeína, etc.).

La naturaleza de los agentes oxidantes y reductores que se utilizan en estos procesos dependerá exclusivamente de las características del producto a purificar, así como del tipo de impurezas a eliminar. En general, los blanqueadores deberán ser lo suficientemente energéticos para eliminar eficientemente las impurezas coloridas, pero no tanto que lleguen a dañar al producto valioso.

Entre los principales agentes oxidantes industriales de las operaciones de blanqueo se cuentan: el peróxido de hidrógeno, el peróxido de sodio, los hipocloritos, cálcicos y sódicos, el agua de cloro, el oxígeno, el ozono, el bióxido de cloro, etc.; y entre los principales agentes reductores: los ácidos sulfúrico, clorhídrico, sulfhídrico, el SO_2 , el CO_2 y los carbonatos de calcio y sodio. Algunos ya han sido mencionados extensamente en los incisos anteriores, como agentes auxiliares del proceso de defecación, en el que se alcanzan blanqueos satisfactorios de los productos valiosos. Como hemos dicho, estos agentes casi siempre ocurren en forma combinada en un proceso. Otros agentes "blanqueantes" o eliminadores de color de soluciones son los agentes de adsorción, mismos que hemos considerado ampliamente, pero que aquí será necesario estudiar tan solo como complementarios de alguno de los agentes oxidantes o reductores mencionados.

Obvio es decir que no todos los agentes blanqueantes tienen aplicación en la industria de la cafeína, debido a que algunos de ellos tienen aplicaciones

muy específicas y la gran mayoría porque no han sido suficientemente estudiados sus efectos destructivos en el alcaloide, como es el caso de los fuertes agentes oxidantes ozono, bióxido de cloro, oxígeno, etc.

3.2.4.1 PURIFICACION DE CAFEINA CON PEROXIDO DE HIDROGENO (H_2O_2) Y PEROXIDO DE SODIO (Na_2O_2).

El peróxido de hidrógeno es un líquido incoloro con una densidad de 1.465 g/cc a 0°C. El punto de fusión de sus cristales es de - 89°C, hierve a 150°C pero si el calentamiento es muy rápido puede hacer explosión violenta. El líquido puro tiene una reacción ácida al tornasol, pero en soluciones diluidas tiene una reacción neutra. Es bastante estable y puede durar muchos días sin descomponerse, siempre y cuando se mantenga en reposo y al abrigo de la luz solar. Al agitarlo o en contacto con superficies ásperas se descompone en sus componentes, agua y oxígeno, a temperatura ambiente.

El peróxido puede actuar como un agente oxidante ó como un agente reductor y también forma compuestos de adición. El líquido es altamente dissociado al calentarse, pero normalmente es más altamente asociado que el agua y con una constante dieléctrica más alta que ésta. Es, como podría esperarse, un buen agente ionizante.

Como agente oxidante blanquea muchas materias coloridas por oxidación, oxida compuestos ferrosos a férricos, sulfurosos a sulfúricos (típico en el blanqueo del pelo), nitrosos a nítricos, arseniosos a arsénicos, el yoduro de potasio a yodo (en soluciones ácidas) y el sulfuro de plomo a sulfato de plomo. Muchas de estas reacciones son por supuesto comunes a muchos otros agentes oxidantes.

Como agente reductor, existe una mutua reducción en la que tanto el peróxido como la otra substancia pierden oxígeno. Con el $KMnO_4$ y el ácido sulfúrico diluido, ambas substancias son reducidas. En general, el peróxido sólo reduce substancias que son en sí mismas fuertes agentes oxidantes.

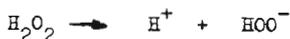
En uno o dos casos, el peróxido puede actuar como agente oxidante o reductor bajo diferentes circunstancias, como es el caso de los cianuros complejos. Recientemente se ha demostrado que cuando el peróxido es reducido por iones ferrosos, las soluciones presentan radicales libres de OH^- sin carga.

El peróxido forma complejos de adición con algunas sales inorgánicas (como es el caso de los hidratos con el agua) y también con algunos compuestos orgánicos (lo que puede contribuir a su eliminación de soluciones).

Repetidamente ha sido estipulada la capacidad blanqueadora del peróxido de hidrógeno o del de sodio en soluciones acuosas, en las industrias tan importantes como la del papel, la textil o la azucarera.

El peróxido se utiliza en el blanqueo de la pulpa porque proporciona un buen nivel de brillantez y gran estabilidad de color, además de que produce pocas pérdidas en el tratamiento por oxidación de la celulosa.

La velocidad de blanqueo se incrementa con el pH. Considerando la ecuación para la ionización del peróxido:



Al aumentar la concentración de los iones hidroxilo se suprimen los iones hidrógeno, incrementándose así la concentración de iones perhidroxilo (HOO^-), los cuales se cree son la especie activa en el blanqueo. Se debe entonces buscar el pH óptimo que dé el mayor grado de brillantez. A pH mayor de 10.5 empiezan a producirse reacciones laterales indeseables. En el caso de la purificación de cafeína con peróxido, a pH elevados (especialmente con el uso de scsa) se observa desprendimiento de amoníaco, indicativo de la descomposición del alcaloide. Sin embargo se ha observado que la decoloración de licores de cafeína a pH entre 8-10 es bastante rápida y excelente, no así a pH mayores.

En la actualidad los estudios que se hacen sobre la cinética con peróxido se han enfocado hacia dos cuestiones principales:

- 1) La oxidación y disolución de carbohidratos celulósicos, azúcares y de los productos farmacéuticos sujetos al tratamiento.
- 2) La descomposición catalítica del peróxido.

Ambas reacciones son indeseables en cualquier blanqueo, tanto de pulpas, textiles, azúcares o, en nuestro caso, del alcaloide. La primera por pérdidas en los procesos del producto principal, y la segunda por pérdidas de reactivo efectivo. Parece ser que los dos tipos de reacciones, lo mismo que la reacción de blanqueo, son de primer orden, con lo que se incrementan las velocidades respectivas al aumentar las concentraciones del reactivo en el sistema. Generalmente se grafica log de la concentración de peróxido remanente contra tiempo, en un proceso que utilice peróxido para blanquear, para conocer el progreso de la reacción.

La técnica para evitar las reacciones indeseables en el blanqueo con peróxido es la utilización de agua tratada previamente para eliminar los iones metálicos. Si bien estas reacciones no se pueden eliminar totalmente, sí se reducen a un mínimo.

A pesar de la reducción de las reacciones laterales indeseables, el nivel de brillantez obtenido al final del proceso no se verá incrementado grandemente, sin que ésto tenga una explicación satisfactoria, aunque se cree que sea debido a que en presencia de los iones metálicos se forma un peroxicomplejo, cuyo poder

de blanqueo es superior al ión perhidroxilo y al eliminar tales iones, no se produciría tal entidad reactiva.

En el blanqueo con peróxido, el mecanismo no consiste en solubilizar y eliminar los compuestos coloridos y la lignina, complejo colorido muy común en la mayoría de los productos vegetales, especialmente presente en las pulpas madereras, en la caña de azúcar, aunque también presente en cantidad apreciable en los granos leñosos como los del café, sino más bien en una alteración de la estructura química de estos compuestos para formar sustancias relativamente incoloras.

Es importante señalar el hecho de que el peróxido no parece producir cambios apreciables en la celulosa ni en la misma lignina. En la cafeína no se observa tampoco descomposición alguna, a pesar de usar altas concentraciones de este agente en soluciones de cafeína USP concentradas, presentando sin embargo un notable efecto blanqueante en las soluciones de crudos y licores madres, por oxidación de los taninos y de los productos fenólicos coloridos. La lignina también es decolorada apreciablemente, pero generalmente su eliminación se basa en su insolubilidad en soluciones acuosas, por lo que es susceptible de ser adsorbida o incluso eliminada por filtración.

Los procesos de blanqueo con peróxido se caracterizan en general por una alta velocidad de exhaustividad del peróxido en la etapa inicial, seguido de una velocidad más baja hacia el final de la reacción. Puede resumirse que un proceso de blanqueo con peróxido tiene los siguientes pasos:

i) Preparación de la solución del producto que se va a blanquear, eliminando previamente los excesos de grasas y ceras con el uso de alcalis o medios mecánicos.

ii) Aplicación de la solución blanqueadora del peróxido.

iii) Tiempo de retención para permitir el blanqueo.

iv) Neutralización del resto del oxidante y/o eliminación de las impurezas oxidadas por lavado o por adsorción (si el producto tratado es soluble).

La temperatura recomendada de trabajo del peróxido es más bien baja. Alrededor de 35-43°C, aunque puede utilizarse a temperaturas elevadas (alrededor de la ebullición del agua), como se realiza en la industria textil o en la de la cafeína, pero tomando las debidas precauciones para evitar el exceso de espuma que se forma por la descomposición del peróxido.

Para la neutralización de los restos de peróxido en las soluciones blanqueadoras, suele utilizarse agentes reductores como el SO₂, los bisulfitos, hidrosulfitos y el ácido sulfúrico o clorhídrico.

La solución de H₂O₂ empleada para blanqueos industriales a gran escala es de un 50 % en peso, aunque también se encuentra en proporción de 35 %. Estas s

vasan en recipientes de aluminio o plástico. La solución al 50 % contiene 3.5 % de oxígeno activo en peso y la de 35 % un 16.5 %.

Las soluciones de peróxido no son tóxicas pero sí corrosivas; pueden causar combustión espontánea si se les permite estar en contacto con materiales orgánicos inflamables u oxidables.

Otro peróxido muy utilizado como blanqueante es el Na_2O_2 , un sólido granular amarillo pálido, que contiene un 96 % de pureza normalmente. Contiene un 0 % de oxígeno activo y cada kg equivale a 1.21 kg de peróxido de hidrógeno al 0 % más 1.02 kg de NaOH.

El equipo usado para el blanqueo con peróxido debe ser hecho de acero inoxidable, de teja a prueba de ácidos, de concreto limpio o de acero con hule o gaxita, para mejores resultados.

Para el uso específico del peróxido en el blanqueo de soluciones impuras de productos farmacéuticos, especialmente de cafeína, no existe una bibliografía adecuada, aunque es interesante mencionar que esta práctica es utilizada a nivel industrial por una de las compañías refinadoras de cafeína en México y por algunas empresas farmacéuticas refinadoras y productoras de otros farmacos. Incluso, como hemos mencionado en el capítulo II, existen algunas patentes que utilizan al peróxido de hidrógeno para la extracción del alcaloide del grano de café (Ver apéndice II. Lista de patentes de descafeinización).

Puede asegurarse que el proceso de blanqueo de soluciones de cafeína con este agente puede tener las siguientes variantes:

- 1) Blanqueo de soluciones de crudos.
- 2) Blanqueo de soluciones cristalizadas del alcaloide, posterior a una clarificación de las soluciones de crudos con otros agentes, como adsorbentes o defecantes.
- 3) Blanqueo de aguas madres de cristalizaciones de cafeína provenientes de procesos de adsorción o defecación.
- 4) Neutralización de sales coloridas y sales cloradas en otros tipos de blanqueo.

Para el primer caso, la adición de peróxido en la solución de crudos es recomendada después de un paso preliminar de eliminación del mayor porcentaje de impurezas posible, especialmente de breas y ceras, ya que de otra forma la eficacia del blanqueo es mucho menor. Esto es equivalente al tratamiento con lejía o sosa en el blanqueo de fibras textiles, el cual es seguido de un lavado de las fibras para eliminar los excesos de alcali que descompondrían al peróxido. El peróxido adicionado a la solución de crudos actuará entonces sobre las impurezas coloridas especialmente, pero como su efecto no es precipitante (aunque se ha ob

servado en experiencias con crudos en soluciones diluídas que algunas materias tienden a flocular, formando un sedimento blanquecino o amarillento), es sumamente recomendable completar su acción con el uso de agentes adsorbentes o defecantes. Como se ha dicho, el peróxido además de su acción decolorante puede proporcionar un medio de neutralización de los agentes alcalinos, en casos en que éstos se encuentren en baja proporción. Lo más recomendable es el uso de adsorbentes, ya que así se evitaría un exceso de tratamiento oxidante al alcaloide, aunque también es posible una defecación con cal posterior al blanqueo. El uso de agentes reductores ayudaría al blanqueo y a la neutralización de los excesos de peróxido, pero no contribuiría en este caso a la eliminación de la materia colorada y suspensoides, en los excesos que se aprecian en las soluciones de crudos de caféina.

La temperatura de reacción recomendada será lo más baja posible, para evitar los inconvenientes típicos del proceso:

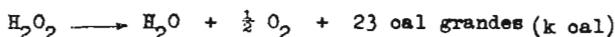
i) Descomposición del peróxido, lo cual provocará excesivos desprendimientos de oxígeno gaseoso, que se manifiestan en una forma de espuma muy pertinaz y muy compacta, y por supuesto, de la menor eficiencia del reactivo.

ii) Precipitación del alcaloide si la temperatura desciende demasiado.

Una temperatura recomendada para la concentración de 25-30 % que normalmente se maneja será de 55-60°C. Aún existe espumado en estos casos, especialmente si hay agitación, pero éste es controlable por medios mecánicos o por el uso de agentes antiespumantes, como la mezola Twin-Span a base de silicatos, o incluso de la vaselina o aceites. El mayor peligro de espumado se manifiesta al aumentar la temperatura a ebullición, bien sea para la adsorción o para la defecación. Debe entonces proporcionarse una temperatura de reacción adecuada, un tiempo lo suficientemente prolongado, así como una agitación adecuada y constante, aunque no demasiado vigorosa, para favorecer el íntimo contacto del agente en la solución con las impurezas a oxidar, así como la eliminación del exceso de oxígeno desprendido. Otra forma adecuada de evitar los peligros del espumado al calentar, es proporcionar una neutralización del peróxido con algún ácido, una vez alcanzado un blanqueo adecuado y previo al tratamiento con algún otro agente; y por último, otro método factible de control es el uso de porciones de peróxido, en pasos o etapas de tratamiento, alternados con neutralizaciones parciales del reactivo, bien sea con ácido o con adsorbentes.

El tiempo de reacción del peróxido en las operaciones de blanqueo es generalmente muy largo. En algunos casos de días, cosa que en un proceso de refinación industrial es excesivo para mantener un ritmo de producción constante y adecuado. Así entonces, el uso de cantidades adecuadas y no muy grandes de peróxido

Para garantizar un blanqueo suficiente, más o menos rápido, aunque no el óptimo, deberá ser la meta del proceso. Además, el uso de una cantidad menor del alcaloide, es decir usar soluciones más diluidas, puede auxiliar muchísimo la acción del oxidante; eliminar luego los excesos de éste por ligera acidificación, ayudará además a evitar los peligros de cristalizaciones indeseables por excesivo descenso de la temperatura de reacción. Un hecho importantísimo es la consideración de que la reacción de la disociación del peróxido es exotérmica:



Esto pudiera provocar que la temperatura precautoria de trabajo se eleve demasiado, aumentando con ello los peligros de espumado, ya que si se aumenta el desprendimiento de oxígeno al burbujeo de la ebullición del licor, la producción de espuma se volvería incontrolable, resultando en desbordamientos de los licores de las pailas o tanques, con las consiguientes pérdidas.

Se ha corroborado el hecho de que a mayor cantidad de peróxido mayor es el blanqueo de las soluciones de crudos, pero mayor es también la cantidad de peróxido remanente en el licor, lo que pudiera provocar espumado en las siguientes etapas del proceso. Parece existir una relación empírica entre el contenido de impurezas solubles y coloridas remanentes en el licor después de la separación mecánica de insolubles y la cantidad de peróxido requerida en el blanqueo, de tal forma que un gramo de peróxido se requerirá por gramo de impurezas solubles. Si se toma en cuenta que los % de impurezas solubles en los crudos manejados en el país oscilan entre 7 y 16 % (HAG, GF y NESTLE), se observará que los % de peróxido serán bastante elevados. Aunado a esto, hay que aclarar que la eficiencia de la prueba no es óptima. Los tiempos de reacción fueron cortos y hubo necesidad de auxiliar al peróxido con adsorbentes para eliminar los coloides y suspensoides. Es pues prudente recomendar que el peróxido sea usado en cantidades medias, aún cuando las pruebas de laboratorio realizadas en el presente trabajo hayan sido satisfactorias en esas cantidades, es un hecho que a nivel industrial las cantidades son excesivas y la eficiencia de reacción reducida, por la naturaleza mecánica de los equipos, así como por el extremo peligro que representa el manejar cantidades grandes de materiales que pueden llevar a accidentes tales como derramamientos de las pailas de trabajo, etc. El uso de agentes adsorbentes es en estos procesos de mucha utilidad y obedece a los siguientes propósitos:

- 1) Adsorción de color, cenizas, iones pesados, etc.
- 2) Adsorción de las impurezas decoloradas y floculadas con el peróxido.

3) Adsorción y arrastre de coloides y materia suspendida.

4) Adsorción de los restos gaseosos de oxígeno en la solución.

La última misión se tornará sumamente difícil para un mismo tipo de adsorbente, dado que como hemos dicho en el inciso referente a la adsorción, no todos los agentes adsorbentes realizan simultáneamente la decoloración de soluciones y la absorción de gases. Sería tal vez necesario utilizar una combinación de diferentes adsorbentes para la realización de tal efecto.

Además, de acuerdo a lo explicado anteriormente, la temperatura de reacción óptima para el adsorbente generalmente utilizado para la decoloración de soluciones de cafeína, como es el carbón vegetal activado, es la temperatura de ebullición del solvente. Esta temperatura se torna prohibitiva para un proceso que involucre el uso de peróxido. Por tal, la eficiencia del adsorbente disminuirá al tener que utilizar menor temperatura de trabajo.

Sin embargo, la eficiencia del proceso aún es satisfactoria y la calidad de los productos bastante buena. Las recuperaciones de las experiencias realizadas con estos agentes, tanto a nivel laboratorio como a nivel planta piloto, permiten pensar que el proceso es factible industrialmente. Es sin embargo muy recomendable una mayor experimentación a este respecto, con objeto de valorar mejor las cantidades óptimas de los reactivos, así como un conocimiento más exhaustivo de la naturaleza de la reacción.

El uso del peróxido en soluciones cristalizadas o a punto de hacerlo también ha mostrado buenos resultados. Este procedimiento consiste en adicionar una cantidad de solución blanqueadora de peróxido al tanque de cristalización, cuando el licor está siendo bombeado desde los filtros, en una cantidad baja (de 0.4 a 3 %) con el objeto de dar un tratamiento secundario a los licores ya clarificados. Es decir, una vez que se han eliminado la mayoría de los coloides y suspensoides, así como las sales de los iones metálicos que puedan entorpecer la labor de blanqueo del peróxido.

Como la solución caliente será ahora sometida a enfriamiento, no existirá peligro de espumado. Además, la cantidad de blanqueante empleada es menor, con lo que ese peligro también disminuye. El tiempo de cristalización (generalmente largo), favorece incluso el trabajo del oxidante, y la temperatura también tiende a alcanzar el valor óptimo mencionado para la acción del peróxido. Otro factor importante consiste en el hecho de que la cafeína al cristalizarse constituye una masa semisólida con los licores, de constitución pastosa muy similar a la de las fibras celulósicas del papel o textiles, mismas que no se verán afectadas por el peróxido, pero que permiten que éste actúe sobre las impurezas coloridas disueltas, aumentando la clarificación de las aguas madres y disminuyendo

la cantidad de impurezas ocluidas entre las formaciones cristalinas. Como resultado se obtendrán cristales más blancos y puros y aguas sumamente transparentes, de pH mucho más bajo que los normalmente obtenidos por defecación, cuando se trata licores provenientes de este tipo de clarificación.

Sin embargo, es preciso mencionar el hecho de que esto último resulta a veces un migerio inconveniente, como lo demostraron las experiencias a nivel planta piloto, ya que se ha observado que las formaciones cristalinas de la defecación, abundantísimas y generalmente grumosas, aunque sumamente coloridas en el seno del licor, cuando aún no han sido separadas de éste, tienden a redisolverse al adicionarles el peróxido. Esto provoca cosechas ligeramante más pobres, aún cuando más finas del alcaloide. Los cristales son incluso más pequeños, teniendo problemas a veces porque éstos pasan a través de las canastas de centrifugación, y con ello las aguas, aunque más claras, acusan un notable incremento en los ólidos disueltos y suspendidos, especialmente de cafeína.

La explicación de este fenómeno radica en el hecho de que el peróxido tiene la siguiente acción en el medio alcalino en el que se trabaja en estos casos:

- i) Neutraliza los iones OH^- del alcali, bajando el pH y aumentando con ello la solubilidad del alcaloide.
- ii) Forma iones complejos cálcicos y con los iones metálicos del agua y del licor que hayan pasado la etapa de defecación, precipitándose los excesos de éstos, en una reacción similar a la que ejercen los agentes ácidos. Esto se aprecia en la separación de los cristales por la presencia de precipitados grises o blanquiamarillentos.
- iii) Destruye los núcleos sucios de cristalización, especialmente los constituidos por hidróxido de calcio o por impurezas coloridas suspendidas que pasaron a la defecación, con lo que la formación cristalina se disgrega, obteniéndose partículas cristalinas mucho más pequeñas.

En cualquier caso, la calidad tanto de aguas como de cristales se incrementa, pero debido a que el proceso de defecación no elimina el total de impurezas, la acción del peróxido es tan solo un complemento. Como no existe un auxilio final de su acción en estos casos, las cosechas se ven empobrecidas. Sin embargo, el blanqueo por este método de licores clarificados de carbones adsorbentes muestra resultados mucho mejores, debido fundamentalmente a que el medio resultante de la adsorción es ácido (aunque esto también impide la formación óptima del perhidróxido y, por tal, el óptimo uso del oxidante), a que existen menos núcleos sucios, ya que la eliminación de coloides y suspensoides es mayor en la adsorción y arrastre defecante que el carbón tiene, y con ello los cristales se disgregan menos, y a que la oxidación de las impurezas es más fácil ya

que los iones metálicos (cenizas) son más fácilmente eliminados por adsorción.

Se ha observado que si la defecación se realiza con auxilio de SO_2 , o algún otro ácido, hasta la neutralidad, el tratamiento con peróxido es mejor y más eficiente; aunque a veces es innecesario en este tipo de licores ya que el medio ácido garantiza en sí mismo una clarificación y eliminación suficiente para un primer paso, y el uso de peróxido no incrementaría notablemente el blanqueo, además de que como hemos dicho el peróxido pierde eficiencia si el medio es marcadamente ácido. Es pues recomendable utilizar éste como un 2o. paso de tratamiento de los cristales, auxiliado con un proceso de adsorbentes. Incluso la adición en cantidades muy reducidas a cristales de tratamiento, de calidad USP generalmente, auxiliará a que sus aguas madres permitan una recuperación de cafeína pura con un simple tratamiento por concentración y recristalización.

En el caso del blanqueo de aguas madres de cristalizaciones provenientes de defecación o adsorción, el peróxido muestra sus mejores resultados. Estas aguas contienen la mayoría de las impurezas solubles que permanecieron en los licores a pesar del tratamiento defecante o adsorbente, y su contenido de cafeína es más bajo (8-12 % del total de crudos alimentados, especialmente debido a las cantidades grandes de solvente que se usan generalmente, por razones de seguridad ya mencionadas, ya que en frío la solubilidad de la cafeína en agua baja hasta un 2 %). Es decir, están bastante diluidas y los sólidos son en su mayoría impurezas oxidables, ya que son principalmente las impurezas coloridas. Un tratamiento en frío con peróxido durante su almacenamiento previo a la concentración permitirá blanquearlas hasta casi la transparencia. Además, como ya apuntamos, los licores provenientes de la defecación serán mucho mejor refinados que los de adsorción. La cantidad de peróxido que es necesaria es bastante pequeña, muy aprovechada y un exceso puede fácilmente eliminarse durante el calentamiento para la concentración de estos licores incluso con la adición de una pequeña cantidad de ácido. Siempre deberán tomarse precauciones contra el espumado en los tanques concentradores.

Como resultado de este tratamiento, se podrán obtener cosechas de cristales mucho mejores que las normalmente obtenidas de estas aguas, acelerando con ello el ritmo de producción.

Es conveniente que agreguemos la advertencia referente al hecho de que si las aguas provienen de tratamientos con sosa NO SE RECOMIENDA EL USO DE PEROXIDO y viceversa, si las aguas han recibido tratamiento blanqueante con peróxido NO SE RECOMIENDA AUXILIAR A LA CRISTALIZACION CON SOSA, porque se ha observado desprendimiento amoniacal, especialmente en el segundo caso, lo

sulta en cuantiosas pérdidas. Tampoco si las aguas provienen de tratamientos de crudos con peróxido se recomienda usar un 2o. tratamiento de peróxido ni a las aguas ni a los cristales, ya que un exceso sin reaccionar que éstas contengan será suficiente. Un exceso de peróxido se ha observado que provoca unas formaciones cristalinas de coloración roja (identificadas como teobromina), cuando se somete a estas aguas a un tratamiento con calor para llevarlas a sequedad para su análisis de sólidos. Tampoco es recomendable tratar de blanquear cristales a los cuales se les haya añadido sosa para cristalizarlos.

Por último, puede mencionarse el hecho de que el peróxido actúa eficientemente para neutralizar los excesos de cloro en soluciones diluídas de éste o sus derivados al blanquear soluciones de cafeína, lográndose con ello buenas calidades y disminución de los inconvenientes que el cloro tiene como blanqueante de soluciones del alcaloide, mismas que mencionaremos con más detalle en las páginas siguientes.

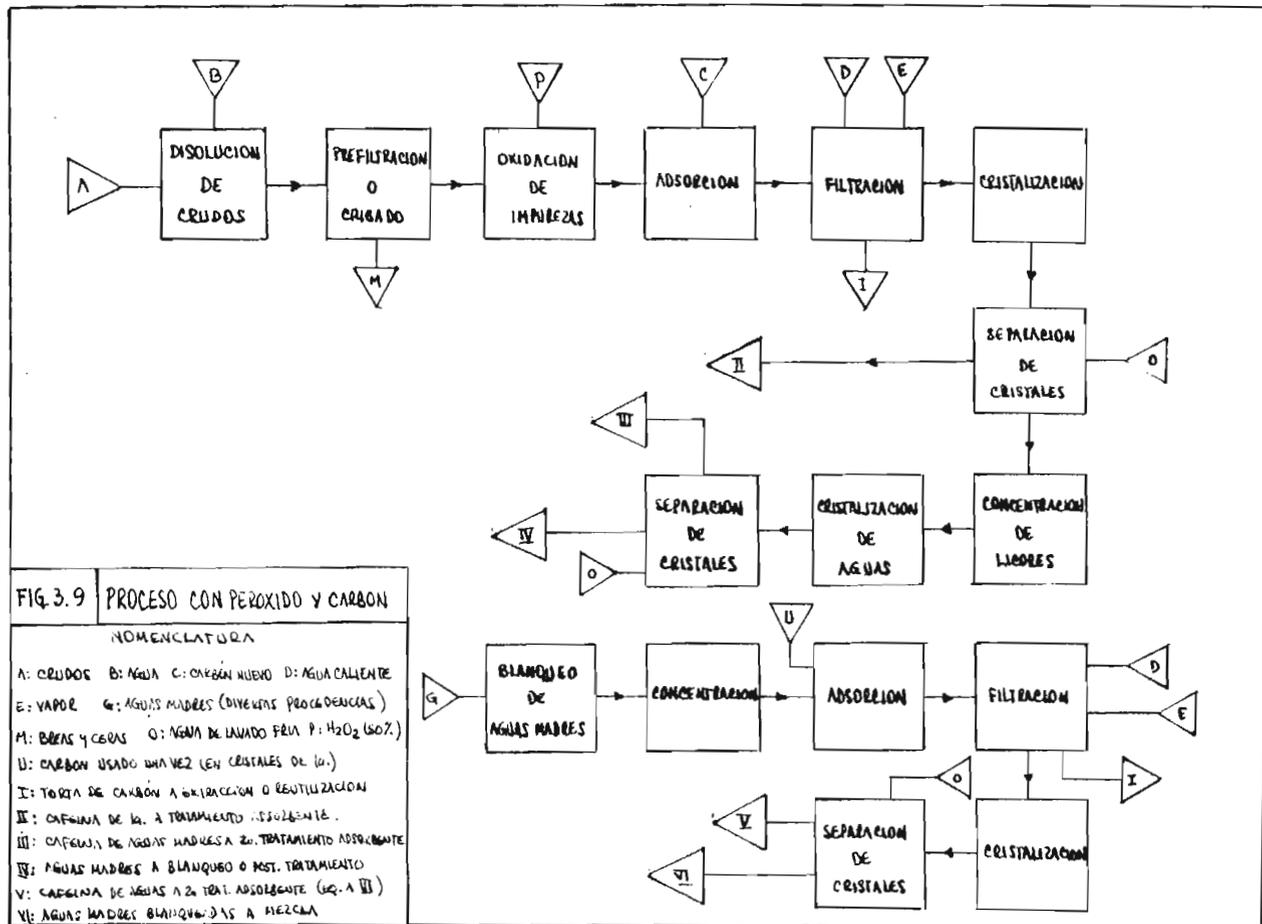
Otro hecho interesante observado en el uso de peróxido es el olor que se aprecia en las soluciones y que puede constituir un factor negativo para el proceso. De las diferentes experiencias, especialmente a nivel planta piloto, se observó el hecho de que un olor muy penetrante proveniente del oxígeno y aún de trazas de peróxido, permanece en las diferentes etapas del proceso: en aguas y licores, pero también en las cosechas de cristales. Por esta causa se llevó a cabo un lavado más cuidadoso de los cristales, con agua tratada, y luego se les llevó a secar, observándose que este olor desaparece una vez secos los cristales. Asimismo, el uso de carbón activado elimina el exceso de olor de los licores.

Esto parece llevar a la conclusión de que, aunque el carbón activado decolorante que se usó no es específico para la eliminación de gases (oxígeno en este caso), sí ayuda con una notable eficacia a la deodorización. Mientras el producto final carezca de algún olor ó color y cumpla con las especificaciones farmacopea, el proceso no está considerado como prohibitivo. Por ello añadiremos tan sólo la recomendación de no usar peróxido en soluciones de 2o. tratamiento a cristalizar, ya que en ellas no habrá oportunidad de eliminar el olor excesivo de los restos de peróxido. Por tal, se recomienda el oxidante antes del tratamiento adsorbente previo a la última cristalización o tan sólo un tratamiento a las aguas que resulten de ésta.

En la figura 3.9 se ilustra el proceso de tratamiento de crudos y aguas con peróxido y carbón, mismos que representan la rutina de trabajo a nivel laboratorio y planta piloto para el presente trabajo.

3.2.4.2 USO DE COMPUESTOS CLORADOS PARA EL BLANQUEO DE SOLUCIONES DE CAFEÍNA.

Desde 1774 en que fue descubierto el cloro elemental por el químico



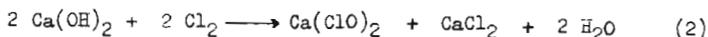
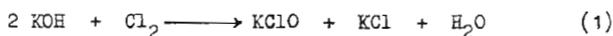
co C.W. Scheele, se ha observado que el cloro elemental tiene una acción blanqueadora sobre las fibras vegetales, por lo que ha sido extensamente utilizado como agente blanqueador en las numerosas industrias refinadoras de productos vegetales.

Sin embargo, el hecho de que el cloro tenga una acción degradante sobre las fibras cuando se utiliza en exceso para obtener mayor blancura, ha llevado a la elaboración de numerosos estudios tendientes a aprovechar sus propiedades blanqueantes y a disminuir las posibilidades destructivas del mismo. Así entonces, el químico francés Bertholet descubrió que si el cloro se absorbe en una solución de K_2CO_3 , se obtiene una poderosa y eficiente solución blanqueadora, con una acción menos degradante sobre las fibras. Esta solución recibió el nombre de Agua de Javelle. Tiempo después, Labarreque en Francia descubrió que el cloro absorbido en una solución de $CaCO_3$ era una solución tan buena como la anterior. Y a fines del siglo XVIII, Tennant de Escocia descubrió que el cloro disuelto en una lechada de cal producía una solución que después de sedimentada, blanqueaba satisfactoriamente. En 1799, el mismo investigador descubrió que el cloro puede ser absorbido sobre cal apagada y seca y la solución blanqueadora puede generar por disolución del sólido así obtenido. Este fué un paso importante en el desarrollo de los procesos de blanqueo, ya que el agente blanqueador podía así generarse en polvo, transportarse con suma facilidad y utilizarse en lugares remotos del lugar de fabricación.

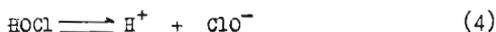
De este hecho, la difusión del uso de combinados alcalinos del cloro incrementó la eficacia de los procesos de blanqueo en industrias tales como la del papel, la textil, la azucarera, etc.

De este hecho, también se ha podido intentar experimentar con el cloro en el blanqueo de otros productos como los farmacéuticos.

Balard, en 1834, demostró que estas sustancias blanqueadoras contienen sales del ácido hipocloroso, $HOCl$. Las reacciones de la obtención de tales soluciones dan una mezcla equimolecular de un hipoclorito y un cloruro:



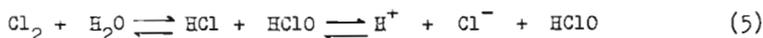
La acción decolorante del ácido hipocloroso se debe a su ionización:



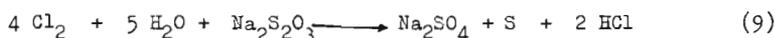
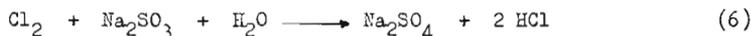
Muchas sustancias de color se vuelven incoloras o dan productos casi incoloros al oxidarse. La pulpa de madera se blanquea con una solución de hipocloro

rito sódico y un ácido.

La acción blanqueadora del agua de cloro también es debida al ácido hipocloroso que contiene, a pesar de que contiene mucho más cloro libre, puesto que la reacción de hidrólisis del cloro es reversible:



Esto se comprueba con el hecho de que el cloro no decolora cuando no hay agua presente. Normalmente el exceso de cloro del ácido hipocloroso o hipoclorito se quita del material blanqueado lavándolo y los últimos indicios, tratándolo con solución de sulfito sódico o tiosulfato o aún con la acción del SO_2 :



Las ecuaciones (4) y (5) demuestran que el ácido hipocloroso, para el mismo peso de cloro, tiene una actividad de oxidación doble de la del cloro libre. Por lo tanto, no hay pérdida de actividad al ser adsorbido primeramente el cloro por el alcali, a pesar de que la mitad se convierte en cloro inerte, como ácido clorhídrico. Es el oxígeno disponible el que origina la acción decolorante. Las constantes de equilibrio de las reacciones (4) y (5), a 25°C , tienen los siguientes valores:

$$K_1 = \frac{[\text{HClO}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{Cl}_2]} = 3.94 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} = 5.60 \times 10^{-8}$$

La composición del sistema puede ser alterada de manera apreciable por varios procedimientos. La dilución acuosa del sistema causa un desplazamiento hacia la derecha en la reacción (5), enriqueciéndose la mezcla en ácido hipocloroso y clorhídrico. El efecto de la dilución en la hidrólisis se muestra en la siguiente figura: 3.10.

Calentando el sistema, la reacción también se desplaza hacia la derecha. Pero el método más importante para controlar la composición del sistema cloro-agua es ajustando el pH. Si la concentración de iones hidrógeno se disminuye, progresivamente la solución se torna alcalina. A pH 10, el ácido hipocloroso está casi 100 % disociado en ión hipoclorito. Usando las ecuaciones del equilibrio

se puede determinar la composición del sistema a todo el rango del pH. Si se controla el pH se puede tener selectivamente una de las especies: Cl_2 , HClO ó HCl ó ClO^- como reactivo. La gráfica siguiente nos da una idea de la variación del sistema con el rango del pH (fig. 3.11)

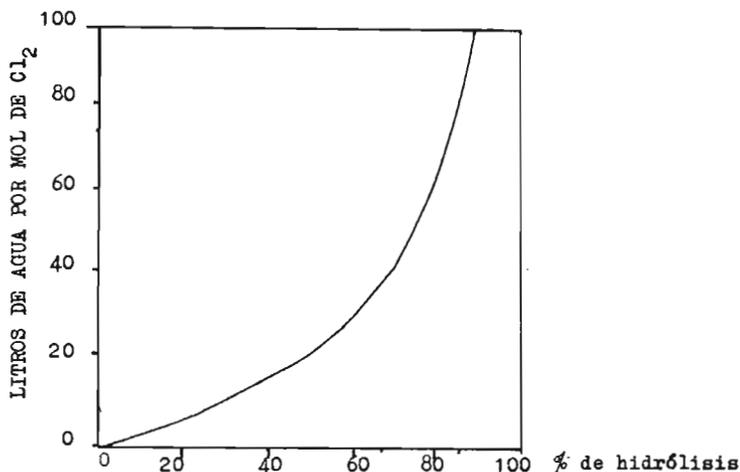


Fig. 3.10 DISOCIACION DEL CLORO EN SOLUCION ACUOSA.

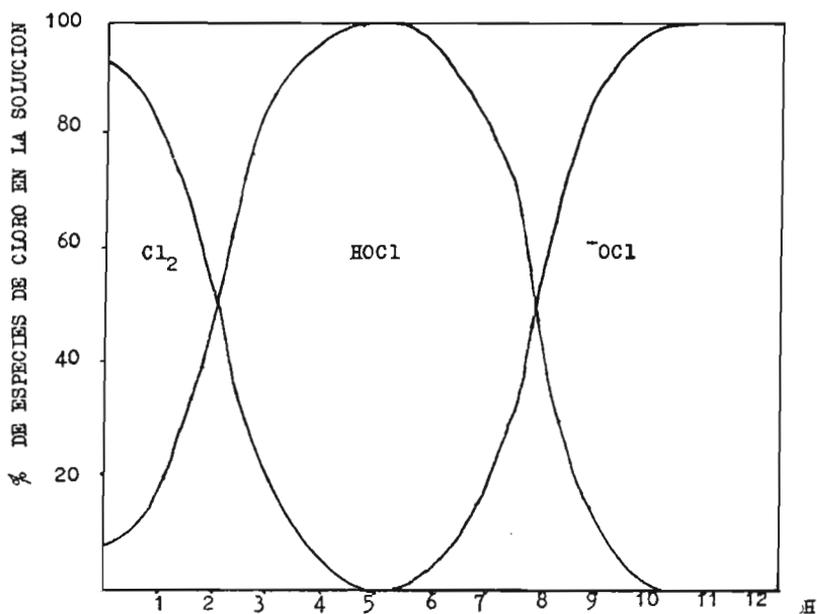


Fig. 3.11

La halogenación de la lignina, una de las materias coloridas complejas presentes en las fibras vegetales, con cloro o sus derivados, ha sido extensamente investigada ya que es la base del blanqueo de la pulpa de madera u otros vegetales. El curso de la reacción depende de manera crítica del solvente, pH y temperatura.

En general, cualquier tipo de blanqueo se basa en los siguientes tipos de reacciones:

- 1) Substitución de hidrógenos insertados a los átomos de carbono alquílicos o aromáticos de la lignina o sustancias coloridas.
- 2) Adición a las dobles ligaduras de los compuestos cromóforos.
- 3) Oxidación de carbonos, para disgregación molecular.

Estas reacciones son críticas e importantes al blanqueo. Durante la cloración, el cloro elemental actúa principalmente bajo reacciones de sustitución, lo cual puede resultar sumamente perjudicial al producto valioso, ya que favorecería la formación de subproductos de disgregación. El HCl actúa bajo reacciones de adición, mientras que el hipocloroso bajo reacciones de oxidación. Si este último tipo de reacciones no es muy severo, constituye el mejor y más eficiente método de tratamiento para la mayoría de los productos vegetales.

De esta manera, dado un sustrato, la capacidad de oxidación o sustitución de las soluciones acuosas de cloro depende de las cantidades relativas del cloro molecular y HClO presentes, los cuales dependen del pH del sistema.

3.2.4.2.1 ACCION DESTRUCTIVA DEL CLORO.

Se ha estudiado ampliamente la acción del cloro en diferentes sustancias orgánicas presentes en los productos vegetales, tales como la celulosa, el azúcar, la cafeína, etc., con objeto de predecir los inconvenientes de su uso.

Acerca de la cafeína podemos citar las investigaciones de W. Traubé, que afirma que la cafeína es una base débil monoacídica, cuyas sales se disocian al evaporar sus soluciones acuosas. Sólo forma sales estables con los ácidos, especialmente el HCl, el ácido acético y el cítrico (como clorhidrato, acetato y citrato), aunque forma también combinaciones estables con el benzoato de sodio y el salicilato de sodio, muy solubles en agua (base de productos de mucha demanda en la industria farmacéutica).

Traubé afirma que la cafeína ES FACILMENTE DESCOMPUESTA EN SOLUCIONES ALICALINAS CALIENTES, FUERTES Y CONCENTRADAS, a un producto que él llama cafeidina (posteriormente se ha comprobado que se trata de la teofilina).

Posteriormente, diversos autores han estudiado la descomposición de la cafeína cuando sometida a tratamientos con agua de cloro, pudiendo éstas resumirse como sigue:

Con agua de cloro a pH ácido, la cafeína se descompone a dimetilaloxana (1,3-dimetil-1,2,3,5,6-(1H,3H)-pirimidinatetrona) y metil urea, por la acción destructiva de la oxidación excesiva del cloro.

A niveles más drásticos, por adición de cloro se forma la 8-clorocafeína, sólido de punto de fusión 180°C, de color blanco y que puede reducirse con polvo de zinc a cafeína.

La completa demetilación de la cafeína en la 8-clorocafeína puede realizarse en la presencia de cloro y oxiclóruo fosforoso, a ebullición en agua, formándose así la tetraclorocafeína, la cual se convierte luego, si el proceso se deja continuar, a 8-cloroxantina. Esta, por reducción se convierte a xantina (purina 2,6-(1H,3H)-diona ó 2,6-dihidroxipurina).

Del tratamiento alcalino con agua de cloro no se reportan destrucciones de ésta, aunque se advierte del peligro de la cloración substituyente si el pH baja demasiado. Es por ésto que el uso de agua de cloro no se recomienda, siendo preferible la utilización de hipocloritos cálcicos o sódicos para el blanqueo de soluciones de este alcaloide.

En la industria azucarera se utiliza con confianza y eficiencia un procedimiento blanqueante de los azúcares de caña y remolacha, generalmente de alta pureza, derretidas por calentamiento, con una mezcla de hipocloritos de calcio y fosfato de calcio, a temperatura ambiente. Se hace pasar aire en la forma de burbujas a través de la solución, las cuales arrastran toda la materia colorida suspendida a la parte superior del tanque de tratamiento y se extrae el líquido clarificado por el fondo. El exceso de cloro se destruye con SO₂ o con peróxido y después el líquido se hierve para obtener el azúcar por métodos tradicionales, como cristalización, etc. Las costras de este proceso también se tratan con peróxido y se filtran con filtroayudas para extraer los licores ocluidos. Este proceso se conoce con el nombre de Sucroblano, y con él se logran eliminaciones de 90 a 95 % del color contenido en los licores.

Algunas veces se auxilia a este proceso con bauxita, un adsorbente mineral que elimina los restos de los suspensoides, con la gran ventaja que reduce los costos, al eliminar la filtración a presión y disminuir los costos de generación de vapor porque permite el tratamiento de licores muy espesos.

Para la purificación de la cafeína con hipocloritos, dadas las limitaciones del alcaloide con el agua de cloro (mismas que a nivel cualitativo se corroboraron en el laboratorio), se recomienda tratar a las soluciones del alcaloide en una forma intermedia, que constituye la combinación de los diferentes métodos refinatorios ya mencionados para éste en los incisos anteriores con los métodos tradicionales de blanqueo con estos agentes clorados.

Podemos resumir la técnica de blanqueo para soluciones de crudos de café en la forma siguiente:

- i) Disolver los crudos en agua caliente.
- ii) Tratarlos con ácido fosfórico, en un procedimiento similar al enunciado en el capítulo de defecación, a pH 5.
- iii) Neutralizar los ácidos orgánicos con lechada de cal, para auxiliar además a la defecación de coloides y suspensoides, en una proporción adecuada para proporcionar un pH de 8-9 (HAG) ó de 10 (GF).
- iv) Adicionar hipoclorito de calcio de alto grado al defecador (el tipo de Sucre Blanc de 80-85 % es satisfactorio) ó una solución de hipoclorito de sodio al 12 %, en una proporción de 2 a 4 % del peso de crudos alimentados. Dejar reaccionar al licor y al agente blanqueante por un corto tiempo (alrededor de 15-20 min) agitando vigorosamente.
- v) Sostener la agitación por otros 20 minutos y luego llevar a ebullición. La temperatura durante el blanqueo deberá ser de 65-70°C.
- vi) Los lodos se dejan sedimentar y se decanta el licor.
- vii) (opcional) Los licores defecados y clarificados son llevados a un segundo tratamiento con hipoclorito de calcio o sodio, pero ahora en una proporción mucho menor de éste (25-30 % de la cantidad inicial), para una posterior eliminación de color. Después de un tiempo de 15-20 min, agitando vigorosamente, se agrega peróxido (1 % en volumen de los crudos, para neutralizar excesos de cloro), filtroayudas y/o carbón activado (2-3 %) y se calientan los licores a ebullición (o ligeramente abajo para evitar el espumado por el peróxido) por otros 20 minutos. Después se filtran los licores y se cristalizan. Se recomienda añadir hidrosulfito de sodio (0.5%) si no se usa peróxido, para asegurar la eliminación de cualquier resto de cloro libre que hubiera.
- viii) Los lodos conteniendo la materia defecada de (vi) son llevados a tratamiento con peróxido y filtrados para recuperar los licores oclufidos, los cuales son llevados a concentrar.
- ix) Los licores cristalizados constituyen una masa blanca de gran calidad y sus aguas madres son sumamente transparentes. Un segundo tratamiento a los cristales obtenidos de esta cosecha, con carbón adsorbente, garantiza cafeína USP.

El tratamiento de los licores madres de procesos de defecación y de adsorción con o sin auxilio de sosa con hipoclorito de sodio en solución es la mejor aplicación de este agente blanqueante, ya que pequeñas cantidades (2-3 % en peso de los crudos) y ligeros calentamientos proporcionan decoloraciones excelentes súbitas. Estas pueden ser complementadas con pasos de adsorción antes de llevar

Las aguas madres así tratadas a concentración. Este tratamiento puede realizarse en tanques o en depósitos de almacenamiento, aunque es de anotarse que la agitación durante los primeros minutos proporciona una mejor decoloración. La acción del hipoclorito es muy rápida y no se aprecia mayor decoloración al paso del tiempo, como ocurre con el peróxido. Además, se ha observado que si la cantidad de hipoclorito añadido no es la adecuada la decoloración es casi nula, pero apenas se alcanza el % adecuado, sobreviene una decoloración súbita. Dada la cantidad de alcali que las soluciones comerciales de hipoclorito contienen, no se aprecia decrementos en el pH de la solución tratada, e incluso parece aumentar. Una vez decolorado el licor se observa un depósito o precipitación de los excesos de cal y las impurezas coloridas, cuando se tratan licores de defecación; no así con los licores de adsorción, en los que el precipitado es ligeramente menor. La filtración colabora a eliminar estas impurezas. Se ha observado que si se dejan sedimentar estos licores tratados con hipoclorito, sobreviene una cristalización de los excesos de cafeína que no pudieron cristalizar en la primera cosecha por el exceso de impurezas de los licores. De esta manera, los licores concentrados rinden mejores cosechas.

Un diagrama aproximado del proceso se ilustra en la figura 3.12. Es conveniente mencionar que un proceso de parecida naturaleza ha sido usado en el país por una de las compañías refinadoras existentes, con bastante eficiencia.

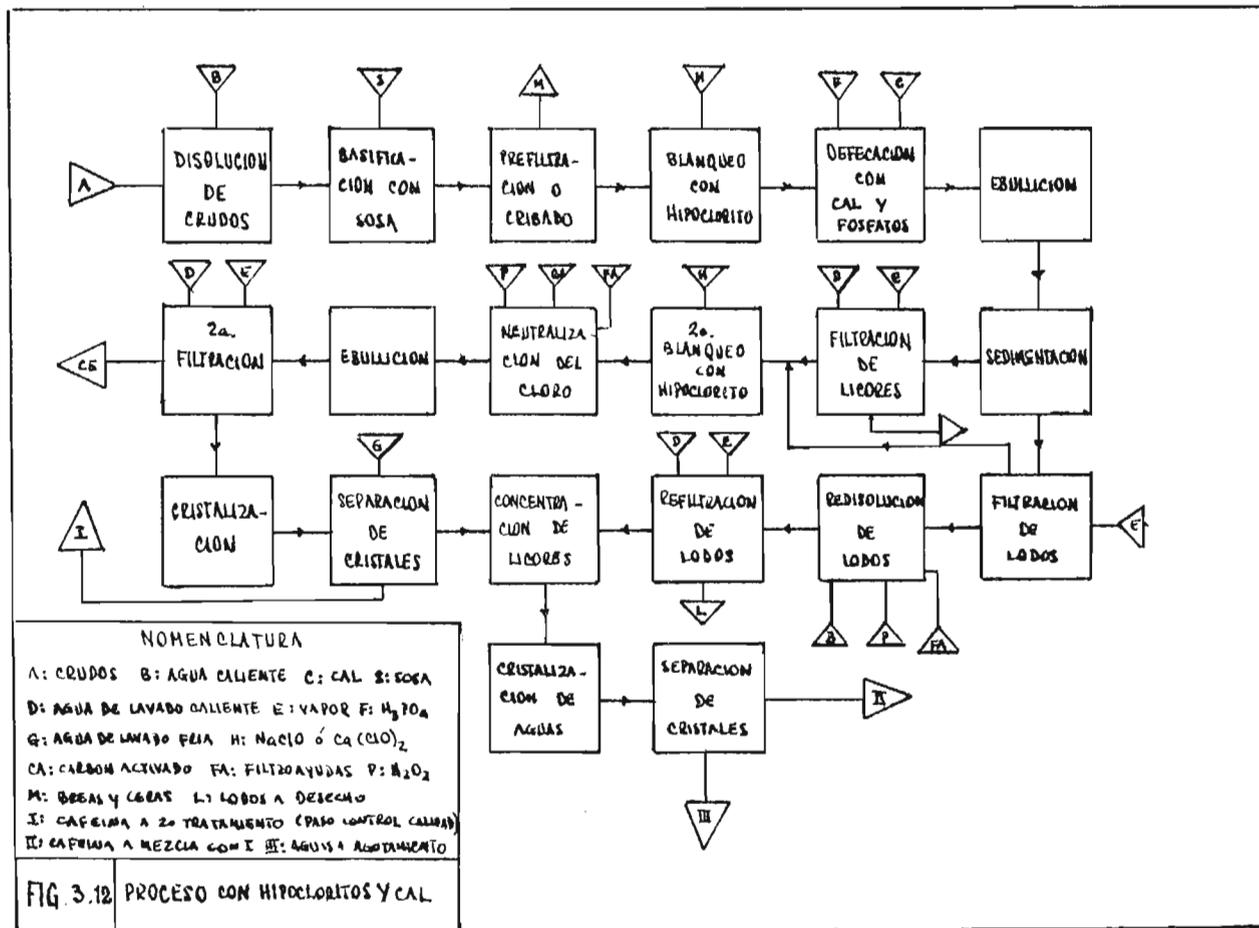
3.2.4.3 OTROS AGENTES OXIDANTES. K_2O_4 .

Repetidamente se ha mencionado que los agentes oxidantes ayudan al blanqueo de soluciones de productos vegetales impurificados por sales de hierro, níquel, manganeso, etc., así como de lignina y otros compuestos fenólicos y ácidos orgánicos coloridos. A nivel laboratorio son utilizados agentes oxidantes como el permanganato de potasio, con bastante eficiencia.

El permanganato es un sólido que forma cristales rómbicos brillantes rojo púrpura, que tienen una iridiscencia verde. Es más bien ligeramente soluble en agua (5.31 en 100 partes de agua a 15°C; 32.4 a 75°C), dando una solución púrpura oscura que es opaca, a menos que esté bastante diluída. Los cristales, al calentarlos desprenden oxígeno y pasan a un polvo negro de manganato potásico y dióxido de manganeso.

La solución de ácido permangánico es un agente de oxidación muy poderoso, más incluso que el permanganato, pero es sumamente inestable y explosivo.

Las soluciones de permanganato alcalinas lo reducen a manganato verde. La solución deposita dióxido de manganeso pardo y se vuelve incolora. De allí que moléculas de permanganato en solución básica den 3 átomos de oxígeno aprovechables al reducirse a dióxido de manganeso.



COLOR DE CRISTALES

COLOR DE LICORES

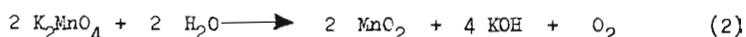
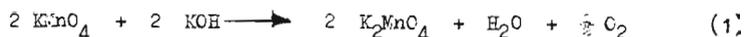
1	café obscuro	A	café-rojo negruzco
2	caqui obscuro	B	rojo negruzco
3	caqui	C	rojo púrpura
4	crema obscuro	D	rojo bermellón
5	crema claro	E	anaranjado obscuro
6	blanco grisáceo	F	anaranjado brillante
7	blanco opaco	G	amarillo obscuro
8	blanco brillante	H	amarillo oro
		I	amarillo tenue
		J	incolore transparente

Técnica:

- i) Disolución de crudos (30 %) en agua caliente.
- ii) Prefiltración de los licores para eliminar breas y aceites.
- iii) Blanqueo con peróxido, diferentes %. T. 60°C. Tiempo de reacción 60 min. Agitación intermitente para evitar excesivo espumado.
- iv) Adeorción con 5 % de carbón activado (30 min reacción, T 90°C)
- v) Filtración del carbón e impurezas. Lavado con agua caliente.
- vi) Cristalización (conc. aprox. 25 %). Análisis del color de cristales en solución.
- vii) Separación de cristales. Análisis de color de aguas madres. Pesado y determinación de pureza de los cristales.
- viii) Concentración de aguas a 40 % de sólidos. Cristalización. Separación de cristales. Pesado y determinación de pureza. Licores a sequedad y determinación de pureza de los sólidos.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.21 Y 3.22 .

- A : % de peróxido usado (peso de peróxido/100 g crudos).
- B : Color de cristales en solución (tabla de colores).
- C : Color de aguas madres (tabla de colores).
- D : Recuperación 1a. cosecha (pesos seco/100 g crudos).
- E : Pureza de la 1a. cosecha.
- F : Recuperación de aguas madres concentradas (peso seco/100 g crudos).
- G : Pureza de la cafeína de aguas madres.
- H : Recuperación de aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
- I : Pureza de la cafeína de aguas residuales.
- J : Rendimiento total.
- K : Peso de prefiltrado (peso seco/100 g crudos).



En soluciones ácidas, 2 moléculas de permanganato se reducen a sal masosa y son aprovechados 5 átomos de oxígeno:



De esta forma, el yodo se libera de los yoduros, las sales ferrosas se oxidan a férricas, el ácido oxálico y otros taninos se oxidan a CO_2 , el SO_2 a sulfúrico, los nitritos a nitratos, el peróxido desprende oxígeno y el HCl desprende cloro. Estas reacciones son todas cuantitativas y constituyen bases para los métodos de análisis generalizados con el nombre de permanganometría.

El uso de una solución más o menos diluída de permanganato proporciona oxígeno activo para decolorar soluciones coloridas, sin que esté añadiendo cantidades indeseables. La acción de un adsorbente ácido como el carbón Actibón complementa satisfactoriamente la acción de éste.

Este agente es usado en forma directa en las soluciones, en forma de una solución valorada, en caliente. Posteriormente, después de un cierto tiempo de reacción, se observa una precipitación negra en el fondo de las soluciones de cafeína. Si se agrega suficiente carbón activado y se hierve la solución durante cierto tiempo, se filtra y se cristaliza, se obtendrá una cristalización de excelente calidad y aguas madres de alta transparencia, aunque de tonalidades amarillentas.

Este método es muy práctico a nivel laboratorio, pero no así a nivel industrial, porque requeriría de un meticuloso control del agente, ya que un exceso podría provocar daños excesivos al alcaloide por excesiva oxidación, provocando pérdidas. El agente es controlado en su potencia alcalinizando las soluciones de cafeína con sosa o potasa hasta pH 8. A nivel cualitativo y de análisis el agente oxidante es sumamente útil.

3.2.4.4 PARTE EXPERIMENTAL DE BLANQUEO DE SOLUCIONES DE CAFEÍNA.

Para la parte experimental de blanqueo se hicieron las siguientes pruebas cuantitativas, posteriores a experiencias cualitativas:

I.- DETERMINACION DEL BLANQUEO CON PEROXIDO A SOLUCIONES DE CRUDOS.

Tipos de crudos: BAG (84 %) y GF (69 %).

Peróxido: solución acuosa pura de 30 % (densidad 1.54 g/cc)

Carbón activado: Actibón, de naturaleza ácida, 150-200 mesh (aproximadamente 0.336 g/cc).

Para las comparaciones colorimétricas para los cristales y aguas madres, se utilizó la siguiente escala (arbitraria y empírica):

L : % de carbón usado (peso seco/100 g crudos).

M : Peso de la torta de carbón/100 g crudos.

TAHLA 3.21 Cafeína H.A.G. (84 %) con peróxido y carbón.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	2	3	E	62.3	0.91	16.4	0.84	22.2	0.56	98.7	4.0	5	7.4
2	4	4	E	61.8	0.93	16.5	0.84	20.6	0.56	98.7	3.9	5	7.7
3	6	5	D	61.6	0.96	16.7	0.86	16.7	0.57	98.8	3.8	5	7.9
4	8	6	D	60.0	0.97	17.6	0.86	15.4	0.57	97.7	3.9	5	8.0
5	10	7	D	59.4	0.98	18.4	0.88	13.8	0.56	97.7	3.8	5	8.4
6	12	7	C	58.3	0.98	19.2	0.88	13.7	0.54	96.9	4.1	5	9.2

TAHLA 3.22 Cafeína G.F. (69 %) con peróxido y carbón.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	2	1	A	27.2	0.81	38.7	0.61	36.6	0.47	91.0	5.6	5	7.1
2	4	1	A	29.1	0.83	36.7	0.62	33.2	0.47	90.7	5.9	5	7.2
3	6	2	B	33.4	0.85	32.4	0.62	30.3	0.48	91.3	5.4	5	7.5
4	8	2	B	35.2	0.88	28.1	0.64	29.4	0.49	91.9	5.6	5	8.6
5	10	3	B	39.2	0.92	26.8	0.65	22.8	0.50	94.5	5.4	5	8.6
6	12	4	B	41.3	0.96	25.1	0.70	19.1	0.49	96.5	5.7	5	9.3

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.21 Y 3.22 .

1) El tratamiento de los licores de crudos con peróxido y carbón proporciona un magnífico color tanto a cristales como a aguas madres. Sin embargo, las calidades para las proporciones bajas de peróxido fueron bastante malas, especialmente para GF.

2) Los cristales obtenidos en las aguas residuales son bastante coloridos y en los casos extremos de uso de peróxido se encontraron coloraciones rojizas.

3) Los % adecuados de peróxido parecen ser: 7 % para HAG y 12 % para GF. Si consideramos que se elimina 4 % aproximadamente de impurezas por la filtración previa, y que la humedad es de aproximadamente 5 %, la proporción de peróxido equivale a 1 g por gramo de impurezas solubles de los crudos, si se da el tiempo de reacción adecuado.

4) El inconveniente de espumado fué mucho mayor en GF por las elevadas cantidades de peróxido empleadas y el mayor contenido de impurezas que estos crudos contienen. Además, se observó dificultad para eliminar con este agente las impurezas de este tipo de crudos. Los cristales de la 1a. cosecha fueron pocos y muy impuros, salvo en los casos de altos % de oxidante añadidos.

5) Los rendimientos por paso fueron mejores en HAG.

6) Las tablas de coloraciones utilizadas son completamente arbitrarias y em-

píricas, ya que no existen parámetros comparativos adecuados. Hubo entonces necesidad de seleccionar éstas a nivel laboratorio, con objeto de proporcionar una idea cualitativa y comparativa de la clarificación obtenida.

7) Un 2o. tratamiento de los cristales de la 1a. cosecha y de los cristales de aguas, proporcionó en todos los casos calidad USP. Se requirieron de 4-6 % de carbón para HAG y de 8-10 % para GF.

8) Existieron pérdidas de cristales en el adsorbente, mayores en GF que en HAG.

II.- BLANQUEO DE CRISTALES EN EL SENO DE LOS LICORES PROVENIENTES DE ADSORCIÓN Y DE DEFECACION, CON PEROXIDO DE HIDROGENO.

Crudos utilizados: mismos .

Feróxido: mismo .

Defecante: cal y subacetato de plomo, auxiliados con H_2SO_4 , SO_2 y H_3PO_4 .

Adsorbente: carbón activado Actibón.

Escala colorimétrica: misma.

Técnicas:

i) Tratamiento adsorbente con % adecuado de carbón para 1er. paso, a ebullición y durante tiempo adecuado. O bien tratamiento defecante con % adecuado de cal sola; con % adecuado de H_3PO_4 previo a cal; con % adecuado de H_2SO_4 previo a cal; con % adecuado de SO_2 ó H_2SO_4 posterior a cal; con % adecuado de subacetato de plomo y H_2SO_4 . Filtración de licores.

ii) Los licores así obtenidos, a punto de cristalizar, se tratan con % variables de H_2O_2 (desde 0.5 a 3 % del peso de crudos alimentados) y se llevan a enfriamiento para cristalización. Agitación continua.

iii) Se observan la coloración de los cristales en el seno del licor y la de las aguas madres después de separar los cristales. Se pesan éstos y se determina su pureza. Por último, se determina el contenido de sólidos de las aguas madres.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.23 Y 3.24 .

A : pH de la solución antes de adicionar el peróxido.

B : color aproximado de los licores antes de adicionar el peróxido.

C : % de peróxido óptimo (varias pruebas para cada muestra) (peso/100 g crudos)

D : color de los cristales en el seno del licor.

E : recuperación de la cosecha (peso seco/100 g crudos).

F : pureza de la cosecha..

G : pH de las aguas madres.

H : color de las aguas madres.

I : contenido de sólidos de las aguas. (parte alícuota a sequedad)
(peso seco/100 g crudos y reportando g/100 ml de aguas).

TABLA 3.23 Cafeína H.A.G. (84 %) en blanqueo con peróxido a cristales.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
% carbón	4	C	2.0	5	57.2	0.94	6	D	5.3
% carbón	4	C	1.5	5	59.4	0.94	6	E	4.7
cal 6%	11	C	0.5	5	50.3	0.94	8	F	10.3
PO_4 -cal	8	D	1.0	7	58.2	0.96	7	G	4.5
SO_4 -cal	9	D	1.0	7	56.4	0.96	7	G	4.9
cal- H_2SO_4	5	E	1.5	7	57.3	0.96	4	H	4.7
O_2 -cal	9	E	1.5	7	58.3	0.97	7	H	4.1
subac.- H_2SO_4	5	G	1.5	8	62.4	0.99	4	I	3.2

TABLA 3.24 Cafeína G.F. (69 %) en blanqueo con peróxido a cristales.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
% carbón	4	A	3.0	3	35.7	0.90	5	B	6.7
% carbón	4	A	3.0	3	36.4	0.91	5	C	6.2
cal 10 %	12	B	2.5	4	34.1	0.94	7	D	12.1
PO_4 -cal	12	C	2.0	5	39.7	0.95	7	D	6.0
SO_4 -cal	11	C	2.0	5	39.6	0.95	7	D	6.4
O_2 -cal	11	D	2.0	6	43.7	0.97	7	E	5.9
cal- H_2SO_4	5	E	2.5	7	41.2	0.98	4	F	6.2
subac.- H_2SO_4	5	G	0.5	8	46.1	0.99	4	H	3.6

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.23 Y 3.24.

1) Las pruebas realizadas fueron muchas y su redacción implica demasiado espacio innecesario. Se consideró prudente reportar únicamente los resultados típicos de cada caso.

2) En general, la experiencia mostró magníficos resultados. Estos fueron siempre mejores en los tratamientos que involucraron pH ácido, a pesar que esto implicaba la disminución de la recuperación de las cosechas, por aumento en la solubilidad del alcaloide, los efectos blanqueantes en los cristales eran más notorios y permanentes.

3) En los casos de alta alcalinidad, se mostraba un efecto negativo para la recuperación: los cristales, normalmente más abundantes aunque más coloridos, tendían a redisolverse, reduciéndose con ello la recuperación. Sin embargo, la fuerza de éstos era muchísimo mayor, aunque en la escala usada de coloración de cristales no se mostraban grandes progresos. En el caso específico de la cosecha cal sola, de un color grisáceo, se tornaron ligeramente cremas. Además de que

en este caso la disminución de la cosecha fue la más notoria.

En general, puede afirmarse que algunas sustancias coloridas de tonalidades rojizas permanecen ocluidas en los cristales, dando a éstos matices rosáceos o cremas. Estas son muy fácilmente eliminables por adsorción.

4) Las aguas se vieron en todos los casos mejoradas. La transparencia aumentó, especialmente en las procedentes de tratamientos alcalinos. Los pH de todas bajaron bastante, encontrándose que las de procedencia alcalina se veían neutralizadas o apenas ligeramente alcalinas.

5) El contenido de sólidos de las aguas madres aumentó en todos los casos como es lógico suponer por la influencia acidificante del blanqueante.

6) Los requerimientos de peróxido fueron mayores en los licores de procedencia ácida, debido fundamentalmente a que el peróxido no se disocia tan fácilmente en este medio y su eficiencia disminuye.

III.- BLANQUEO DE AGUAS MADRES CON PEROXIDO.

La técnica empleada fue la siguiente:

i) Aguas provenientes de las cristalizaciones de los métodos mencionados, se les determina sólidos disueltos (parte alícuota llevada a sequedad), pH y color.

ii) Se les adiciona peróxido hasta óptima decoloración en frío, durante un tiempo prolongado (6 h).

iii) Se concentran hasta un 40 % de sólidos y se cristalizan por simple enfriamiento y agitación. Se observa coloración de cristales y recuperación así como su pureza.

ACORACIONES PARA LAS TABLAS 3.25 Y 3.26.

A : pH de las aguas madres.

B : sólidos disueltos en %. (peso de sólidos/100 ml soluc).

C : color de aguas (tabla de colores).

D : % de peróxido utilizado (peso/100 g crudos).

E : color de las aguas madres alcanzado con el peróxido.

F : color después de la concentración.

G : color de los cristales obtenidos.

H : recuperación (peso/100 g crudos)

I : pureza de los cristales.

: sólidos de las aguas de desecho recuperados en g/250 ml de AM empleada

!! : desprendimiento amoniacal PELIGRO .

Tablas 3.25 y 3.26

TABLA # 3.25 Blanqueo de aguas madres con peróxido. Cafeína H.A.G. (8)

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
carbón 8 %, 1a.	4	6.5	B	2.4	E	D	3	26.3	0.89
carbón 8 %, 2a.	4	3.6	H	0.4	I	H	7	16.7	USP
cal-H ₂ SO ₄	5	4.6	D	1.8	F	E	4	22.2	0.94
H ₃ PO ₄ -cal	8	6.4	C	0.7	F	E	4	24.6	0.92
cal 6 %	11	9.4	B	1.2	F	E	4	25.8	0.93
subac-H ₂ SO ₄	5	3.7	E	0.3	H	G	6	21.7	0.96
carbón 10 %									
sosa	14	5.9	A	11	A	11	2	13.1	0.47
AM desecho	7	5.3	A	6.4	D	C	2	23.6 #	0.83

TABLA 3.26 Blanqueo de aguas madres con peróxido. Cafeína G.F. (69 %)

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
carbón 6 %, 1a.	4	9.4	A	3.4	B	C	2	29.4	0.83
carbón 6 %, 2a.	4	4.3	E	0.6	H	G	6	19.7	0.97
carbón 6 %, 3a.	4	3.4	I	0.2	J	I	8	16.9	USP
cal 10 %	13	9.7	B	1.7	E	D	3	28.6	0.90
H ₃ PO ₄ -cal	12	8.4	C	1.2	F	E	4	25.2	0.94
cal-H ₂ SO ₄	5	5.7	D	2.3	F	E	4	27.3	0.92
subac-H ₂ SO ₄	5	4.1	G	0.5	H	G	6	21.7	0.98
carbón 10 %									
sosa	14	6.1	A	11	A	11	2	16.8	0.48

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.25 Y 3.26 .

1) En casi todos los casos el tratamiento fué positivo, aunque al par éste es más efectivo para medios alcalinos suaves o medios ácidos. Sin embar, la formación de espuma indicó, en éstos últimos casos, que el peróxido no era eficientemente utilizado y que la decoloración ocurría rápidamente; el resto del peróxido agregado tan sólo se disolvía sin reaccionar. Los mejores casos notaron en las aguas provenientes de la defecación, tanto en la cal como con subacetato, a pesar de que éstos son medios alcalinos en el caso de la cal, y la gama de clarificación fué mayor. Las calidades fueron mejores en los medios ácidos, pero ésto era debido a que los licores eran más claros antes del tratamiento. El uso del oxidante les ayudaba tan sólo a alcanzar purezas mayores, mientras que en los alcalinos la eliminación de color era más notoria. El subacetato fué sin duda por todos aspectos el mejor agente.

2) El caso de las aguas provenientes del tratamiento acidificante posterior al uso de cal fue el mejor de los métodos de defecación con este agente

2) El caso de las aguas provenientes del tratamiento acidificante posterior al uso de cal fue el mejor de los métodos de defecación con este agente. El uso de fosfatos también mostró cualidades apreciables.

3) Las aguas provenientes del tratamiento con sosa demostraron la existencia de descomposición parcial al adicionar el agente blanqueante. Este fenómeno es más notorio en el orden inverso, al adicionar sosa a las soluciones tratadas con peróxido para auxiliar a su cristalización. Para lograr decoloraciones de las aguas y licores provenientes de tratamientos con sosa se hacían necesarias cantidades mayores de peróxido a las pretendidas en la experiencia, por lo que no se reportaron en esta prueba. En general, podemos afirmar que todos los licores pueden ser clarificados eficientemente con el peróxido, si se añade la cantidad adecuada y se le da el suficiente tiempo de reacción. En algunos casos, se permitió reaccionar al oxidante por periodos más largos a los de la prueba observándose que la decoloración aumentaba hasta alcanzar coloraciones excelentes casi transparentes, y que por efecto de la eliminación de impurezas, las aguas tendían a sedimentarse, se observaba cristalizaciones del alcaloide, especialmente en los casos en que por el exceso de impurezas las aguas conservaban marcada sobresaturación.

4) Las recuperaciones de las soluciones blanqueadas son excelentes comparadas con las normalmente obtenidas por simple concentración y recristalización de las mismas. Podría lograrse mejores recuperaciones y decoloraciones si se atiende al trabajo del oxidante con el uso de carbonés usados para eliminar las impurezas que se sedimentan durante el blanqueo, en un paso anterior a la concentración de las aguas, ya que al calentar las soluciones algunas de las impurezas tienden a volver a disolverse, impurificando después al producto cristalino.

IV.- BLANQUEO CON HIPOCLORITOS.

Para los mismos tipos de crudos y soluciones, se usó una solución con un 10% de hipoclorito de sodio al 13%, auxiliada con un defecante, consistente en una láchada de cal de 10° Bé y carbón activado Actibón. La escala colorimétrica empleada fue la misma que se usó para las determinaciones con peróxido.

Técnica: i) Disolución de crudos en agua caliente (30 °C).

ii) Saponificación de bras y ceras, con NaOH 0.1 N hasta un pH de aproximadamente. Filtración de bras y ceras.

iii) Adición de fosfatos hasta un pH de 8, con ácido fosfórico 1 N.

iv) Adición de hipocloritos en % variables, dejando reaccionar con agitación continua por 20 min.

v) Defecación con cal (3% para HAG y 6% para GF). Ebullición, filtración y decantación.

vi) Filtración de licores. Segunda adición de hipocloritos (25 % de la 1a. adición). 20 min de reacción a T 65°C. Neutralización de hipocloritos con peróxido (1 %; pH 7-8). Tiempo de reacción 15 min (precaución con temperatura y espuma de cloro u oxígeno).

vii) Cristalización por enfriamiento. Separación de cristales. Lavado. Secado y determinación de pureza.

viii) Lodos: Tratamiento por disolución en agua caliente conteniendo 1 % de peróxido. Filtración. Lavado. Secado y pesado de la torta.

ix) Licores de lodos y aguas: concentración a 40 % de sólidos. Cristalización. Separación de cristales. Secado y determinación de pureza. Aguas residuales a sequedad y determinación de la pureza de los sólidos.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.27 Y 3.28 .

- A : ppm de NaOH en saponificación.
- B : ppm de ácido fosfórico en neutralización.
- C : % de hipoclorito en 1a. adición/100 g crudos.
- D : Color de licores después de la defecación.
- E : % de hipoclorito en 2o. blanqueo/100 g crudos.
- F : % de peróxido en neutralización de hipoclorito.
- G : Color de licores a cristalizar.
- H : Color de cafeína en el seno del licor.
- I : Recuperación 1a. cosecha (peso seco/100 g crudos).
- J : Pureza de la 1a. cosecha.
- K : Recuperación de aguas y licores de lodos (peso seco/100 g crudos).
- L : Pureza de cafeína de aguas y licores de lodos.
- M : Recuperación de aguas residuales (peso seco/100 g crudos).
- N : Pureza de la cafeína de las aguas residuales.
- O : Color de las aguas madres de 1a. cristalización.
- P : Peso total de lodos (incluidos breas)/100 g crudos.
- Q : Recuperaciones totales.

TABLAS 3.27 Y 3.28 EN LA SIGUIENTE PAGINA.

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.27 Y 3.28.

1) El proceso es bastante bueno, a pesar de su mayor complejidad. Involucra el uso de varios agentes simultáneamente, lo que garantiza una mejor clarificación. Siempre y cuando sea moderado el uso de los agentes peligrosos, los riesgos disminuyen. Sin embargo, se aprecia que sí existen mayores pérdidas, especialmente en los crudos GF, dado que la cantidad de cada reactivo peligroso como la sosa, la cal y el peróxido, y aún el hipoclorito, fueron mayores. La clarificación fue la mejor alcanzada en las experiencias, especialmente para GF.

TABLA 3.27 Cafeína H.A.G. (84 %) en proceso con hipocloritos.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	40	56	0.7	D	0.2	0.2	F	5	57.2	0.93	24.6	0.81	17.4	0.51	E	7.1	97.5
2	40	56	1.5	E	0.4	0.4	H	7	56.4	0.96	24.6	0.82	15.2	0.53	G	8.4	98.1
3	40	56	2.2	E	0.6	0.7	H	7	55.1	0.97	25.3	0.85	13.8	0.53	G	7.5	98.0
4	40	56	3.0	F	0.8	1.1	H	7	54.2	0.97	25.8	0.86	12.7	0.53	G	7.8	97.0
5	40	56	3.7	G	1.0	1.4	I	8	53.9	0.99	26.3	0.88	10.1	0.56	H	8.1	97.3

TABLA 3.28 Cafeína G.F. (69 %) en proceso con hipocloritos.

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	60	56	0.8	C	0.2	0.5	D	3	37.4	0.89	28.4	0.78	21.3	0.47	C	11.4	94.9
2	60	56	1.5	C	0.4	0.6	E	4	36.9	0.91	27.3	0.79	18.4	0.49	D	11.6	93.0
3	60	56	2.1	D	0.6	0.9	F	5	37.2	0.93	26.8	0.80	17.4	0.49	E	11.9	93.5
4	60	56	3.0	E	0.8	1.3	G	6	36.8	0.95	26.5	0.82	16.0	0.51	F	12.3	94.1
5	60	56	3.7	F	1.0	1.6	H	7	37.9	0.97	25.4	0.84	14.9	0.53	G	12.6	95.7

OBSERVACIONES (cont.):

2) El proceso es peligroso especialmente en la etapa de adición del peróxido, porque se aprecia bastante espumado, la mayor parte de cloro. La clarificación obtenida por este agente es buena, aunque tiende a redisolverse los cristales. Como su uso en este proceso es más bien como neutralizante de los excesos de hipoclorito, tal vez fuera recomendable el uso de antioloro y luego un paso de adsorción.

3) El proceso requiere mucho manejo de los licores. Esto dificulta su aplicación, a menos de que se disponga de equipo continuo que garantice el control de la temperatura y el pH. Además, existió un olor penetrante a cloro en las soluciones así obtenidas y al concentrar las aguas se nota formación de espuma.

4) En posteriores pruebas, se trataron aguas madres de diferentes procesos con hipoclorito de sodio, encontrándose que su efecto blanqueante es excelente, especialmente en soluciones procedentes de procesos alcalinos con sosa y cal. El requerimiento de blanqueador es casi similar al de peróxido en las pruebas del inci

so correspondiente a este agente. Su acción es sin embargo más rápida, pero si no se añade la cantidad adecuada, no se aprecia una decoloración media, como en el caso del peróxido. El mayor efecto blanqueador del hipoclorito se apreció en las soluciones alcalinas suaves (pH 8-9), bien sea provenientes de tratamientos de cal o de sosa.

V.- USO DE OTROS AGENTES BLANQUEADORES.

Las siguientes experiencias se realizaron tan sólo a nivel cualitativo:

$KMnO_4$	Resultados positivos. Requiere el uso de carbón en % menores que los normales. Sin embargo se corre el riesgo de excesiva oxidación si el pH se torna demasiado ácido, por lo cual hay que añadir alguna base, en pequeña proporción para no llegar tampoco a excesivas alcalinidades, ya que también se apreció descomposición.
agua de cloro	Olor muy fuerte. Cristalización pobre. Aplicada directamente sobre cosechas de cristales se aprecia primero una fuerte decoloración, pero luego se forman tintes amarillo-rojizos.
$K_2Cr_2O_7$	Confiere fuertes colores amarillos a las soluciones.

3.3 METODOS DE REFINACION DE CAFEINA CON SOLVENTES ORGANICOS.

Como se ha visto en el capítulo I y en los apéndices referentes a la solubilidad, la cafeína es soluble en ciertos compuestos orgánicos, teniendo marcada preferencia por los solventes orgánicos clorados, tales como el cloroformo (15 % a 29°C), el tricloroetileno (1.8% a 25°C) y el dicloroetileno (1.5 % a 29°C). Como se puede apreciar, la solubilidad de la cafeína en estos solventes es bastante menor que en el agua. Sin embargo, la selectividad de estos solventes es mayor que la del agua, por lo que pueden ser empleados en ciertas partes del proceso en las cuales el agua presenta serios inconvenientes.

Las operaciones empleadas para la purificación con solventes reciben el nombre genérico de extracción con solventes, y están basadas en las operaciones difusionales de masa. La mayoría de las veces que se usa extracción por solventes es necesario un paso de recuperación del solvente, generalmente la destilación.

3.3.1 DEFINICION Y TIPOS DE EXTRACCION POR SOLVENTES.

Las operaciones de extracción por solventes son aquellas en las cuales se realiza la separación de mezclas de distintas sustancias tratándolas con un sol

vente selectivo. Al menos uno de los componentes de la mezcla debe ser inmisible o ligeramente miscible (soluble) con el solvente del tratamiento, de modo que se formen cuando menos dos fases sobre el intervalo completo de las condiciones empleadas. Para que la separación se realice, uno o más de los componentes de la mezcla tienen que ser disueltos por el solvente, a partir de la mezcla y con preferencia a los otros.

La extracción por solventes se clasifica comunmente en:

1.- EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.

2.- LIXIVIACION.

3.- LAVADO.

3.3.1.1 ELEMENTOS DE LAS OPERACIONES DE EXTRACCION.

Un proceso de extracción consta de las tres operaciones siguientes:

i) Mezcla de la substancia a extraer y puesta ésta en íntimo contacto con el solvente.

ii) Separación de las capas o fases resultantes.

iii) Separación y recuperación del solvente en ambas fases para volverlo a emplear.

La mezcla y la sedimentación son operaciones que constituyen un grupo o etapa de extracción. El sistema puede ser de una sola etapa o de una serie de ellas, siendo lo último lo más frecuente en la industria.

Los elementos esenciales de un proceso de extracción son la operación de poner en contacto los materiales y el grado de extracción o separación obtenido. En algunos casos, la separación subsiguiente de cada fase de las restantes y la separación del disolvente de cada una de ellas puede tener una importancia igual ó mayor y determinar el éxito de la aplicación de un proceso de extracción. Por ejemplo, la tendencia hacia la emulsificación de las dos fases puede acarrear dificultades insuperables en su separación después de entrar en contacto. El acamiento de ambas fases a la misma densidad acarrea dificultades semejantes.

En los procesos de extracción, la recuperación del solvente se puede realizar por destilación, por evaporación, por calentamiento o enfriamiento para disminuir la solubilidad del extracto en el solvente o viceversa, y producir así una separación en dos fases; ó por la adición de una tercera substancia, la cual puede ser un precipitante ó un segundo solvente, que extraiga el producto del primero y que así éste pueda ser destilado. El procedimiento generalmente usado es la destilación para separar y recuperar los solventes.

Es común en la práctica de la lixiviación no intentar recuperar el solvente del refinado, sólo concretarse al obtenido en el extracto; esta afirmación

estará siempre regida por los balances económicos.

3.3.1.2 SISTEMAS DE FUNCIONAMIENTO.

Cualquiera de los métodos de funcionamiento por los que se conducen los procesos de transferencia de masa entre fases puede ser utilizado en la extracción con solventes. En la práctica industrial los más comúnmente usados son: el contacto continuo a contracorriente de múltiples etapas en una serie de mezcladores y sedimentadores, ó en una torre de platos; el contacto diferencial a contracorriente en una torre de los tipos rellena, rociadora y otras semejantes. En la práctica de laboratorio, la forma más común es la intermitente de corrientes concurrentes ó del mismo sentido, por contacto único ó simple en múltiples etapas.

a) **EN SOLO CONTACTO:** el método de laboratorio más simple y común consiste en poner en contacto todas las cantidades de solvente y de material a tratar (alimentación) una sola vez y luego recuperar el producto y el solvente sin hacer ninguna extracción posterior (fig. 3.13). Este método es el menos eficaz y rara vez es factible a escala industrial.

b) **CONTACTO SIMPLE EN MÚLTIPLES ETAPAS (CORRIENTES CONCURRENTES):** la cantidad total de solvente utilizado se divide en varias porciones. La extracción consiste en tratar luego a la alimentación con cada una de esas porciones de solvente puro en una serie de etapas sucesivas. A medida que aumenta el número de pasos y la cantidad de solvente empleado aumenta el porcentaje del extracto.

El método puede realizarse intermitentemente con un solo mezclador y un solo sedimentador ó bien con una serie de tales equipos. El conocido método de extracción de Soxhlet corresponde al de contacto simple en múltiples etapas con un número infinito de éstas. En la fig. 3.14 se muestra un diagrama esquemático de este tipo de procesos.

c) **CONTACTO A CONTRACORRIENTE EN MÚLTIPLES ETAPAS:** en la fig. 3.15 se ilustra de forma esquemática el flujo de los materiales en este método. Todo el solvente fresco y la alimentación se envían a las terminales opuestas de una serie de etapas de extracción. Las capas de extracto y refinado pasan continuamente a contracorriente de una etapa a otra. Esta operación es conocida comúnmente con el nombre de proceso Shanks, el cual consiste de 6 tanques de percolación puestos en serie, en los cuales el solvente fresco se introduce en el tanque que se encuentra más agotado y sale por el que tiene alimentación fresca; los tanques están situados de tal forma que al agotarse uno, la alimentación del solvente puede ser hecha en el que sigue (fig. 3.16).

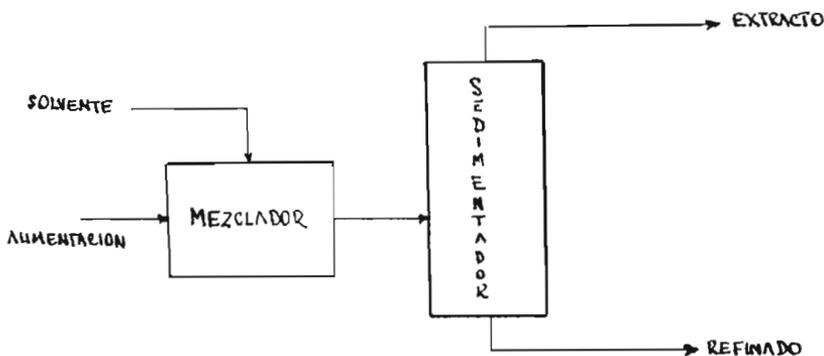


FIG. 3.13 EXTRACCION POR SIMPLE CONTACTO.

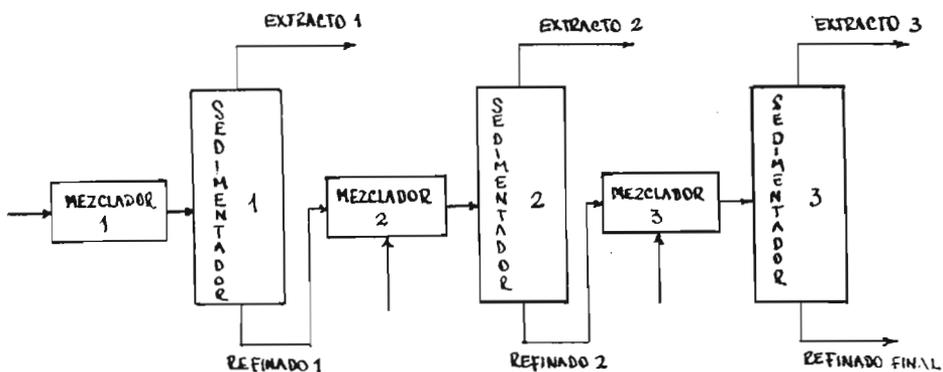


FIG 3.14 EXTRACCION EN MULTIPLES ETAPAS (CONTACTO SIMPLE) (3 ETAPAS).

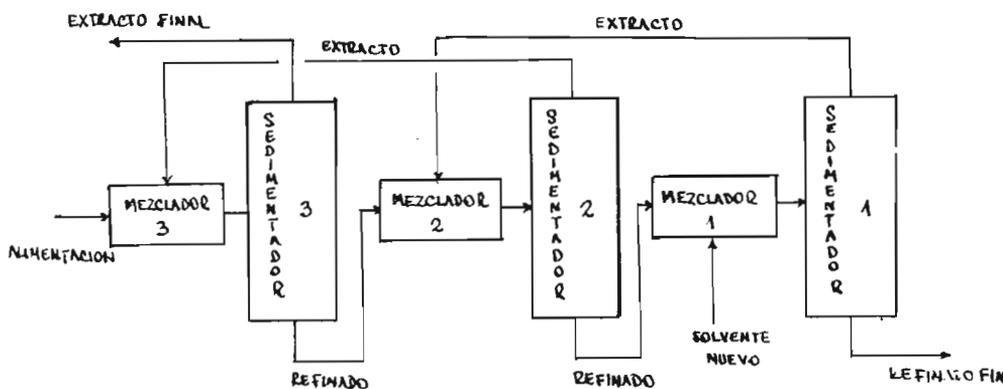


FIG. 3.15 EXTRACCION A CONTRACORRIENTE (MULTIPLES ETAPAS) (3 ETAPAS).

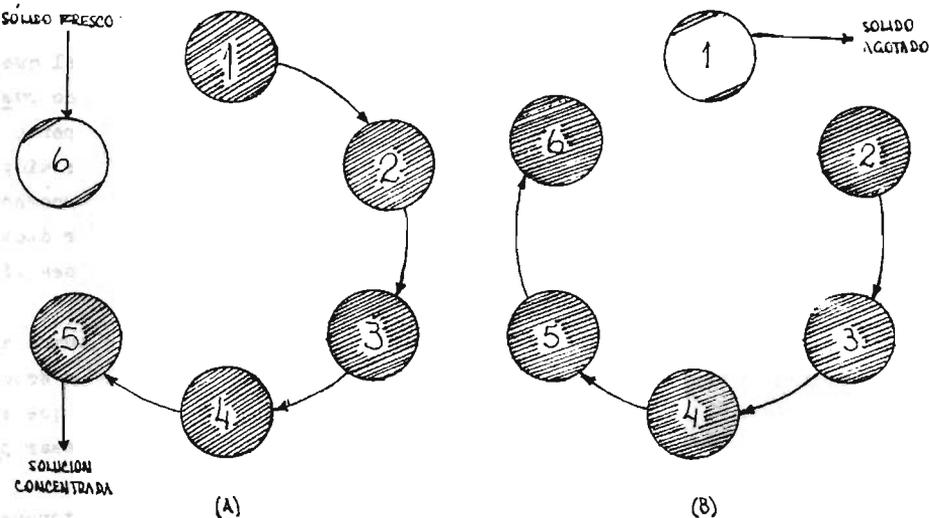


FIG. 3.16. CONTACTO MÚLTIPLE A CONTRACORRIENTE. SISTEMA SHANKS.

(A) CARGA DE SÓLIDO FRESCO (B) VACADO DE SÓLIDO AGOTADO.

3.3.2 EQUIPO GENERALMENTE USADO EN LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.

a) LIXIVIACIÓN: el equipo utilizado en las operaciones de lixiviación varía mucho con el tipo y cantidad de la sustancia portadora que se extrae. Una clasificación que sirve para dividir con bastante rigor los tipos de equipo empleados fue dada por Callahan (1942), y es la siguiente:

i) Para el tratamiento de sólidos gruesos: tanques y tinas descubiertos, baterías de difusión, clasificadores de rastrillo, clasificadores de varias cubiertas y contactadores a contracorriente de alimentación por tornillo.

ii) Para el tratamiento de sólidos finos: agitadores simples y tanques de Pachuca (cono y tubo de aspiración), agitadores Dorr, espesadores, centrífugas continuas, etc.

b) EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO: el equipo para mezclar fases líquidas en la extracción líquido-líquido se clasifica como sigue:

i) Mezcladores: agitadores de aire, mezcladores mecánicos, mezcladores de flujos, mezcladores de columna y bombas.

ii) Columna a contracorriente que funciona continuamente: de pared mojada, rociadora, rellena, de tamiz o plato perforado, de plato de burbujeo modificado, columnas con placas desviadoras, columnas con agitadores internos.

3.3.3 RECUPERACION DEL SOLVENTE.

Generalmente el solvente es de un costo elevado, aunado a ésto el que en la industria de la cafeína los solventes utilizados son tóxicos y no pueden ser eliminados al medio ambiente, implica la necesidad de la recuperación del solvente. La mayoría de las veces esta recuperación se efectúa por simple destilación. La destilación es una operación unitaria basada en los procesos difusionales. El equipo empleado para la recuperación del solvente por destilación consiste en torres, condensadores de vapor y separadores de fases líquido-líquido. La operación se lleva a cabo de la siguiente manera:

i) El solvente con la parte extraída se coloca dentro de la columna de destilación, se le hace pasar una corriente de aire seco caliente; con ésto el solvente empieza a destilar. La mezcla se agita continuamente para que el extracto coluya la menor cantidad de solvente. El destilado se hace pasar por un condensador y se lleva a almacenamiento.

ii) Una vez que con el aire caliente ya no sale más solvente, entonces se hace pasar al destilador una corriente de vapor de agua, cerrando el paso al condensador. El vapor de agua terminará de destilar el solvente y al mismo tiempo mantendrá al extracto en solución. El solvente así destilado se hace pasar a otro condensador y de ahí a un separador de fases. De esta forma el solvente es recuperado y la cafeína se mantiene en solución, con lo cual es más fácil de transportar de este punto a alguna otra parte del proceso.

Otra forma de recuperación del solvente es por simple evaporación, tal como se hace en el proceso acuoso de extracción del café verde (proceso General Foods Co.).

3.3.4 DESCRIPCION DE LOS METODOS DE EXTRACCION DE CAFEINA CON SOLVENTES.

En general todos los métodos de purificación por medio de solventes usan la extracción (ya sea sólido-líquido ó líquido-líquido ó ambas). Los métodos empleados se basan en las siguientes operaciones:

1) Es posible tratar los crudos por extracción sólido-líquido para obtener el alcaloide con una mayor pureza que con que se encuentre en los crudos.

2) Existe la posibilidad de que no sea óptimo el efectuar la extracción directamente de los crudos con el solvente (debido al alto costo del equipo, cantidad de solvente, etc.) y entonces los crudos deben recibir un tratamiento acuoso previo y de ésta forma podría ser necesario el tratar las aguas residuales del proceso acuoso.

3) Cuando el proceso acuoso involucra uno o varios pasos de adsorción con carbón (gráficas 3.1 y 3.2), se ve la necesidad de extraer la cafeína o

la en el adsorbente. Por tanto el tratamiento con solvente puede ser un buen método de recuperación del alcaloide.

3.3.4.1 EXTRACCIÓN DE CAFÉINA DE LOS CRUDOS.

Para la extracción de caféina se emplearon los mismos tipos de crudos de las pruebas del método acuoso.

Para encontrar el solvente idóneo se probaron distintos solventes: cloroformo, tricloroetileno, gasolina (Extra de 92 octanos), thinner industrial, agua, petróleo industrial, alcohol industrial, alcohol de caña desnaturalizado. El dicloroetileno no fué posible conseguirlo. Las pruebas para encontrar el solvente idóneo fueron realizadas primero a nivel cualitativo y son reportadas en la tabla 3.29. El método empleado fué el siguiente: Una vez encontrado el solvente idóneo:

i) Los crudos son disueltos en el solvente. Esta operación se lleva a cabo a bajas temperaturas y con agitación continua.

ii) La solución así obtenida es filtrada y el filtrado es lavado con una pequeña cantidad de solvente para tratar de arrastrar la caféina que haya podido ser ocluida.

iii) El solvente es destilado para su recuperación. Se utilizó un refrigerante de bolas, enfriado con agua a contracorriente. La eficiencia de esta operación es de alrededor del 88 %, el solvente que queda ocluido en los cristales es evaporado con una corriente de aire caliente .

iv) Las aguas que sirvieron para la evaporación del solvente son llevadas a sequedad y el alcaloide es recuperado seco.

v) El alcaloide seco es pesado y su pureza se determina. Los datos se reportan en las tablas 3.30 y 3.31.

Una variante de este método es el uso del extractor sólido-líquido Soxhlet consiste en el lavado con pequeñas cantidades de solvente cada vez. Los datos resultados son reportados en las tablas 3.32 y 3.33.

3.3.4.2 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE AGUAS MADRES DE PRIMERA CRISTALIZACIÓN Y DE PRIMERA Y SEGUNDA CRISTALIZACIONES MEZCLADAS.

Las aguas de segunda y tercera cristalizaciones respectivamente no es conveniente tratarlas ya que con simple evaporación nos dan un producto con muy buena pureza. Todas las aguas empleadas en este inciso son provenientes del proceso acuoso por adsorción.

El método empleado para la extracción líquido-líquido fué el siguiente:

i) Las aguas madres obtenidas en los primeros pasos de adsorción son colocadas en un embudo de separación; se les agregan pequeñas cantidades de solvente (cloroformo, debido a que la cantidad de tricloroetileno requerida es demasia

da), se efectúan de 8 a 10 lavados con partes iguales de solvente.

ii) Se permite la formación de las dos capas y se separa la fase orgánica. Esta separación se repite con cada parte de solvente. Con ésto, teóricamente se llega a una recuperación total del alcaloide.

iii) El solvente conteniendo al alcaloide es recuperado por destilación, obteniéndose el alcaloide.

iv) El alcaloide es pesado para determinar el rendimiento y después se purifica.

Una variante efectuada en el laboratorio consiste en llevar a sequedad los sólidos disueltos en las aguas, y tratarlos posteriormente con el solvente, en una extracción sólido-líquido. Esta variación no es recomendable a nivel industrial, debido al costo del equipo y medios de calentamiento requeridos.

Otra variación es el uso de un pedazo de tubo de 155 cm de largo y $\frac{1}{2}$ in de diámetro interno. Este tubo es de material plástico y permite observar la formación de las dos capas. Aquí se realizó únicamente un lavado con una cantidad de 1 a 1 de solvente-aguas. Los resultados son reportados en las tablas 3.34 y 3.35.

3.3.4.3 EXTRACCION DE CAFEINA DEL CARBON EMPLEADO PARA LA ADSORCION.

El método empleado para la extracción de la cafeína del carbón es semejante al del inciso 3.3.4.1, con todo y la variante del Soxhlet.

3.3.5 PARTE EXPERIMENTAL.

3.3.5.1 EXTRACCION DE CAFEINA DE LOS CRUDOS (POR LIXIVIACION).

Como se vió en el inciso 3.3.4.1, es necesario encontrar primero un solvente adecuado para la extracción; debido a ésto fue necesario diseñar un experimento a nivel cualitativo con diferentes solventes, para posteriormente efectuar pruebas cuantitativas. Los resultados de estas pruebas son reportados a continuación:

TAHLA 3.29 Determinación del (los) solvente (s) idóneos (s)

SOLVENTE	PRODUCTOS EXTRAIDOS
Cloroformo	Cafeína y ácidos grasos líquidos.
Tricloroetileno	Cafeína, ácidos grasos (líquidos y sólidos) y substancias coloridas.
Gasolina (Extra 92 octanos)	Ciertos ácidos grasos y substancias coloridas.
Thiner industrial	Extrae todo el crudo.
Aguarrás industrial	Algo de ácidos grasos (sólidos y líquidos), y un poco de substancia colorida.

Alcohol industrial	Substancias coloridas y ácidos grasos.
Alcohol de caña (desnaturalizado)	Substancias coloridas, cafeína y ácidos grasos.

En todos los casos anteriores hubo extracción de cafeína, sin embargo no es posible el utilizar todos los solventes anteriores debido a que en la mayoría de los casos la cafeína extraída es de una pureza mucho menor que los crudos alimentados. Por lo anterior, los solventes elegidos para efectuar la extracción son el cloroformo y el tricloroetileno. Existen además otros solventes recomendados como el benzol y el dicloroetileno. Estos últimos no fué posible conseguirlos, además de que el benzol es sumamente inflamable.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.30, 3.31, 3.32 Y 3.33.

- A : Rendimiento de cafeína seca tomando como base el 100 % de cafeína ali-
mentada y sin tomar en cuenta la pureza. Extracción con cloroformo.
- B : Rendimiento de cafeína seca, extracción con tricloroetileno.
- C : Pureza de la cafeína extraída en el inciso A.
- B : Pureza de la cafeína extraída en el inciso B.
- E : Rendimiento real de la extracción (calculado $AC/100(0.84)$).
- F : Rendimiento real de la extracción (calculado $BD/100(0.84)$).
- G : Recuperación del cloroformo.
- H : Recuperación del tricloroetileno.

TABLA 3.30 EXTRACCION DE CAFEINA CON CLOROFORMO Y TRICLOROETILENO, PARA CAFEINA H.A.G (84 %). Disolución directa de los crudos en el solvente (8 g cloroformo/g crudos (densidad cloroformo 1.489) y 23 g tricloroetileno/g crudos (dens. tri. 1.466)).

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H
1	85.3	86.1	0.93	0.90	94.4	92.3	92.1	87.5
2	83.5	85.3	0.93	0.90	92.5	91.4	93.0	90.1
3	85.0	86.1	0.93	0.90	94.1	92.3	90.8	89.5
4	84.9	85.9	0.93	0.90	94.0	92.0	91.5	89.3
5	83.7	86.0	0.93	0.90	92.7	92.1	92.3	91.5
PROMEDIO	84.5	85.9	0.93	0.90	93.6	92.0	92.0	89.6

TABLA 3.31 Uso del extractor Soxhlet para la extracción. Cafeína H.A.G. (84 %) con cloroformo (3 g/g crudos) y tricloroetileno (10/1).

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H
1	87.1	87.5	0.93	0.90	96.4	93.8	94.5	90.1
2	96.9	87.3	0.93	0.90	95.7	93.5	96.1	92.1
3	87.2	88.1	0.93	0.90	96.5	94.4	93.8	91.3 cont...

TABLA 3.31 cont.

4	86.5	86.9	0.93	0.90	95.8	93.1	95.7	91.5
5	87.3	87.3	0.93	0.90	96.7	93.5	96.3	92.5
PROMEDIO	87.1	87.2	0.93	0.90	96.2	93.7	95.3	91.5

TABLA 3.32 EXTRACCION DE CAFEINA CON CLOROFORMO Y TRICLOROETILENO, cafeina GF. (69%). Disolución directa de los crudos en el solvente (10 a 1 y 25 a 1 partes de solvente por parte de crudos).

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H
1	80.1	81.8	0.80	0.79	92.9	93.7	93.1	89.5
2	81.0	82.0	0.80	0.79	92.9	93.9	91.3	87.3
3	79.5	81.9	0.80	0.79	92.2	93.8	93.4	90.1
4	81.0	81.5	0.80	0.79	93.9	93.3	92.2	90.7
5	79.7	81.6	0.80	0.79	92.4	93.4	91.7	88.4
PROMEDIO	80.3	81.8	0.80	0.79	93.1	93.6	92.3	89.6

TABLA 3.33 Uso del extractor Soxhlet para la extracción. Cafeina G.F. (69%) con cloroformo (4/1) y tricloroetileno (15/1).

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H
1	85.3	86.3	0.80	0.79	98.9	98.9	96.1	91.5
2	84.9	86.1	0.80	0.79	98.4	98.6	95.7	90.8
3	85.1	85.9	0.80	0.79	98.7	98.3	94.9	91.5
4	85.0	86.2	0.80	0.79	98.2	98.3	93.8	93.0
PROMEDIO	85.0	86.1	0.80	0.79	98.6	98.5	95.1	91.9

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.30, 3.31, 3.32 Y 3.33.

- 1) Para ambos tipos de cafeinas, la extracción es más óptima en el extractor Soxhlet.
- 2) Las pérdidas de solvente son menores en el extractor Soxhlet.
- 3) Los rendimientos globales finales (E y F) son relativamente iguales, sin embargo un factor importante es la cantidad de solvente usado: aproximadamente 3 veces menos cloroformo que tricloroetileno.
- 4) La pureza que se consigue por éste método no es en ningún caso USP, por lo que se requiere de un tratamiento posterior, siendo recomendable un paso de adsorción.
- 5) La necesidad de recuperar tanto solvente implica gastos de aire caliente seco ó vapor, así como de equipo especial, como son: evaporadores herméticos.

os para evitar fugas, condensadores, etc.

6) No es recomendable el tratamiento de los crudos directamente con el solvente, ya que encierta forma es una repetición de los procesos de descafeinación. De ahí que los rendimientos sean tan buenos.

3.5.2 EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE AGUAS MADRES.

El solvente empleado para esta parte fue el cloroformo, ya que se necesitan muy grandes cantidades de tricloroetileno para obtener los mismos resultados. (8 a 10 veces en volumen de las aguas).

El primer problema que se encontró en el tratamiento de las aguas es que estas forman con el cloroformo una emulsión muy difícil de romper. Para evitar esto, las aguas se basificaron previamente hasta un pH aproximado de 9-10, para posteriormente proceder a la extracción. También se probó con pH ácido (4-5) pero las recuperaciones disminuyeron.

Los resultados obtenidos son reportados en las tablas 3.34 y 3.35, para cafeína H.A.G. y General Foods respectivamente.

ACOTACIONES PARA LAS TABLAS 3.34 Y 3.35.

- A : Rendimiento de la extracción (varios lavados) en un embudo de separación, base 100 % de crudos, sin tomar en cuenta la pureza.
- B : Rendimiento de la extracción (un solo lavado) empleando el tubo de plástico.
- C : Rendimiento de la extracción a las aguas llevadas a sequedad.
- D : Pureza del alcaloide extraído en A.
- E : Pureza del alcaloide extraído en B :
- F : Pureza del alcaloide extraído en C.
- G : Rendimiento real (calculado $AD/100$ (pureza crudos)), en % .
- H : Rendimiento real (calculado $BE/100$ (" ")), en % .
- I : Rendimiento real (calculado $CF/100$ (" ")), en % .

TABLE 3.34 Mezcla de Aguas madres de 1a. y 2a. cristalizaciones de cafeína G.F., extraídas con cloroformo (después de ser concentradas y recrystalizadas).

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	14.1	3.5	15.0	0.62	0.62	0.60	12.7	3.1	13.0
2	15.3	3.8	15.2	0.62	0.62	0.60	13.7	3.4	13.2
3	14.4	3.4	15.0	0.62	0.62	0.60	12.9	3.1	13.0
4	14.8	4.1	15.3	0.62	0.62	0.60	13.3	3.6	13.3
5	15.3	3.9	15.5	0.62	0.62	0.60	13.7	3.5	13.5
PROMEDIO	14.78	3.74	15.2	0.62	0.62	0.60	13.26	3.34	13.2

TABLA 3.35 Aguas madres de primera cristalización de cafeína H.A.G., extraídas con cloroformo (después de ser concentradas y recristalizadas).

MUESTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	3.5	1.8	3.8	0.76	0.76	0.75	3.2	1.6	3.4
2	3.6	2.1	3.9	0.76	0.76	0.75	3.3	1.9	3.5
3	3.4	1.9	4.1	0.76	0.76	0.75	3.1	1.7	3.7
4	3.7	2.0	4.3	0.76	0.76	0.75	3.4	1.8	3.8
5	3.6	1.9	3.9	0.76	0.76	0.75	3.3	1.7	3.5
PROMEDIO	3.56	1.94	4.0	0.76	0.76	0.75	3.26	1.74	3.58

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.34 Y 3.35.

1) El tratamiento de las aguas con solvente puede ser un buen método de recuperación de cafeína, sin embargo existe el impedimento de que es necesaria gran cantidad de solvente y por lo tanto, la recuperación del mismo implica grandes gastos tanto en equipo como en servicios auxiliares.

2) El efectuar varios lavados implica mejores rendimientos que el efectuar un solo lavado.

3) El llevar las aguas a sequedad implica por lo general un aumento en el rendimiento real, pero esta operación no es recomendable a nivel industrial.

4) Hay necesidad de equipo de separación de las emulsiones que aún a pH básico ó ácido se forman con frecuencia. Estas se producen cuando se rompe el equilibrio entre las fases, y este equilibrio se modifica tanto por las sustancias disueltas en el licor, como por factores externos, tales como temperatura, modificación del estado de reposo, etc.

3.3.5.3 EXTRACCION DE CAFEINA DEL CARBON DE DRECHCO POR LIXIVIACION CON CLOROFORMO.

Se usaron indistintamente carbones de dos pasos de adsorción, tanto recién salidos del filtro y secados a 83-87°C durante tres horas, como carbones de dos pasos de adsorción que estuvieran almacenados (los cuales en el tratamiento de extracción acuosa presentaron desprendimientos amoniacales), secados durante 3 horas aproximadamente a 80-85°C. Los resultados son reportados en las tablas 3.36 y 3.37, para carbones de tratamientos a cafeína HAG y GF, respectivamente.

ACOTACIONES A LAS TABLAS 3.36 Y 3.37.

A : Rendimiento de la extracción, suspendiendo el carbón en el solvente filtrándolo. Este rendimiento está calculado en base a la cantidad de carbón alimentado (peso recuperado/100 g carbón alim.).

B : Pureza del alcaloide extraído en A.

C : Rendimiento de la extracción realizada en un extractor Soxhlet, en base a la cantidad de carbón alimentada.

D : Pureza de la cafeína extraída en C.

TABLA 3.36 EXTRACCION DE CAFEINA DEL CARBON ACTIVADO, después de usado 2 veces en el proceso de purificación de cafeína. Cafeína HAG.

MUESTRA	A	B	C	D
1	13.1	0.43	14.3	0.43
2	12.9	0.43	13.8	0.43
3	13.0	0.43	14.1	0.43
4	13.3	0.43	14.0	0.43
5	12.8	0.43	13.9	0.43
PROMEDIO	13.02	0.43	14.02	0.43

TABLA 3.37 Extracción del carbón usado para la cafeína GF .

MUESTRA	A	B	C	D
1	17.3	0.38	19.1	0.38
2	17.5	0.38	19.3	0.38
3	16.9	0.38	19.0	0.38
4	17.1	0.38	19.0	0.38
5	17.2	0.38	19.4	0.38
PROMEDIO	17.2	0.38	19.14	0.38

OBSERVACIONES A LAS TABLAS 3.36 Y 3.37.

1) La extracción con solventes del alcaloide ocluido en el carbón es mejor que la misma extracción efectuada con agua (tablas 3.4 y 3.5). El uso de agua acidulada proporciona rendimientos más cercanos a éstos, pero se requieren volúmenes muy grandes de solvente.

2) La cantidad de solvente empleada para estas pruebas fue de aproximadamente 3 partes de solvente por parte de carbón seco, lo cual hace bastante reducido el requerimiento de solvente. Pruebas posteriores empleando mayores volúmenes y varios lavados proporcionaron los siguientes promedios:

	PROPORCION	EXTRACCION	PUREZA	LAVADOS
HAG	4/1	29.38	0.49	3
GF	4/1	35.32	0.44	3
HAG	5/1	33.45	0.51	6
GF	5/1	37.85	0.48	6
HAG	10/1	43.02	0.53	5
GF	10/1	45.11	0.50	5

3) El carbón extraído con cloroformo puede ser reutilizado con un proce

so de revivificación, o en su defecto puede ser utilizado para tratar aguas que hayan sufrido varias concentraciones y cristalizaciones, con lo cual mejorarán bastante las calidades de éstas.

4) El tratamiento de los carbones de desecho en un proceso a base de adsorción adquiere vital importancia, ya que si consideramos que las tortas de carbón para porcentajes de 10 % en crudos tan sucios como el GF, alcanzarán a proporcionar pérdidas de hasta 6 % en la recuperación total de una remesa. Un tratamiento a las tortas de adsorbente usado se vuelve indispensable, por cualquier punto de vista, y en estas circunstancias el uso de solventes orgánicos podría proporcionar una excelente eficiencia, a pesar de su elevado costo. El uso de soluciones diluidas de ácido (especialmente sulfúrico), que aumenten la solubilidad del alcaloide en el agua, también proporcionaría un buen medio de tratamiento, más económico, aunque menos eficiente (se ha comprobado que las recuperaciones alcanzan alrededor del 70 % del total teórico adsorbido, para las concentraciones en que se manejan los crudos industrialmente), pero que permite recuperar al alcaloide con mayor pureza, (se han alcanzado hasta 67-70 %).

3.4 EXPERIMENTACION A NIVEL PLANTA PILOTO DE ALGUNOS DE LOS DIFERENTES METODOS DE PURIFICACION DE CAFEINA.

En virtud de los resultados obtenidos en las experiencias a nivel laboratorio y de las consideraciones teóricas citadas en el desarrollo del presente capítulo, se consideró necesario corroborar su eficiencia a escalas mayores de trabajo, con objeto de valorar su aplicación a escala industrial.

Gracias a las facilidades brindadas por las personas mencionadas en la introducción, pudieron llevarse a cabo estas experiencias, mismas que hay que reconocer que, aunque adolecieron de algunos defectos, fundamentalmente debidos a la inexperiencia profesional a escala industrial de los sustentantes, proporcionaron resultados muy halagadores, que justifican el esfuerzo y la inversión realizada.

3.4.1 USO DE CARBON ACTIVADO Y SOCM. TECNICA Y OBSERVACIONES.

En un tanque cilíndrico de fondo cónico, con agitador y chaqueta para calentamiento, se disuelven los crudos previamente pesados y analizados, en suficiente cantidad de agua caliente (80°C). Para el calentamiento se hace pasar vapor por la chaqueta del tanque, así como por la parte inferior del mismo. Cuando se alcanza la temperatura adecuada se suspende el paso del vapor por debajo y se alimentan los crudos, directamente de los sacos o costales en los que se es-
tiban, procurando evitar excesivos desprendimientos de polvos. La agitación deberá ser continua para favorecer la dispersión.

Al realizarse la disolución se apreció descenso en la temperatura del licor hasta aproximadamente 65-69°C, debido al calor de solución. Una vez alcanzada la solubilización se pueden eliminar los aceites breosos de ciertos tipos de crudos (que los contienen en cantidad excesiva), mediante simple arrastre manual con una "espumadera", ya que éstos tienden a flotar sobre la superficie del licor caliente. O bien, mediante cribado mecánico, para lo cual se pasa el líquido en un sistema de recirculación, de tal forma que al pasar el licor a través de una malla de alambre de aproximadamente 15 mallas/cm, se retienen todas o la mayor parte de las breas insolubles, dejando pasar el licor al tanque. Con esta operación se logra eliminar entre 1-2 % de las impurezas (con respecto al peso de crudos), lo cual evitará excesivos ensuciamientos de las lonas de los filtros.

Posteriormente se procede a agregar directamente al tanque conteniendo el licor una cantidad adecuada de carbón activado en polvo, para la adsorción del resto de las impurezas insolubles y de una buena parte de los coloides, hidrófilos y materias coloridas. Una variante recomendada para este proceso consiste en adicionar una cantidad adecuada de solución de sosa hasta alcanzar un pH de 8, que favorezca la neutralización de taninos y ceras saponificables, como una mejor eliminación de las impurezas por adsorción, seguida de una filtración con filtroayudas, para eliminar en lo más posible las impurezas solubles y las sustancias precipitables por el alcali, neutralizando después la alcalinidad excesiva con ácido, con objeto de favorecer la clarificación y disminuir la adsorción de alcaloide en el carbón (pH 5-6 es adecuado).

Posteriormente se calienta el licor hasta alcanzar el punto de ebullición de la mezcla, agitando continuamente para favorecer un mejor contacto del adsorbente con las impurezas y disminuir los desprendimientos que se ocasionan si se asentaran los sólidos suspendidos ó se formara costra; al alimentar el carbón debe evitarse excesivo desprendimiento de polvos. Algunas veces se utiliza una suspensión de los polvos del carbón en agua tratada, previa a su adición al tanque, aunque esta operación no es necesaria si la adición se realiza cuidadosamente. El tanque debe estar provisto normalmente de una rejilla que auxilia a evitar el exceso de polvos en el ambiente mientras se realiza la suspensión del adsorbente.

Una vez alcanzada la temperatura de ebullición del licor, se mantiene con el vapor en la chaqueta y se permite el tiempo de contacto adecuado (60 min, dependiendo del tipo de crudos y de carbón). Un incremento en el tiempo de contacto no parece favorecer la clarificación y sí disminuye el ritmo de producción.

Posteriormente se calienta un filtro adecuado para la eliminación del car

bón y las impurezas adsorbidas y arrastradas. Este calentamiento puede realizarse por medio de vapor y aire caliente. El filtro utilizado es generalmente del tipo prensa, de marcos y placas, con lonas como medio filtrante hace pasar el licor por el filtro durante un cierto tiempo, recirculándolo en un tanque, con objeto de mejorar la eliminación de sólidos suspendidos y asegurar que no haya residuos carbonosos en el licor a cristalizar. Después de este tiempo, se abre la línea hacia otro tanque de similares características. Primero, el que se utilizará como cristizador, para lo cual se hará pasar agua fría por la chaqueta. Esta agua se podrá recircular si se cuenta con equipo de enfriamiento. La torta retenida en el filtro es lavada con agua suficiente para recuperar la cafeína que haya sido retenida en ella por occlusión. Estos licores de lavado son enviados al cristizador para mezclarlos con el licor original. Por último, se hace pasar vapor o aire caliente a través de la torta para secarla y escurrirla. Los líquidos arrastrados así como los condensados, son llevados también al cristizador para su aprovechamiento; con esto se tiene una concentración de 18-23 %, que es suficiente para una buena cristalización.

En ciertos tipos de crudos, estos pasos no garantizan una buena cristalización (especialmente si se usó ácido), debido a que el contenido de impurezas es excesivo ó la acidez muy acentuada. Como los requerimientos de carbonato serían excesivos para una pobre recuperación como la que a veces se tiene, a veces se auxilia la cristalización redisolviendo los primeros cristales que se forman, ya que éstos son muy impuros y además forman costras en las paredes del cristizador que entorpecen el buen enfriamiento del licor, y después añadiendo una solución concentrada de sosa en cantidad adecuada (en práctica 8-15 kg en 50 l de agua por cada 1000 kg de crudos alimentados de origen muy buenos productos). Los excesos de hidróxidos precipitados de esta manera serán eliminados de los cristales por un 2o. paso de adsorción.

Se agita continuamente al licor así tratado (con álcali ó no) y se permite el tiempo suficiente de enfriamiento para alcanzar una temperatura de 18°C. Una vez alcanzada la total cristalización se procede a separar los cristales, para lo cual se hace descender la solución cristalizada por gravedad o bombeo hacia un filtro o una centrifuga. Esta última es mucho más eficiente y fue la que se utilizó en estas pruebas. Como los cristales ocultan la salida del tanque es costumbre purgar la salida con vapor. Posteriormente se centrifuga hasta un límite que determina la capacidad de la centrifuga; ésta es poca, se realiza la operación en pasos hasta alcanzar la total separación de los cristales de sus aguas. Para ello, primeramente la centrífuga

ión se realiza a baja velocidad, separándose el líquido madre, que se reci
en tanques apropiados y el sólido (cafeína e impurezas) que permanece en
carasta de la centrifuga es lavado con agua fría limpia, para arrastrar el
or número de impurezas solubles y licor que éste contenga. Posteriormente
seca la torta con un tratamiento a la máxima velocidad de centrifugación.
go se descarga y se recibe en bolsas de plástico, se pesa, se muestrea pa-
el control de calidad y se lleva toda la cosecha de cristales a un 2o. tra
amiento con carbón activado nuevo, siguiendo un procedimiento similar que in
ucra los pasos: disolución en agua limpia caliente, adición de suficiente
rbón nuevo, con o sin basificación previa (los tratados con sosa en el cris
lizador nunca reciben tratamiento basificador), ebullición y tiempo de con-
to, filtración con recirculación y nueva cristalización. Para esta 2a. fil
ación se toman medidas más rigurosas de control, ya que es sumamente impor-
te que estos licores del 2o. tratamiento no contengan trazas de carbón, ya
e éste impurificaría al producto final. Para ello, generalmente se utili-
combinaciones de varios filtros. Para las pruebas realizadas se utiliza-
a un filtro Sparkler en combinación con un filtro prensa pequeño. Además se
cieron repetidas pruebas al licor filtrado en el laboratorio, hasta que se
sideró que estaba totalmente exento de carbón.

Después de separados los cristales de la 2a. cosecha, que ya son puros
r lo general, se lavan con agua exenta de sales minerales (tratada con zeo-
nas), se secan con la centrifuga, se embolsan y se llevan a secar (ya que
normalmente tienen un 20-25 % de humedad al salir de la centrifuga). Para es-
operación se colocan en estufas o secadores, durante cuando menos 4 horas.
ra estas pruebas se utilizaron secadores al vacío, con tubos a través de
e cuales se pasa vapor y charolas para colocar la cafeína. Esta operación
realiza en 2 pasos, entre los cuales se intercala un paso de molienda o re
tura, para disgregar las formaciones cristalinas y favorecer la pulveriza-
n, así como una mejor eliminación del agua de cristalización, hasta alcan-
el grado anhidro mediante un 2o. paso de secado. Después el producto se
uelve para unificación del color, se muestrea para análisis de calidad, se
a y se envasa para su venta. Cuando los cristales no son lo suficientemen-
puros, se llevan a un 3er. paso de purificación, siguiendo la rutina men-
nada para el 2o. tratamiento adsorbente. Las aguas madres se llevan a con-
tración en tanques adecuados que pueden ser de uno o varios efectos. Para
a prueba se utilizaron tanques cilíndricos provistos de "bayonetas" o cam-
dores de calor de tubos, a través de los cuales se pasa vapor sobrecalenta
El solvente evaporado se elimina por medio de chimeneas.

Una vez que los licores alcanzan un 40 % de sólidos, se llevan a cristalización. Si no se usó sosa en el 1er. paso puede auxiliarse muy eficazmente a la cristalización con este agente en la proporción mencionada. Si se utilizó antes, ahora se requieren proporciones mayores, ya que los licores se oscurecen bastante al aumentar la alcalinidad y las cristalizaciones serían muy malas. Es preciso recordar que esto no es muy recomendable, ya que favorece las pérdidas y baja la pureza. Es más recomendable intercalar un paso de adsorción que clarifique un poco los licores, antes de proceder al uso de este agente en proporciones moderadas. Para ello pueden aprovecharse los carbones de 1er. paso de adsorción y realizar la operación en los tiempos de cristalización de las cargas de crudos o de 2o. tratamiento, en los cuales no se utilizan los tanques de disolución. Después de clarificados de esta forma, los licores pueden ser cristalizados con pequeñas cantidades de sosa que proporcionan cosechas satisfactorias.

Los licores de 2o. tratamiento, más limpios, son simplemente concentrados y cristalizados (usando sosa si fueran demasiado oscuros, aunque generalmente no se recomienda, ya que los cristales son lo suficientemente puros para enviarse a secado; más aún pueden auxiliarse para tal efecto si se tratan con la torta del 2o. tratamiento adsorbente antes de cristalizar, para eliminar las impurezas concentradas). Las aguas madres de esta cristalización se utilizan generalmente para recibir nuevas cargas de crudos o son mezcladas con aguas provenientes de la 1a. cristalización, antes de concentrarlas y reprocesar con carbón. Las aguas madres del 1er. tratamiento, ya concentradas y recristalizadas, aún con el auxilio de sosa, se llevan a un último tratamiento con carbón para una extra recuperación. Muchas veces son literalmente aguas negras y a pesar del tratamiento adsorbente su cristalización es más bien lodosa y difícil de centrifugar. En este punto, el análisis determina si su contenido de cafeína es mínimo, con lo cual se desechan, o se llevan a pasos de agotamiento.

El carbón es reutilizable de 2 a 3 veces antes de ser eliminado. El carbón del 2o. tratamiento es utilizable para crudos o para aguas de la 2a. cristalización ya concentradas, el del 1er. tratamiento para aguas y así sucesivamente. En las pruebas realizadas, por razones de tiempo, no se siguió toda la rutina de exhaustividad de las aguas y de los carbones, ya que el número de cargas empleado no garantizaba la obtención de tal cantidad de pasos.

Las siguientes tablas constituyen un promedio representativo de las pruebas realizadas.

La alimentación de las pruebas en el equipo descrito fué de 500 a 1000 kg de crudos y en un simil a menor escala de 10 kg.

TABLA 3.38 Prueba en planta piloto, proceso carbón-sosa.

OPERACION	TIEMPO	TEMP.	ALIMENTACION	RECUPERACION	SUBPRODUCTO
Entamamiento de agua	4 h	18-80°C	1800 l H ₂ O
Dilución	30 min	80-69	900 kg (80%) GF
Secado	45 min	69-70	5-10 kg breas y granos
Adsorción	30 min 1 h	70-93 95	80 kg carbón
Tracción de circulación	30 min 1 h	95-90 90-85
Secado	1 h	85-90	1500 l H ₂ O cal
Secado	1 h	120	vapor	200 kg torta 30 % húmeda; 4 % cafeína (28 kg aprox)
Tracción de circulación	6-9 h	90-18	8-10 kg NaOH y 50 l H ₂ O
Tracción de circulación	2-3 h	18	6-7 pasos 150 l H ₂ O/paso	785 kg (0.94) 25 % humedad	3100 l AM 1a. (6.5 % sólidos)
Tracción de circulación	24 h	94	3100 l AM 1a. 500 l AM conc. (40 % sól.)
Tracción de circulación	7-8 h	93-18	8-10 kg NaOH y 50 l H ₂ O
Tracción de circulación	45 min	18	1-2 pasos 100 l H ₂ O/paso	106 kg (0.74) 25 % humedad	800 l AM semi negras (11.4 % sólidos)
Dilución	4 h 30 min	18-80 80-69	1500 l H ₂ O 841 caf. 1a. y AM 1a. (0.94 y 0.74)
Adsorción	30 min 1 h	70-93 94	80 kg carbón
Tracción de circulación	1 h	90
Filtración	1 h	90	12 kg filtro- ayudas
Secado	1 h	90	vapor	suspensión de aprox. 900 l con 30 kg carbón y 63 cafeína (52 kg)
Tracción de circulación	6-8 h	90-18
Tracción de circulación	2-3 h	18	5-6 pasos con 150 l agua/paso	560 kg (puos) 25 % humedad	3300 l AM 2a. (7 % sólidos)

TABLA 3.38 cont.

Concentración de AM 2a.	24 h	93	3300 l AM 2a.	560 l AM conc. (40 sólidos)
Cristalización de AM de 2a.	5-6 h	93-18
Centrifugación y lavado	1-2 h	18	1-2 pasos con 100 l H ₂ O/paso	130 kg (0.97) 25 % humedad	1100 l AM conc. (7. sólidos) valentes 1a. nueva
Secado de crist.	2 h	80	560 kg 25 %H	445 kg 4 %H
Molienda	1 h	25	445 kg 4 %H	445 kg 4 %H
2o. secado	2 h	80	445 kg 4 %H	425 kg USP

BALANCE DE MATERIALES TABLA 3.38:

Alimentación:	900 kg (0.8) =	720.0 kg USP
	160 kg carbón + 80 kg (trat. de aguas)	240.0 kg carbón
	10 + 10 + 5 + 20 kg de sosa =	45.0 kg de sosa
Recuperación:	425 kg secos USP	445.0 kg
	130 kg (0.97) 25 %H	
Subproductos:	1100 l AM 2a. conc. (7.3% sól) que dan aprox. 45 kg (0.7)	
	300 l AM seminegras (11.4 % sol) que dan 8 kg prom. (0.5)	
	900 l suspensión carbonosa (con aprox. 52 kg caf)	
	400 kg tortas de carbón (con 50 kg caf. aprox)	
Recuperación real hasta este punto :	$445.0/720 = 0.618 = 61.8\%$	
Recuperación máxima (con agotamiento de AM 2a.,	=	87.5 % = 630 kg
recuperación parcial de caf, de suspensión carbonosa y aguas negras)		USP.

La modificación de auxilio de la adsorción por basificación previa y extracción al carbón con agua acidulada dió los siguientes resultados, a nivel planta piloto más pequeña:

ALIMENTACIÓN:	10 kg (0.82) =	8.20 kg USP
Total seco recuperado:		7.740 kg USP
Rendimiento real:	$7.740/8.20 = 94.39\%$	
Recuperaciones parciales:		
1a. cosecha	:	8.1 kg (0.94) 25 %H
AM 1a.	:	1.16 kg (0.75) 25 %H
2a. cosecha	:	8.9 kg 25 %H 6 6.743 kg USP

AM 2a. conc.:	:	0.974 (0.97)	25%
AM 1a. 2 conc.	:	0.429 (0.48)	25%
AM 2a. 2 conc.	:	0.339 (0.64)	25%
Extracción del carbón	:	1.119 (0.46)	25%

La recuperación es mucho mayor y el uso de sosa mucho menor. El carbón se recirculó 2 veces en cada caso de esta última experiencia. El carbón total empleado fué también menor (1.2 kg totales). Estos se trataron con agua acidulada hirviendo. Este método no pudo realizarse a escala industrial por problemas de tiempo y disponibilidad del equipo adecuado.

3.4.2 METODO DE FEROXIDO Y CARBON.

Para la experimentación con peróxido se usaron los mismos equipos utilizados para la experiencia anterior, en una rutina similar a la utilizada en las pruebas de laboratorio. Se usaron tres tipos de cargas: 2 cargas de cafeína europea H.A.G. (86 %) de 500 y 600 kg respectivamente y una carga de cafeína americana G.F. (69 %) de 500 kg.

Para la cafeína H.A.G. se requirió cribado, debido al alto contenido de impurezas groseras. Tiempo aproximado 45 min. Se hicieron necesarios 2 tanques para realizar esta operación. Se observó que el flujo no era suficientemente distribuido. Hubo algo de cristalización en la criba, por oclusión. Fue necesario lavar un poco con agua caliente.

Se intentó realizar una prefiltración de este tipo de crudos, para lo cual se usó un filtro prensa, acondicionado con una capa de filtroayudas. La medida resultó eficiente, ya que se eliminaron de 3-4 % de las impurezas totales (con respecto al peso de crudos alimentados), sin oclusión aparente de cafeína. Tiempo aproximado 40 min. Mucha mano de obra requerida. Se recomendó dejar una capa carbonosa de algún proceso anterior, lo que actuaría como filtroayuda, además de dar una pequeña clarificación. La prefiltración no se considera recomendable en todos los tipos de proceso, ni para todos los tipos de crudos; en este proceso con peróxido ayuda a evitar la formación de natas que favorezcan la formación de espuma.

El tiempo de adición del peróxido, así como el de reacción, son demasiado grandes a escala industrial (1.5 a 2 h). La adición debe ser fraccionada, ya que la formación de espuma es excesiva; la imposibilidad de reducir la temperatura de la solución dificulta la adición y la reacción del peróxido, ya que después de disueltos los crudos, ésta es de 69°C aproximadamente, lo cual es aún muy elevado para este tipo de reacción. Aunque se detenga el calentamiento con el vapor en la chaqueta, la temperatura no disminuye apreciablemente.

El equipo usado, que cubre perfectamente las necesidades del proceso con carbón y sosa, no es sin embargo idóneo para el uso de peróxido (demasiadas incrustaciones y depósitos metálicos, que provocan la descomposición del agente oxidante); además, el agua usada para el tratamiento con peróxido debe ser previamente tratada con zeolitas, lo cual aumenta el costo de la operación.

Para el control de la espuma se intentaron 4 métodos:

1) Espumar mecánicamente (con una malla metálica acondicionada a un tubo largo, para ir eliminando la espuma formada, llevándole a un tambor para no desperdiciar la cafeína que ésta contenga por arrastre).

2) Espumar hidráulicamente, mediante un distribuidor de agua a presión, lo cual, a pesar de ser muy eficiente, favorece excesos de dilución y abatimientos de las temperaturas, que pueden ser peligrosos.

3) El uso de tanques de alivio, lo cual sólo es recomendable en casos de emergencia. Esto sugiere que tanques de mayor capacidad o cargas menores tendrán menos peligro de derramamientos por la formación de espuma.

4) El uso de antiespumantes, como la mezcla Twin-Span en la proporción adecuada. La vaselina también mostró cualidades adecuadas, en proporciones reducidas (1 l por aprox. 1500 l de solución).

Al adicionar el carbón al tanque se observó incremento de la temperatura, así como aumento en la formación de espuma. Al aumentar la temperatura para la reacción del carbón, ésta se vuelve incontrolable en las cercanías del punto de ebullición, pudiendo existir derramamientos del tanque.

La cristalización es generalmente bastante buena, sin embargo, los cristales se ven disminuidos, si hubo exceso de dilución en las operaciones de control de la espuma. Además, la cristalización es sumamente fina, lo cual provoca que muchos cristales pasen la malla de la centrífuga y aumente con ello el contenido de cafeína en las aguas, así como mermas en la recuperación de la cosecha de cristales, aunque su pureza es muy elevada.

Las cantidades de carbón en el segundo tratamiento deben ser suficientes para la completa clarificación de los licores de 2o. tratamiento, porque si no es así, se corre el riesgo de que los cristales tengan coloraciones amarillentas. En las pruebas, por cuestión de experimentación, se redujeron las cantidades de carbón empleadas del 5 % recomendado a sólo 3 %, y se tuvo el inconveniente mencionado. Al probarse con 6 %, se aseguró el blanqueo total.

A pesar de la dilución empleada en las pruebas, la recuperación por paso fue satisfactoria, ya que la concentración de las aguas redituó buenas cosechas y las pérdidas por oclusión del carbón fueron menores, al disminuir las cantidades empleadas de éste.

Al tratar la cafeína G.F. se agregó demasiado rápido el peróxido y hubo que recurrir a medidas de emergencia, ya que la espuma fue excesiva. Además, por este incidente, la cristalización no fue adecuada, dada la mayor cantidad de impurezas que ésta contiene, y a que el peróxido no alcanzó a reaccionar completamente, observándose los cristales polvosos y escasos. Se intentó auxiliar con agua a la cristalización, pero tuvo que descartarse este procedimiento ya que se observó excesivo olor amoniacal en las pruebas hechas en el laboratorio. Fue entonces necesaria la necesidad de concentrar más la solución y tratarla con más carbón activado, para obtener así una recuperación adecuada.

Un resumen de las pruebas se da en las tablas 3.39 y sus balances.

TAHLA 3.39 Pruebas de planta piloto con peróxido y carbón.

OPERACION	TIEMPO	TEMP.	ALIMENTACION	RECUPERACION	SUBPRODUCTO
Disolución	4 h	18-80°C	1500 l H ₂ O
	30 min	80-69	470 kg (6.86)
Filtrado	45 min	75	5 kg breas
Oxidación	1 h	70	34 kg H ₂ O ₂ 50%
	2 h	68
Adsorción	30 min	69	25 kg carbón
	1 h	90
Filtración	1 h	90	10 kg filtro-ayudas
lavado	1 h	90	1000 l H ₂ O
lavado filtro	1 h	120	vapor	torta 61 kg 30 % H caf. 3 % caf. (15 kg aprox).
Cristalización	6-7 h	90-18
Centrifugación lavado	2 h	18	6 pasos con 100 l H ₂ O/paso	367 kg (0.96) 25 % humedad	2620 l AM 1a. 4 % sólidos
Adsorción	4 h	18-90	1350 l H ₂ O
	30 min	80-69	367 kg caf. húmeda
	30 min	69-93	11 kg carbón
	1 h	94
Filtración	1 h	90	5 kg filtro-ayudas
lavado	1 h	90	900 l H ₂ O
lavado filtro	1 h	90	vapor	23 kg carbón 25 % E (1.9 % caf. o se aprox. 7 kg)
Cristalización	5-6 h	90-18
Centrifugación	2 h	18	150 l agua/paso 6 pasos	297 kg +++	1890 l AM 2a. (3 % sól)

Tabla 3.39 cont.

+++ NO PASO LA PRUEBA USP (coloración amarillenta)

3a. adsorción	4 h	18-80	1890 l AM 2a.
	30 min	80-69	296 kg caf. 2a.
	69 min	69-93	23 kg torta de carbón y 11 kg carbón nuevo
Filtración	1 h	90	10 kg filtro-ayudas
Lavado	1 h	90	400 l agua
Secado	1 h	120	vapor	47 kg torta 25 % H (2.4 caf. 6 8.7
Cristalización	6-7 h	90-18
Centrifugación	2 h	18	150 l H ₂ O/paso 5 pasos	236 kg (pura) 20 % H	2200 l AM (3.5 % sólidos)
Secado	4 h	80	236 kg 20% H	196 kg USP

Las aguas madres de 3a, se usaron para recibir carga de 2o. tratamiento de la 2a. prueba con peróxido. Las aguas madres de 1a. se usaron junto con las aguas madres de 1a. de la segunda prueba para recuperación posterior.

Segunda prueba: Alimentación : H₂O 1800 l
caf. 600 kg (0.86)
H₂O₂ 50 kg
carbón 30 kg (1a.) y 18 kg (2a.)
F.A. 20 kg

Recuperaciones: 1a. cosecha 396 kg 20 % H (0.96)
AM 1a. 2730 l (6.4 % sólidos)
torta 109.8 kg 30 % H (caf. 27
prefiltrado 7.9 kg breas

Para la 2a. adsorción se usaron 2200 l AM 3a. de la prueba:

2a. cosecha 339 kg 20 % H (puros)
AM 2a. 2100 l (3.1 % sólidos)
Seco 274.0 kg USP

Recuperaciones de las aguas: AM 2a. 117.0 kg (0.94) 20% H
AM 1a. 334.7 kg (0.74) 20% H

Aguas residuales : AM 1a. conc. 1300 l (7.2% sólidos)
de mejor calidad de las equivalentes
en el proceso carbón-sosa.
2100 l AM 2a. conc. (5.6 % sólidos)

BALANCE DE AMBAS PRUEBAS :

Alimentación	:	500 (0.86) + 600 (0.86) =	946.0 kg USP
Recuperación 1a. prueba	:	196 kg USP	
Recuperación 2a. prueba	:	274 kg USP	
Recuperación global	:	470 kg USP	Rendimiento hasta este punto: 470/946 = 49.68 %
Resto: Caf. AM 1a.	:	334.7 (0.74) 20 % H	
Caf. AM 2a.	:	117.0 (0.94) 20 % H	
Rendimiento máximo	:	90.12 % (sin recuperación de cafeína con carbón)	

En la cuantificación de las pruebas no se llegó individualmente hasta el final del tratamiento de las aguas, porque esto implicaba manejar volúmenes muy reducidos de éstas una vez concentradas, así que se trabajaron combinadas, obteniéndose al final 263.15 kg USP que completaron el rendimiento mencionado. Las pérdidas totales en el carbón (cuantificadas en el laboratorio) fueron de 56.8 kg (6 % del total recuperable), el resto se perdió en las aguas negras residuales y manejo mecánico.

La prueba de G.F. no se cuantificó exhaustivamente por haberse mezclado diferentes métodos (peróxido-carbón y carbón-sosa); además, los resultados no podrían considerarse representativos, dados los problemas antes mencionados. La recuperación de producto fue de sólo el 73.91 %.

4.3 EXPERIENCIA EN PLANTA PILOTO CON PEROXIDO EN CRISTALIZACION.

Para la cafeína H.A.G. y G.F. en el cristalizador, 920 kg alimentados, se utilizaron de 3-6 litros de solución de H_2O_2 al 50%, dependiendo del tipo de crudos.

Resultados: Cosechas promedio: 812 kg (0.96) 25 % H para H.A.G.
623 kg (0.94) 25 % H para G.F.

Blancura: Superior a la normal en tratamiento con carbón y carbón-sosa, en ambos casos. Colores de cristales 6 y 5 respectivamente (ver tabla de colores para pruebas de laboratorio).

Aguas madres: Colores más transparentes: D y C.

4.4 PRUEBAS DE PLANTA PILOTO CON DEFECCION.

Para la experimentación de defecación se utilizó cafeína G.F. (69 %) en una carga de 600 kg. Para ello se empleó el mismo equipo mencionado para los procesos anteriores, por lo que se decidió eliminar las operaciones de sedimen-

tación y decantación. Para este efecto, se disolvieron los crudos al 30 %, se adicionó solamente el 6 % de cal (4 % menos que lo indicado en las pruebas de laboratorio), con objeto de evitar excesos de lodos que dificultaran la filtración, así como las bombas y líneas, que no eran las adecuadas para este tipo de proceso. Se adicionó en forma de una lechada con 200 l de agua. Se realizó la adición en caliente y no se apreció espuma peligrosa. La agitación del tanque fue la adecuada. Se observó una coloración verdosa y olor fétido típico.

Posteriormente se dejaron reaccionar los reactivos en el seno del licor por aproximadamente 30 min y luego se filtró en el filtro prensa, auxiliando esta operación con filtroayudas disueltos, así como una precapa en las lonas del filtro para mejor eliminación coloidal, ya que no se dejó sedimentar.

Realizada la filtración, con una recirculación por un corto tiempo, se llevó luego el licor al cristalizador. Este licor resultó bastante bueno, tanto en color como en concentración, a pesar de no haberse usado el % calculado de defecante y haber suprimido las operaciones mencionadas. La cosecha obtenida tenía las coloraciones verde-amarillentas típicas de los tratamientos alcalinos, ya que no hubo tampoco neutralización, pero no se notaba olor amoniacal que indicara cierta descomposición. Los cristales coagularon excelentemente, en una forma parecida a las cosechas obtenidas con auxilio de sosa, pero sin los inconvenientes mencionados de ésta. El pH fue de aproximadamente 11.

Una vez reconocida la prueba como eficiente y satisfactoria, se intentó una nueva experiencia, consistente en el auxilio de la clarificación y limpieza de los cristales con peróxido, para lo cual se añadió una cantidad baja, 5 l al cristalizador. No hubo excesiva espuma, pero las formaciones cristalinas disminuyeron. El color mejoró tanto en aguas como en cristales, pero la cosecha no fué tan abundante. Se recomendó usar otro agente acidificante, concientes de que en cualquier forma habría cierta disminución de la recuperación, en beneficio de la pureza. A continuación, en la tabla 3.40 se reportan los resultados numéricos de la prueba.

Tabla 3.40 Prueba de planta piloto con defecación con cal.

OPERACION	TIEMPO	TEMP.	ALIMENTACION	RECUPERACION	SUBPRODUCTO
Disolución	4 h	18-80°C	1300 l AM 1a. conc. de prueba de peróxido y 500 l agua limpia
	30 min	80-69	600 kg caf.(0.69)GF
Defecación	30 min	69	36 kg cal/200 l H ₂ O
Calentamiento	30 min	69-93
	30 min	94
Filtración					

ELA 3.40 cont.

conjunta	1 h	90	20 kg filtro-ayudas
vado	1 h	90	1000 l agua
cado	1 h	120	vapor	79 kg torta 25 % H (caf. oculida 7 kg o sea 1 %)
anqueo y istalizacion	6-9 h	90-18	5 l H ₂ O ₂ 50%
ntrifugación	2 h	18	100 l H ₂ O/paso 6-7 pasos	547.65 kg (0.92) 25 % humedad	3100 l AM 1a. (5.9 % sólidos)
. disolución	2 h 30 min	18-80 80-69	1500 l agua 547.65 kg caf 1a.
oroción	30 min 1 h	69 80-93	30 kg carbón (5.5 %)
ltración f. de seg.	1 h	90	10 kg F.A.
vado	1 h	90	1000 l agua
cado y bom- ado de filt.	1 h	120	900 l suspen- sion carbonosa con 18 kg caf)
istalizacion	6-9 h	90-18
ntrifugación lavado	2 h	18	5 pasos con 150 l agua/paso	339 kg (puros) 25 % H	2400 l AM 2a. (4.9 % sólidos)
cado	4 h	80	339 kg 25% H	254 kg secos USP
ncentración 1a.	24 h	94	3100 l AM 1a. (5.9 % sólidos)	600 l (40 % sol)
istalizacion AM 1a. conc.	6-7 h	93-18	600 l AM 1a.
ntrifugación	2 h	18	100 l agua/paso 3 pasos	162 kg (0.62) 25 % H	1100 l AM 1a. conc. (6.7 % sólidos)
ncentración de 2a.	24 h	94	2400 l AM 2a.	370 l AM (40% sólidos)
istalizacion	6-7 h	93-18	370 l AM 2a.
ntrifugación	1 h	18	2 pasos con 100 l agua/paso	119.2 kg (0.94) 25 % H	750 l AM 2a. (7.3 % sólidos)

BALANCE :

Alimentación : 600 (0.69) - 414.0 kg USP
72(1300)(0.7)/10 = 65.52 kg en AM 1a. conc.
TOTAL = 479.52 kg USP

Recuperación : 254.0 kg USP secos ó sea una recuperación real, que da un rendimiento de $254/479.52 = 52.97\%$ hasta este punto.

Subproductos : 162.0 kg (0.62) 25%^H de AM de 1a.
119.2 kg (0.94) 25%^H de AM de 2a.
1100 l AM 1a. conc. (6.7% sólidos)
750 l AM 2a. conc. (7.3 % sólidos)

Después de procesados con pasos alternados de cal y carbón (sin extracción del carbón y redisolución de lodos en conjunto) se obtuvieron 171.98 kg US para dar un rendimiento de 88.84 %. La extracción muestra marcados incrementos en los rendimientos, pero lamentablemente no fue posible realizar tales operaciones en estas pruebas. Este método fué sin embargo el más fácil y eficiente por paso de clarificación; el tratamiento blanqueante con peróxido disminuyó sensiblemente la casecha primaria, pero como no se auxilió posteriormente a los licres con mayores clarificaciones con peróxido, las pérdidas aumentaron al tener que emplear carbón y cal. Un proceso que involucre la extracción y el blanqueo mostró en escalas menores recuperaciones hasta de 95 y 97%. Mayores recuperaciones sólo se alcanzarán con alta automatización y equipos cerrados ya que estos procesos siempre tienen un excesivo manipuleo del material en proceso, con las correspondientes pérdidas. Además, los lavados de los equipos de filtración y la imposibilidad de recuperar el 100 % de la cafeína adsorbida o incluso oculta en las tortas hace muy difícil alcanzar totales recuperaciones.

3.4.5 PRUEBAS CON SOLVENTES ORGANICOS.

Debido a los siguientes inconvenientes no pudieron realizarse pruebas a escala industrial o piloto de los métodos involucrando solventes orgánicos:

1) Costo excesivo del solvente (cloroformo): \$ 18.80 M.M./kg si se compra un mínimo de 250 kg ó \$ 98.00 M.M./kg de reactivo analítico; (datos de antes de la devaluación del peso mexicano).

2) El equipo requerido debería ser lo suficientemente hermético y seguro además de contar con dispositivos de recuperación de solvente efectivo. Esto representaba erogaciones excesivas, que rebasan las intenciones del presente trabajo y sobrecargarían la valiosa ayuda de quienes hicieron posible las pruebas anteriores.

3.5 DETERMINACION DEL METODO MAS OPTIMO PARA LA REFINACION INDUSTRIAL DE CAFE EN LA PROCELENTE DE CRUDOS DEL CAFE.

Una vez revisados los diferentes métodos industriales de refinación para la purificación de crudos de cafeína, se hace necesaria una comparación de todos

llos, que abarque todos los posibles inconvenientes y las ventajas que éstos engan, así como estudiar las posibles combinaciones que con ellos se puedan lo tar.

5.1 CRITERIOS COMPARATIVOS DE LOS METODOS DE REFINACION.

I.- FACILIDAD DEL PROCESO: A : Número de operaciones unitarias involucradas.

B : Mano de obra requerida.

C : Servicios requeridos (vapor, agua, electricidad).

D : Rapidez del proceso.

E : Versatilidad en el tratamiento de diferentes crudos.

F : Necesidad de personal especializado.

II.- EFICIENCIA DEL PROCESO : Rendimientos.

III.- EQUIPO UTILIZADO: A : Cantidad mínima requerida.

B : Complejidad del equipo.

C : Costo.

D : Versatilidad para diferentes usos.

IV.- MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS:

A : Cantidad requerida en el proceso.

B : Disponibilidad en el mercado.

C : Costo.

D : Manuabilidad.

E : Grado de peligrosidad (toxicidad).

F : Posibilidad de reutilización.

G : Posibilidad de aprovechamiento de desechos (vender, quemar, etc.)

ACOTACIONES A LA TABLA 3.41.

EM : fácil manejo

+++ : excesivo(a)

ML : muy lento(a)

M : manejable(s)

++ : bastante

L : lento(a)

EM : poco manejable(s)

+ : mucho(a)

R : rápido(a)

RA : reaprovechable(s)

- : poco(a)

MR : muy rápido(a)

NA : no aprovechable(s)

- : ninguno(a)

MB : muy buenos

SD : sin desechos

V : versátil

B : buenos

MC : muy caro (s)

MV : muy versátil

A : abundante(s)

PC : poco caro (s)

PV : poco versátil

E : escaso(s)

C : caro

I : sólo 1er trat.

RE : regular

no USP.

!! : proceso auxiliar

(los solventes orgánicos siempre se reutilizan)

TABLA NO. 3.41 Comparación de los diferentes métodos de refinación.

METODO	I						II	III				IV						
	A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	A	B	C	D	E	F	G
ADSORCION (carbón solo)	21	++	++	L	V	NO	B	-	-	PC	MV	+++	A	+	M	+	RA	RA
ADSORCION (pH básico)	23	++	++	L	MV	NO	MB	-	-	PC	MV	-	A	+	PM	+	RA	RA
ADSORCION (carbón-sosa)	22	++	++	L	MV	NO	B	-	-	PC	MV	+	A	+	PM	+	RA	RA
DEFECACION (cal sola)	12!	+	++	L	V	SI	B	++	++	C	PV	-	A	-	FM	-	NA	NA
DEFECACION (subac-H ₂ SO ₄)	12!	+	++	R	MV	SI	MB	+	++	MC	PV	+	E	+++	PM	+++	NA	NA
DEFECACION (H ₃ PO ₄ -cal)	13!	+	++	L	MV	SI	MB	++	++	C	PV	-	A	-	M	-	NA	NA
DEFECACION (H ₂ SO ₄ -cal)	13!	+	++	L	MV	SI	B	++	++	MC	PV	-	A	-	PM	-	NA	NA
DEFECACION (SO ₂ -cal)	17!	+	+++	L	MV	SI	MB	+++	+++	MC	PV	++	E	++	PM	+++	NA	NA
DEFECACION (CO ₂ -cal)	13!	+	+++	L	MV	SI	B	+++	+++	MC	PV	++	A	++	PM	-	NA	NA
DEFECACION (H ₂ S-cal)	14!	+	+++	L	MV	SI	B	+++	+++	MC	PV	++	RE	++	PM	++	NA	NA
DEFECACION (subac-H ₂ S)	13!	+	+++	R	MV	SI	MB	+++	+++	MC	PV	++	E	+++	PM	+++	NA	NA
BLANQUEO (H ₂ O ₂ -carbón)	22	++	++	ML	PV	SI	B	++	+	MC	MV	+++	A	+	PM	-	RA	RA

TABLA 3.41 cont.

METODO	A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	A	B	C	D	E	F	G
ADSORCION (H ₂ O ₂ en crist)	611	-	-	R	V	NO	B	-	-	PC	MV	-	A	+	PM	-	NA	NA
BLANQUEO (H ₂ O ₂ en aguas)	611	-	-	L	V	NO	MB	-	-	PC	MV	-	A	+	PM	-	NA	NA
BLANQUEO (NaClO-carbón)	23	++	-	L	V	SI	MB	++	++	PC	MV	-	A	+	M	++	RA	RA
BLANQUEO (NaClO auxiliar)	311	+	-	R	MV	SI	MB	++	++	PC	MV	-	A	-	M	++	NA	NA
SOLVENTES (HCl ₃ en cru- dos y carbón)	15	-	++	ML	MV	SI	MB	+++	+++	MC	PV	+++	E	+++	PM	+++	RA	SD
SOLVENTES (HCl ₃ en aguas)	711	-	++	L	MV	SI	B	++	++	MC	PV	++	E	+++	PM	+++	RA	SD
SOLVENTES (HCl ₃ en carbón)	411	-	++	L	MV	SI	B	++	++	MC	PV	++	E	+++	PM	+++	RA	SD
SOLVENTES (tricloroetileno)	15	-	++	ML	PV	SI	B	++	++	MC	PV	+++	E	+++	PM	+++	RA	SD
EXTRACCION (agua acidulada al carbón)	411	++	+	L	MV	NO	MB	-	-	PO	MV	-	A	-	M	+	NA	SD

OBSERVACIONES A LA TABLA 3.41.

1) El número de operaciones unitarias se consideró a partir del inicio del proceso y si importan repeticiones de las mismas, hasta el punto de terminación del método específico. En los casos marcados con ! se indica que nunca se alcanza grados USP del alcaloide, requiriéndose entonces de un 2o. tratamiento con algún otro agente y, por tal, de mayor número de operaciones.

2) La versatilidad de un proceso implica que pueda utilizarse para cualquier tipo de crudos; y la versatilidad de un equipo, que pueda ser utilizado para diferentes tipos de proceso.

3) El requerimiento de personal especializado indica la necesidad de cierto conocimiento técnico referente a las operaciones que el proceso implique, de tal forma que pueda ejercerse un control riguroso de producción y de calidad.

4) En la cantidad de equipo requerido se considera que un cierto tipo y número de unidades son comunes a todos los procesos (secadores, contrífugas, filtros, caldera, etc.), pero que algunos procesos implican el uso de otro tipo y número de unidades más específico, como destiladores, sedimentadores, etc.

5) En la disponibilidad de las materias primas (exceptuando los crudos), se considera el hecho de que es necesario importar, solicitar con antelación e incluso almacenar para prevenir escasez de algunas de éstas en el mercado nacional.

6) La manuableidad de una materia prima es función generalmente de su estado físico y de su naturaleza corrosiva, inflamable, volátil, etc.

7) El grado de peligrosidad se refiere principalmente a la toxicidad del producto usado como materia prima, cuando éste se volatilice o derrame en áreas de trabajo.

8) La posibilidad de aprovechar un producto de desecho del proceso es importante ya que puede representar ingresos extras a la empresa, o al menos disminuir los costos.

3.5.2 CONCLUSIONES Y DESCRIPCION DEL METODO OPTIMO RECOMENDADO.

En base a la comparación anterior, puede afirmarse que ningún proceso resulta óptimo por sí mismo, ya que algunos añan a su facilidad y bajo costo, grandes pérdidas y lentitud. Otros alta eficiencia a altos costos, etc. Se hace necesario auxiliarlos o al menos aprovechar las ventajas que otros métodos proporcionan, especialmente en rapidez, eficiencia y clarificación.

De acuerdo a esto, se escogió el siguiente método como un proceso factible industrialmente, que representa buenos rendimientos y buen ritmo de producción siendo el resultado de una combinación de los diferentes métodos aquí estudiados.

1.2.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO ÓPTIMO PARA LA REFINACIÓN DE CAFEÍNA A PARTIR DE CRUDOS PROVENIENTES DEL CAFE.

1) Disolución de los crudos en agua caliente (por ser este solvente el más económico, de mayor rango de solubilidad y más abundante, así como el que mayor gama de tratamientos proporciona), en una concentración no mayor de 35 %, dependiendo esto del tipo de crudos a purificar.

2) Tratamiento de la solución con H_3PO_4 ó fosfatos (P_2O_5) hasta alcanzar un pH aproximado de 3.

3) Defecación con lechada de cal en la proporción adecuada para los crudos a manejar, hasta un pH no mayor de 12. Agitación vigorosa para mejor mezclado.

4) Calentamiento de los licores defecados hasta alcanzar la temperatura de ebullición de éstos a la presión atmosférica en el sitio de ubicación de la planta.

5) Sedimentación de los licores para mejor eliminación de impurezas coloidales, controlando la temperatura para que ésta se mantenga entre 70-80°C.

6) Decantación mecánica o hidráulica del licor clarificado, y filtración de éste con auxilio de filtroayudas y/o filtros de carbón activado (pueden ser del tipo comercial Carbac ó tortas de carbones usados anteriormente en el proceso). Los lodos son posteriormente filtrados en el mismo filtro y los vapores de éstos se unen a los licores clarificados. No se lava la torta, sino tan sólo se escurre lo más posible con vapor (al tanque defecador).

7) Los licores filtrados, si no están lo suficientemente clarificados y decolorados, se llevan a un tanque (puede ser un cristizador sin que se ponga en funcionamiento el medio de enfriamiento, o incluso el defecador original), donde se mantiene la temperatura entre 69-75°C y se añade 1-3 % (con respecto al peso original de crudos) de solución de NaClO. Se deja reaccionar éste con agitación continua por espacio de 20-30 min. Posteriormente se neutraliza el exceso de cloro con peróxido de hidrógeno al 50 %, en una proporción de 0.2 a 0.5% del peso de crudos alimentados, y posteriormente se se cristalizan los licores, con enfriamiento y con agitación continua, para favorecer la cristalización mecoagulada puede auxiliarse con pequeñas proporciones de sosa. Si el licor está satisfactoriamente clarificado con la cal, es tan sólo auxiliado con la adición de ácido sulfúrico ó CO_2 en bajas proporciones y nuevamente filtrado a través del filtro de carbón (antes de pasar los lodos), para disminuir la alcalinidad y favorecer la eliminación de excesos de cal que hayan pasado la filtración, pero no alcanzando pH demasiado bajos para no disminuir excesivamente la cosecha.

8) Una vez cristalizados los licores, se separan los cristales de sus aguas madres, lavándose éstos con agua fría y de preferencia tratada.

9) Se llevan luego los cristales a un tanque para disolución en agua caliente limpia, mezclados con cristales de las cristalizaciones de aguas madres para alcanzar cargas adecuadas, y allí se tratan con $KMnO_4$ en muy pequeñas proporciones (0.1% ó menos del peso de la carga, pero solamente que el pH de la solución sea superior a 8, en caso contrario no se usa este agente). Se trata entonces la solución con suficiente cantidad de carbón activado en polvo (de 5 a 8 del peso de la carga), dejándolo reaccionar a la temperatura de ebullición, con agitación continua por espacio de 30 a 45 minutos.

10) Este licor se filtra luego con recirculación hasta total eliminación del carbón y entonces se envía a cristalizar.

11) Una vez cristalizado el licor, se separan los cristales de sus aguas madres y se muestrea para análisis de pureza, y en caso de que ésta sea satisfactoria, se envían a secado, el cual se realiza a $80^{\circ}C$ por espacio de 4 h, hasta alcanzar el grado anhidro, con una operación de molienda intercalada o simultánea. Después se pesa, revuelve y se envasa en tambo con bolsas interiores de plástico, en la cantidad estipulada en el mercado (generalmente es de 50,20 ó 10 kg por tambor). En caso de no pasar la prueba de calidad, se les lleva a una 2a. clarificación con un 3-4 % de carbón auxiliada esta vez con $KMnO_4$, en la proporción indicada (no si ya se ha usado), en una rutina similar a la enunciada en los pasos 9, 10 y 11.

12) Los lodos obtenidos de la defecación, una vez eliminados los licores que contenían, se llevan a redisolución en agua caliente y a una 2a. filtración. Posteriormente se desechan. Es necesario averiguar si es posible darles alguna aplicación en alguna otra industria. Una operación opcional en la redisolución de lodos para evitar licores muy coloridos y alcalinos es auxiliar con H_2SO_4 ó CO_2 a la neutralización de la cal que pueda ser arrastrada en el licor.

13) Los licores obtenidos del paso anterior, junto con las aguas madres de cristalización del paso (8) se llevarán a concentrar. Es recomendable tratarlos en conjunto con peróxido (en proporciones de 0.5 a 1.5 % del peso de los crudos originales, según pruebas específicas para cada licor) ó con $NaClO$ (de 1 a 3 % en peso de los crudos), en frío, con o sin agitación, en tanques de almacenamiento, durante un tiempo prolongado (especialmente las tratadas con peróxido, que deberán reaccionar de 12 a 20 h) y posteriormente pasarlos por alguna centrifuga para recuperar los asientos (generalmente consistentes de la cafeína que haya pasado la primera centrifugación y la que haya cristalizado al aumentar la clarificación del licor y de las impurezas precipitadas), aumentando c

c. la recuperación por paso.

14) Las aguas madres del paso adsorbente se llevan a concentración y posteriormente a un paso de adsorción con el carbón obtenido de la 1a. adsorción (pasos 9 y 10), auxiliados ésta vez con menor proporción de $KMnO_4$ (0.02 a 0.05 %). Se filtran con recirculación hasta la total eliminación del carbón. Se cristalizan, se separan los cristales de sus aguas madres y éstos, bastantes claros, siguen la rutina del paso 11 como si fueran provenientes de carga de 1a. adsorción. Los licores madres pueden ser concentrados ó empleados para recibir nueva carga de crudos como si fueran agua limpia. Siempre es recomendable en esta rutina de producción continua mezclar las aguas equivalentes en color y pureza, para evitar manejar cantidades reducidas y demasiado almacenamiento, lo que provocaría excesivo equipo requerido. Estas aguas pueden también considerarse equivalentes a las aguas madres de 1a. tratadas con peróxido o hipoclorito.

15) Las aguas madres y los licores de lodos, tratados o no con peróxido de hidrógeno y concentrados (paso 13), son tratados con las aguas madres de la 2a. cristalización (paso 11) ó aún con los de la 1a. adsorción, para una mayor clarificación, lo cual asegurará una mejor calidad de la cafeína recuperada de estas aguas. Se filtran hasta la total eliminación, se cristalizan, se separan los cristales y éstos, si su calidad es suficiente, siguen la rutina del paso 11 para obtener producto terminado; en caso contrario, se incorporan al paso 9 para la cafeína proveniente de la 1a. cristalización. Los licores remanentes pueden ser concentrados y recristalizados ó mezclados con aguas provenientes del paso 14, dependiendo ésto de la calidad de la cafeína que contengan, de su coloración y contenido de impurezas (según pruebas en el laboratorio). Generalmente pueden considerarse equivalentes, ya que han sido clarificadas y decoloradas previamente, pero en caso de que no sea así, se repite el tratamiento aunqueante con peróxido preferentemente.

16) El carbón obtenido de las aguas del paso 15 es tratado con agua acidulada con H_2SO_4 (sol. 0.1 N aprox.) en proporción de 10 a 1 en peso para extraerle la cafeína que haya ocluido. Pueden reutilizarse después para tratar aguas muy sucias ó ser mezclado con carbones menos utilizados. Puede intentarse su regeneración con tratamientos con ácidos ó alcalis, según se desee, ó de una combustión (ésto depende de un balance económico), ó en caso de resultar más económico, comprar nuevo carbón, desecharlos mediante su venta a las compañías de pigmentos o como combustible.

17) El agua con la cafeína extraída e los carbones se lleva a concentración y se mezcla con otros licores, normalmente bastante claros, ya que la turbidez impide la extracción de color excesivo.

Por medio de este proceso se obtendrán rendimientos excelentes (95-97 %), buenas calidades por paso, máximo aprovechamiento de los carbones, múltiple recirculación de las aguas, lo que evitará excesivas acumulaciones y consumos de vapor en la evaporación del solvente; pocas aguas negras y pérdidas en éstas de alcaloide (en ocasiones sí se llegan a tener aguas de este tipo, tras múltiples mezclas y recirculaciones; pero incluso tratamientos alcalinos con cal pueden incluso aumentar las recuperaciones que de éstas se obtienen, tras lo cual pueden eliminarse con la seguridad que las pérdidas son mínimas). Muchas veces, un adecuado análisis en el laboratorio o una simulación a pequeñas escalas evitará realizar operaciones que a la larga resulten antieconómicas,

3.5.3 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO CONSIDERADO COMO OPTIMO Y QUE SERVIRA DE BASE PARA EL DISEÑO DE LA PLANTA REFINADORA A NIVEL ANTEPROYECTO.

Este diagrama se anexa en la siguiente página.

ACOTACIONES AL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE REFINACION DE CAFENA CRUDA (partes A y B);

A : crudos de cafeína.	F : ácido fosfórico o P_2O_5
B : agua caliente de TC-1,2	D : agua fría de TA-8
C : cal	E : agua fría tratada con zeolita
CA : carbón activado nuevo	K : $KMnO_4$
P : peróxido de hidrógeno al 50 %	N : NaOH al 40 %
FA : filtroayudas	L : lodos de defecación a redisección.
H : hipoclorito de sodio al 13 %	I : lodos a filtración (línea)
AC : ácido sulfúrico	II : aguas madres de 1er. tratamiento recirculadas para extrema cristalización (línea)
1 : cafeína USP a envasado y venta.	III : aguas madres de 1er. tratamiento a blanqueo (línea)
2 : carbón usado una vez a reutilización	IV : sedimentos de cafeína e impurezas en el blanqueo a centrifugación (línea)
3 : aguas madres de 1er. tratamiento o mezcla blanqueadas a concentración	V : aguas madres de 1er. tratamiento blanqueadas y decantadas (línea)
4 : aguas madres de 2a. a tratamiento adsorbente	VI : aguas madres de 2a. a almacenamiento (línea)
5 : cafeína USP de aguas a secado	
6 : cafeína de aguas a tratamiento adsorbente (no pasa USP)	

- | | |
|---|--|
| <p>7 : aguas madres de 1a. concentración a posteriores blanqueos y agotamiento</p> <p>8 : licor de lodos ó extracto de carbones a mezcla y concentración</p> <p>9 : carbón usado 2 veces a reutilización en aguas sucias ó a extracción con agua acidulada</p> <p>11 : aguas madres de 2a. concentradas y cristalizadas a blanqueo o mezcla ó bien a disolución de cafeínas a tratamiento adsorbente.</p> | <p>VII : aguas madres de 2a. decantadas a concentración (línea)</p> <p>VIII : sedimentos de cafeína de aguas madres de 2a. a centrifugación</p> <p>10 : torta de lodos a desecho ó torta de carbón extraído a regeneración o venta</p> |
|---|--|

— línea gruesa indica LINEA DE PROCESO PRINCIPAL (para obtener cafeína pura de los crudos)

— línea sencilla indica aguas madres y operaciones secundarias así como servicios

-·-· línea punteada indica operación opcional en un equipo NO SIMULTANEA

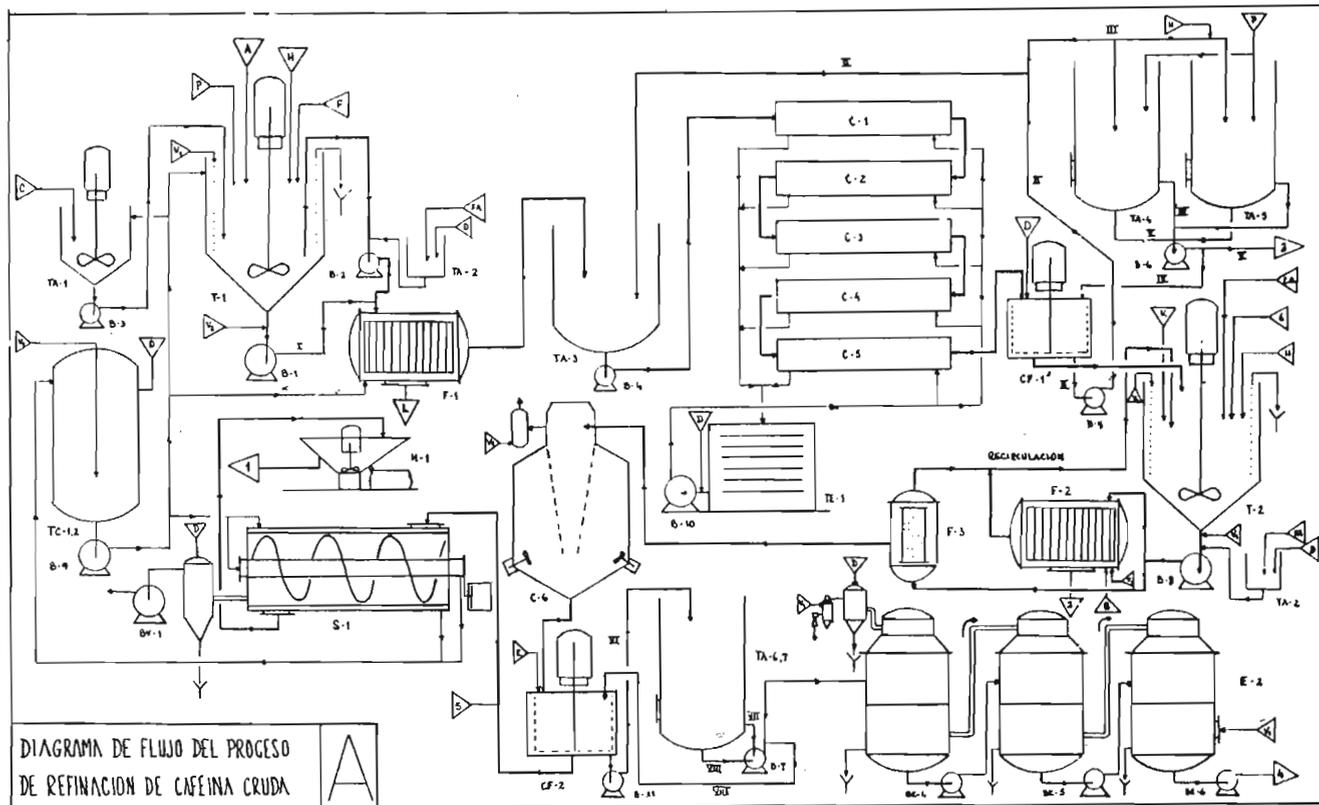
.... línea de puntos en los tanques T-1 y T-2 indica serpentín.

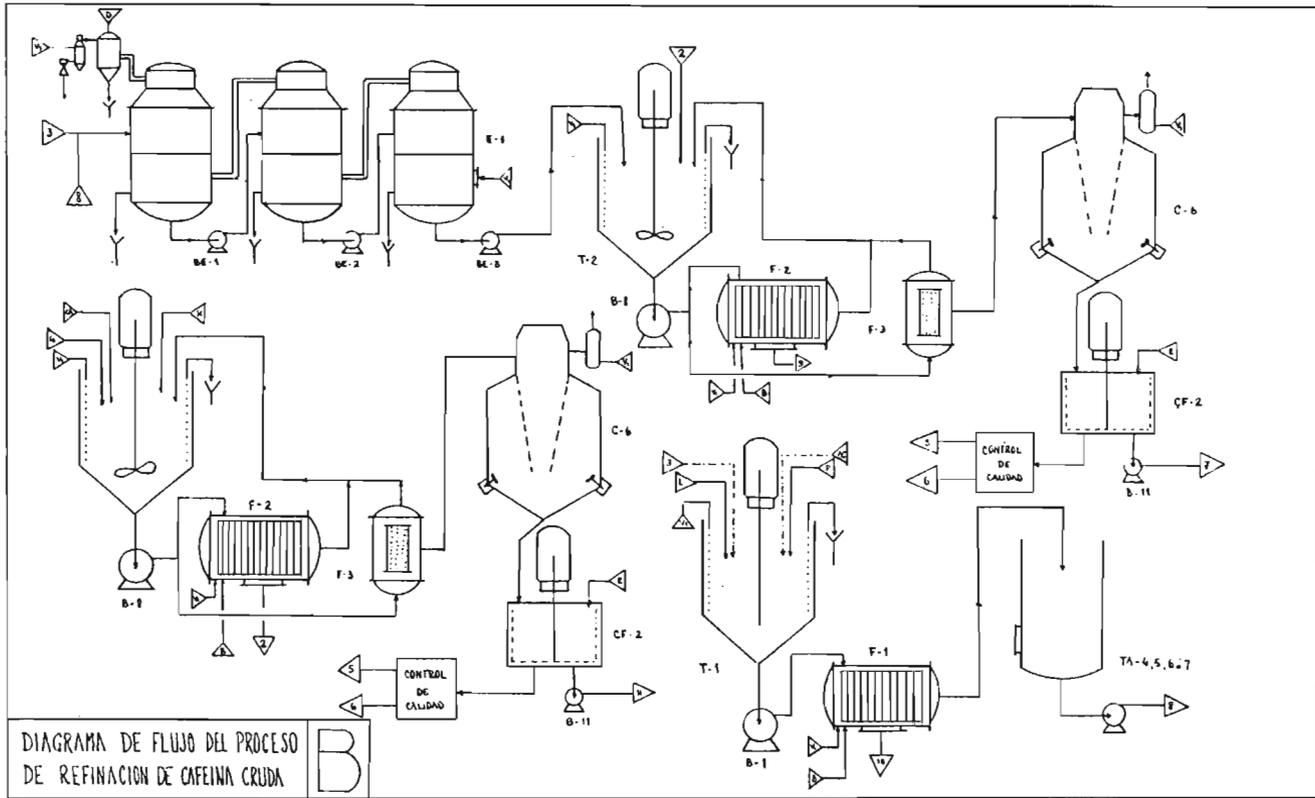
Los triangulos indican entradas o salidas de materiales.

El diagrama A involucra las operaciones principales del proceso

El diagrama B involucra las operaciones de tratamiento de aguas y subproductos.

La nomenclatura de los equipos es detallada en el capítulo IV del presente trabajo.





CAPITULO IV
DISEÑO DE LA PLANTA

1.1 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA.

Una vez encontrado el método óptimo (tanto en eficiencia, economía y agilidad de realización), para la purificación de la cafeína a nivel industrial, se hace necesario el efectuar el diseño de una planta adecuada. Para tal efecto, es importante el hacer un análisis del mercado que permita considerar la producción necesaria para satisfacer la demanda nacional, además plantear la posibilidad de incrementar la exportación de productos manufacturados a los mercados internacionales, lo que representará una entrada de divisas a la economía nacional.

1.1.1 BREVE ANALISIS DEL MERCADO NACIONAL DE LA CAFEINA.

I) Importaciones de calidad farmacopea (U.S.P.) de cafeína. (+)

AÑO	CANTIDAD IMPORTADA (kg legales)	VALOR TOTAL (pesos)	VALOR PROMEDIO (pesos/kg legal)
1965	68	4,995	73.46
1966	81,651	2,896,065	35.47
1967	38,753	1,139,616	29.41
1968	38	1,167	30.71
1969	37	1,366	36.92
1970	16	667	41.69
1971	24	12,639	526.63 (#)
1972	17	984	55.76
1973	0	---	---
1974	0	---	---
1975	0	---	---

(+) = Datos tomados de los Anuarios de la Secretaría de Industria y Comercio.

(#) = El costo de esta cafeína por kg fué muy elevado debido a que el pago de fletes fué excesivo.

Los países de origen por orden de importancia son: E.U.A., R.F.A., Francia, Italia, Suiza y otros.

De la tabla anterior podemos observar que posiblemente en el año 1968 empezaron a funcionar plantas refinadoras de cafeína en el país, y que a partir del año 1973 la producción de éstas fué suficiente para satisfacer a demanda del mercado nacional del alcaloide.

II) Importaciones de crudos de cafeína (cafeína cruda). (+)

AÑO	CANTIDAD IMPORTADA (kg legales)	VALOR TOTAL (pesos)	VALOR PROMEDIO (pesos/kg legal)
1965	0	—	—
1966	0	—	—
1967	0	—	—
1968	104,141	3,240,038	30.93
1969	122,353	4,323,854	35.94
1970	158,706	6,506,138	40.99
1971	125,318	5,471,852	43.66
1972	81,575	3,471,716	42.56
1973	187,283	7,422,181	39.63
1974	350,593	12,425,709	35.44

(+) Datos tomados de los Anuarios Estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio.

Países de origen, por orden de importancia: U.S.A. (Cafeína General Foods, en su mayoría; pureza promedio 80 %), R.F.A. (Cafeína H.A.G., pureza promedio 89 %), Italia, España, Gran Bretaña y otros.

III) Extracción de cafeína cruda en México. (+)

En la actualidad existe solamente una compañía en el país, que obtiene cafeína cruda natural (crudos de cafeína), como un subproducto de la descafeinización del café. Su producción es sumamente limitada para satisfacer la demanda nacional del aloaloide; ésta fluctúa entre 12 y 17 toneladas al año.

La empresa de participación estatal IMMECAFE, se encuentra en fase de construcción de una planta descafeinizadora de café, con una capacidad total de 438 toneladas anuales.

(+) Datos tomados de la Economía Mexicana, Análisis 1974 del IMCE; y Proyecto INMECAFE 1976.

IV) Producción y refinación de cafeína calidad farmacopea (U.S.P.) natural y sintética, y sales de cafeína en el mercado nacional. (+)

En la actualidad existen tan sólo tres compañías que producen y refinan cafeína y sus sales, todas ellas de muy corta integración. Sin embargo al parecer aún satisfacen la demanda nacional, dado que las importaciones de cafeína U.S.P. han cesado y se tiene el antecedente de que en 1974 se exportaron 14,464 kg brutos a la Argentina con un valor aproximado

AÑO	PRECIO (pesos/kg) CAFEINA NATURAL	PRECIO (pesos/kg) CAFEINA SINTETICA	CONSUMO APARENTE (ton/año)
1970	75.00	70.00	84.60
1971	84.00	104.00	85.60
1972	91.00	108.00	84.10
1973	95.00	110.00	89.00
1974	97.12	113.50	128.00

b) Industria refresquera:

En la industria refresquera es donde mayor demanda de alcaloide, (únicamente una marca embotelladora de refrescos de Cola emplea exclusivamente cafeína natural, las demás emplean natural y/o sintética).

MARCA	BOFELLAS TOTALES	LITROS EQUIVALENTES	CONSUMO DE CAFEINA (ton)
COCA COLA	3,141,174,809	1.1063418×10^9	132.761
PEPSI COLA	2,295,046,715	8.8243029×10^8	132.365
OTROS	31,042,327	1.3767931×10^7	1.652
TOTAL			266.778
COCA COLA	3,464,578,759	1.209775×10^9	145.173
PEPSI COLA	2,397,922,759	9.2293751×10^8	138.441
OTROS	31,428,048	1.3939007×10^7	1.673
TOTAL			285.287
COCA COLA	3,145,619,327	1.1079071×10^9	129.287
PEPSI COLA	1,995,446,543	7.6723599×10^8	115.085
OTROS	30,958,973	1.3730962×10^7	1.648
TOTAL			246.222
COCA COLA	3,535,342,419	1.2451701×10^9	149.420
PEPSI COLA	2,086,472,762	8.02235×10^8	120.335
OTROS	27,399,254	1.2152151×10^7	1.458
TOTAL			271.213
COCA COLA	3,876,465,502	1.3909999×10^9	169.920
PEPSI COLA	2,215,958,043	8.4340482×10^8	126.511
OTROS	26,410,799	1.1862456×10^7	1.424

de 1,121,500 pesos.

	PRODUCCION	CAPACIDAD	MATERIAS PRIMAS
COMPañIA A	Cafeína natural (U.S.P.)	150 ton/año	Crudos de cafeína
COMPañIA B	Cafeína natural y sintética, sales de cafeína.	250 ton/año	Crudos de cafeína, teobromina y teofina cálcica.
COMPañIA C	Cafeína U.S.P.		Importaciones y mquila.

(+) Datos tomados de los Anuarios Estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio.

V) Demanda de cafeína natural, sintética y sus sales en el país.

Ante la incapacidad de obtener una información completa de la demanda nacional, así como una información satisfactoria acerca de la producción nacional, tuvimos que recurrir a calcularla en función a las importaciones y a la demanda nacional de los principales productos que emplean alcaloide como materia prima. Las industrias que emplean la cafeína como materia prima son: la industria farmacéutica y la industria embotelladora de refrescos de Cola.

a) Industria farmacéutica:

DEMANDA DE ALCALOIDES (EN MILLONES DE PESOS). (+)

AÑO	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
PRODUCCION	--	--	15.0	17.0	18.1	20.0	29.4	29.0
IMPORTACION	--	--	49.0	50.1	57.9	58.2	90.3	70.0
EXPORTACION	--	--	--	--	--	--	--	--
CONSUMO APARENTE	--	--	64.0	67.1	76.0	78.2	119.7	99.0
CRECIMIENTO DEL CONSUMO APARENTE	--	--	--	4.8	13.3	2.9	53.1	18.0

(+) Datos tomados de los Anuarios Estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio, de los anuarios de la Dirección General de Aduanas de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público y de los anuarios de la ANIQ.

En la tabla anterior están incluidos: cafeína natural y sintética, sales de cafeína y otros alcaloides. De acuerdo con los datos proporcionados por la ANIQ el 42.3 % (aprox.) corresponde a cafeína y sus sales. Teniendo en cuenta los precios de la cafeína en el mercado nacional, podemos deducir aproximadamente la cantidad de cafeína consumida en México durante esos años.

continuación

				TOTAL	297.855
1974	COCA COLA	3,948,606,054	1.4420249×10^9	173.043	
	PEPSI COLA	2,008,606,154	7.761557×10^8	116.423	
	OTROS	22,025,906	1.0396248×10^7	1.248	
				TOTAL	290.714

NOTAS:

- 1) Los datos fueron tomados de los Anuarios de la ANPAE (Asociación Nacional de Productores de Aguas Embotelladas).
- 2) Los contenidos de cafeína tomados como base de cálculo son: 12 mg/100 ml para Coca Cola y otros refrescos de Cola, y 15 mg/100 ml para Pepsi Cola.
- 3) Otros refrescos de Cola incluyen: Aroí Cola, Guajardo Doble Cola, Mexicola, Mundet Cola, Royal Crown Cola y Spur Cola.
- 4) En el mercado nacional existen aparte otros refrescos de Cola, tales como los que producen las marcas Jarritos y Titán, los cuales no fueron considerados en el presente trabajo debido a que los datos sobre su producción se encuentran englobados en los totales de producción de dichas marcas (las que producen refrescos de varios sabores), y además su producción es sumamente limitada.
- 5) Para la determinación del volumen en litros se tomaron en cuenta las producciones individuales por tamaño de botella o envase, siendo los tamaños generalmente empleados los siguientes:

TAMAÑO	Vol. (ml)
1	195
2	360
3	473
4	795
5	250

4.1.2 SATISFACCION DE LA DEMANDA.

Para satisfacer la demanda de cafeína en el país, hubo en un principio que importar cafeína U.S.P.; una vez que se logró una cierta tecnología de refinación se importaron crudos de cafeína. También se han venido importando cantidades variables de teobromina y teofilina cálcica. A continuación se enlistan estas importaciones y se calcula la cantidad promedio

producida de cafeína U.S.P.

Los datos fueron recopilados de los Anuarios Estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio.

Para el cálculo de la cantidad de cafeína obtenida a partir de crudos, se tomó un promedio de 80% de pureza en los crudos y una recuperación del 100 %, para el cálculo de la cantidad de cafeína obtenida a partir de síntesis química de la teobromina y de la teofilina cálcica, se tomó en cuenta que el rendimiento de la reacción es del 100 %.

a) CAFEÍNA NATURAL.

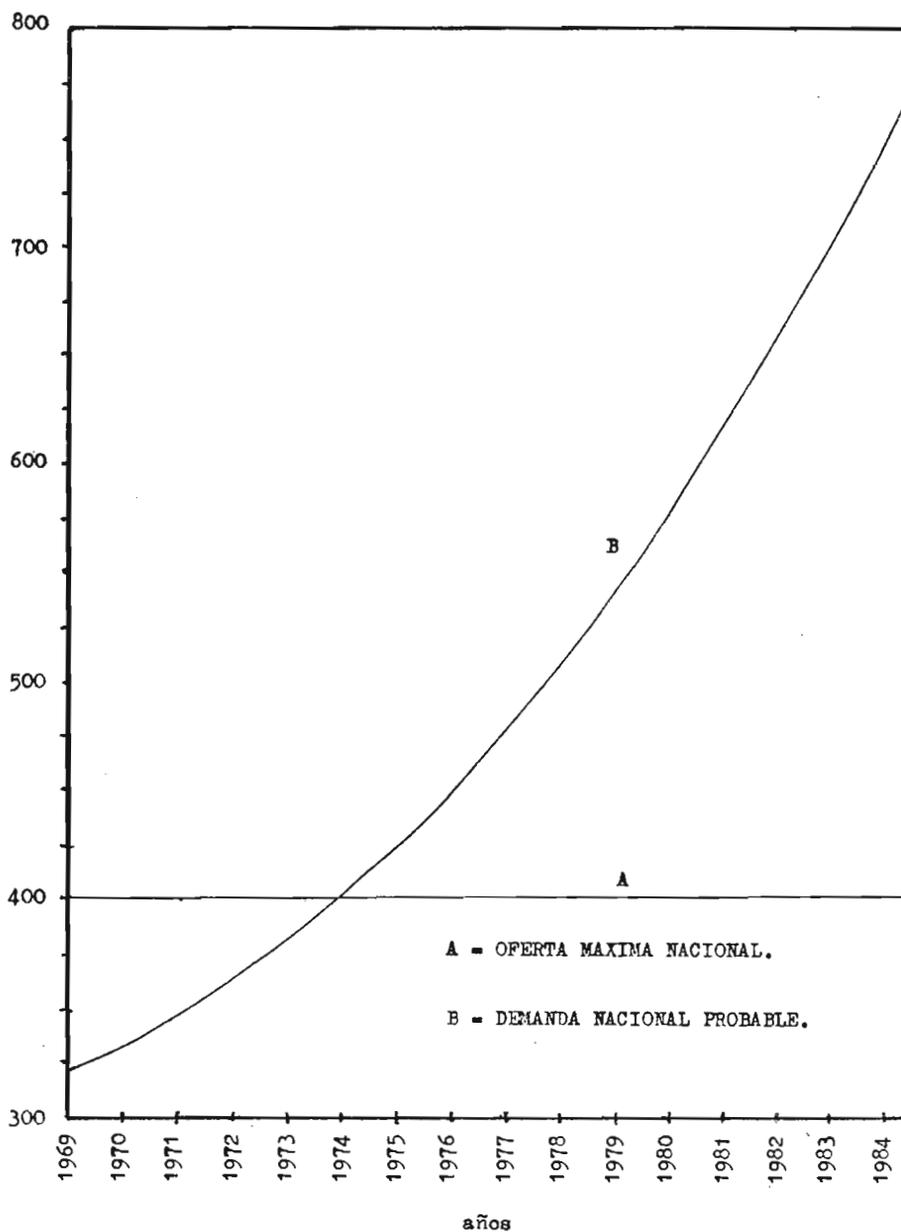
AÑO	CRUDOS IMPORTADOS (kg leg. 80 % PUREZA)	U.S.P. IMPORTADOS (kg leg.)	TOTALES DE CAFEÍNA NATURAL U.S.P. (ton)
1966	—	81,651	81,651
1967	—	38,753	38,753
1968	104,741	38	83,831
1969	122,353	37	97,919
1970	158,706	16	126,981
1971	125,318	24	100,278
1972	81,575	17	65,277
1973	187,283	0	149,826
1974	350,597	0	280,478

b) CAFEÍNA OBTENIDA A PARTIR DE TEOBROMINA Y TEOFILINA CALCICA.

AÑO	TEOFILINA CALCICA	TEOBROMINA	RECUP. DE CAFEÍNA (ton)		TOTAL (ton)
	IMPORTADA(kg leg.)	IMPORTADA (kg leg.)	TEOFILINA CALCICA	TEOBROMINA	
1966	120,096	74,480	115,899	80,214	196,113
1967	120,014	74,156	115,821	79,930	195,751
1968	200,200	99,957	193,205	107,739	300,944
1969	194,211	50,032	187,425	53,927	241,350
1970	140,145	55,350	135,248	59,659	194,907
1971	288,360	10,000	278,284	10,779	289,062
1972	64,080	30,996	61,841	33,409	95,250
1973	81,035	—	78,204	—	78,204
1974	141,376	7	136,436	0,0075	136,444

Países de origen: R.F.A., Países Bajos, España, Bélgica-Luxemburgo, Italia y otros.

ton USP/año GRAFICA # 4.1 .PRONOSTICO DE LA DEMANDA NACIONAL.



4.2 DISEÑO DE LA PLANTA. CALCULO DE SU CAPACIDAD.

Se producirán 600 toneladas de cafeína calidad farmacoepa (U.S.P.) anuales, para lo cual se emplearán crudos de una pureza promedio de 80 %, (que es la calidad de crudos comprados generalmente en el país), y con una recuperación esperada de 96 % en el proceso (debido a las pérdidas tanto mecánicas como por oclusión, de las cuales se ha hablado en el capítulo III), lo cual nos da un promedio de 780 toneladas de cafeína cruda alimentada por año.

Para el cálculo de la capacidad tanto de la planta como del equipo se harán las siguientes consideraciones:

- Se trabajarán 300 días/año en dos turnos (con personal completo) y un turno de velado (con la mitad o menos personal) de 8 hrs cada turno.
- Dada la naturaleza del proceso se requerirán de 1.5 a 2 días máximo para el tratamiento de una carga completa, por lo que se alimentarán de 150 a 200 cargas de crudos por año; se tomarán los datos de tiempo máximo de proceso, o sea, 2 días y 150 cargas/año; lo que obliga a alimentar un promedio de 5.2 ton/carga.
- Para el diseño de la planta a nivel anteproyecto, además de las consideraciones anteriores, se hará una selección de los equipos recomendados que satisfagan plenamente los requerimientos del proceso.

4.2.1 REQUERIMIENTOS DE MATERIA PRIMA POR CARGA.

a) AGUA DE DISOLUCION DE CRUDOS:

$$t = 80^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 971.83 \text{ kg/m}^3$$

Disolución de los crudos al 35 % en peso:

$$\frac{5200 \text{ kg} (0.65)}{0.35} = 9657.14 \text{ kg}$$

$$\frac{9657.14 \text{ kg}}{971.83 \text{ kg/m}^3} = 9.9371 \text{ m}^3 (1000 \text{ l/m}^3) = 9937.1 \text{ l} = 9940 \text{ l}$$

b) H_3PO_4

Suponiendo que la densidad de los crudos es la de la cafeína (1.23), tenemos:

$$\frac{5200 \text{ kg}}{1.23 (0.9718 \text{ kg/l})} = 4350.19 \text{ l} = 4350 \text{ l} \quad (\text{vol. promedio ocupado por los crudos})$$

$$4350 + 9940 = 14,290 \text{ l de solución (promedio)}$$

$$14,290 \text{ l} (660 \text{ mg de } \text{H}_3\text{PO}_4/\text{l de solución}) = 9.43 \text{ kg de } \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.834$$

$$\frac{9.43 \text{ kg}}{1.834(0.99823 \text{ kg/l})} = 5.151 \text{ l de H}_3\text{PO}_4 \text{ puro}$$

Agua necesaria para una solución 1 N. de H_3PO_4 :

$$\frac{9.43 \text{ kg (1 l)}}{0.098 \text{ kg}} = 96.225 \text{ l de agua}$$

c) LECHADA DE CAL:

Se usará un promedio de 4 % de cal con respecto a la alimentación de crudos.

$$\text{CAL: } 5200 \text{ kg (0.04)} = 208 \text{ kg de cal}$$

$$\rho_{\text{cal}} = 3.32$$

$$V_{\text{cal}} = \frac{208 \text{ kg}}{3.32(0.99823 \text{ kg/l})} = 62.762 \text{ l}$$

AGUA PARA LECHADA: se considerará una lechada de 15°Bé o lo que es lo mismo 6.5 kg de H_2O /kg de cal.

$$208 \text{ kg de cal (6.5 kg de H}_2\text{O/kg de cal)} = 1352 \text{ kg de H}_2\text{O}$$

$$\frac{1352 \text{ kg}}{0.99823 \text{ kg/l}} = 1354 \text{ l de agua} = 1360 \text{ l de agua}$$

d) CANTIDAD DE HIPOCLORITO:

Se utilizará una solución comercial al 12 %, y la cantidad de hipoclorito empleada será del 2 % en peso con respecto a los crudos alimentados.

$$5200 \text{ kg (0.02)} = 104 \text{ kg de NaClO}$$

$$\frac{104 \text{ kg}}{0.12} = 866.66 \text{ l} = 870 \text{ l de la solución comercial al 12\% de NaClO}$$

e) CALCULO DEL PEROXIDO DE HIDROGENO:

Se empleará una solución de H_2O_2 al 50 %, la cantidad empleada de peróxido puro será el 0.2 % con respecto a la alimentación de crudos.

$$5200(0.002) = 10.4 \text{ kg de H}_2\text{O}_2$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.57$$

$$\frac{10.4 \text{ kg de H}_2\text{O}_2}{0.5(1.57)(0.99823 \text{ kg/l})} = 13.272 \text{ l de H}_2\text{O}_2$$

f) H_2O PARA DISOLUCION DE CRISTALES DE PRIMERA CRISTALIZACION:

Los cristales de primera cristalización contienen en promedio 25 % de agua ocluida, la recuperación de ésta primera cristalización es de 3400 kg en promedio de cristales húmedos, los cuales serán llevados a tratamiento de adsorción con carbón activado.

$$\frac{3400(0.7)}{(0.3)} = 7950 \text{ kg de agua necesarios para la disolución al 30 \%}$$

$$3400(0.25) = 850 \text{ kg de agua ocluida en los cristales.}$$

$$7950 - 850 = 7100 \text{ kg de agua que necesitamos añadir para la disolución}$$

$$\frac{7100 \text{ kg de H}_2\text{O}}{0.97183 \text{ kg/l}} = 7305.8 \text{ l de agua} = 7310 \text{ l de agua.}$$

g) CANTIDAD DE CARBÓN:

Para asegurar la purificación de los cristales en este paso se usará 8 % de carbón activado con respecto a los cristales húmedos. El carbón rá carbón activado "Actibon".

3400 kg (0.08) = 272 kg = 280 kg de carbón (o lo que es lo mismo 140 bolsas de 20 kg).

h) AGUA DE DISOLUCION DE LODOS:

4000 l a 80°C

i) AGUA DE LAVADO DE TORTA DE DEFECACION:

Este lavado se efectuará después de la disolución y filtración de lo

500 l a 90°C

j) AGUA DE LAVADO DE CRISTALES DE PRIMERA CRISTALIZACION:

Para el lavado de los cristales se usará siempre agua tratada.

2500 l de agua tratada y a 18°C.

k) AGUA DE LAVADO DE TORTA DE ADSORCION:

1500 l de agua a 90°C

l) AGUA DE LAVADO DE SECUNDA CRISTALIZACION:

2500 l de agua tratada a 18°C

m) FILTRO AYUDA PARA TORTA DE DEFECACION:

100 kg los que serán usados para formar una precapa en el filtro por que pasarán los licores de defecación.

n) FILTRO AYUDA PARA EL CARBÓN:

30 kg los que se usarán para formar una precapa en el filtro pulidor

- 3).

o) PEROXIDO DE HIDROGENO PARA AGUAS DE LODOS:

Se empleará el 0.2 %.

4000 l + 500 l de lavado = 4500 l

4500 l (0.002) = 9 l de peróxido puro

Como se empleará una solución al 50 %, tenemos:

9 l / 0.5 = 18 l de solución al 50 % de peróxido de hidrógeno.

2.2 EQUIPO REQUERIDO.

2.2.1 TANQUES. Se emplearan tanques para defecación, adsorción, preparación de lechada, de filtro-ayuda para precapa, de almacenamiento licores, de calentamiento de aguas.

Se empleará el o los mismos tanques para disolución de crudos, defecación, sedimentación y blanqueo, con objeto de proporcionar sencillez y economía al proceso, pudiéndose asegurar, de las pruebas efectuadas en planta piloto, que la operación es satisfactoria. La sedimentación es la operación que más dificultades proporciona, sin embargo puede ser efectuada en un tanque de fondo cónico con capacidad suficiente en éste para retener los lodos, proveyendo al tanque de líneas de descarga separadas para lodos (por el fondo del tanque), y para licores (por la parte superior del tanque). El tanque podrá tener el sistema de calentamiento de licores integrado o bien el calentamiento de licores ser realizado por separado en cambiadores de calor externos. El calentamiento integrado al tanque puede ser proporcionado por medio de un enchaquetamiento o bien por medio de un serpentín. Además debe de contar con un agitador.

El o los tanques de adsorción tendrán semejantes características al anterior.

Los tanques tanto de almacenamiento como de calentamiento serán diferentes a los anteriores.

a) TANQUE DE PREPARACION DE LECHADA (TA-1)

208 kg de cal/1390 l de H_2O a $80^\circ C$. Lo cual nos da una solución de $15^\circ B^e$.

$$\text{Vol. ocupado por la lechada} = 1.39 \text{ m}^3 + \left[\frac{208 \text{ kg}}{3.32(998.23 \text{ kg/m}^3)} \right] = 1.4528 \text{ m}^3$$

Como esto es una cantidad promedio, el tanque deberá estar capacitado para contener un volumen mayor de lechada, por lo que se tomará una capacidad de 2100 l (2.1 m^3) para el tanque, de donde las dimensiones de éste, tomando en cuenta que será un tanque cilíndrico de igual diámetro que altura, serán:

$$V = \frac{\pi D^2 h}{4} = \frac{\pi D^2 D}{4} = \frac{\pi D^3}{4}$$

de donde:

$$D = \left(\frac{4V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.4 \text{ m}, \text{ con este valor de } D \text{ y de } h \text{ se recalcula } V :$$

$$V = \frac{\pi (1.4)^3}{4} = 2.155 \text{ m}^3 = 2155 \text{ l}$$

Este tanque debe de estar agitado, y para ello se empleará un agitador de turbina de 6 palas verticales. Los cálculos de la potencia necesaria para mantener en suspensión las partículas de cal, así como la veloci-

ad de la turbina serán:

$$\frac{P g_c}{\rho_m V_m U_t} = (1 - \varepsilon_m)^{3/4} (D_t/D_a)^{1/2} e^{1.35 \beta} \quad (4.1)$$

$$\beta = \left(\frac{Z_s - E}{D_t} \right) - 0.1 \quad (4.2)$$

$$U_t = \frac{a_c D_p^2 (\rho_p - \rho)}{18 \mu} \quad (4.3)$$

Donde:

P es la potencia requerida para poner en suspensión las partículas.

g/g_c es el factor de corrección gravimétrico.

ρ_m es la densidad de la suspensión.

V_m es el volumen de la suspensión.

ε_m es la fracción de volumen ocupada por la suspensión.

D_t es el diámetro del tanque.

D_a es el diámetro de agitador. (de 30 a 50 % de D_t).

E es la distancia del rodete de la turbina al fondo del tanque (se recomienda que este valor sea igual que D_a).

a_c es la aceleración de la gravedad.

Z_s es la altura máxima de suspensión de las partículas.

U_t es la velocidad límite de sedimentación de las partículas (calculada por la Ley de Stokes).

D_p es el diámetro promedio de la partícula.

ρ_p es la densidad de la partícula.

ρ es la densidad del líquido.

μ es la viscosidad absoluta del solvente.

Para poder emplear las fórmulas anteriores hay que trabajar en el sistema inglés de unidades.

CALCULOS:

DATOS:

$$D_t = 1.4 \text{ m (3.2808 ft/m)} = 4.59 \text{ ft}$$

$$D_a = \text{al } 43.6 \% \text{ de } D_t = 4.59 \text{ ft (0.436)} = 2 \text{ ft}$$

$$Z_s = 4V/D^2 = 4(1.9)/(1.4)^2 = 1.234 \text{ m (3.2808 ft/m)} = 4.049 \text{ ft} = 4.05 \text{ ft}$$

$$E = D_a = 2 \text{ ft}$$

$$V_m = 1900 \text{ l} = 1.9 \text{ m}^3 (35.31 \text{ ft}^3/\text{m}^3) = 67.089 \text{ ft}^3 = 67.1 \text{ ft}^3$$

$$\rho_{\text{liq.}} \Big|_{20^\circ\text{C}} = 998.23 \text{ kg/m}^3 (0.06243 \text{ lb-m}^3/\text{kg-ft}^3) = 62.32$$

$$\rho_{\text{cal}} = 3.32(62.32 \text{ lb/ft}^3) = 206.84 \text{ lb/ft}^3$$

Volúmen de sólidos en suspensión:

$$\frac{280 \text{ kg} (2.2 \text{ lb/kg})}{206.84 \text{ lb/ft}^3} = 2.98 \text{ ft}^3$$

$$\text{Vol. del líquido en suspensión} = 67.1 - 2.98 = 64.12 \text{ ft}^3$$

$$\rho_m = \frac{616 \text{ lb} + [(64.12 \text{ ft}^3)(62.32 \text{ lb/ft}^3)]}{67.1 \text{ ft}^3} = 68.73 \text{ lb/ft}^3$$

$$\epsilon_m = \frac{\text{Vol. del líquido en la suspensión}}{\text{Vol. de la suspensión}} = \frac{64.12 \text{ ft}^3}{67.1 \text{ ft}^3} = 0.956$$

$$D_p = 0.088 \times 10^{-3} \text{ m} (3.2808 \text{ ft/m}) = 2.887 \times 10^{-4} \text{ ft} \text{ (lo cual es equivalente a una malla promedio de 170 dato tomado de Operaciones Básicas en Ingeniería Química, de McCabe y Smith, apéndice # 18).}$$

$$\mu = 1.005 \text{ cp} = 1.005 \times 10^{-2}(0.0672) = 6.75 \times 10^{-4} \text{ lb/ft-sec}$$

$$u_t = \frac{32.17 \text{ ft/seg}^2 (2.887 \times 10^{-4} \text{ ft})^2 (206.84 - 62.32) \text{ lb/ft}^3}{18 (6.75 \times 10^{-4} \text{ lb/ft-sec})}$$

$$= 3.19 \times 10^{-2} \text{ ft/seg}$$

$$\beta = \frac{4.05 - 2}{4.59} - 0.1 = 0.347$$

Si $g/g_0 = 1$, para facilitar los cálculos tendremos, substituyendo en la ecuación 4.1 :

$$P = (1 - 0.956)^{2/3} (4.59/2)^{1/2} [e^{(4.35)(0.347)}] (68.73)(67.1)(3.19 \times 10^{-2})$$

$$= 125.67 \text{ ft}^3 \text{ lb/seg} , \text{ para convertir en HP dividimos entre 550, y nos dará la potencia requerida para suspender las partículas en la solución, expresada en HP :}$$

$$\frac{125.67}{550} = 0.229 \text{ HP} = 1/4 \text{ HP}$$

CALCULO DE LA VELOCIDAD DE LA TURBINA: ecuación 4.4 .

$$\eta = \left(\frac{P g_0}{K_t \rho D_a^5} \right)^{1/3}$$

Donde: P = potencia, en $\text{ft}^3 \text{ lb/seg}$

η = velocidad, en rps

g_0 = aceleración de la gravedad en ft/seg^2

D_a = diámetro del agitador, en ft

ρ = densidad del líquido, en lb/ft^3

K_t = una constante para la turbina. Dato McCabe, tabla 9.2

Substituyendo valores en la fórmula 4.4 , tenemos:

$$\eta = \frac{(0.25)(550)(32.17)^{1/3}}{(6.3)(2)^5 (62.32)} = 0.706 \text{ rps} = 42.37 \text{ rpm}$$

Debido a que la velocidad (η) es muy pequeña, hay necesidad de emplear reductores de velocidad a la salida del motor, ya que los motores eléctricos trifásicos de 220 volts tienen una salida estandar en la flecha 1450 rpm y los de 440 volts tienen una salida en la flecha de 2900 rpm aproximadamente.

CALCULO DEL REYNOLDS MODIFICADO : ecuación 4.5

$$Re = \frac{\eta D_a^2 \rho}{\mu}$$

La nomenclatura es la misma que en los casos anteriores y la velocidad (η) está dada en rps . Substituyendo valores en la ec. 4.5 :

$$Re = \frac{(0.706)(2)^2 (62.32)}{6.75 \times 10^{-4}} = 260,728$$

b) CALCULO DEL TANQUE DEFECADOR (T-1) .

Se empleará un tanque cilíndrico de igual diámetro que altura, con fondo cónico de suficiente capacidad para retener lodos, con un serpentín para calentamiento. El tanque debe estar agitado mecánicamente, estar acondicionado con una línea de extracción de licores (por la parte superior del tanque) y otra más para la extracción de lodos (por la parte inferior del mismo). Se recomienda acero inoxidable como material de construcción, debido a las incrustaciones y a la posible corrosión (tanto de la cal como del ácido fosfórico y del peróxido, además como es sabido el peróxido reacciona con el acero al carbón y con el fierro fundido muy bruscamente). Debe contar con líneas de alimentación de agua caliente, de lechada, así como purgas de vapor. Tendrá también indicadores de nivel y de temperatura.

En la parte superior contará con tapas aisladas, para evitar peligrosas pérdidas excesivas de calor, se recomienda así mismo que el tanque y las líneas de entrada y salida (por donde circulen fluidos calientes) estén aisladas (esto puede lograrse muy bien con pintura aislante).

CALCULOS :

$$V_{\text{sol.}} = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{crudos}} + V_{\text{sol. H}_3\text{PO}_4} + V_{\text{lechada}} + V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9940 + 4350 + 5.15 + 96.22 + 62.76 + 1363 + 870 + 13.25 = 16,700 \text{ l} = 16.7 \text{ m}^3$$

Considerando un 20 % de volumen extra para protección contra espumado

y posibles aumentos de las cargas, tenemos entonces:

$$16.7 + (16.7)(0.20) = 20.04 \text{ m}^3 = 20 \text{ m}^3$$

Las dimensiones del cilindro del tanque, si el diámetro igual a la altura, y considerando que el cilindro debe tener la suficiente capacidad para el volumen antes calculado (20 m^3), serán:

$$V = 20 \text{ m}^3 = \left(\frac{\pi D^2 h}{4} \right) = \left(\frac{\pi D^3}{4} \right) \text{ de donde:}$$

$$D = h = \left(\frac{4V}{\pi} \right)^{1/3} = \left(\frac{4(20)}{3.1416} \right)^{1/3} = 2.95 \text{ m}, \text{ por lo que el volumen recalculado es:}$$

$$V_{\text{reo.}} = \frac{3.1416 (2.95)^3}{4} = 20.16 \text{ m}^3$$

El tanque como se mencionó anteriormente tiene un fondo cónico con una capacidad suficiente para contener los lodos. Considerando, a partir de los datos experimentales de laboratorio, para la cafeína más impura (G.F. de una pureza aprox. de 69 %), el volumen de lodos por cada 500 ml de solución es aproximadamente igual a 150 ml, por lo que tenemos:

$$16,700 \text{ l} (150 \text{ ml}/500 \text{ ml}) = 5,010 \text{ l de lodos} = 5.01 \text{ m}^3 \text{ de lodos.}$$

El cono deberá tener entonces un volumen mínimo de 5.01 m^3 . Considerando un factor de sobrediseño del 10 % (para cuando sea necesario el aumentar las cargas), tenemos:

$$5.01 \text{ m}^3 + (5.01 \text{ m}^3 \times 0.1) = 5.5 \text{ m}^3 = 5,500 \text{ l}$$

Como el diámetro de cono es igual que el del cilindro, o sea, 2.95 m se tendrán entonces:

$$h = \frac{12(5.5)}{3.1416(2.95)^2} = 2.41 \text{ m de altura del cono, con estos valores se recalcula el volumen:}$$

$$V_{\text{reo.}} = \frac{3.1416(2.95)^2 (2.41)}{12} = 5.49 \text{ m}^3 = 5,490 \text{ l}$$

De esta forma si los lodos ocupan el volumen de cono, se tendrán en el cilindro $16,700 \text{ l} - 5,490 \text{ l} = 11,210 \text{ l}$ de solución clarificada, lo cual equivale a una altura libre en el cilindro de $2.95 - 1.64 = 1.31 \text{ m}$, los que proporcionan una capacidad suficiente para:

- Controlar los derramamientos por espumado.
- Incrementar las cargas, si ésto fuera necesario.
- Proporcionar volumen suficiente para poder poner en el interior del tanque el medio calefactor (serpentina), y que el aumento de altura debido al incremento de volumen no derrame la solución.

CALCULO DEL AGITADOR.

Para el cálculo del agitador de este tanque son necesarias las siguientes consideraciones:

a) La cantidad de partículas a suspender en el líquido con el auxilio del agitador, será en todos los casos muy inferior a la cantidad de crudos disuelta, ya que más del 70 % de éstos está constituida por un producto soluble en las condiciones de temperatura que el líquido tiene, siendo la capacidad de solubilización del alcaloide en el líquido mayor en todos los casos que la alimentación real. Las sustancias a suspender serán entonces menores a un 30 % de la alimentación, aunándose a esto la cantidad de cal que se alimente en la lechada.

b) La densidad de las partículas a suspender es muy variable, por lo que se considerará la mayor densidad que es la de la cal.

c) Las partículas de los crudos son sumamente heterogéneas, variando desde polvos muy finos hasta piedras de casi 5 cm de diámetro, pero irán reduciéndose en tamaño tan pronto se pongan en contacto con el solvente caliente, por solubilización del alcaloide; pero las sustancias insolubles tendrán que ser disgregadas y suspendidas junto con la cal de la lechada. Considerando que dentro de estas partículas insolubles existen algunas tan pequeñas que constituyen formaciones coloidales; para efectos de cálculo se tomará el tamaño de la partícula promedio de cal. (170 mesh o sea malla 170).

d) Por último consideraremos despreciables los efectos que pueda tener la forma del tanque en la suspensión de partículas.

Se usarán las ecuaciones 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5.

DATOS Y OPERACIONES:

$$D_t = 2.95 \text{ m (3.2808 ft/m)} = 9.678 \text{ ft} = 9.7 \text{ ft}$$

$$D_a = 2.95 \text{ m (3.2808 ft/m)} (0.41) = 4 \text{ ft}$$

$$Z_s = (2.41 \text{ m} - 1.64 \text{ m}) (3.2808 \text{ ft/m}) = 13.3 \text{ ft}$$

$$E = 1.83 \text{ m (3.2808 ft/m)} = 6 \text{ ft}$$

$$\text{Volumen de la suspensión } V_m = \frac{\pi D_t^2 Z_s}{4} = 982.84 \text{ ft}^3$$

$$\text{Densidad del líquido} = 62.32 \text{ lb/ft}^3$$

$$\rho_p = (\text{densidad cal}) = 3.32 (62.32) = 206.84 \text{ lb/ft}^3$$

CALCULO DEL ACITADOR DEL TANQUE T-1;

Vol. de sólidos en suspensión:

$$\underline{5,200 \text{ kg (0.3) (2.2 lb/kg)}} + \underline{208 \text{ kg (2.2 lb/kg)}} = 18.81 \text{ ft}^3$$

$$20.684 \text{ lb/ft}^3 \qquad 206.84 \text{ lb/ft}^3$$

$$\text{Vol. del líquido en suspensión} = 982.84 \text{ ft}^3 - 18.81 \text{ ft}^3 = 964.03 \text{ ft}^3$$

$$\rho_{\text{susp.}} = \rho_m = \frac{5200 \text{ kg (0.3) (2.2 lb/kg)} - (964.03 \times 62.32) \text{ lb}}{982.84 \text{ ft}^3}$$

$$= 64.62 \text{ lb/ft}^3$$

$$\epsilon_m = \frac{964.03 \text{ ft}^3}{982.84 \text{ ft}^3} = 0.981$$

$$D_p = (\text{malla } 170) = 0.088 \times 10^{-3} \text{ m (3.2808 ft/m)} = 2.887 \times 10^{-4} \text{ ft}$$

$$\mu_p = 1.005 \text{ op} = 1.005 \times 10^2 \text{ g/m-sec (0.0672 lb-m-sec/g-ft-sec)} = 6.75 \times 10^{-4} \text{ lb/ft-sec}$$

$$U_t = \frac{32.17(2.88 \times 10^{-4})^2(206.84 - 62.32)}{18(6.75 \times 10^{-4})} = 3.19 \times 10^{-2} \text{ ft/seg}$$

$$\beta = \left(\frac{13.3 - 6}{9.7} \right) - 0.1 = 0.653$$

$$P = \frac{(1-0.981) (9.7/4) (e^{(4.35)(0.653)}) (3.19 \times 10^{-2})(982.84)(64.62)}{550}$$

$$= 6.995 \text{ Hp} = 7 \text{ Hp}$$

$$\eta = \left[\frac{7(550)(32.17)}{6.3(4)^5(62.32)} \right]^{1/3} = 0.6754 \text{ rps} = 40.52 \text{ rpm}$$

$$Re = \frac{0.6754(4)^2(62.32)}{6.75 \times 10^{-4}} = 997,711$$

Como la salida del motor es de 1450 rpm tendremos que usar un motor-reductor que nos disminuya la velocidad hasta 40.52 rpm , para ello se empleará la relación 1450 es a 40.52 como 7 es a X , de donde X = 0.190 Hp sea que con un motor de 1/4 de Hp y un reductor con una relación aproximada de 1/30 , es suficiente para suspender las partículas.

BALANCE DE CALOR EN EL TANQUE T-1 (DEFECADOR). CALCULO DEL SERPENTIN

Determinación de la capacidad calorífica de la solución:

Por falta de datos experimentales, se recurrió al cálculo teórico de las capacidades caloríficas molares de los sólidos disueltos, de acuerdo a la Regla de H. Kopp (1865), de los calores atómicos. Los resultados obtenidos con la Regla de H. Kopp son sólo aproximados, pero son útiles cuando no se dispone de valores experimentales.

a) CAFEINA:

Las impurezas se considerarán como cafeína, para efectos de cálculo, ya que no se conoce su naturaleza ni su concentración exacta en los residuos de cafeína. De acuerdo con la Regla de Kopp, los calores atómicos son:

C = 1.8 calorías/°K átomo gramo por 8 átomos	= 14.4
H = 2.3 " " " " " " 10 "	= 23.0
N = 6.0 " " " " " " 4 "	= 24.0
O = 4.0 " " " " " " 2 "	= 8.0
TOTAL	= 69.4 cal/°K g mol

Cap. calorífica por unidad de peso de la cafeína:

$$\frac{69.4 \text{ cal/°K g mol}}{194.2 \text{ g/g mol}} = 0.357 \text{ cal/°K g} = 0.357 \text{ kcal/°K kg}$$

b) CAL:

La cal se tratará como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y su capacidad calorífica es de 1.4 cal/°K g mol.

$$\frac{21.4 \text{ cal/°K g mol}}{146.45 \text{ g/g mol}} = 0.146 \text{ cal/°K g} = 0.146 \text{ kcal/°K kg}$$

c) H_3PO_4 :

$$\text{Solución 1 N.} = 0.9293 \text{ cal/°K g} = 0.9293 \text{ kcal/°K kg}$$

d) NaClO :

$$\text{Na} = 6 \times 1 = 6$$

$$\text{Cl} = 6 \times 1 = 6$$

$$\text{O} = 4 \times 1 = 4$$

$$\text{TOTAL} = 16 \text{ cal/°K g mol}$$

Su capacidad por unidad de peso será:

$$\frac{16 \text{ cal/°K g mol}}{74.45 \text{ g/g mol}} = 0.215 \text{ cal/°K g} = 0.215 \text{ kcal/°K kg}$$

e) H_2O_2 :

$$\frac{12.6}{34} = 0.371 \text{ cal/°K g} = 0.371 \text{ kcal/°K kg}$$

Las fracciones mol en la solución se calculan como sigue:

$$\text{moles totales} = \frac{P_{\text{agua}}}{FM_{\text{agua}}} + \frac{P_{\text{cafeína}}}{FM_{\text{cafeína}}} + \frac{P_{\text{cal}}}{FM_{\text{cal}}} + \frac{P_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{FM_{\text{H}_3\text{PO}_4}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2}}{FM_{\text{H}_2\text{O}_2}} + \frac{P_{\text{NaClO}}}{FM_{\text{NaClO}}} =$$

$$\frac{9660 + 1360 + (10.4 \times 0.5) + 764.25}{18} + \frac{5200}{194.2} + \frac{208}{146.2} + \frac{10.4 \times 0.5}{34} + \frac{9.43}{98} +$$

$$\frac{96}{18} + \frac{104}{74.45} = 690.16 \text{ moles totales.}$$

de donde:

654.97 moles de H ₂ O
26.78 moles de cafeína
1.42 moles de cal
0.153 moles de H ₂ O ₂
1.4 moles de NaClO
<u>5.436 moles de sol. 1 N. de H₃PO₄</u>
TOTAL 690.16 moles totales

CALCULO DE LA FRACCION MOL:

a) CAFEINA:

$$\frac{26.78}{690.16} = 3.88 \times 10^{-2}$$

b) CAL:

$$\frac{1.42}{690.16} = 2.06 \times 10^{-3}$$

c) NaClO:

$$\frac{1.4}{690.16} = 2.03 \times 10^{-3}$$

d) H₃PO₄:

$$\frac{5.436}{690.16} = 7.88 \times 10^{-3}$$

e) H₂O₂:

$$\frac{0.153}{690.16} = 2.22 \times 10^{-4}$$

f) H₂O: por diferencia

$$H_2O = 1 - (3.88 \times 10^{-2} + 2.06 \times 10^{-3} + 2.03 \times 10^{-3} + 7.88 \times 10^{-3} + 2.22 \times 10^{-4}) = 0.949$$

$$C_p \text{ sol.} = \frac{(1 - C_o - C_1 - C_2 - C_3 - C_4)C_{p \text{ agua}} + C_o C_{p_o} + C_1 C_{p_1} + C_2 C_{p_2} + C_3 C_{p_3} + C_4 C_{p_4}}{\text{fracción mol total}}$$

$$= \frac{(0.949)(1) + (3.88 \times 10^{-2})(0.357) + (2.06 \times 10^{-3})(0.146) + (2.03 \times 10^{-3})(0.21) + (7.88 \times 10^{-3})(0.9293) + (2.22 \times 10^{-4})(0.371)}{1} = 0.971112 \text{ kcal/}^\circ\text{K kg}$$

Por lo cual puede ser usado el Cp del agua sin que ésto introduzca errores apreciables en los cálculos.

La viscosidad de la solución se determinó en un viscosímetro Saybolt Universal dando los siguientes resultados:

$$\mu \Big|_{80^\circ\text{C}} = 1.2 \text{ cp} \quad \gamma \mu \Big|_{95^\circ\text{C}} = 1.14 \text{ cp}$$

La densidad de la solución se determinó con un densímetro, y después corroboró mediante el método de determinación por pesado de un volumen conocido de solución, dando aproximadamente:

$$\rho_{80^{\circ}\text{C}} = 1.0425 \text{ kg/l}$$

CALCULO DEL REYNOLDS MODIFICADO:

$$Re = \frac{\rho Da^2 \omega}{\mu} = \frac{(0.6754 \text{ rps})(1.22 \text{ m})^2(1.0425 \text{ kg/l})(1000 \text{ l/m}^3)}{1.2 \times 10^{-2} \text{ poises}(0.1 \text{ kg/m-sec-poise)}} = 873,324$$

CALCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR:

Para este cálculo se emplearán las conductividades térmicas del agua, debido a la falta de datos para este tipo de soluciones, la ecuación de transferencia de calor de un tanque con serpentín es:

$$\frac{h_i D_t}{k} = 0.87 Re^{1/3} \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (4.6)$$

Donde μ_w = Viscosidad a la temperatura de la pared = a la temperatura del vapor a utilizar, o sea 260°C (500°F). $\mu_{260^{\circ}\text{C}} = 0.05 \text{ cp} = 5 \times 10^{-5} \text{ kg/m seg}$

Substituyendo en la ecuación 4.6, tenemos:

$$\frac{D_t}{k} = 0.87(873,324)^{1/3} \left(\frac{(1 \text{ kcal/kg } ^{\circ}\text{C}) / (1.2 \times 10^{-3} \text{ kg/m-sec})(3600 \text{ seg/h})}{0.583 \text{ kcal/m-h } ^{\circ}\text{C}} \right)^{1/3} \times \left(\frac{1.2 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-5}} \right)^{0.14} = 24,175, \text{ de donde } h_i = 4,777.64 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^{\circ}\text{C}$$

Considerando un factor de incrustación para este tipo de soluciones; según lo sugerido por Kern (Procesos de Transferencia de Calor, tabla # 12 pag 950), es de 0.005 y el coeficiente de transferencia del lado del vapor es $h_o = h_{i0} = 1500 \text{ BTU/h } ^{\circ}\text{F ft}^2$ (Kern, pag. 201), por lo que convirtiendo al sistema métrico decimal tenemos: $h_o = 1500 \times 4.88 = 7920 \text{ kcal/h } ^{\circ}\text{C m}^2$

CALCULO DEL COEFICIENTE TOTAL DE TRANSFERENCIA:

$$U_c = \frac{h_i(h_{i0})}{h_i + h_{i0}} = \frac{4777.64(7920)}{4777.64 + 7920} = 2979.99 \text{ kcal/h } ^{\circ}\text{C m}^2$$

$$R_D = 0.005, \text{ de donde } h_D = \frac{1}{R_D} = \frac{1}{0.005} = 200$$

$$U_D = \frac{U_c(h_D)}{U_c + h_D} = \frac{2979.99(200)}{2979.99 + 200} = 187.42 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^{\circ}\text{C}$$

REQUERIMIENTOS CALORICOS:

CALOR NECESARIO PARA ELEVAR LA TEMPERATURA DE LA SOLUCION, desde 71 que es la temperatura después de la alimentación de la lechada de cal, (dato experimental), hasta 95 °C que es la temperatura de ebullición de la solución en la Cd. de México (dato experimental). Si la planta se encuentra situada al nivel del mar, la temperatura de ebullición será de 103 a 105°C

$$Q = \frac{W_{sol.} (C_{p_{sol.}}) (\Delta t)}{\theta} = \frac{16,700 \text{ l} (1.0425 \text{ kg/l}) (1 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}) (95-71)}{1 \text{ h}} = 417,840 \text{ kcal/h} \text{ (en la Cd. de México)}$$

CALOR NECESARIO PARA MANTENER LA TEMPERATURA DE LA SOLUCION DURANTE LA DEFECACION: este calor es equivalente a las pérdidas de calor por conducción y radiación; para facilidad de cálculo se considerará un 20 % del calor total requerido para el calentamiento (para elevar la temperatura). Por lo cual se tendrá:

$$Q_{\text{mantener la temp.}} = 417,840 (0.2) = 83,568 \text{ kcal/h} \text{ (en la Cd. de México)}$$

CALCULO DEL AREA DE TRANSFERENCIA REQUERIDA PARA PROPORCIONAR ESTE CALOR: este área corresponderá al área de un serpentín de vuelta sencilla introducido en el seno de la solución, cercano a las paredes del tanque cilíndrico, por encima del cono. Por razones de tipo técnico y económico, se emplea serpentín en lugar de enchaquetamiento, debido a que este último proporciona un área menor de transferencia, y el tipo de vapor que se tendría que usar sería de una presión y una temperatura mayores que en el caso del serpentín.

El vapor que se empleará será vapor de 2.81 kg/cm² y una temperatura de sobrecalentamiento de 260 °C (40 lb/in² y 500 °F de sobrecalentamiento)

$$A = \frac{Q_t}{U_D (\text{LMTD})} = \frac{501,408}{187.42 \left[\frac{260 - 130.7}{\ln \left(\frac{260-71}{130.7-95} \right)} \right]} = 23.84 \text{ m}^2 = 256.68 \text{ ft}^2$$

GASTO DE VAPOR :

$$W_v = \frac{Q_{\text{tot.}}}{Q_{\text{cedido por el vapor}}} = \frac{501,408 \text{ kcal/h}}{(713.8 - 131.14) \text{ kcal/kg}} = 860.55 \text{ kg/h}$$

Si el volumen específico del vapor de este tipo es = 0.788 m³/kg , el gasto en volumen será:

$$860.55 \text{ kg/h} (0.788 \text{ m}^3/\text{kg}) = 678.11 \text{ m}^3/\text{h} (35.31 \text{ ft}^3/\text{m}^3)(1 \text{ h}/60 \text{ min}) = 399.1 \text{ ft}^3/\text{min}$$

Corrigiendo por presión y temperatura con respecto a $t = 60 \text{ }^\circ\text{F}$ y $P = 14.7 \text{ lb}/\text{in}^2$, el gasto de vapor a manejar es:

$$391.1 \left(\frac{14.7}{54.7} \right) \left(\frac{460 + 500}{520} \right) = 198.01 \text{ ft}^3/\text{min}$$

El diámetro de tubo recomendado para este gasto de vapor es de $2\frac{1}{2}$ " de cédula 40 (tabla B-15 del Crane), lo cual daría un $P/100$ de $0.107 \text{ lb}/\text{in}^2$. El área transversal de esta tubería es 0.03322 ft^2 , y su diámetro exterior es de 2.875 " , 0.2396 ft , por lo que la longitud del serpentín será:

$$L = \frac{A_{\text{tot. requerida}}}{\text{Circunferencia del tubo}} = \frac{256.68 \text{ ft}^2}{0.2396 \text{ ft} (3.1416)} = 341.0 \text{ ft} (0.3040 \text{ m}/\text{ft}) = 103.66 \text{ m}$$

El número de vueltas del serpentín, si éste está colocado a 12.5 cm de la pared del tanque (y en el seno de la solución), y fijado a la pared por medio de soleras, a las cuales no estará soldado (para así poder sacar lo del tanque para poder efectuar la limpieza tanto del tanque como del serpentín de las impurezas incrustadas). Por lo que el número de vueltas del serpentín serán:

$$\# \text{ de vueltas} = \frac{103.66 \text{ m}}{(2.95 \text{ m} - 0.25 \text{ m})(3.1416)} = 13 \text{ vueltas}$$

$$V_{\text{ocupado por el serpentín}} = \frac{D_{\text{ext. del tubo}} (\pi) (L)}{4} = \frac{2.875 \text{ in} (2.54 \text{ cm}/\text{in})(3.1416)(103.66)}{4} = 0.431 \text{ m}^3 = 431 \text{ l de donde:}$$

la altura libre del cilindro del tanque será: $25 \text{ m}^3 - 5.49 \text{ m}^3$ (del cono) = 19.51 m^3

$19.51 \text{ m}^3 - (16.7 - 5.49) \text{ m}^3 - 0.431 \text{ m}^3 = 7.869 \text{ m}^3$ por lo que la altura será:

$$h = \frac{7.869(4)}{(2.95)^2} = 1.048 \text{ m} \text{ donde la altura del cilindro ocupada por el}$$

serpentín y el volumen del líquido será: $2.95 \text{ m} - 1.048 \text{ m} = 1.902 \text{ m}$ menos la altura del serpentín = $(2.875 \text{ in} \times 0.0254 \text{ m}/\text{in})/13 \text{ vueltas} + (13 \text{ vueltas} \times 0.03 \text{ m de separación entre vuelta y vuelta}) = 1.339 \text{ m} = 1.34 \text{ m}$ por lo que el serpentín estará a unos 0.562 m por dentro del líquido, lo que equivale a un volumen aproximado de 3.84 m^3 , que deja un buen margen de seguridad para la posible evaporación del solvente.

Cuando se realice la operación de disolución de lodos o la extracción con agua de cafeína de los carbones agotados, no se empleará el serpentín, sino que se usará calentamiento directo por medio de la purga de vapor colocada en el fondo del tanque.

TIEMPO REQUERIDO DE CALENTAMIENTO:

$$\Theta = \frac{\left(\ln \frac{T_1 - t_1}{T_1 - t_2} \right)}{\left(\frac{WC}{Mc} \right) \left(\frac{k_1 - 1}{k_1} \right)} \quad (4.7)$$

Donde: $k_1 = e^{(U_b A / WC)}$

T_1 = Temperatura de entrada del vapor en °C

t_1 = Temperatura inicial de la solución, en °C

t_2 = Temperatura final de la solución, en °C

W = Gasto de vapor, en kg/h

C = Calor latente de vaporización a la presión del vapor, en kcal/kg

M = Cantidad de solución, en kg

c = Calor específico de la solución, en kcal/kg

A = Área de transferencia de calor, en m^2

U_D = Coeficiente total de transferencia de calor, en kcal/h m^2

Substituyendo valores :

$$k_1 = \left[e^{((187.42)(23.84)/(860.55)(582.21))} \right] = 1.00896$$

Por lo que la ec. 4.7 queda:

$$\Theta = \frac{\left(\ln \frac{260 - 71}{260 - 95} \right)}{\left(\frac{(860.55)(582.21)}{(17,410)(1)} \right) \left(\frac{(1.00896 - 1)}{1.00896} \right)} = \frac{0.1358}{0.2555} = 0.532 \text{ h} \times 60 \text{ min/h} = 32 \text{ min}$$

EVAPORACION DEL SOLVENTE DURANTE LA DIGESTION:

Si el tiempo que se deja reaccionar la solución a la temperatura de ebullición es de 30 min (tiempo requerido para la reacción del NaClO), la evaporación ocasionada a la solución será:

$$Q_{\text{evap.}} = Q_T - Q_{\text{para mantener la temperatura}} = Q_{\text{calent.}} = 417,840 \text{ kcal/h}$$

$$W_{\text{evap.}} = \frac{Q_{\text{evap.}} \Theta}{\lambda} \Big|_{\text{a p. at.}} = \frac{417,840 \text{ kcal/h} (0.5 \text{ h})}{977 \text{ BTU/lb} (0.252 \text{ kcal/BTU})(2.2 \text{ lb/kg})} = 257.14 \text{ kg de agua.}$$

Durante el proceso de digestión se evaporarán entonces 257.14 kg de agua en los 30 min que dure ésta, pero aún así el serpentín quedará aproximadamente a 0.52 m dentro del fluido. Si se desea evitar un consumo excesivo de vapor, se recomienda disminuir el gasto de vapor una vez alcanzada temperatura de ebullición, hasta un 20% ó 25% de su valor original.

c) CALCULO DEL TANQUE DE ADSORCION (T-2) .

Se empleará un tanque cilindro-cónico de similares características de T-1 , con excepción de que la descarga será exclusivamente realizada por el fondo cónico.

Como el tanque T-2 será alimentado con cargas constituidas de cristales de primera cristalización (cargas promedio de 3500 kg), cargas de cristales de aguas madres y con aguas madres de una calidad razonable (ésto no muy recomendable, sin embargo en el caso de que la producción lo exija podrá hacer), y aparte se alimentará también carbón activado nuevo para los cristales, se recomienda de suficiente capacidad para recibir hasta 5000 kg de cargas de cristales de primera cristalización, por lo que se empleará un tanque de similares características y capacidad que T-1 ; el agitador será de una potencia similar. Podemos considerar que el volumen, el área de transferencia de calor, los coeficientes de transferencia de calor y el tipo de vapor empleado son idénticos a los calculados para T-1 , de donde los requerimientos de vapor son:

CALOR REQUERIDO PARA CALENTAR DESDE 70 HASTA 95°C:

El tiempo recomendado, una vez a la temperatura de ebullición la solución, para que la reacción del carbón sea completa varía entre 45 y 60 minutos (ver capítulo III), lo que requerirá un calor suficiente para mantener la solución a la temperatura de ebullición. Considerando una alimentación promedio de 5500 kg (entre cristales de primera cristalización y de aguas madres), con un promedio de 1400 kg de agua, tendremos aproximadamente 7000 kg de agua limpia y un 8 % de carbón, a ser alimentados a los cristales húmedos. La cantidad de carbón está en función de los cristales húmedos, y nos da 440 kg de carbón (22 bolsas de carbón activado "Actibon" de 20 kg c/u). Rara vez el pH será menor de 8, pero cuando esto suceda se necesitará ajustarlo a este valor, para lo cual puede ser empleada una solución de NaOH.

$$Q = (5500 + 8550 + 440)(1)(95 - 70) = 362,250 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{pérdidas}} = 362,250(0.2) = 72,450 \text{ kcal/h}$$

Si se emplea vapor de 40 lb/in^2 (2.81 kg/cm^2) y 500°F (260°C) de precalentamiento, el gasto de vapor será:

$$W_{\text{vapor}} = \frac{362,250 - 72,450}{582.21} = 746.64 \text{ kg/h} \quad (0.788 \text{ m}^3/\text{kg}) = 588.35 \text{ m}^3/\text{h} \quad (35.31$$

$$\text{ft}^3/\text{m}^3)(60 \text{ min/h}) = 346.24 \text{ ft}^3/\text{min}$$

Corrigiendo por presión y temperatura tendremos:

$$346.24 \frac{14.7}{54.7} \frac{960}{520} = 171.78 \text{ ft}^3/\text{min}, \text{ por lo que es la misma tubería del serpentín.}$$

ALTURA LIBRE DEL LIQUIDO:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} / 80^\circ\text{C} = 971.83 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{caféina}} = 1.23(971.83 \text{ kg/m}^3) = 1195.35 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{carbón act.}} = 0.336 \text{ a } 0.432 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{\text{soluc.}} = \frac{4100 \text{ kg de caféina}}{1195.35 \text{ kg/m}^3} + \frac{9950 \text{ kg agua}}{971.83 \text{ kg/m}^3} + \frac{440 \text{ kg de carbón activado}}{0.35 \text{ g/cm}^3 (1 \text{ kg}/1000 \text{ g}) (1 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)} = 14.9 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{libre del tanque}} = 19.51 - (14.9 - 5.49) - 0.431 = 9.669 \text{ m}^3$$

$$h_{\text{libre}} = \frac{9.669 \times 4}{3.1416(2.95)^2} = 1.1225 \text{ m} = 1.123 \text{ m}$$

$$h_{\text{sol. en el cilindro}} = 2.95 \text{ m} - 1.123 \text{ m} = 1.827 \text{ m}$$

$h_{\text{del serpentín}} = 1.34 \text{ m}$, por lo que el serpentín estará:

$1.827 \text{ m} - 1.34 \text{ m} = 0.487 \text{ m} = 0.49 \text{ m} = 3,350 \text{ l}$ de solución, que puede ser evaporada sin que el serpentín sobresalga de la solución, y esto nos da un buen margen de seguridad para el tratamiento de adsorción, ya que el tiempo de reacción será entre 45 y 60 min, por lo que la evaporación será mayor.

CALCULO DEL TIEMPO NECESARIO PARA EL CALENTAMIENTO:

Para efectuar este cálculo se recurrirá a la fórmula 4.7 :

$$\Theta = \frac{\left(\ln \frac{260 - 70}{260 - 95} \right)}{\left(\frac{746.64}{14,490} \right) \left(\frac{582.21}{1} \right) \left(\frac{1.0103 - 1}{1.0103} \right)} = 0.4613 \text{ h} = 27.68 \text{ min}$$

La evaporación del solvente durante una hora de reacción será:

$Q_{\text{evap}} = Q_T - Q_0$, donde Q_0 es el calor necesario para mantener la temperatura de la solución, substituyendo tenemos:

$W_{\text{evap.}} = \frac{362,250 \text{ kcal/h (1 h)}}{977 \text{ BTU/lb (0.252 kcal/BTU) (2.2 lb/kg)}} = 668.79 \text{ kg de sol-}$
 vente evaporados durante el calentamiento para la reacción, y equivale a un volumen de 0.688 m^3 por lo que el serpentín estará todavía dentro del líquido 0.39 cm .

d) CALCULO DE LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO Y CALENTAMIENTO DE AGUA DE PROCESO (TC-1 y TC-2).

Consideraciones:

1) El requerimiento mínimo de litros de agua en el proceso es de 25,000, ya que se usará para disolución, lavado de tortas de filtrado, disolución de lodos, y para la preparación de la lechada, así como para el calentamiento del secador.

2) El calor para el calentamiento del agua será proporcionado por medio de vapor introducido directamente en el agua (con un tubo sumergido en ésta), tal como sale de la caldera (40 lb/in^2 y una temperatura de 500°F), para así disminuir grandemente los gastos de equipo; cabe hacer la aclaración de que buena parte de este vapor será desperdiciado por burbujeo.

3) Los tanques de calentamiento no deben estar llenos a toda su capacidad, debido a que al burbujear el vapor habrá derramamientos y además el vapor de calentamiento se condensara en el seno del líquido.

4) Los tanques no necesitan ser de acero inoxidable; sin embargo es necesario que estén bien aislados para evitar excesivas pérdidas de calor y accidentes.

5) De preferencia el agua debe ser tratada con anterioridad, esto se conseguirá mediante un intercambiador de iones (de zeolitas o de algún otro tipo), sobre todo si la planta se encuentra en un sitio donde la dureza de las aguas es apreciable.

6) Se usarán dos tanques de 18,000 l cada uno, cilíndricos, de una altura igual a 1.5 veces el diámetro.

CALCULO DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE:

$$V = \frac{D^2 h \pi}{4} = \frac{1.5 D^3 \pi}{4} \text{ de donde el diámetro del tanque será:}$$

$$D = \left(\frac{4(18 \text{ m}^3)}{3.1416 (1.5)} \right)^{1/3} = 2.5 \text{ m}, \text{ por lo que la altura será, } h = 1.5(2.5 \text{ m}) =$$

= 3.57 m. Por lo que el volumen recalculado será:

$$V_{\text{recalc.}} = \frac{(2.5)^2 (3.57) (3.1416)}{4} = 18.408 \text{ m}^3 = 18,408 \text{ l}$$

LOS REQUERIMIENTOS CALORICOS POR TANQUE :

$$W_{\text{H}_2\text{O}} \text{ por tanque} = 15,000 \text{ l} = 15 \text{ m}^3$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{20^\circ\text{C}} = 998.25 \text{ kg/m}^3$$

$$Q = 15 \text{ m}^3 (998.25 \text{ kg/m}^3) (1 \text{ kcal/kg h } ^\circ\text{C}) (80^\circ\text{C} - 18^\circ\text{C}) =$$

$$= 928,372.5 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{\text{pérdidas}} = 928,372.5 \text{ kcal/h} (0.2) = 185,674.5 \text{ kcal/h}$$

Por lo que si el vapor alimentado es el mismo que en casos anteriores (40 lb/in² y 500°F), el gasto de vapor será:

$$W_{\text{vapor}} = \frac{(928,372.5 + 185,674.5) \text{ kcal/h}}{582.21 \text{ kg/kcal}} = 1913.48 \text{ kg/h}$$

Suponiendo una eficiencia de un 85 % de conversión del vapor (o sea que se burbujeará el 15 % del vapor, el cual se perderá en la atmósfera), se necesitan 2249.6 kg de vapor/h para el calentamiento total del agua, si la alimentación del vapor es de 500 kg/h se necesitarán 4.5 h para efectuar el calentamiento, por lo que la cantidad de condensado en este tiempo será:

$$500 \text{ kg/h} (4.5 \text{ h}) (0.85) = 1912.5 \text{ kg de agua condensada por tanque.}$$

e) TANQUE DE PREPARACION DE FILTRO AYUDAS. (TA-2)

En este tanque se prepararán las filtro ayudas que servirán como precapa de filtración. La cantidad máxima de éstas será de 130 kg y se emplearán 5 l de agua por cada kg de filtro ayuda. No es necesaria la agitación mecánica ni el suministro de vapor. El tanque puede ser de cualquier material metálico como fierro fundido, acero al carbón, etc. El volumen del tanque será:

ρ de los filtro ayudas = 0.4 kg/l (promedio)

$$V_{\text{tanque}} = \frac{(130 \text{ kg máximo})}{0.4 \text{ kg/l}} + (5 \text{ l de H}_2\text{O/kg de F.A.}) = 975 \text{ l} = 0.975 \text{ m}^3$$

Si el tanque es cilíndrico de igual altura que diámetro, tenemos:

$$D = \left(\frac{(4)(0.975) \text{ m}^3}{3.1416} \right)^{1/3} = 1.08 \text{ m}, \text{ por lo que el volúmen recalculado se-}$$

$$\text{rá} = 0.9894 \text{ m}^3 \text{ o sea } 989.4 \text{ l}$$

f) CALCULO DEL TANQUE RECEPTOR DE LICORES CLARIFICADOS ANTES DE PRIMERA CRISTALIZACION. (TA-3).

Este tanque servirá como almacenador y distribuidor de licores de de ca da do clarificados después de salir del tanque defecador y pasar por el filtro F-1 y antes de entrar a los cristalizadores C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5, así como también servirá de tanque de almacenamiento si es que llega necesitarse por haber exceso de aguas. Su volúmen será de 4000 l. Sus dimensiones serán:

$$D = \left(\frac{(4)(4 \text{ m}^3)}{3.1416} \right)^{1/3} = 1.72 \text{ m}, \text{ por lo que } h = 1.72 \text{ m} \text{ y el volúmen recalculado será} = 3.997 \text{ m}^3 = 3,997 \text{ l}$$

g) CALCULO DE LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE AGUAS MADRES. (TA-4, TA-5, TA-6, y TA-7).

En estos tanques se almacenaran las aguas madres, una vez centrifugadas y antes de mandarlas a los evaporadores, así como los licores tratados varias veces; deberán tener una capacidad suficiente para almacenar las aguas madres de cargas completas (alrededor de 20,000 l). Con objeto de facilitar la limpieza de ellos, deberán contar con facilidad de acceso al interior, así como tuberías auxiliares de entrada y salida de licores, de vapor y agua limpia. Contarán también con indicadores de nivel.

Se recomiendan tanques cilíndricos de $h = 6D$, colocados horizontalmente. El número recomendado de tanques es de 4, con objeto de evitar en lo posible las mezclas de licores de diferentes calidades, y el retraso en el proceso por exceso de aguas en el mismo.

Se recomienda como material de construcción acero al carbón, habiendo la posibilidad de encontrar en el mercado tanques de desecho (por ejemplo las pipas de transporte de combustible) a buen precio. Las dimensiones

de cada tanque serán:

$$D = \frac{(4)(20 \text{ m}^3)^{1/3}}{(6)(3.1416)} = 1.62 \text{ m} , \text{ por lo que } h = 6(1.62 \text{ m}) = 9.72 \text{ m} , \text{ por}$$

lo que el volumen recalculado será = $20.035 \text{ m}^3 = 20,035 \text{ l/tanque}$.

h) TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE AGUA PARA LA PLANTA. (TA-8).

Es conveniente que la planta tenga un tanque de almacenamiento de agua, para así evitar en lo posible la falta de agua tanto en el proceso como en la planta. Esto es recomendable (la existencia de este tanque), aunque la planta se encuentre en un lugar en el que haya suficiente agua. El tanque debe contener por lo menos el volumen equivalente a cuatro cargas (100 m^3 aproximadamente). Se recomienda que sea elevado, así como que cuente con una bomba. No se darán las dimensiones, debido a que en estos casos es el fabricante el que puede recomendar el óptimo, tanto en forma, material de construcción, altura a la que se debe colocar, volumen recomendado para la cantidad de agua que se maneja, etc.

4.2.2.2 CALCULO DE LOS FILTROS.

Los licores provenientes de los pasos de defecación así como de la sorción, contiene lodos y carbón respectivamente, además de impurezas y una parte pequeña de cafeína (ver capítulo III), los cuales deben ser eliminados antes de enviar los licores a cristalizar, para efectuar esta operación se emplearan filtros.

Existen en el mercado infinidad de equipos de filtración, por lo que el efectuar una selección es en algunos casos difícil. Los filtros para el proceso fueron elegidos en base a su capacidad de filtración, flujo de licores, volumen de torta a manejar, posibilidad de trabajo a temperaturas de ebullición ($93 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$), etc.

CALCULO DE LOS FILTROS:

a) FILTRO F-1 .

Este estará colocado a la salida del tanque defecador (T-1). Debe tener suficiente capacidad para contener los lodos de defecación, facilidad de limpieza y recuperación de torta, y además tener pocas pérdidas tanto de presión como de temperatura.

$$\text{GASTO} = 17,410 \text{ kg}/0.5 \text{ h}$$

$$\text{DENSIDAD} = (17,410 \text{ kg})/(16,000 \text{ l}) = 1.088 \text{ kg/l}$$

$$P_{\text{entrada}} = 90 \text{ lb/in}^2$$

$$\mu \Big|_{90^\circ\text{C}} = 1.12 \text{ cp}$$

$$T = 95^\circ\text{C}$$

$$\text{Filtro Ayuda} = 100 \text{ Kg}$$

$$\% \text{ de s\u00f3lidos} = 2 \% \text{ en volumen} = 4.31 \% \text{ en peso}$$

Lo que ms interesa es pulir el licor, ya que los s\u00f3lidos disueltos suspendidos son el contaminante (cal, fosfato c\u00e1lcico e impurezas coloidales).

$$\text{Gasto en GPM} = \frac{16000 \text{ l}}{0.5 \text{ h}} = \frac{32,000 \text{ l/h}}{(3.785 \text{ l/gal}) (60 \text{ min/h})} = 140.9071 \text{ GPM}$$

$$W = \text{peso de s\u00f3lidos en torta seca} = \omega V + w_{F.A.} \left(\frac{\rho(c)}{1 - m(c)} \right) V + w_{F.A.} \quad (4.8)$$

Donde:

ω = peso de s\u00f3lidos.

V = volumen total de la soluci\u00f3n.

$w_{F.A.}$ = peso de filtro ayuda adicionado.

ρ = densidad de la soluci\u00f3n.

c = fracci\u00f3n de s\u00f3lidos en la suspensi\u00f3n = $\frac{\text{peso de s\u00f3lidos insolubles}}{\text{peso de la soluci\u00f3n total}}$

$$= \frac{750}{17,410} = 4.31 \times 10^{-2}$$

m = relaci\u00f3n de humedad de la torta lavada =

$$= \frac{\text{peso de torta lavada h\u00fameda}}{\text{peso seco}} = \frac{200}{140} \text{ (dato experimental de planta piloto)}$$

Substituyendo en la ec. 4.8 tenemos:

$$W = (15,000 \text{ l}) \left[\frac{1.088 \text{ kg/l} (0.0431)}{1 - \frac{200}{140} (0.0431)} \right] + 100 = 899.512 \text{ kg de torta seca.}$$

$$V_{\text{torta}} = V_{\text{sol.}} (\% \text{ s\u00f3lidos}) + V_{F.A.} + V_{\text{humedad}} =$$

$$= (16,000 \times 0.02) + \left(\frac{100}{0.4} \right) + (899.512 \times 0.3) = 839.9 \text{ l} = 0.8399 \text{ m}^3$$

Si la relaci\u00f3n de flujo recomendada para este tipo de soluci\u00f3n (con % de s\u00f3lidos compresibles) es de aproximadamente 1 gal/min ft² (dato tomado de la T\u00e9sis para recibir el t\u00edtulo de Ingeniero Qu\u00edmico por Eduardo Arcoiniega Garc\u00eda Heras y Daniel Arcoiniega Garc\u00eda, bajo el t\u00edtulo de "Consideraciones T\u00e9cnicas en Filtraci\u00f3n, 1975, U.N.A.M., tabla # 1). El \u00e1rea

de filtración será:

$$A = \frac{(\sqrt{V/\theta})}{(\sqrt{VA\theta})} \quad \text{-----} \quad (4.9)$$

Donde:

$\frac{V}{A\theta}$ = relación de flujo recomendada.

$\frac{V}{\theta}$ = gasto volumétrico.

A = área de filtración.

$$A = \frac{140.907}{1} = 140.907 \text{ ft}^2 = 13.09 \text{ m}^2$$

Por lo que podemos emplear (de la tesis mencionada anteriormente, tabla # 2), para este área de filtración y volumen de torta:

- a) Un filtro prensa de placas verticales.
- b) Un filtro de tanque cilíndrico horizontal con hojas verticales.
- c) Un filtro de tanque cilíndrico horizontal con hojas horizontales.
- d) Un filtro de tambor rotatorio continuo (del tipo usado en la industria del azúcar).

Recomendamos el filtro de tanque cilindro-horizonta l de placas verticales, en función de su costo inicial, así como del costo de mantenimiento y facilidad de trabajo. Debido a la naturaleza de los lodos se recomienda como medio filtrante lonas y posiblemente se podrían emplear filtros "Carbac" (placas de carbón activado-resina-celulósica, con el cual se daría una decoloración previa a los licores, y podría ser disminuida la de carbón en el segundo tratamiento, o sea el de adsorción. Esto deberá ser reafirmado en posteriores experimentaciones.).

b) FILTRO (F-2).

Este estará colocado a la salida del tanque de adsorción (T-2), debe a su vez tener facilidad de manejo, capacidad suficiente para detener el carbón activado y las impurezas retenidas en él, el medio filtrante recomendado son lodos. Debe haber un control más riguroso de la temperatura debido a que los licores pasan ya muy puros, y con ligeros descensos de temperatura pueden cristalizar en el interior del filtro.

$$\begin{aligned} \text{GASTO} &= 14,690 \text{ kg}/0.5 \text{ h} \\ \rho \Big|_{90^\circ\text{C}} &= \frac{14,690 \text{ kg}}{14,839.75 \text{ l}} = 0.9899 \text{ kg/l} \\ \mu \Big|_{90^\circ\text{C}} &= 1.3 \text{ cp} \end{aligned}$$

$$T = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$$

% de sólidos = 9.2 % en volumen, ó 5.3 % en peso.

Lo que interesa es pulir el licor, ya que las impurezas (carbón en mayoría), que son insolubles, son extrañas al proceso, e sea que deben ser eliminadas de los licores; es recomendable la recirculación para así eliminar la mayoría del carbón.

$$\text{Gasto en GPM} = \frac{14,839.75 \text{ l}/0.5\text{h}}{(3.785 \text{ l/gal}) (60 \text{ min/h})} = 130 \text{ GPM}$$

Empleando la ec. 4.8 tenemos:

$$W = (14839.75) \left[\frac{(0.9899)(0.053)}{1 - \frac{200}{140} (0.053)} \right] = 842.35 \text{ kg}$$

$$V_{\text{torta}} = 14,839.75 \times 0.092 - (252.71 \text{ l de H}_2\text{O retenidos}) = 1617.92 \text{ l}$$

Si la relación de flujo recomendada es para este tipo de soluciones un 5 % de sólidos compresibles es de aproximadamente 1.5 gal/min ft^2 , por lo que de acuerdo con la ec. 4.9, el área de filtración será:

$$A = \frac{130.69}{1.5} = 87.127 \text{ ft}^2 = 8.094 \text{ m}^2$$

Para esta área de filtración, contenido de sólidos y volumen de torta, se recomiendan los siguientes filtros:

- a) Filtro prensa.
- b) Filtro de tanque cilíndrico horizontal de placas verticales.
- c) Filtro de tanque cilíndrico horizontal de placas horizontales.

Se recomienda el mismo tipo de filtro del inciso anterior (el filtro b), o sea el filtro de tanque cilíndrico horizontal de placas verticales. Se recomienda en ambos casos que el filtro cuente con placa de barrido, para facilitar las operaciones de limpieza y recuperación de la torta.

c) FILTRO (F-3).

Este es un filtro de seguridad o pulido de licores, estará situado después del filtro F-2, y servirá para retener las posibles partículas de carbón que hayan pasado en el filtro F-2, su función es la total eliminación del carbón residual.

En el gasto a manejar se incluirán 1500 kg de agua de lavado caliente, se considerará que el 1 % del carbón permanece en la solución después de haber pasado ésta por el filtro F-2, que por adsorción se retiene en el filtro F-2 el 3 % de la cafeína. Se añadirán a su vez 30 kg de filtro ayu-

da.

$$\text{Gasto en GPM} = (15,304.966)/(0.5)(3.785)(60) = 134.786 \text{ GPM}$$

$$\rho = \frac{15459.051}{15304.966} = 1.01 \text{ kg/l}$$

$$\% \text{ de s\u00f3lidos} = 0.03 \% \text{ en peso} = 0.07 \% \text{ en v\u00f3lumen}$$

Es de inter\u00e9s eliminar todo el carb\u00f3n, por lo que se usar\u00e1n 30 kg promedio de filtro ayudas por carga. Empleando la f\u00f3rmula o ec. 4.8 tenemos:

$$W = \left[\frac{1.01 (0.0003)}{1 - \frac{15}{12} (0.0003)} \right] (15,304.966) + 30 = 34.639 \text{ kg (tambi\u00e9n en este caso el valor de } m \text{ es experimental).}$$

$$V_{\text{torta}} = 15,304.966(0.0007) + \frac{30}{0.4} + 10.4 = 96.11 \text{ l}$$

Si la relaci\u00f3n recomendada de flujo es de 15 gal/min ft², y substituyendo en la ec. 4.9, el \u00e1rea ser\u00e1:

$$A = \frac{134.786}{15} = 8.99 \text{ ft}^2 = 0.835 \text{ m}^2$$

Los filtros recomendados para esta \u00e1rea de filtraci\u00f3n, contenido de s\u00f3lidos y v\u00f3lumen de torta son:

- a) Filtro de cartuchos.
- b) Filtro de hojas verticales en tanque vertical.
- c) Filtro de platos horizontales.
- d) Filtro prensa.

El filtro m\u00e1s recomendado es el de cartuchos, el medio filtrante ser\u00e1 de celulosa-acr\u00edlico. Con este tipo de filtro se garantiza una total eliminaci\u00f3n del carb\u00f3n residual.

4.2.2.3 CALCULO DE LOS CRISTALIZADORES.

La elecci\u00f3n de los cristalizadores se basa en las siguientes consideraciones:

a) Consideraciones econ\u00f3micas, tiempo y costo de operaci\u00f3n, de instalaci\u00f3n, etc.

b) Eficiencia de cristalizaci\u00f3n.

c) Tipo de soluci\u00f3n a manejar.

La operaci\u00f3n de cristalizaci\u00f3n puede ser realizada por:

a) Enfriamiento.

- b) Evaporación del solvente.
- c) La combinación de ambos.
- d) Algún otro tipo.

Dada la naturaleza de las soluciones a manejar en el proceso, se recomienda tener dos tipos de cristalizadores.

2.2.3.1 CRISTALIZADORES C-1, C-2, C-3, C-4 Y C-5 .

Servirán para manejar soluciones impuras (por ejemplo los licorosos defecados, los licorosos de lodos, etc.), en éstos no es conveniente la eliminación del solvente debido a que aumentaría la concentración de impurezas y por lo tanto las cosechas de cristales serían más impuras; para ese caso son recomendables los cristalizadores del Swenson-Walker.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS CRISTALIZADORES SWENSON-WALKER.

Es un cristalizador continuo con enfriamiento por medio de un líquido, generalmente agua. Este tipo de cristalizadores consiste en una artesa descubierta de 61 cm de anchura, con fondo semicilíndrico, una camisa refrigerante soldada a la pared exterior de la artesa, y un agitador en espiral de baja velocidad y paso largo cerca del fondo de la artesa, pero no tan próximo que la toque. Este aparato es de ordinario de 3 m de largo y pueden unirse varios para aumentar su capacidad. La longitud máxima movida por un eje es de 12 m (40 ft); si se desean longitudes mayores suelen ponerse varios cristalizadores unos sobre otros y dejar que la solución caiga en cascada de un grupo a otro.

La solución caliente entra por un extremo de la artesa, y el agua de enfriamiento circula por la camisa a contracorriente de la solución. Cuando el aparato está bien regulado, los núcleos de cristalización empiezan formarse a corta distancia del punto de entrada de la solución. La función del agitador en espiral no es la de agitar ni transportar los cristales; sus fines son:

- a) Impedir la acumulación de cristales sobre la superficie refrigeradora.
- b) Levantar los cristales formados y derramarlos a través de la solución.

De esta manera los cristales crecen mientras están libremente suspendidos en la solución.

Al final del cristalizador puede haber un vertedero de rebosamiento el que los cristales y las aguas madres rebosan para caer en una caja de escurrimiento, desde las que las aguas madres vuelven al proceso y los

crisales húmedos son rastreados hasta una centrifuga. En otros casos, una corta sección de un transportador de tornillo sin fin inclinado extrae los crisales de la solución y los lleva a la centrifuga, mientras las aguas madres rebosan en un punto conveniente. La ventaja de este tipo de cristalizador sobre el de tanque son su elevada capacidad, una gran reducción de espacio de piso, y del material en curso de fabricación y, en especial, la economía de mano de obra. Para alcanzar temperaturas finales bajas, se emplea para el enfriamiento salmuera refrigerada en lugar de agua.

CALCULOS:

Dtos: 15,547.26 kg de solución, se desea obtener 500 kg/h de cristales.

Concentración de sólidos en solución: 0.2654

Concentración de cafeína en solución: 0.2487

$$R = \frac{212.21}{194.21} = 1.09268$$

$t_{\text{sol. 1}} = 88 \text{ }^\circ\text{C}$ (a la entrada del cristalizador).

$t_{\text{sol. 2}} = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ (a la salida del cristalizador).

$T_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de entrada del agua).

$T_2 = ?$ (temperatura de salida del agua, calculada en base a un balance de calor).

$S_1 = \text{solubilidad a } 88 \text{ }^\circ\text{C} = 20.0$

$S_2 = \text{solubilidad a } 23 \text{ }^\circ\text{C} = 2.0$

$$\Delta H_{\text{crist.}} = 47.124 \text{ kcal/kg}$$

$$U_D \text{ recomendado} = 122 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$$

$$(100)(0.2487) = 24.87 \text{ kg/100 kg de sol.}$$

$$H_0 = 100 - 24.87 = 75.13 \text{ kg de H}_2\text{O/100 kg de sol.}$$

$E = \text{evaporación del solvente} = 0$ (para facilidad de los cálculos, se considera este valor como cero debido a que la evaporación en este tipo de cristalizadores y con el rango de temperaturas que se están manejando es despreciable).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS CRISTALIZADORES AL VACÍO.

Supongamos que se hace llegar una solución caliente y saturada a un recipiente cerrado y aislado en el que se mantiene un vacío y que la solución se alimenta de tal manera que llega a superficie del líquido en el cristalizador. La solución tendrá una temperatura de ebullición concreta bajo el vacío que existe en el recipiente. Si esta temperatura es "inferior" a la de la solución alimentada, ésta se enfriará espontánea y adiabáticamente hasta la temperatura de ebullición correspondiente al vacío del recipiente y alcanzará el equilibrio con respecto al vapor que hay en el cristalizador. Si la solubilidad del soluto disminuye cuando disminuye la temperatura, el enfriamiento producirá cristalización, no sólo a causa del enfriamiento de la solución sino también por efecto de la evaporación de una parte del disolvente, ya que el calor desprendido en el enfriamiento y la cristalización de la solución tiene que convertirse en calor latente de vaporización o evaporación. Esto es un cristalizador al vacío.

En un cristalizador al vacío es necesario asegurarse que la solución entrante llega a la superficie y puede por consiguiente evaporarse instantáneamente hasta llegar al equilibrio con el vapor del cristalizador. Para conseguir esto es necesaria una circulación artificial; de lo contrario la alimentación tenderá a marchar hacia la descarga por el circuito más corto, en especial si la salida está en el fondo del recipiente.

Este tipo de cristalizadores pueden funcionar como aparatos continuos o intermitentes.

CÁLCULOS DEL CRISTALIZADOR AL VACÍO.

Solución a cristalizar = 14,424.02 kg

Concentración = 0.273

$\Delta H_{\text{crist.}} = 47.124 \text{ kcal/kg}$

$T_1 = 90^\circ\text{C}$ (temperatura a la entrada del cristalizador)

$P_{\text{abs.}} = 0.014 \text{ kg/cm}^2$ (lograda por medio de un eyector) = 0.2 psia

Elevación del punto de ebullición = 2.7 °C

$T_{\text{eb. a la presión del cristalizador}} = 11.76^\circ\text{C} + 2.7^\circ\text{C} = 14.46^\circ\text{C} =$

= temperatura de equilibrio en el cristalizador.

$L_w = 585.28 \text{ kcal/kg}$

Q_c = calor de cristalización

Q_p = calor específico de la solución.

$$C = R \left[\frac{(100 W_o) - S(H_o - E)}{100 - S(R - 1)} \right] \quad \text{-----} \quad (4.10)$$

$$C = (1.09268) \left[\frac{(100)(24.87) - (2)(75.13)}{(100) - (2)(1.09268 - 1)} \right] = 25.581$$

$$\frac{100}{25.581} (500) = 1954.58 \text{ kg de sol./h}$$

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE SALIDA DEL AGUA (T_2).

$$1954.58(1)(88 - 23) = 127,047.7 \text{ kcal/h}$$

Suponiendo un gasto de 0.4 m³/min de agua de enfriamiento, tendremos

$$127,047.7 = (999.13)(0.4)(60)(1)(T_2 - 18)$$

De donde $T_2 = 23.3$ °C

CALOR TOTAL REMOVIDO:

$$\text{Para enfriamiento} = 127,047.7 \text{ kcal/h}$$

$$\text{Para cristalización} = 500(47.124) = 23,562.0 \text{ kcal/h}$$

$$\text{TOTAL} = 150,609.7 \text{ kcal/h}$$

LA CAIDA MEDIA DE TEMPERATURA SERA:

$$(\Delta T)_m = \frac{(T_2 - t_2) - (T_1 - t_1)}{\ln \frac{(T_2 - t_2)}{(T_1 - t_1)}} = \frac{(88 - 23.3) - (23 - 18)}{\ln \frac{(88 - 23.3)}{(23 - 18)}} = 23.32$$

LA LONGITUD DEL CRISTALIZADOR SERA:

$$L = \frac{150,609.7}{(0.915)(122)(23.32)} = 57.86 \text{ m} = 189.81 \text{ ft}, \text{ o lo que es lo mismo}$$

4.75 cristalizadores de 40 ft (12 m), como no se emplearán partes de cristalizador entonces se requerirán 5 cristalizadores de 40 ft cada uno (12 m).

TIEMPO DE CRISTALIZACION:

$$\theta = \frac{15,547.26 \text{ kg de sol.}}{1,954.58 \text{ kg de sol./h}} = 7.95 \text{ h} = 8 \text{ horas.}$$

4.2.2.3.2 CRISTALIZADOR C-6 :

Será usado para soluciones más puras (por ejemplo los licores y adsorbidos), debido a que en este tipo de soluciones es conveniente proporcionar la sobresaturación por eliminación del solvente, siendo los cristalizadores- evaporadores (al vacío), los más recomendables para este fin.

\dot{D} = alimentación de cafeína = 14,424.02 kg (0.273) = 3,937.76 kg

$i = 1.09268$

$\Delta T = 90 - 14.46 = 75.54 \text{ } ^\circ\text{C}$

$H_0 = 14,424.02 - 3,937.76 = 10,486.26 \text{ kg}$

$E = \text{evaporación} =$

$$= \frac{(W_0 - H_0)(C_p)(\Delta T) \left[\frac{100 - S(R-1)}{100} \right] + Q_0(R) \left[\frac{100(W_0) - S(H_0)}{100} \right]}{L_w \left[\frac{100 - S(R-1)}{100} \right] - Q_0(R)(S)}$$
$$= \frac{(3937.76 - 10486.26)(1)(75.54) \left[\frac{100 - 1.6(1.09268 - 1)}{100} \right] + 47.124(1.09268)(1.6)}{585.28 \left(\frac{100 - 1.6(1.09268 - 1)}{100} \right) - 47.124(1.09268)(1.6)} +$$
$$+ \frac{47.124(1.09268) \left[\frac{100(3937.76) - 1.6(10486.26)}{100} \right]}{585.28 \left(\frac{100 - 1.6(1.09268 - 1)}{100} \right) - 47.124(1.09268)(1.6)} = 2,226.53 \text{ kg de H}_2\text{O}$$

evaporada por hora.

Substituyendo en la ecuación 4.10 tendremos:

$$C = (1.09268) \left[\frac{100(3937.76) - 1.6(10486.26 - 2226.53)}{100 - 1.6(1.09268 - 1)} \right] = 4,164.48 \text{ kg/h}$$

de cafeína hidratada.

Aguas madres = 14424.02 - 4164.48 - 2226.53 = 8,033.01 kg/h

Cantidad de cafeína al separador = 4164.48 + 20 % de humedad =
= 4,997.376 kg de cafeína 21.19 % húmeda.

Agua: madres a concentración = 8033.01 - 832.896 = 7,200 kg/h de aguas madres.

4.2.2.4 CALCULO DE LOS SEPARADORES DE CRISTALES CF-1 y CF-2 .

Para la separación líquido-sólido del magma cristalino pueden ser empleados filtros que utilicen las fuerzas de gravedad, presión o incluso la fuerza centrífuga; siendo ésta última la que mejor eficiencia presenta para el tratamiento de los licores madres, alcanzando con ella rangos de secado mayores. Los separadores centrífugos hacen uso del principio familiar de que un objeto girando alrededor de un punto central, a una distancia radial de ese punto, se ve afectado por una fuerza. El objeto está constantemente cambiando de dirección, y por ello acelerando, aunque la magnitud escalar de su velocidad puede ser constante; esta fuerza causa que el líquido pase a través de un lecho formado por sólidos porosos, los cuales se mantienen retenidos dentro de un recipiente perforado rotatorio.

En las centrifugas comerciales, la aceleración centrífuga equivale muchas veces la aceleración gravitacional, y varía en múltiplos de la fuerza de gravedad estándar, dependiendo de la velocidad de rotación y de la distancia radial desde el centro de rotación.

De los varios tipos de centrifugas comerciales, se recomienda para el tratamiento de los magmas cristalinos de café, las centrifugas de canasta perforada, sostenida verticalmente por su parte superior, y cuyo ciclo operacional consiste en colocar el magma por la parte superior, hasta la capacidad recomendada. Al accionar el motor, la canasta gira a velocidad constante, permitiendo la eliminación del líquido. Al terminar la eliminación, los cristales son lavados con agua limpia. Después la canasta puede ser detenida y los cristales extraídos manualmente, o puede hacerse girar lentamente en reversa para la extracción de los sólidos, raspándose con una cuchilla auxiliar, y ser extraídos por la parte inferior de la canasta donde se reciben en bolsas. El líquido es eliminado por medio de una tubería de descarga. Las centrifugas pueden ser continuas o intermitentes.

CALCULO DE LA CAPACIDAD DE LA CANASTA.

CENTRIFUGA CF-1:

Para cristales provenientes de los cristalizadores continuos Swenson-Walker.

Capacidad requerida : 500 kg/h de producto hidratado ó 1954.58 kg/h de solución.

Tiempo de trabajo : 8 horas, en ciclos de 25 min

Total manejado/carga: 15,847.46 kg de solución.

Se recomienda trabajar la capacidad de una canasta comercial con una capa cristalina de espesor máximo de 14 a 15 % del diámetro de la canasta.

$$\text{Volumen manejado} = 500 \text{ kg/h} = \frac{(500)(0.03532)}{1.23(0.99823)} = 14.383 \text{ ft}^3/\text{h}$$

Si se trabajan sólo dos ciclos de trabajo por hora, permitiendo acumularse el magma en la canasta en cantidad suficiente para llenar la capacidad recomendada de ésta, siendo el volumen práctico recomendado para centrifugas de canasta con fondo plano:

$$V_p = 0.000197 D^2 H$$

Donde: D = in

$$H = 3/5 (D) = \text{in}$$

$$V_p = \text{ft}^3$$

El volumen a manejar por ciclo = $14.383/2 = 7.1915 \text{ ft}^3/\text{ciclo}$

Por lo tanto las dimensiones serán:

$$D = \left[\frac{5 V_p}{0.000197(3)} \right]^{1/3} = \left[\frac{5(7.1915)}{0.000197(3)} \right]^{1/3} = (25,381.764)^{1/3}$$

$$D = 29.445 = 30 \text{ "}$$

$$H = 30(3)/5 = 18 \text{ "}$$

Una centrifuga comercial nominal de 30 " x 18 " existe en el mercado, y la velocidad de rotación recomendada de trabajo es 1184 rpm, y de secado de 1776 rpm. Esta proporcionará un área de centrifugación de 11.8 ft

CENTRIFUGA CF-2:

Para cristales provenientes del cristalizador al vacio.

Capacidad requerida

$$= 4164.13 \text{ kg}/2\text{h} = \frac{4164.13 (0.03532)}{1.23(0.99823)(2)} = 59.895 \text{ ft}^3/\text{h}$$

Si se maneja el total en 6 cargas, el volumen por ciclo será:

$$V_p = 59.895/6 = 8.6325 \text{ ft}^3/\text{ciclo}$$

$$D = \left[\frac{(5)(8.6325)}{0.000197(3)} \right]^{1/3} = (84,496.915)^{1/3} = 43.944 \text{ in} = D$$

$$H = 3(44)/5 = 26.4 = 27 \text{ in}$$

Nominalmente no existen tales dimensiones, por lo que se recomienda centrifuga de 48"x24" , de fondo plano, con área de centrifugación de 4 ft³ y velocidades recomendadas de 934 rpm para centrifugación y 1401 rpm para el secado.

El tiempo de duración del ciclo depende del tiempo de carga, tiempo de centrifugación y velocidad, así como la velocidad de frenado. El tiempo estimado para esta centrifuga será de 20 min/ciclo más 5 minutos de desgas.

POTENCIA REQUERIDA.

$$\text{CF-1 arranque } P_a = \frac{D^4 H n^2 (27) + (D^2 n^2)}{415 t}$$

Donde: P_a = potencia requerida en HP

D, H = diámetro y altura de la canasta en ft

n = velocidad de rotación en miles de rpm

t = tiempo de aceleración en min (promedio 3 min)

$$P_a = \frac{(2.5)^4(1.5)(1.184)^2 \sqrt{27 + (2.5)^2(1.184)^2}}{415 (3)} = 0.36 \text{ HP}$$

Potencia de giro = P_r

$$P_r = \frac{D^4 H n^2 (1+4n)}{276} = \frac{(2.5)^4(1.5)(1.184)^2 \sqrt{1 + 4(1.184)^2}}{276} = 1.71 \text{ HP}$$

Potencia de secado = P_s

$$P_s = \frac{(2.5)^4(1.5)(1.776)^2 \sqrt{1 + 4(1.776)^2}}{276} = 5.43 \text{ HP}$$

PARA CF-2 :

$$\text{Arranque: } P_s = \frac{(4)^4(2)(0.934)^2 \sqrt{27 + (4)^2(0.934)^2}}{415 (3)} = 14.69 \text{ HP}$$

$$\text{Giro : } P_r = \frac{(4)^4(2)(0.934)^2 \sqrt{1 + 4(0.934)^2}}{276} = 7.66 \text{ HP}$$

$$\text{Secado : } P_s = \frac{(4)^4(2)(1.401)^2 \sqrt{1 + 4(1.401)^2}}{276} = 24.05 \text{ HP}$$

BALANCE POR CARGA REAL:

- CF-1 Alimentación : 15,547.26 kg de magma y 2500 kg de H₂O limpio
 Recuperación : 4,000.00 kg de cafeína (25% de humedad promedio) y 13,047.26 kg de aguas madres.
- CF-2 Alimentación : 12,223.6 kg de magma y 2500 kg de H₂O tratado
 Recuperación : 4,996.96 kg de cafeína (21.2% de humedad promedio) y 9,730 kg de aguas madres.

4.2.2.5 CALCULO DE LOS EVAPORADORES.

El objeto de la evaporación es concentrar una solución que contiene un soluto no volátil y un disolvente volátil. En la inmensa mayoría de las soluciones a evaporar el disolvente es agua. La evaporación se lleva a cabo eliminando una parte del solvente para obtener una solución más concentrada, y se diferencia del secado en que el residuo de la evaporación es líquido; de la destilación, en que el vapor es generalmente un solo componente, y aunque el vapor esté constituido de varios componentes, no es primordial separarlos; y por último de la cristalización, en que lo importante es concentrar y no formar cristales.

Generalmente, en la evaporación el líquido concentrado es el produc-

$$A_3 = \frac{X(L_0)}{U_3(T_2 - T_3)}$$

Partiremos de que $A_1 = A_2 = A_3$

Donde:

I, II y III = primero, segundo y tercer efectos.

F = kg de líquido diluido/h , alimentado al evaporador.

E = kg de agua evaporados/h , (evaporación total).

V = kg de vapor/h , (vapor total alimentado).

W, X y Y = kg de agua evaporada/h , (por efecto del evaporador).

A_1, A_2 y A_3 = superficies de calefacción en m^2 , para los efectos I,II y III respectivamente.

T_0 = temperatura de saturación del vapor en el espacio calefactor, en $^{\circ}C$.

T_f = temperatura de alimentación de la solución, en $^{\circ}C$.

T_1, T_2 y T_3 = temperatura del vapor en los efectos I,II y III respectivamente, en $^{\circ}C$.

L_1, L_2 y L_3 = calor latente de vaporización, en kcal/kg .

H_0 = calor presente en el vapor de calefacción como recalentamiento.

U_1 = coeficiente de transmisión de calor, se recomienda de 2680 kcal/h $^{\circ}C m^2$.

U_2 = coeficiente de transmisión de calor, se recomienda de 1700 kcal/h $^{\circ}C m^2$.

U_3 = coeficiente de transmisión de calor, se recomienda de 980 kcal/h $^{\circ}C m^2$.

La solución de evaporadores de múltiple efecto implica el método de los promedios para hallar la solución. Se necesita tomar una temperatura promedio, efectuar los cálculos y checar las áreas, si éstas no son aproximadamente iguales es necesario recalcular las temperaturas y volver a efectuar los cálculos hasta que las áreas sean aproximadamente iguales.

Datos:

$T_0 - T_3 = 130.7 - 60 = 70.7$ $^{\circ}C$, por lo que las temperaturas promedio serán:

$$T_1 = (70.7) \left[\frac{(1/2680)}{\left[\frac{1}{(1/2680)} + \frac{1}{(1/1700)} + \frac{1}{(1/980)} \right]} \right] = 13$$

$$T_2 = (70.7) \left[\frac{(1/1700)}{\left[\frac{1}{(1/2680)} + \frac{1}{(1/1700)} + \frac{1}{(1/980)} \right]} \right] = 21$$

to valioso mientras que el vapor se condensa y se desecha. Sin embargo, en algún caso concreto puede suceder lo contrario.

Para la refinación de cafeína es recomendable la evaporación de efecto múltiple (por aspectos de economía de vapor, manejo, etc.).

MÉTODOS DE ALIMENTACIÓN:

- a) Alimentación diluida al primer efecto (alimentación directa).
- b) Alimentación diluida en el último efecto (alimentación inversa o a contracorriente).
- c) Alimentación diluida en un efecto intermedio (alimentación mixta).
- d) Alimentación diluida en cada efecto (alimentación en paralelo).

Para el caso particular de refinación de cafeína se recomienda el evaporador de múltiple efecto con alimentación a contracorriente. Este tipo de evaporadores consiste en varios efectos, en el caso del presente trabajo consistirá de tres; la alimentación diluida se introduce al evaporador en el último efecto y se bombea a través de los efectos sucesivos hasta llegar al primero. La alimentación a contracorriente da lugar generalmente a una mayor capacidad que la alimentación directa, cuando la solución concentrada es muy viscosa, y proporciona una mayor economía de vapor cuando la alimentación entra fría, como es el caso de las aguas madres a concentración.

CÁLCULOS.

Se emplearán dos evaporadores de triple efecto, de acero inoxidable y que tendrán similares características. Se denominarán E-1 y E-2.

FORMULAS

En el efecto III:

$$X(L_2) = Y(L_3) + F(T_3 - T_f)$$

En el efecto II:

$$W(L_1) = X(L_2) + (F - Y)(T_2 - T_3)$$

En el efecto I:

$$V(L_0 + H_0) = W(L_1) + (F - Y - X)(T_1 - T_2)$$

La ecuación de balance de materiales:

$$E = W + X + Y$$

El área de transferencia por efecto será:

$$A_1 = \frac{V(H_0 + L_0)}{U_1(T_0 - T_1)}$$

$$A_2 = \frac{W(L_1)}{U_2(T_1 - T_2)}$$

$$T_3 = (70.7) \left[\frac{(1/980)}{\left[\frac{1}{2680} + \frac{1}{1700} + \frac{1}{980} \right]} \right] = 36 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_1 = 130.7 - 13 = 117 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 117 - 21 = 96 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_3 = 96 - 36 = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L_0 = 518.76 \text{ kcal/kg a } T_0 = 130.7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$H_0 = 582.66 \text{ kcal/kg a } T_{\text{sobrecal.}} = 260 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L_1 = 528.00 \text{ kcal/kg a } T_1 = 117 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L_2 = 541.65 \text{ kcal/kg a } T_2 = 96 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L_3 = 563.42 \text{ kcal/kg a } T_3 = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Se desea una evaporación total por hora $E = 4,000 \text{ kg/h}$

Se considera que la elevación en el punto de ebullición es desprecia para efectos de cálculo. La alimentación será $F = 5,000 \text{ kg/h}$ de solución concentrar.

SOLUCION A LAS ECUACIONES:

$$X(541.65) = Y(563.42) + 5000(60 - 20)$$

$$W(528.00) = X(541.65) + (5000 - Y)(96 - 60)$$

$$V(518.76 + 582.66) = W(528.00) + (5000 - Y - X)(117 - 96)$$

$$E = X + Y + W = 4000$$

Resolviendo las ecuaciones tenemos:

$$W = 1,676 \text{ kg/h}$$

$$X = 1,367 \text{ kg/h}$$

$$Y = 958 \text{ kg/h}$$

$$E = 4,001 \text{ kg/h}$$

$$V = 806 \text{ kg/h}$$

CALCULO DEL AREA DE TRANSFERENCIA:

$$A_1 = \frac{(806.0)(1101.4)}{(2680)(130.7 - 117)} = 24.18 \text{ m}^2$$

$$A_2 = \frac{(1676)(528)}{(1700)(117 - 96)} = 24.79 \text{ m}^2$$

$$A_3 = \frac{(1367)(541)}{(980)(96 - 60)} = 20.96 \text{ m}^2$$

Partimos de que las áreas deberfan ser iguales aproximadamente, y como esto no salió cierto hay que efectuar correcciones de los incrementos de temperatura (ΔT). Para efectuar las correcciones de los incrementos de temperatura, se partirá de las áreas calculadas y de los incrementos calóricos:

$$A_1 = (24.18)(13.7/14.0) = 23.68 \text{ m}^2$$

$$A_2 = (24.79)(21/22.8) = 22.83 \text{ m}^2$$

$$A_3 = (20.96)(36/32.2) = 22.73 \text{ m}^2$$

Estas áreas son aproximadamente iguales y con estos nuevos incrementos de temperatura (ΔT) se recalculan las propiedades:

$$L_0 = 518.76 \text{ kcal/kg a } T_0 = 130.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$H_0 = 582.66 \text{ " a } T_{\text{sobrec.}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L_1 = 528.12 \text{ " a } T_1 = 116.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L_2 = 542.95 \text{ " a } T_2 = 93.9 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L_3 = 562.42 \text{ " a } T_3 = 61.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

recalculando los valores de W, X, Y y V ,por medio de las ecuaciones anteriores tenemos:

$$X = 1,377.78 \text{ kg/h}$$

$$Y = 959.39 \text{ kg/h}$$

$$W = 1,662.83 \text{ kg/h}$$

$$V = 852.45 \text{ kg/h}$$

Por lo que las áreas recalculadas serán: (empleando las ecuaciones anteriores) :

$$A_1 = 25.02 \text{ m}^2$$

$$A_2 = 22.66 \text{ m}^2$$

$$A_3 = 23.71 \text{ m}^2$$

Como tampoco son aproximadamente iguales, se tiene que volver a recalcular todo:

$$A_1 = 25.02(14/15.2) = 23.05 \text{ m}^2$$

$$A_2 = 22.66(22.8/22.4) = 23.07 \text{ m}^2$$

$$A_3 = 23.71(32.2/33.1) = 23.07 \text{ m}^2$$

Recalculando las propiedades, donde T_0 , L_0 , $T_{\text{sobrec.}}$ y H_0 permanecen constantes, tendremos:

$$L_1 = 529.00 \text{ kcal/kg a } T_1 = 115.5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L_2 = 543.53 \text{ kcal/kg a } T_2 = 93.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L_3 = 563.42 \text{ kcal/kg a } T_3 = 60.0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Recalculando los valores de W, X, Y y V , por medio de las ecuaciones anteriores tenemos:

$$W = 1,551.6 \text{ kg/h}$$

$$X = 1,300.6 \text{ kg/h}$$

$$Y = 1,147.8 \text{ kg/h}$$

$$E = 4,000.0 \text{ kg/h}$$

$$V = 797.12 \text{ kg/h}$$

Por lo que las áreas recalculadas serán:

$$A_1 = 21.55 \text{ m}^2$$

$$A_2 = 21.55 \text{ m}^2$$

$$A_3 = 21.79 \text{ m}^2$$

El área de los tres cuerpos o efectos es aproximadamente igual, por lo que el evaporador tendrá un área promedio por efecto de 21.63 m^2 ; se emplearán dos evaporadores de tres efectos de este área por efecto.

CALCULO DEL TIEMPO DE EVAPORACION:

a) Para las soluciones de aguas madres de cristales de defecación:

$$\theta_1 = 16,000 \text{ l}_{(\text{promedio})} = (15,547.26 \text{ kg/total de carga}) / (5000 \text{ kg/h}) = 3.11 \text{ h} , \text{ para concentrar toda la solución.}$$

b) Para las soluciones de aguas madres de adsorción:

$$\theta_2 = (15,924 \text{ kg/total de carga}) / (5000 \text{ kg/h}) = 3.185 \text{ h} , \text{ para concentrar toda la solución}$$

4.2.2.6 CALCULO DEL SECADOR DE CRISTALES S-1 .

Para la elección del secador que deba realizar una operación dada de secado con la máxima economía, se siguió el procedimiento siguiente:

1) Elegir los secadores que parezcan adaptarse mejor a la manipulación del material húmedo y seco, que encajen bien en la continuidad del proceso en su conjunto, y que permitan obtener un producto con las propiedades físicas deseadas. Esta primera selección se hizo con la ayuda de la tabla 33 del Perry, 3a. Ed. , que clasifica los diversos tipos de secadores basándose en los materiales manipulados.

2) Los secadores así seleccionados deben evaluarse aproximadamente utilizando los datos disponibles sobre costos y resultados. Con esta evaluación se eliminan los secadores que parezcan estar muy desviados de la línea de costos o de resultados perseguidos y no se les presta más atención.

3) Con los datos proporcionados por los vendedores sobre la calidad y los costos, se escoge el secador apropiado para el proceso.

Para la elección preliminar de un secador, los factores que se toman en cuenta son:

- i) Propiedades físicas del material a manipular.
- ii) Características de desecación del material.
- iii) Circulación del material hasta el secador y desde él.
- iv) Cualidades del producto.
- v) Problemas de recuperación.

De acuerdo a estas variables, se recomienda para este proceso el secador de tambor rotatorio por calentamiento directo, al vacío.

Capacidad requerida : 4996.96 kg/carga con 21.2 % de humedad promedio

$$\text{Volumen} : \frac{4996.96 (0.212)}{999.87} + \frac{4996.96 (0.788)}{1230} = 4.261 \text{ m}^3$$

Carga recomendada : 80 % del volumen libre del tambor rotatorio, con 20 % para aspas y espacio de giro del material.

$$\text{Volumen libre} : 4.261 \text{ m}^3 + 4.261 (0.2)/(0.8) = 5.33 \text{ m}^3$$

$$\text{asimismo} : V_{\text{libre}} = \frac{(D - d)^2 L \pi}{4}, \text{ si } d_{\text{recom.}} = 0.25 D \text{ y } L = 7 D$$

Donde: D = diámetro interior del tambor, L = longitud del tambor y d = diámetro exterior del rotor. Entonces las dimensiones del tambor son:

$$D = \left[\frac{V_1 (4) (16)}{(7) (9) \pi} \right]^{1/3} = \left[\frac{5.33 (4) (16)}{(7) (9) \pi} \right]^{1/3} = 1.199 \text{ m}, \text{ por lo que } d = 1.199 \text{ m}/4 = 0.2997 \text{ m} \text{ y } L = 7(1.199 \text{ m}) = 8.393 \text{ m}. \text{ Por lo que aproximando } D=1.2 \text{ m}, d=0.3 \text{ m} \text{ y } L=8.4 \text{ m}$$

Area de transferencia disponible, si se considera que el medio calefactor pasará por la chaqueta exterior del tambor y por el rotor hueco (recomendación dada, el tamaño del rotor; Perry 3a ed.) :

$$A = (D + d) \pi L = 1.5(8.4)(3.1416) = 39.584 \text{ m}^2$$

Cantidad de agua a evaporar, si los requerimientos U.S.P. indican H = 0.5 % , se plantearán como máximo 0.3 % :

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 4996.96 (0.212) - (3937.61)(0.003) = 1047.543 \text{ kg de agua.}$$

Según la U.S.P. , el secado deberá realizarse en cuatro horas a 80°C de donde :

$$E = (261.886 \text{ kg/h}) / (39.584 \text{ m}^2) = 6.616 \text{ kg/h m}^2$$

REQUERIMIENTOS CALORICOS

Se utilizará un vacio de 500 mm de vacio/585 mm Hg manométricos (en la de México), o sea una presión absoluta de 0.11 kg/cm^2 , lo que determina una temperatura de saturación de $47.3 \text{ }^\circ\text{C}$ y un calor de vaporización de $.85 \text{ kcal/kg}$. Si la temperatura promedio de entrada de los cristales al adador es de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, tendremos:

Calor sensible	=	$4996.96(1.0)(47.3 - 20)$	=	136,417.00 kcal
Calor latente	=	$1047.543(570.85)$	=	597,989.92 kcal
Calor total a las 4 horas	=		=	734,406.92 kcal
Calor por hora	=		=	183,601.73 kcal/h

Si el coeficiente de transferencia de calor recomendado para este tipo de secadores, que emplean agua caliente como medio calefactor, es de $\text{kcal/h m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$, la diferencia media de temperaturas será:

$$\Delta T_m = Q/A U = 183,601.73/120(39.584) = 38.65 \text{ }^\circ\text{C}$$

El gasto de agua requerido para secar los cristales será de:

$$W_{\text{H}_2\text{O}} \text{ para secado} = \frac{Q}{C_p (T - \Delta T)} = \frac{183,601.73}{(1)(80 - 38.65)} = 4,440.19 \text{ kg/h}$$

$$= \frac{4,440.19 \text{ kg/h}}{971.83 \text{ kg/m}^3 (60 \text{ min/h})(3.785 \text{ l/gal})} = 20.12 \text{ GPM}$$

La tubería de alimentación de agua recomendada será de 2" ced 40, lo permite una velocidad de 2.30 ft/seg ó 0.728 m/seg , y un $\Delta P_{100} = 0.561 = 3.94 \times 10^{-2} \text{ kg/cm}^2$.

POTENCIA REQUERIDA POR EL AGITADOR:

$$P = 2.2(L)(D) \quad (\text{Perry 3a Ed.})$$

$$P = 2.2(8.4)(1.2) = 22.176 \text{ HP}$$

Se recomienda el uso de un motorreductor para disminuir la velocidad poder emplear un motor más pequeño, considerando que la velocidad de giro rotor (recomendada) es de 10 r.p.m. Si se utiliza un reductor de 1/10 se podrá emplear un motor de 2.25 HP.

CONDENSADO DEL VAPOR:

$$\text{Gasto} = 1047.543/4 = 261.886 \text{ kg/h}$$

Medio refrigerante = agua a $18 \text{ }^\circ\text{C}$

Si se emplea un condensador de chorro y suponiendo que la temperatura

de salida del agua es de 30 °C:

$$V_{\text{agua consumido/hora}} = \frac{w(L + H_g) + w(t_o - t_e)}{(t_e - t_w)}$$

donde: w = gasto de vapor a condensar, en kg/h

L = calor latente de vaporización a la presión y temperatura de trabajo, en kcal/kg

H_g = calor de sobrecalentamiento = 0 (para este caso).

t_o = temperatura del vapor, en °C

t_e = temperatura de salida, en °C

t_w = temperatura del agua de enfriamiento, en °C

$$V = \frac{261.886(570.85) + (261.886)(47.3 - 30)}{(30 - 18)} = 12,835.688 \text{ kg/h}$$

$$G = V/60 (0.0167) = 3.5726 \text{ l/m} = 0.94 \text{ GPM}$$

4.2.2.7 CALCULO DE LOS EQUIPOS AUXILIARES.

4.2.2.7.1 BOMBAS.

Para el proyecto de instalación de una planta de esta naturaleza se recomienda el uso de bombas centrífugas en todos los casos, ya que su funcionamiento, eficiencia, manejo y mantenimiento son excelentes. Los vendedores tienden a proveer de bombas cuyo flujo nominal es de 15, 25 y 30 mayores que el promedio de desocarga requerido, ya que es esencial proveer de un margen de seguridad que permita afrontar variaciones de descargas, filtrados de aire, accidentes menores de la operación, etc.

Las velocidades de flujo nominales recomendadas para el tipo de flujos que se manejan son: (expresadas en ft/seg) :

	SUCCION	DESCARGA
Agua	3 - 4	4 - 8
Licores madres de adsorción o de defecación y de crudos	3 - 4	4 - 6
Licores defecados y lechadas	1.5- 3	2.5- 4
Licores concentrados	1 -1.5	1.5-2.5
Magma cristalino	0.3-0.7	0.5- 1

Dimensionamiento : la potencia de las bombas se estimó en función de la fórmula:

$$P = Q(H + h)/550 \text{ e}$$

donde: Q = gasto volumétrico
H = carga hidrostática
h = pérdidas en la cabeza
e = eficiencia

B-1 Manejará lodos y licores de lodos, así como lechadas de filtro
ayudas.

Gasto: 5,500 l/30 min = 183.3 l/min = 50 GPM

Potencia recomendada: 1.5 bHP

Carga disponible: 05 ft y 13.7 ft después del filtro.

Modelos recomendados : 15 FH2 Jacuzzi o equivalentes, impulsor
de 7 31/32 in de bronce (para evitar excesiva corrosión), to-
talmente cerrada, de 2" de descarga y 3" de succión.

Motor: 1750 rpm , 60 Hz y 220 V

Eficiencia mínima: 0.55

B-2 Manejará licores clarificados de T-1

Gasto: 11,200 l/30 min = 373.33 l/min = 98.63 GPM

Potencia requerida; 2 bHP

Carga disponible 50 ft (15.8 m), máxima 70 ft (19.5 m)

Modelo recomendado: 2FH2 Jacuzzi o equivalente. Totalmente ce-
rrada con 1.5" en la succión y 1" en la descarga.

Motor: 1750 rpm , 60 Hz y 220 V monofásico.

Eficiencia mínima: 0.70

B-3 Manejará lechada de cal.

Gasto 1453 l/5 min = 290 l/min = 76.8 GPM

Potencia recomendada: 1.5 bHP

Carga disponible: 50 ft (15.2 m), máxima 55 ft (13.7 m)

Modelo recomendado: 15 FH2 Jacuzzi o equivalente, a prueba de
goteo, con impulsor de 7 1/4 in , succión de 3" y descarga de
2" .

Motor: 1750 rpm , 60 Hz y 220 V monofásico.

Eficiencia mínima: 0.70

- B-4 Manejará licor clarificado de TA-3 a C-1 .
 Gasto: 4,000 l/h = 66.66 l/min = 17.7 GPM
 Potencia recomendada: 0.5 bHP .
 Carga disponible: 60 ft (18.3 m), máxima 68 ft (22 m) .
 Modelo recomendado: C5DS1 Jacuzzi o equivalente, con impulsor de 4" , succión 1 1/4 in y descarga 1" , a prueba de goteo.
 Motor: 2900 rpm , 60 Hz y 220 V monofásico.
 Eficiencia mínima: 0.70
- B-5 Manejará aguas madres de la centrífuga a los tanques de almacenamiento. Mismas características que B-4 .
- B-6 y B-7 Manejarán aguas madres de los tanques de almacenamiento a los tanques T-1 ó T-2, y a los evaporadores. Mismas características de B-4 .
- B-8 Manejará solución con carbón del adsorbedor T-2 hacia los filtros.
 Gasto: 15,000 l/30 min = 500 l/min = 132 GPM = 150 GPM
 Potencia recomendada: 3 bHP
 Carga disponible: 60 ft (18.3 m), máxima 70 ft (21.3 m)
 Modelo recomendado: EM3 Jacuzzi o equivalente, a prueba de goteo, impulsor de 8 1/4 in , descarga 3" y succión 4" .
 Motor: 1750 rpm , 60 Hz y 220 V monofásico.
 Eficiencia mínima: 0.75 .
- B-9 Manejará agua de los calentadores a cualquier tanque y al secador S-1.
 Mismas características que B-2.
- B-10 Manejará agua desde la cisterna de almacenamiento hasta la torre de enfriamiento y de allí a los cristalizadores C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5; a los condensadores de S-1, E-1 y E-2, así como a todos los tanques TC-1 y TC-2, y todos los lugares de la planta para limpieza y lavado.
 Gasto: 750 l/min = 200 GPM
 Potencia recomendada: 5 bHP .

Carga disponible: 90 ft (27.4 m), máxima 130 ft (39.8 m) .
Modelo recomendado: 5EM3 Jacuzzi o equivalente, con impulsor de 9 7/8 in , descarga 3" y succión de 4" .
Motor: 1750 rpm , 60 Hz y 220 V monofásico.
Eficiencia: 0.70

Las bombas de los evaporadores y de los equipos de tratamiento de a- se consideran como parte de estos equipos.

2.7.2 TORRE DE ENFRIAMIENTO TE-1.

Se recomienda el uso de una torre de enfriamiento del agua de los talizadores y del secador, ya que éste constituye la materia prima de r consumo en la planta. Esta torre se recomienda de tiro inducido, con cidad para enfriar 750 l/min mínimo de agua proveniente de los equipos ionados, desde aproximadamente 75°C hasta 18°C . Dependerá esta tempera e de la ubicación de la planta, ya que no podrá descenderse por abajo de temperatura de bulbo húmedo del lugar.

Se recomiendan empaques de madera, con diseño de innecesario lavado, superficie mojada rápida y máximo contacto del agua con el aire, con ribuidores colocados sobre el relleno, para mejorar la distribución del a enfriarse, y eliminadores de agua entre el relleno.

2.7.3 EQUIPO DE TRATAMIENTO DE AGUAS.

Se requiere en la planta el uso de agua previamente tratada. Da- los altos requerimientos de agua, se recomienda que se utilicen filtros rena para dar al agua de proceso un mínimo tratamiento. Para el agua de do de los cristales, especialmente de los provenientes de adsorción, se mienda usar exclusivamente agua tratada con un equipo de intercambio ió (zeolitas), el cual deberá tener una capacidad suficiente para propor- ar un mínimo de 200 l/min . Deberá contar con tanque de zeolitas catió- s, y de ser posible también aniónicas, con tanque de almacenamiento y egeneración (con NaCl u otros agentes), así como bomba anera. Para el po de tratamiento de agua de la caldera, el gasto recomendado será de rimadamente 25 - 30 GPM , con alta eficiencia de clarificación para im- r incrustaciones en el equipo generador de vapor.

4.2.2.7.4 GENERADOR DE VAPOR GV-1 (CALDERA).

En toda planta de proceso uno de los servicios más importantes es el vapor para proporcionar medio de calentamiento a todas las operaciones unitarias que lo requieran. Por ello, la planta deberá contar con una caldera con capacidad suficiente para poder satisfacer los requerimientos de vapor, tanto del proceso como de las instalaciones y edificios.

Los requerimientos mínimos de vapor por día serán de aproximadamente 11,120.33 m³/día o sea 464 m³/h, los cuales equivalen a 1,750 kg/h aproximadamente, con una presión requerida de 40 lb/in² y 500 °F de sobrecalentamiento.

Estos requerimientos permiten recomendar un generador de vapor precalentamiento, de tubos de humo horizontales, con tambor longitudinal, con una capacidad de 100 a 120 CV, por combustión diesel, con funcionamiento automático. La capacidad de una caldera de este tipo es de 2,500 kg/h de vapor, con una presión máxima de 100 a 110 lb/in²; requiriendo equipos integrados de sobrecalentamiento, los cuales están generalmente incluidos en el generador. Se recomienda uso de agua tratada, precalentamiento de agua con vapor recirculado, uso de antiincrustantes, así como un tanque de reserva de combustible con una capacidad equivalente a 15 ó 20 días de operación continua, ó aún más en el caso de que la planta se encuentre en un sitio de lento reabastecimiento de combustible.

4.2.2.7.5 MOLINO, REVOLVEDOR DE CAFEINA PURA M-1.

Para los requerimientos de esta planta, se necesitará un molino con una capacidad aproximada de 2500 a 3000 kg/h de molienda. Esto se debe a que durante la operación de secado se forman grumos, y uno de los requerimientos de la cafeína U.S.P. para venta, es el que sea un polvo fino al envasar. Es recomendable que el molino cuente con una revoladora-homogenizadora integrada, para de esta forma poder homogenizar la cafeína a la vez que se muele. La salida del molino debe ser de aproximadamente 300 mesh para poder cumplir los requerimientos U.S.P.

4.2.2.7.6 GENERADOR DE ELECTRICIDAD.

Se recomienda que la planta cuente con su propio generador de electricidad, para así no tener que detener la producción por interrupciones en el suministro de energía eléctrica. El generador recomendado para el tamaño de la planta, equipos e instalaciones, es uno que dé aproximadamente

e 200 a 250 kw/h , de corriente trifásica o monofásica, 220 V , 60 Hz .
os cálculos de éste se consideran fuera de los límites de este trabajo.

3 LOCALIZACION DE LA PLANTA.

La planta debe estar localizada cerca de puertos donde pueda ser recibida o embarcada la mercanofa, asfmismo en un lugar donde haya suficiente cantidad de agua.

Para esto se proponen tres sitios:

a) En los alrededores de Xalapa, Veracruz; debido a que ésta es una zona cafetalera.

b) En los alrededores de Tapachula, Chiapas; debido a que es aquí donde la empresa INMECAFE piensa poner su planta descafeinizadora.

c) En los alrededores de Villahermosa, Tabasco; debido a que el gobierno del estado está llevando a cabo un plan de industrialización de éste, y está dando facilidades para la instalación de plantas industriales en todo el estado.

Considerando las facilidades proporcionadas por el estado, disminución de costos de fletes, mano de obra, etc. ; comunicación; cantidades suficientes de agua; etc. SE RECOMIENDA LA ZONA INDUSTRIAL DE VILLAHERMOSA, TABASCO.

4.4 ANALISIS ECONOMICO.

Para la realización de este análisis, se recurrió a diferentes fuentes para la investigación de los costos. En algunos casos se ponen únicamente los requerimientos mínimos, debido a que ya en la marcha deben ser afinados.

A continuación se enlistan los costos de instalación, producción, etc. requeridos para la instalación de la planta:

TERRENO:	2,000 m ² x \$ 120.00 MN/m ²	240,000.00
EDIFICIOS; (incluye oficinas, bodegas, baños, nave de proceso, etc.)	1,200 m ² x \$ 716.00 MN/m ²	860,000.00
MUEBLES Y ENSERES:		60,000.00
LABORATORIO: (sin equipos espectrofotométricos, etc.)		120,000.00
HERRAMIENTAS:		50,000.00
MAQUINARIA Y EQUIPO:		cont. ...

T-1 y T-2	\$ 380,000.00 o/u (instalado)	760,000.00
TA-1	(instalado)	90,000.00
TA-2	(instalado)	30,000.00
TA-3	(instalado)	12,000.00
TA-4, TA-5, TA-6 y TA-7	\$ 70,000.00 o/u (instalado)	280,000.00
TA-8	(costo estimado) (instalado)	500,000.00
TC-1 y TC-2	\$ 60,000.00 MN c/u (instalado)	120,000.00
C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5	\$ 200,000.00 MN c/u (")	1,000,000.00
C-6	(instalado)	1,000,000.00
E-1 y E-2	\$ 560,000.00 MN o/u (instalado)	1,120,000.00
CF-1	(descarga manual) (instalado)	375,000.00
CF-2	(descarga manual) (instalado)	700,000.00
S-1	(completamente equipado) (instalado)	250,000.00
GV-1	(caldera completamente equipada) (instalado)	430,000.00
TE-1	(instalado)	60,000.00
A-1 y A-2	\$ 25,000.00 MN o/u (instalado)	50,000.00
F-1	(equipado) (instalado)	170,000.00
F-2	(equipado) (instalado)	110,000.00
F-3	(equipado) (instalado)	12,000.00
BOMBAS	(con accesorios) (instalado)	75,000.00
M-1	(con accesorios) (instalado)	150,000.00
BASCULAS	\$ 25,000.00 MN o/u (instalado)	50,000.00
EXTRACTORES	\$ 5,000.00 MN o/u (instalado)	20,000.00
COLECTOR DE POLVOS	(instalado)	35,000.00
MONTACARGAS	\$ 16,000.00 MN o/u (instalado)	32,000.00
CARRO MONTACARGAS	(de 500 a 1000 kg)	80,000.00
PLANTA DE LUZ Y SOLDADURA		<u>150,000.00</u>
TOTAL DE MAQUINARIA Y EQUIPO		7,661,000.00

INSTALACION ELECTRICA E HIDRAULICA
(así como tubería, válvulas, etc.)
PARA LOS CALCULOS SE EMPLEARA UN 35 % del
costo de MAQUINARIA Y EQUIPO ;

2,681,350.00

GASTOS DE EXPERIMENTACION Y ORGANIZACION 500,000.00

MATERIAS PRIMAS:

CAFEINA CRUDA = $\frac{(150 \text{ cargas/año})(5200 \text{ kg/carga})}{12 \text{ meses/año}}$ = 65,000 kg/mes

65,000 kg/mes (\$ 115.00MN/kg) (precio en 1977)		7,475,000.00
CAL :	$\frac{(150)(208)(0.28)}{12}$ -	728.00
CARBON :	$\frac{(150)(440)(12.50)}{12}$ -	68,750.00
H ₂ O ₂ :	$\frac{(150)(48)(11.60)}{12}$ -	6,960.00
NaClO :	$\frac{(150)(870)(2.50)}{12}$ -	27,187.50
FILTROAYUDAS :	$\frac{(150)(130)(40.00)}{12}$ -	65,000.00
H ₃ PO ₄ :	$\frac{(150)(9.43)(6.00)}{12}$ -	707.00
H ₂ O :	$\frac{(150)(100)(1.00)}{12}$ -	625.00
OTROS REACTIVOS : (KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ Y CO ₂ en promedio)	$\frac{(150)(400)(5.00)}{12}$ -	25,000.00
EQUIPO DE SEGURIDAD:		15,000.00
SEGUROS Y FIANZAS : (por año)		239,000.00
PAGOS ANTICIPADOS : (suscripción a la Cámara Nacional de La Industria de Transformación. Anual)		18,400.00
LUZ Y ENERGIA ELECTRICA (\$ 240.00MN/kg producido)(50,000 kg/mes) ;		12,000.00
GASTOS DE GENERACION DE VAPOR (\$ 540.00MN/ton)(50 ton/mes) :		27,000.00
ENVASES Y EMPAQUES : para envasar 50,000 kg/mes		
a) Tambores de 50 kg de capacidad c/u (\$ 80.00MN/tambor)(1,000 tambores/mes)		80,000.00
b) Bolsas de polietileno (tanto para envasar como para uso de planta, 1000 + 10 %) (\$ 4.00MN/bolsa)(1100 bolsas/mes)		4,400.00

FACTOR DE POTENCIA CONTRATADO:		25,000.00
TRANSPORTES Y FLETES: (\$ 400.00MN/ton)(50 ton)		20,000.00
MANTENIMIENTO : (refacciones y accesorios)		65,000.00
MATERIAL LABORATORIO:(\$ 0.10 MN/kg producido)(50,000 kg)		5,000.00
TELEFONOS:		3,500.00
TELEGRAFOS Y CORREOS:		2,000.00
PAPELERIA Y UTILES DE ESCRITORIO:		1,500.00
PASAJES:		3,000.00
IMPUESTO POR PARTE DE LA EMPRESA:(1 % sobre salarios)		1,382.00
PREVISION SOCIAL:(Seguro Social, INFONAVIT y botiquín)		21,375.00
IMPUESTO PREDIAL:		200.00

SALARIOS :

2 INGENIEROS QUIMICOS	\$ 18,000.00MN °/u	36,000.00
2 JEFEs DE TURNO	\$ 3,000.00MN °/u	6,000.00
2 CALDEREROS	\$ 3,000.00MN °/u	6,000.00
1 QUIMICO ANALISTA	\$ 10,000.00MN °/u	10,000.00
1 MECANICO DE MANTENIMIENTO	\$ 6,000.00MN °/u	6,000.00
11 OBREROS	\$ 2,400.00MN °/u	26,400.00
1 CONTADOR	\$ 12,000.00MN °/u	12,000.00
1 SECRETARIA	\$ 5,000.00MN °/u	5,000.00
1 AYUDANTE DE CONTADOR	\$ 6,000.00MN °/u	6,000.00
1 EMPLEADO DE LIMPIEZA	\$ 2,400.00MN °/u	2,400.00
1 VELADOR	\$ 2,400.00MN °/u	2,400.00
1 REPRESENTANTE TECNICO (VENDDOR)	\$ 10,000.00MN °/u	10,000.00

DEPRECIACIONES :

MAQUINARIA Y EQUIPO (a 10 años)		63,842.00
EQUIPO DE SEGURIDAD (a 10 años)		125.00
HERRAMIENTAS Y UTENSILOS (a 10 años)		417.00
EDIFICIOS (PLANTA Y OFICINAS) (a 30 años)		2,150.00
MUEBLES Y ENSERES (PLANTA Y OFICINAS) (a 10 años)		500.00
EQUIPO DE LABORATORIO (a 10 años)		1,000.00

AMORTIZACIONES:

cont...

GASTOS DE INSTALACION	(a 20 años)	10,713.00
GASTOS DE EXPERIMENTACION Y ORGANIZACION	(a 20 años)	2,083.00
OTROS GASTOS (GASTOS VARIOS)	(por mes)	10,048.00

COSTO DE PRODUCCION

(PARA 25 y 50 ton/mes y 300 días hábiles/año)

CONCEPTOS MATERIAS PRIMAS :	COSTO VARIABLE		COSTO FIJO	COSTO DE PRODUC./MES (+) \$/50 ton	COSTO DE PRODUC./MES (+) \$/25 ton
	(+) \$/ton USP	(+) \$/kg USP			
1) CAFEINA CRUDA	149,500.00	149.50	_____	7,475,000.00	3,737,500.00
2) CAL	14.56	0.02	_____	728.00	364.00
3) CARBON	1,375.00	1.38	_____	68,750.00	34,375.00
4) PEROXIDO DE HIDROGENO	139.20	0.14	_____	6,960.00	3,480.00
5) HIPOCLORITO DE SODIO	543.75	0.55	_____	27,187.00	13,593.75
6) FILTROAYUDAS	1,300.00	1.30	_____	65,000.00	32,500.00
7) ACIDO FOSFORICO	14.14	0.02	_____	707.00	353.50
8) AGUA	12.50	0.02	_____	625.00	312.50
9) OTROS REACTIVOS (KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ y CO ₂)	500.00	0.50	_____	25,000.00	12,500.00
PROCESO:					
a) DEPRECIACION EQUIPO	_____	_____	63,842.00	63,842.00	63,842.00
b) DEPRECIACION EQUIPO DE SEGURIDAD	_____	_____	125.00	125.00	125.00
c) DEPRECIACION HERRAMIENTAS	_____	_____	417.00	417.00	417.00
d) DEPRECIACION EQUIPO DE LABORATORIO	_____	_____	1,000.00	1,000.00	1,000.00
e) DEPRECIACION MUEBLES Y ENSERES	_____	_____	500.00	500.00	500.00
f) AMORTIZACION GASTOS DE INSTALACION	_____	_____	10,713.00	10,713.00	10,713.00
g) AMORTIZACION GASTOS DE EXPERIMENTACION Y ORGANIZA	_____	_____	_____	_____	_____

1) SERVICIOS

1) ELECTRICIDAD	240.00	0.24	_____	12,000.00	6,000.00
2) COMBUSTIBLES Y LU BRICANTES	540.00	0.54	_____	27,000.00	13,500.00
3) ENVASES Y EMPAQUES	1,688.00	1.69	_____	84,400.00	42,200.00
4) TRANSPORTES Y FLETES	400.00	0.40	_____	20,000.00	10,000.00
5) MATERIAL DE LABORATORIO	100.00	0.10	_____	5,000.00	2,500.00

EDIFICIOS :

a) DEPRECIACION EDIFICIOS	---	---	2,150.00	2,150.00	2,150.00
b) IMPUESTO PREDIAL	---	---	200.00	200.00	200.00
c) MANTENIMIENTO	---	---	3,150.00	3,150.00	3,150.00

PERSONAL :

a) MANO DE OBRA DIRECTA	---	---	38,400.00	38,400.00	38,400.00
b) MECANICO MANTENIMIENTO	---	---	6,000.00	6,000.00	6,000.00
c) TECNICOS	---	---	46,000.00	46,000.00	46,000.00
d) ADMINISTRATIVO Y VENTAS	---	---	35,400.00	35,400.00	35,400.00
e) IMPUESTOS SOBRE PRODUCTO DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL	---	---	22,020.00	22,020.00	22,020.00

VARIOS :

a) SEGUROS Y FIANZAS	350.00	0.35	19,917.00	37,417.00	28,667.00
b) FACTOR DE POTENCIA CONTRATADO	---	---	2,083.33	2,083.33	2,083.33
c) VARIOS VENTAS Y ADMINIS TRACION (tel., papale- ria, etc.)	400.96	0.40	_____	20,048.00	10,024.00

cont...

cont...

d) SUSCRIPCIONES Y CUOTAS	—	—	1,334.00	1,334.00	1,334.00
	_____	_____	_____	_____	_____
TOTALES	163,617.15	163.80	287,834.33	8,176,239.83	4,232,037.08

De donde los costos de producción para:

50 ton/mes = \$ 163.53 MN/kg

25 ton/mes = \$ 169.28 MN/kg

(+) .- moneda nacional

Con los datos anteriores se graficará el punto de equilibrio para la planta propuesta, sabiendo que el precio de venta en el mercado es de \$ 210.00 MN/kg (incluido el 4 % de Impuesto Sobre Ingresos Mercantiles), de don

266

50,000 kg X 210.00 = 10,500,000.00 - 4 % = \$ 10,080,000.00 MN de ingresos

25,000 kg X 210.00 = 5,250,000.00 - 4 % = \$ 5,040,000.00 MN de ingresos

Para 50,000 kg/mes los gastos son = \$ 8,176,239.83 MN

Para 25,000 kg/mes los gastos son = \$ 4,232,037.08 MN

Siendo el costo fijo en ambos casos = \$ 287,834.33 MN

Con estos valores se hará la gráfica # 4.2 , en la cual se lee el punto de equilibrio. (\$ 1,500,000.00 MN aproximadamente). O puede ser calculado mediante la fórmula ;

$$\text{PUNTO DE EQUILIBRIO} = \frac{\text{COSTOS FIJOS}}{1 - \frac{\text{COSTOS VARIABLES}}{\text{VENTAS}}} = \frac{\text{COSTOS FIJOS}}{1 - \frac{(\text{GASTOS TOTALES} - \text{COSTOS FIJOS})}{\text{VENTAS}}}$$

= \$ 1,320,340.96 MN/mes (o sea el punto en el cual los gastos son iguales a los ingresos).

ESTADO DE PERDIDAS Y GANANCIAS
O ESTADO DE RESULTADOS
(PRIMER MES DE OPERACION)

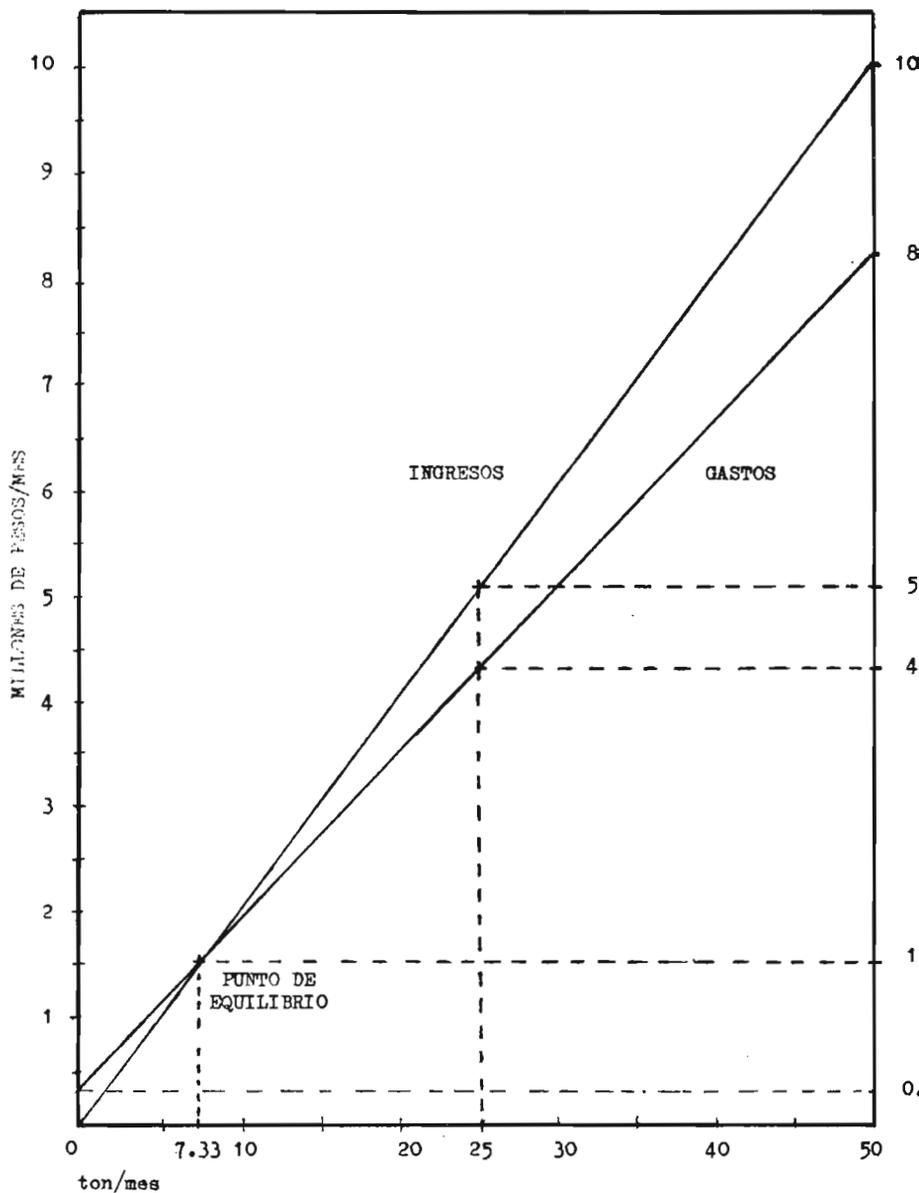
VENTA (50,000 kg/mes):	10,080,000.00	
menos:		
COSTOS Y GASTOS	<u>8,176,239.83</u>	
	1,903,760.17	1,903,760.17
UTILIDAD NETA		1,903,760.17
menos:		
IMPUESTO SOBRE LA RENTA (según el Artículo 34 de la Ley del Impuesto Sobre la Renta, igual al 42 % de la utilidad neta)	799,579.27	
REPARTO DE UTILIDADES (8 % de la utilidad neta)	<u>152,300.81</u>	
	951,880.08	951,880.09
UTILIDAD REPARTIBLE		951,880.09
RENTABILIDAD		

SOBRE GASTOS = $\frac{951,880.09}{8,176,239.83} = 0.1164 = 11.64\%$ mensual neto.

SOBRE CAPITAL = $\frac{951,880.09}{36,420,000.00} = 0.3136 = 31.36\%$ anual neto.

O sea que la inversión se recuperará en 3.19 años, o lo que es lo mismo en 3 años 2 meses aproximadamente.

GRAFICA # 4.2 . DETERMINACION DEL PUNTO DE EQUILIBRIO.



ACTIVO

CIRCULANTE (CAJA Y BANCOS)
(para 90 días de trabajo)

23,975,250.00

FIJO

MAQUINARIA Y EQUIPO	7,661,000.00
EQUIPO DE SEGURIDAD	15,000.00
HERRAMIENTAS	50,000.00
TERRENO (PLANTA, BODEGAS, OFICINAS, etc)	240,000.00
EDIFICIOS (PLANTA, BODEGAS, OFICINAS, etc)	860,000.00
MUEBLES Y ENSERES (PLANTA, OFICINAS, etc)	60,000.00
EQUIPO DE LABORATORIO	120,000.00

9,026,000.00

CAPITAL
SOCIAL = 36,420,000.00

o sean 36,420 acciones al portador
de \$ 1,000.00 MN^o/u .

DIFERIDO

SEGUROS Y FIANZAS	239,000.00/anuales
GASTOS DE INSTALACION (ELECTRICA, HIDRAULICA, etc)	2,681,350.00
GASTOS DE EXPERIMENTACION Y ORGANIZACION	500,000.00
FACTOR DE POTENCIA (CONTRATADO)	25,000.00/anuales
PAGOS ANTICIPADOS	18,400.00

3,463,750.00

SUMA DEL ACTIVO

36,420,000.00

SUMA DEL CAPITAL

36,420,000.00

CAPITULO V
ANÁLISIS Y CONTROL
DE CALIDAD

El control de calidad es un conjunto de esfuerzos efectivos de los diferentes grupos de una organización para la integración del desarrollo, el mantenimiento y de la superación de la calidad de un producto, con el fin de hacer posibles la fabricación y el servicio a satisfacción completa al consumidor y al nivel más económico.

En la frase "control de calidad", la palabra calidad no tiene un significado popular de "lo mejor" en sentido absoluto. Quiere decir "mejor para el consumo, dentro de ciertas condiciones o estándares". Estas condiciones son:

- a) Uso real.
- b) Precio de venta del producto.

La calidad del producto debe considerarse como algo que tiene relación con el precio del mismo.

La palabra "control" representa un instrumento para uso de ejecutivos, y encierra 4 aspectos:

- i) Establecimiento de estándares de calidad.
- ii) Estimación de la concordancia con los estándares.
- iii) Acción cuando se sobrepasan los estándares.
- iv) Proyectos para el mejoramiento de los estándares.

Se han seguido en la industria algunos métodos de control de calidad, por muchos años. Lo nuevo en el enfoque moderno del control de calidad es:

i) La integración dentro de un programa administrativo general de actividades.

ii) La adición a los métodos de pruebas de tiempo en uso, de nuevas tecnologías del control de calidad, que han sido encontradas útiles con relación al problema de la confiabilidad, enfatizando la importancia del diseño del producto y la precisión en su fabricación.

El control total de la calidad es un auxiliar, no un sustituto de los trabajos de diseño, ni de los buenos métodos de manufactura, ni tampoco de la acuciosa actividad en la inspección, siempre requeridos en la producción de artículos de alta calidad, como es el caso que nos incumbe.

La diferencia en el ataque para un proceso de fabricación en masa, comparado con la producción en lotes o fracciones (como es el caso de la investigación a nivel laboratorio o planta piloto), es que las actividades

del control de calidad en el primer caso se constriñe al producto, en tanto que en segundo, la atención se fija en el control del mismo proceso.

Los detalles de cada programa de control de calidad, se deben elaborar de modo que satisfagan las necesidades individuales de cada planta. La médula de la aplicación del control de calidad, es el control en el sitio mismo de la producción, durante los procesos de diseño y manufactura, de manera que se impida calidad mediocre y el tener que corregir mala calidad después de haberla producido.

Los beneficios del control de calidad son: mayor calidad de diseño de producto, reducción de costos de operación, reducción de pérdidas, mejoramiento en la moral del trabajador y reducción de tropiezos en la línea de producción.

Los factores que afectan la calidad de un producto pueden dividirse en 2 grupos:

- i) El tecnológico; máquinas, materiales y procesos.
- ii) El humano; operadores, jefes de taller y otro personal en la compañía. Este es el más importante.

El control de calidad encuentra cabida en todas las fases de los procesos industriales, empezando con las especificaciones impuestas por el diseño, el ensamble, hasta el empaque y envío del producto al consumidor.

Las tareas del control de calidad son:

- i) Control de nuevo diseño.
- ii) Control de recepción del material.
- iii) Control del producto.
- iv) Estudios especiales del proceso.

Los implementos del control de calidad incluyen métodos estadísticos, métodos administrativos, métodos analíticos, etc.

Todo programa de control de calidad debe disfrutar del apoyo decidido de parte de los más altos directivos. Si el apoyo es débil o incierto es muy problemático que el resto de la organización la acepte y cumpla con él.

El control del proyecto comprende el establecimiento y la especificación de lo que se requiere sobre costo de calidad, eficiencias de calidad y mermas de confiabilidad de la calidad de un producto, incluyendo la eliminación o localización del origen de posibles dificultades en la calidad antes de que se inicie la producción formal.

El control del material adquirido, comprende la recepción y almacén

miento, a los más económicos niveles de calidad, de sólo aquellos productos cuya calidad esté de acuerdo con los requerimientos de las especificaciones.

El control del producto comprende el control de los productos en el o ríger de su producción y durante su fabricación, y durante su aplicación en el servicio, de tal manera que toda separación de su calidad con respecto a las especificaciones, puede corregirse antes de que se produzcan nuevos lotes defectuosos.

En la industria farmacéutica, y específicamente en la de los alcaloides que nos involucra, el control analítico es riguroso y exacto, por lo que en el anteproyecto de una planta de tal naturaleza es de vital importancia el renglón analítico como implemento del control de calidad.

5.1 PARTES DEL PROCESO DE REFINACION DE CAFEINA QUE REQUIEREN CONTROL DE CALIDAD.

Para las condiciones requeridas en el presente trabajo, dividiremos el control analítico en varias etapas, a saber:

- i) Control de materias primas.
- ii) Control de productos en proceso: licores y cristales.
- iii) Control de producto terminado.

5.1.1 MATERIAS PRIMAS.

Entre las materias primas utilizadas en el proceso de refiración propuesto, la más importante es, por supuesto, el crudo de cafeína proveniente de procesos extractivos. Pero es importante que los otros productos utiliza dos como auxiliares en la purificación de éstos sean también de una naturaleza y constitución constante, que garantice un uso adecuado y eficiente. De acuerdo a estas consideraciones, las especificaciones que las materias primas deberán cumplir son:

I) CRUDOS DE CAFEINA.

Los crudos son adquiridos en el mercado en función al contenido de alcaloide que éstos contengan, por lo que una parte importante del control de éstos es una análisis de pureza. Esto es generalmente realizado tanto por la parte compradora como por la vendedora, y en ocasiones se requiere de tercerías, o sea analistas independientes, cuya determinación es mutuamente aceptada por las partes en la transacción comercial. En general, puede afirmarse que, por convenio, los crudos no deben disminuir de una pureza previamente estipulada (normalmente 80 %), so pena de castigos en el valor

estipulado.

Esta especificación es pues de interés comercial, pero también constituye la base del tratamiento que estos crudos deberán recibir ya que, como hemos visto, no todos los crudos reciben igual tratamiento, sino que, en función del contenido del alcaloide se realiza el balance de materiales requeridos.

Sin embargo, es además necesario para la selección de las condiciones del proceso el conocimiento de otras características de los crudos, como son: el método extractivo empleado para su obtención, ya que como hemos visto la naturaleza de éstos se ve afectada grandemente por el solvente empleado en su extracción; el tipo de impurezas que éstos contengan; el contenido de humedad y, más específicamente, el contenido de sales (fosfatos) y materia colorida soluble, que constituyen parámetros importantes a determinar por los técnicos del proceso.

Para un exacto análisis de estos parámetros es sumamente importante el método de muestreo que se utilice, ya que la muestra sujeta a los análisis deberá ser representativa de todo el lote en estudio. Este muestreo deberá entonces incluir muestras periféricas y centrales de los sacos en los cuales son generalmente envasados los crudos. No es necesario muestrear todos y cada uno de los sacos, salvo el caso de consistir el lote en una remesa adquirida a un nuevo proveedor. Generalmente se muestrea una parte significativa del total; así, por cada 100 sacos se muestrean de 18-20 sacos, en forma aleatoria. Para ello se utiliza un muestreador adecuado; se mezclan luego las muestras, con 10-25 g por saco muestreado, evitando moler para no disminuir el contenido de humedad, lo que produciría errores en la medición de la pureza.

La humedad se determina primeramente por simple desecación a temperatura adecuada, durante un tiempo adecuado. Posteriormente se realiza un análisis del tipo de impurezas (insolubles por solubilización y filtración; solubles por diferencia con el contenido de alcaloide, en un análisis adecuado; color por turbidimetría o absorciometría.). El contenido de sales se determina independientemente. Los métodos analíticos recomendados se describen más adelante.

II) CARBÓN ACTIVADO PARA LA ADSORCIÓN.

Este carbón decolorante es muy importante en el proceso, dado que su función es eliminar el color y las impurezas solubles, por lo que debe garantizar una buena eficiencia. Ya hemos hablado que para que ésta sea óp-

na, deberán combinarse los factores cantidad empleada por kg de alcaloide, tiempo de reacción y temperatura de reacción; pero, además es necesario que el carbón empleado cumpla con los requisitos prefijados de calidad. Para el proceso se ha escogido un carbón activado de madera puro, de carácter ácido, polvo fino, totalmente seco, de color negro, inodoro, insípido, libre de materia arenosa y cuyas especificaciones comerciales son: tamaño de partícula de 200-350 mallas, densidad de lecho seco 0.336 a 0.432 g/cm³, con diámetro de poro promedio de 8-30 Å (cm⁻⁸) y con área superficial de 1000-1500 /g.

Para la constatación de estas características, se recurre a los análisis de color y pH de filtrados de soluciones tratadas con él, de poder de coloración, etc. Para la determinación de los parámetros de reacción se seguirán los métodos recomendados en el capítulo III.

III) CAL PARA LA DEFECACION.

La cal empleada en el proceso deberá cumplir con los siguientes requisitos:

Deberá calentarse en unos minutos cuando tratada con la mitad de su peso de agua. Deberá formar una crema suave después de mezclarla con 10 veces su peso de agua; esta crema no deberá contener más del 10 % del peso original en grumos que no pasen a través de una malla fina, y la mayoría de los grumos deberán ablandarse en un tiempo de una hora. Contener un máximo de silicio, óxido de fierro, óxido de aluminio y óxido de magnesio, de cada uno.

En general, puede tomarse los siguientes estándares para el uso de Ca(OH)₂ en polvo, como defecante:

Ca(OH) ₂ disponible	97.0 %
CaO equivalente	73.43 %
CaCO ₃	2.04 %
CaO total	74.57 %
Silicio	0.40 %
Oxido de Fe	0.08 %
Aluminio	0.17 %
Magnesio	0.17 %
SO ₃	0.059 %
Pérdidas por ignición	24.47 %
Finura	300 mesh

Deberán realizarse pruebas de requerimientos de defecante, de acuerdo

a las técnicas descritas en el capítulo III.

IV) ACIDO FOSFORICO.

El uso de ácido fosfórico como auxiliar en la defecación, es función del contenido de fosfatos en los crudos, por lo que deberá ser bastante puro. Disuelto en agua destilada para formar una solución cuantitativa recomendándose 1 N, es preparada bajo las siguientes normas: 93 g de H_3PO_4 en 1,000 ml de agua destilada, titulada con solución 1 N de NaOH, usando molftaleína como indicador (vire de inoloro a azul) hasta un pH de aproximadamente 9.7, teniendo en cuenta que 1 ml de sol. 1 N de NaOH = 0.049 g de H_3PO_4 .

El H_3PO_4 totalmente puro debe cumplir con las siguientes características:

H_3PO_4	75.68 %
Fosfatos como P_2O_5	54.73 %
Hierro	menos de 0.03 %
Plomo	3 ppm
Arsénico como As_2O_3	0.2 ppm
Fluor	1 ppm
Color	transparente acuoso

V) EL HIPOCLORITO DE SODIO O CALCIO.

Como agente auxiliar blanqueante, el hipoclorito de sodio, o incluso el de calcio, se encuentra en la forma de una solución diluida (generalmente al 12 %), pero también se le puede adquirir en la forma sólida denominada Sucroblanc. En el primer caso, la solución comercial es de color amarillento transparente, con ligero olor a cloro, mientras que en el segundo se trata de un polvo blanco granular o en escamas, el cual puede ser añadido directamente, en la proporción adecuada, a la solución a blanquear. El manejo de tal agente ha sido descrito con mayor detalle en el capítulo III.

VI) FILTROAYUDAS.

Se utilizarán tierras diatomáceas, que son corazas salíceas de diversas diatomáceas, especialmente de los géneros Gallionella, Melorisa, Navicula, Synedra y Gumphonema. Son polvos blancos voluminosos, de origen animal, formados por sílice de alto grado de pureza. Pueden absorber aproximadamente 4 veces su peso de líquidos. No deben contener más del 15 % de humedad. Deben dar un filtrado inoloro y neutro al papel tornasol cuando se hierven con 50 cc de agua destilada 10 g de ellos, por 10 min; 5 cc de filtrado tratados con 5 gotas de ferrocianuro potásico, no deben producir coloración azul, que es indicio de sales férricas solubles. Además, 1 g de

tierra diatomácea, con 25 cc de HCl diluido, no deben dar efervescencia, signo de carbonatos. Hirviendo la mezcla por 10 min, y filtrando, el filtrado no debe dar ninguna turbidez al agregar algunas gotas de BaCl₂, indicio de sulfatos. Por lo general, se recomienda conservarlas en un lugar seco y en recipiente hermético.

VII) PEROXIDO DE HIDROGENO.

Se utilizará solución de peróxido de hidrógeno al 50 %, la cual tiene las siguientes características; líquido incoloro, transparente, de densidad 1.57, menos del 0.1 % de sales disueltas, erresado en tambos de aluminio o plástico. Peligro en su manejo.

VIII) SOSA CAUSTICA.

Se recomienda como basificante y precipitante. La calidad comercial, en escamas, de color blanco, de 98 % de pureza es bastante aceptable para los requerimientos del proceso.

IX) AGUA DE PROCESO.

El agua empleada en la planta, principalmente para recibir o disolver cafeína, deberá ser límpida, inodora, incolora, neutra o ligeramente alcalina, blanda y exenta en lo más posible de metales pesados. El agua de lavado de los cristales de adsorción, que son ya bastante puros, deberá ser previamente tratada con intercambiadores de iones o con adsorbentes. El agua de la caldera deberá ser igualmente tratada, para evitar incrustaciones.

X) CLOROFORMO.

El cloroforme sólo se utilizará en el proceso como auxiliar para la óptima recuperación del alcaloide adsorbido en el carbón activado exhausto. Aunque este último tratamiento puede ser realizado en la planta propuesta por medio de agua caliente acidulada, para no incurrir en gastos excesivos de equipo y provocar innecesaria complejidad al proceso. El cloroforme requerido para una extracción con solventes, si se utilizara en la planta, sería; incoloro, de olor penetrante, densidad 1.489 a 20 °C, punto de ebullición de 61.2 °C, con menos del 0.5 % de agua; guardado en recipientes cerrados observando medidas de seguridad, ya que es altamente tóxico cuando es inhalado. Se volatiliza rápidamente a temperatura ligeramente superior a la del ambiente.

XI) H₂SO₄ INDUSTRIAL DE 98 %.

Solución de color ámbar grisáceo, fuertemente corrosivo, que deberá ser manejado con máximas precauciones, especialmente al añadirla al agua c licores ya que la reacción de solubilización del ácido es sumamente vio-

lenta y exotérmica. Se utilizará exclusivamente en el proceso como neutralizante de excesos de cal en las soluciones defecadas, así como agente acidulante de la solución de extracto de los carbones y tortas de cal.

XIII) KMnO_4 .

Sólido de color violeta oscuro casi negro de brillo azul acero, más soluble en agua a mayor temperatura pero generalmente insoluble (1 g de $\text{KMnO}_4/23$ cc de H_2O a 25 °C). El KMnO_4 técnico, es de una pureza de 99 a 99.5 % ligeramente impurificada por MnO , K_2SO_4 , KCl , KClO_3 , KNO_3 y NaMnO_4 . Se recomienda guardar en recipientes herméticos y observar rigurosas medidas de seguridad debido a que es un muy fuerte oxidante.

5.1.1.1 METODOS DE ANALISIS PARA LAS MATERIAS PRIMAS.

5.1.1.1.1 CRUDOS DE CAFEINA.

A) Humedad;

Se pesa una muestra de 25 g de crudos en un cristalizador de vidrio previamente tarado; se llevan a sequedad a 105 °C durante 2 h. Se enfrían en un desecador y se pesan. Se reporta en % de humedad.

B) Contenido de insolubles;

Se disuelven 25 g de crudos en 75 g de agua destilada caliente, se filtran luego en caliente (a temperatura de ebullición), sobre papel filtro con filtroayudas (5 g) previamente pesados; se lava perfectamente con agua caliente y se pasa por el filtro. Después se toma éste con los residuos insolubles y se lleva a sequedad por 4 h a 80 °C, ó hasta que ya no haya diferencia de peso. Se reporta en g de impurezas insolubles/100 g de crudos.

C) Pureza de los crudos;

Para la determinación del contenido de cafeína en los crudos existen diferentes métodos, generalmente basados en la extracción del alcaloide con un solvente, seguida de un análisis por destrucción de la molécula y determinación del contenido de nitrógeno, por métodos titulométricos, método que se conoce como Método Bailey-Andrews modificado; pero también puede realizarse este análisis por absorciometría de una solución del alcaloide, comparada con una solución patrón o una curva standard (este método se enuncia con mayor detalle en el análisis de soluciones del alcaloide); o otro método empírico de análisis, utiliza subacetato de plomo y carbón activado para la eliminación de las impurezas de los crudos, en un proceso acuoso, seguido de una recuperación del alcaloide por filtración, cristaliza-

ión y desecación de los licores residuales.

Método Bailey-Andrews modificado (método oficial de análisis de la OAC, y de la HAG).

Principio: Eliminar la cafeína de una solución acuosa de cafeína cruda con H_2SO_4 con cloroformo. Disgregar la cafeína, de acuerdo con Kjeldahl, después de evaporar el cloroformo y hacer una determinación acidimétrica del NH_3 residual.

Aparatos: Aparato Kjeldahl de disgregación; destilador de vapor para la determinación de nitrógeno; pieza de destilación Twisselmann; agitador; embudo agitador de 250 ml; matraz estacionario, matraz aforado, pipetas, buretas finas de 10 ml.

Reactivos: Cloroformo DAB 6 o analítico; H_2SO_4 conc. para análisis solución al 10 % de H_2SO_4 (6 ml de H_2SO_4 conc. + 90 ml de agua destilada); combinación selénica de reacción, de acuerdo con Wieninger ($K_2SO_4/Na_2SO_4/Se$); solución 0.1 N de NaOH; solución 0.1 N de H_2SO_4 ; solución 10 N de NaOH.

Preparación de la muestra: La muestra de cafeína cruda (100-200 g) se muele hasta que quede fina y se mezcla completamente, a mano o usando un mezclador. Se disuelven 5 g de dicha muestra en un matraz aforado de 1000 ml con unos 800 ml de agua destilada, calentando y agitando; luego se enfría y se le agrega agua destilada hasta el aforo (a 20 °C). Las impurezas insolubles que se presenten, se separan de la solución ya sea en el fondo o en la superficie de la misma.

Se diluyen 50 ml de esta solución original con agua destilada hasta 500 ml de solución, de la cual se aplican 20 ml al análisis (correspondientes a 20 mg de cafeína cruda).

Elaboración y disgregación: 20 ml de la solución de análisis son pipeteados en un embudo separador de 250 ml, que contiene 30 ml de agua destilada y 5 ml de solución 10 % de H_2SO_4 . Se hace la extracción 6 veces con 35 ml de cloroformo; se unen las fases de cloroformo en un matraz estacionario de 500 ml y se evaporan unos 20 ml, usando la pieza Twisselmann, sobre baño de agua, después de agregar 2 ó 3 perlas de vidrio; se lava la solución con un poco de cloroformo en un matraz Kjeldahl de 100 ml y se deja evaporar completamente sobre baño de agua. Se agregan unos 0.2 g de la combinación selénica de reacción, así como también 3 ml de H_2SO_4 concentrado, y se coloca el matraz de Kjeldahl sobre el aparato de disgregación. Se ajusta el termostato del aparato a 60 °C (o se controla la temperatura del equipo si se

carece de aditamento eléctrico) y se calienta la solución disgregada durante una hora. Después, la solución debe estar clara e incolora o ligeramente verde.

Determinación acidimétrica del NH_3 : Ahora se prepara el recipiente, disolviendo 5 ml de solución 0.1 N de H_2SO_4 en un matraz Erlenmeyer. Se le agregan 3 gotas del indicador de mezcla No. 5 de Baker (o rojo de metilo) y se diluye con agua destilada hasta tener 40 ml. Luego se lava el matraz de evaporación del destilador de vapor de agua con la solución destilada. Después se coloca el recipiente con H_2SO_4 debajo del refrigerante descendente. Se le agregan 15 ml de solución al 40 % de NaOH (10 N) y se lava otra vez. El volumen total presente en el destilador o matraz de evaporación no debe exceder de 90 ml. La llave del embudo se cierra inmediatamente y se conduce el vapor de agua a la solución disgregada neutralizada. Está terminada la destilación con el vapor de agua, cuando haya un total de 180 ml de solución en el recipiente (o sean unos 7 min). Se quita el recipiente, se lava el tubo de introducción, se agregan 2 gotas más de indicador y se titula la solución con solución 0.1 N de NaOH (con bureta fina) hasta el viraje de color verde (tinte rogado si se usó rojo de metilo).

Determinación de la componente imaginaria: Con la componente imaginaria se determinan las sustancias volátiles del vapor de agua, que consumen ácido o sosa, las cuales llegan al recipiente junto con el NH_3 durante la destilación; ya que algunas sustancias intercambian demasiado o poco NH_3 , hay que tomar en cuenta esta componente imaginaria o blanco en los cálculos.

Para ello se efectúa en forma paralela la disgregación Kjeldahl sin cafeína. Esta se neutraliza en el aparato con sosa y se destila con vapor de agua a un recipiente con ácido sulfúrico y luego se titula con la misma solución de NaOH 0.1 N.

Determinación del factor: El factor analítico de medición de la solución 0.1 N del H_2SO_4 debe ser revisado varias veces para llevar el control (por ejemplo por el método del óxido mercurioso de Jander/jahr).

El factor analítico de medición de la solución de H_2SO_4 debe determinarse 2 veces en cada análisis de cafeína. Para tal efecto se usan unos 5 ml de solución de H_2SO_4 correspondiente y junto con la solución de NaOH se titula contra el indicador de mezcla.

$$\text{Cálculos : } \% \text{ cafeína pura} = \frac{A F_1 - B F_2 (4.855 \times 10^{-1})}{E W (0.02)}$$

Donde: F_1 = 5 ml de sol H_2SO_4 . F_2/C

A = ml de solución 0.1 N de NaOH en la determinación de la

componente imaginaria.

B = ml de solución 0.1 N de NaOH en la determinación de cafeína.

C = ml de solución de sosa en la det. del factor.

F₂ = factor analítico de medición de la sol. 0.1 N de NaOH .

F_s = factor analítico de medición de la sol. 0.1 N de E₂SO₄ .

EW = cafeína cruda en la balanza, en g.

$$\% \text{ cafeína pura en seco} = \frac{\% \text{ cafeína} \times 100}{100 - \% \text{ humedad}}$$

Las pruebas realizadas a los crudos HAG (84 %) y GF (69 %) fueron realizadas bajo este método. Este puede usarse también para productos intermedios.

METODO DE ANALISIS CON SUBACETATO DE PLOMO Y CARBON ACTIVADO.

Este método es útil para pruebas de pureza o para determinación de impurezas (por diferencia).

Fundamento: Eliminación de las impurezas de una solución de crudos por defecación, con subacetato de plomo en medio ácido, seguida de una adsorción con carbón activado para máxima clarificación y blanqueo, terminando con una desecación del licor para la obtención de los cristales.

Técnica: Se disuelven 10 g de crudos en 100 ml de agua destilada caliente, y se tratan luego con suficiente cantidad conocida de subacetato de plomo, hasta que no haya precipitación (normalmente de 1 a 2 gramos) Se dejan sedimentar los lodos y se filtra en caliente. Se redisuelven los lodos en 50 ml de agua destilada caliente, se vuelven a filtrar, se lavan con 10 ml de agua caliente y el filtrado se une al primeramente obtenido. Después, conservando la solución caliente, se acidula ésta con solución 0.1 N de E₂SO₄ o burbujeando H₂S, hasta la total eliminación del plomo como PbSO₄ o PbS. Se neutraliza el exceso de ácido con solución diluida de sosa hasta pH neutro, y se trata luego con 1 g de carbón activado, dejándose en ebullición por espacio de 30-45 min. Después se filtra en caliente, procurando que la eliminación del carbón sea completa, para lo cual puede auxiliarse al filtrado con filtrosyudas. Se concentra el filtrado así obtenido hasta obtener 40 ml aproximadamente. Se cristaliza por enfriamiento, se filtran los cristales y se lavan bien con agua destilada fría. El residuo se trata de nuevo con el carbón empleado al principio y se vuelve a filtrar, y por último se lleva a sequedad, juntándose los sólidos cristalinos de éstos con

los cristales obtenidos previamente, secados en la estufa por 4 h a 80 °C. Se pesan y se reporta como:

$$\% \text{ cafeína} = \frac{\text{g de cristales obtenidos} \times 100}{\text{g de crudos alimentados}} + 0.03 \% \text{ de adsorción en el carbón.}$$

Se considera que la retención de cafeína en el carbón es de 3 % en peso del carbón empleado, pudiendo chequearse esta última usando cafeína USP en la adsorción en la misma cantidad. (gráfica No. 1 del cap. III)

D) Determinación de fosfatos en los crudos.

Fundamento: Extracción del alcaloide con cloroformo y análisis del contenido de fosfatos en la solución residual como pirofosfato de magnesio.

Técnica: Se lixivian 2.5 g de crudos de pureza conocida con cloroformo a 25 °C (105 ml de cloroformo en 3 porciones de 35 ml cada una) hasta agotamiento del alcaloide, filtrando al vacío. Los residuos filtrados se disuelven en 20 ml de agua destilada caliente, después de ser pesados. Se trata esta solución con HCl diluido, con 10 ml de solución saturada de cloruro de amonio y con exceso de mezcla magresiana, preparada disolviendo 55 g de cloruro de magnesio cristalizado y 105 g de cloruro de amonio en agua ligeramente acidulada con HCl, y llevando el volumen de la solución a un litro. La solución así tratada se calienta casi a ebullición, y se va adicionando, gota a gota y agitando, solución de NH_4OH al 2 %, hasta que se produzca un precipitado cristalino; si el precipitado es amorfo (aspecto lechoso de la solución), se redisuelve con HCl diluido y se repite la precipitación. Una vez obtenido el precipitado, se deja enfriar la solución, se adiciona 1/5 del volumen de amoníaco al 10 % y se filtra después de reposarla por 10 min. Sólo en el caso de que la cantidad de precipitado sea muy pequeña, se dejará reposar la solución en las condiciones citadas durante 2 h. El precipitado así obtenido, se filtra en un crisol de Gooch o en papel filtro cuantitativo, se lava el precipitado con sol. de amoníaco al 2 % hasta que el filtrado pase libre de cloruros (comprobado mediante la reacción con nitrato de plata después de acidular con ácido nítrico). Si como medio filtrante se usó un crisol de Gooch, éste se coloca dentro de un crisol de mayores dimensiones y se calienta al soplete o en la mufla eléctrica a la temperatura de 900 °C, durante media hora. Si se emplea papel filtro, éste se seca junto con el precipitado a la estufa, después se separa el precipitado del papel tan completa y cuidadosamente como sea posible, y se incinera el papel en

crisol tarado de porcelana. Luego se adiciona el precipitado a las cenizas y se vuelve a calcinar a 900 °C, durante corto tiempo, sea al soplete o en la mufla. Si después de la calcinación, el precipitado presenta un color gris, se humedece con HNO_3 diluido, se evapora cuidadosamente y se vuelve a calcinar hasta que el residuo quede totalmente blanco. Se deja enfriar en el desecador y se pesa.

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{Peso ppdo.} \times 100 \times f}{\text{Peso muestra cafeína}}$$

$$\text{Donde: } f = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{M}_{\text{E}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = 0.6378$$

Otra forma de determinar los fosfatos es la siguiente:

Se tratan 2.5 g de muestra de cafeína cruda, finamente pulverizada, en 20-30 cc de H_2SO_4 en un matraz de 200 cc, añadiendo 2-4 g de NaNO_3 o KNO_3 al empezar, y después pequeñas porciones de nitrato, de tiempo en tiempo hasta que la solución quede incolora. Se le añade también 5cc de HNO_3 . Efectuada la digestión, se diluye a 250 cc; se toma una alícuota y se le agrega 5-10 cc de HNO_3 ; después se agrega amoníaco hasta que el precipitado formado se disuelva al agitar vigorosamente. Se diluye a 75-100 cc y se ajusta la temperatura de 25 a 30 °C. Para $\%$ abajo del 5 % de fosfatos, se agrega de 20-25 cc de solución de molibdato, para $\%$ más altos que 20 % en fosfatos, se añade suficiente cantidad de molibdato para asegurar la completa precipitación. Después se coloca la solución en un aparato donde se pueda agitar, y durante 30 min se agita a temperatura ambiente; se decanta y se filtra, luego se lava hasta que las gotas del filtrado no enrojezcan en papel tornasol; luego, en un vaso de precipitados apropiado, se disuelve el precipitado en un pequeño exceso de NaOH 0.1 N, añadiendo fenolfateína como indicador, y titulando el exceso con sol. de HCl 0.1 N.

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot f_1 \cdot 100}{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot f_2}$$

Donde: f_1 = factor de corrección de la normalidad del HCl

f_2 = factor de corrección de la normalidad de NaOH

1.1.1. METODOS DE ANALISIS DE LA CAL.

A) CONTENIDO DE CaO .

El método más usual para la determinación del contenido de CaO en una muestra de cal es la calcinación. La muestra pesada se calcina en un crisol de porcelana en una mufla eléctrica a 800 °C durante 20 min. Se deja

enfriar el crisol en un desecador y se pesa, teniendo la precaución de que el óxido de calcio así obtenido no esté en contacto con la atmósfera, debido a que con gran rapidez absorbe humedad; con este objeto, es conveniente colocar al crisol dentro de un pesafiltros tarado. Después de la primera sada, se volverá a calentar el crisol en la mufla o al soplete, con objeto de asegurarse de que todo el Ca(OH)_2 se transformó a CaO , después de lo cual se vuelve a pesar, tomando las mismas precauciones.

$$\% \text{ CaO} = \text{Peso final} \times 100 \times f / \text{peso muestra}$$

Donde f = factor gravimétrico = $\text{Ca/CaO} = 0.7147$

La diferencia nos dará los sólidos carbonizables (conociendo la humedad).

5.1.1.1.3 METODOS DE ANALISIS DEL CARBON.

A) HUMEDAD.

Se pesa una muestra del carbón y se seca por espacio de 20 minutos a 105°C . Se enfría en un desecador y se pesa.

B) PODER DE DECOLORACION.

Puede usarse soluciones de cafeína, pero generalmente se recomienda usar soluciones patrón coloridas de azul de metileno. Para ello, 0.1 g de carbón se ponen en un frasco de vidrio con tapón esmerilado, agregando 20 cc de azul de metileno al 0.015 %, debiendo decolorarse totalmente los 20 cc; se continúa agregando poco a poco más cc de solución de azul de metileno. Un buen carbón activado debe decolorar 35 cc de azul de metileno como mínimo.

C) C) PUREZA.

Se tratan 60 cc de agua destilada con 3 g de carbón, y el filtrado debe ser incoloro y neutro al papel tornasol.

5.1.2. PRODUCTOS EN PROCESO.

Durante el proceso, es de vital importancia que se ejerza un control riguroso de las condiciones reguladoras de éste, como son la temperatura de reacción, tanto de la defecación como de la adsorción, de las presiones de trabajo, etc. Pero además, como se ha visto en el capítulo III, las operaciones involucradas en defecación, blanqueo y adsorción, requieren de un control metódico del pH, de la concentración de sólidos en las soluciones, del color de las mismas y de los cristales, que cada operación unitaria y productos intermedios y finales, por lo que requieren de especial atención.

ra su estudio, recurriremos a dividir los medios de análisis y control para aguas y licores en forma separada a los referentes a los cristales.

5.1.2.1 METODOS DE ANALISIS PARA LICORES Y AGUAS MADRES.

I) pH. La escala pH es una serie de números que expresan el grado de acidez o alcalinidad de una solución. De acuerdo con Sorensen, el pH puede definirse como:

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad \text{donde } [H^+] \text{ está expresando la concentración de iones hidrógeno, expresada en molaridad.}$$

Los valores del pH varían de acuerdo a la concentración de estos iones desde 1×10^{-1} hasta 1×10^{-14} , obteniéndose entonces desde 1 (fuertemente ácido) hasta 14 (fuertemente alcalino), siendo el 7 el neutro.

La acidez de una solución dependerá de varios factores; (a) la naturaleza química del ácido presente en ella, (b) las concentraciones relativas del ácido y su base conjugada, y la fuerza iónica total de la dilución, y (c) la temperatura de la solución, ya que ella afecta la disociación del agua y del ácido.

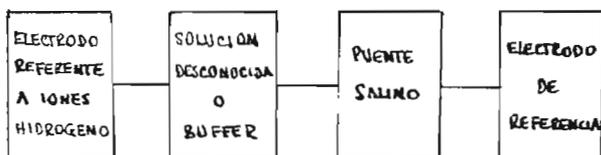
Un buffer o tamponador puede definirse como una solución que mantiene casi constante un valor del pH, a pesar de cantidades substanciales de ácido o base. Por lo general, consiste en una mezcla de un ácido incompletamente disociado y su base conjugada, y su uso principal es como base de medición del pH de soluciones desconocidas. Para ello, el National Bureau of Standards (EUA) ha designado valores pH convencionales, reconocidos internacionalmente, para 5 soluciones buffer principales de referencia. Además han sido establecidos 2 estándares de referencia secundarios, uno para el margen de acidez muy alto y el otro para el margen alcalino muy alto. Estos se encuentran publicados en las Farmacopeas Mexicana y Americana.

Para mediciones electrométricas, el valor del pH se define en forma operacional, como función de fuerzas electromotrices de celdas de medición:

$$\text{pH} = \text{pH}_s + (E - E_s) / 0.000198 T \quad \text{donde: } T = \text{temperatura en } ^\circ\text{K}$$

E, E_s = fem de la celda para soluciones desconocida y standard.

pH_s = pH de la solución buffer.



CELDA TÍPICA DE MEDICIÓN DE pH.

Existen varios electrodos que sirven como electrodos de referencia, tales como el gas hidrógeno, el electrodo de quinhidrona, el de antimonio y el de vidrio.

Otra forma de medición del pH es aquella que utiliza indicadores, en mediciones colorimétricas, para las cuales se requiere de soluciones buffer, un indicador o serie de indicadores, cuyos margenes se sobreponen, y algún aparato de comparación de colores.

Los indicadores son sustancias que en solución cambian de color de acuerdo con el grado de acidez o alcalinidad. En muchos casos, serán ácidos o bases incompletamente disociados, en los cuales la forma disociada difiere en estructura de la forma sin disociar.

El método usual de comparación de color del pH, para mediciones de rutina es por lectura directa. La solución muestra conteniendo una concentración conocida del indicador se compara con solución de valor de pH conocido, cada una conteniendo la misma cantidad de indicador, hasta que un valor se corresponde. Este método no es muy exacto y confiable al paso del tiempo. Para un trabajo preciso se emplea el espectrómetro o los electrómetros de pH.

Como hemos visto más ampliamente en el capítulo III del presente trabajo, el grado de acidez o alcalinidad de una solución de cafeína afecta la naturaleza de la reacción de clarificación, la estabilidad del alcaloide, la descomposición y máximo aprovechamiento de las soluciones blanqueantes y el color de las soluciones. En general, para el presente proceso las soluciones ácidas de cafeína presentan mayor estabilidad y claridad, pero medios alcalinos procuran, a su vez, excelentes formas de eliminación de impurezas, por la disminución de la solubilidad de éstas en el solvente acuoso, así como favorecen la cristalización y aglomeración de la cafeína.

El control del pH en el proceso permitirá eliminar los posibles peligros de descomposición o impurificación excesiva de los productos. Este control y registro del pH en los licores y aguas madres podrá realizarse entonces de 3 formas:

i) Control técnico por medio de mediciones separadas en el laboratorio o en el área de proceso, con papeles indicadores, que son pequeñas tiras de papel impregnadas con una solución con un indicador adecuado, el

ual virará de color en una forma más o menos vigorosa, que permitirá comparar tonalidades con una mezcla o escala colorimétrica adecuada anexa a estas tiras. Tipos como el papel tornasol solo indican acidez o alcalinidad, pero otros más exactos como el tipo "Liphan" pueden dar valores correspondientes hasta en variaciones de 0.2 a 0.3 en la escala de pH. La forma de medición es sumergiendo directamente el papel en el licor, y viendo el pH a simple vista por comparación con la escala. Estos papeles son muy útiles y prácticos, pero sus indicaciones varían apreciablemente de una muestra a otra, de acuerdo a su hechura y su edad. La lectura no puede considerarse siempre como absoluta o precisa.

ii) Control por medio de potenciómetros en el laboratorio. Estas mediciones electrométricas eliminan la inexactitud personal del observador, pero es muy importante mantenerlos ajustados y calibrados constantemente; este método es, sin embargo, bastante recomendable para las mediciones en la planta del tipo estudiado en este trabajo. Para ello, es necesario realizar pruebas cuali y cuantitativas del pH y de las cantidades de los defecantes y blanqueantes a emplear, previas a la alimentación real de éstos en el proceso, y después realizar pruebas locales con papel indicador durante la operación y con muestras representativas en el laboratorio.

iii) Uso de controladores automáticos del pH. Estos instrumentos, tales como el controlador Leeds Northrup "Micromax" o el Kent "Multilec", registran en una carta las indicaciones de un galvanómetro conectado directamente a los tanques o equipos; requieren de mantenimiento y ajuste riguroso, pero dan valores muy precisos. Se recomiendan muchísimo cuando se utiliza esta combinación con reguladores de alimentación de cal, de la misma marca; ya que su funcionamiento es efectivo y preciso y evita problemas y confusión etc. Su uso obliga al manejo de soluciones de lechada más diluidas (2°Bé), pero la alimentación será más exacta. De acuerdo a la descripción de este tipo de instrumentos, la figura siguiente da una muestra bastante clara de su funcionamiento: (fig. 5.1).

Para los requerimientos del proceso aquí propuesto, un dispositivo de esta naturaleza sería de extraordinaria utilidad, aunque tal vez las cantidades manejadas no sean tan voluminosas como para garantizar una óptima utilización. Además, siendo su mayor aplicación en un proceso semicontinuo, su costo elevado pudiera resultar ineconómico, aunque su eficiencia y seguridad son de considerarse.

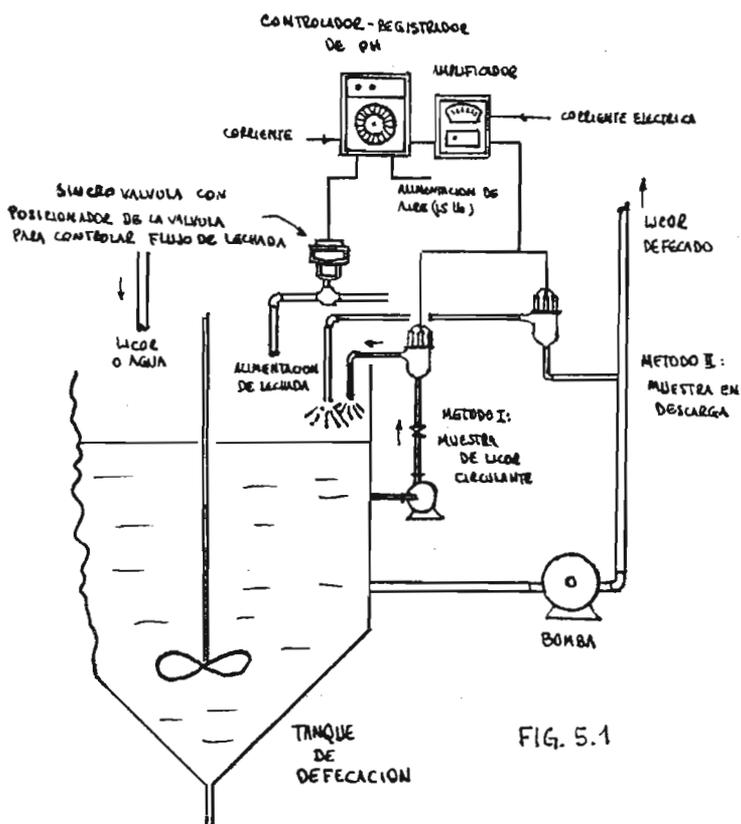


FIG. 5.1

Para el análisis en el laboratorio, los potenciómetros de pH de lectura directa del tipo Beckman, los de circuito de retroalimentación de Leeds & Northrup, o incluso los comparadores visuales del pH de Hellige o de Lovibond garantizan una adecuada eficiencia, siempre y cuando su calibración y mantenimiento sean adecuados.

II) COLOR.

Las impurezas coloridas constituyen en el proceso de refinación de cafeína los indicadores del avance en la purificación de licores y aguas madres y, por supuesto de los cristales, ya que constituyen las impurezas más persistentes y difíciles de eliminar. Su eliminación es generalmente realizada por los agentes oxidantes y los adsorbentes. El método de análisis colorimétrico de las soluciones de cafeína está basado en el hecho de

que las soluciones de cafeína pura son totalmente incoloras, mientras que, a mayor grado de coloración, se tendrá mayor impurificación de los cristales obtenidos de éstas soluciones.

Los métodos de medición del color de soluciones pueden realizarse por absorciometría, o por simple colorimetría comparativa.

II.I) MEDICIONES DE COLOR POR ABSORCIOMETRIA Y ESPECTROMETRIA.

La densidad óptica de una solución filtrada de cafeína, es proporcional a la cantidad de materia colorida presente, y esta relación permite expresar los colores de las soluciones de productos refinados hasta cristales más impuros, siempre que se eliminen las sustancias insolubles, en las mismas unidades absolutas, siendo los resultados enteramente independientes del observador. Un espectrofotómetro o absorciómetro se usa para medir las intensidades de luz transmitida a una cierta longitud de onda en una región violeta del espectro, en donde la densidad óptica está a su máximo, y a una longitud de onda en la región roja, donde la absorción debida al color es substancialmente cero. La medición de la absorción a una longitud de onda en el área real del espectro corresponde a la turbidez de la solución, y esto puede influenciar la determinación del color, particularmente en los casos de cafeína refinada, en soluciones de adsorción y licores finos.

La densidad óptica se define como la diferencia entre las absorciones medidas a las longitudes de onda violeta y roja, y puede escribirse como sigue:

$$D. O. = (-\log T_V) - (-\log T_R)$$

donde T representa la transmitancia de la solución. El término $(-\log T)$ es algunas veces referido como densidad óptica, absorción o atenuación de la solución, y $(-\log t)$, la absorción específica o índice de color, es la absorción referida a la unidad de concentración y unidad de longitud de celda utilizada, multiplicando $(-\log T)$ por un factor apropiado. Se expresa en términos de unidades de miliabsorbancia (mau). Este método de medición del color ha sido reconocido por la ICUMSA, que especifica longitud de onda de 420 m μ para el violeta y 720 m μ en el rojo.

Puede usarse casi cualquier tipo de absorciómetros o espectrofotómetros. Para la comparación de coloración, se preparan soluciones standard con agua destilada y cafeína pura a las concentraciones que se manejan en

las soluciones o licores a analizar.

Para la determinación en los absorciómetros pueden usarse celdas de 5 ó 10 mm . Usualmente es necesario diluir los licores y aguas madres para preparar soluciones diluidas a concentraciones previamente conocidas, para que puedan producirse resultados dentro del rango del instrumento. Algunas concentraciones recomendadas para los diferentes tipos de licores son:

Tipo de licores	Concentración (% sólidos)	Longitud de la celda (mm)
Crudos	10	10
Aguas madres de crudos filtradas	Total en peso 30	5 10
Licores decolorados de carbón	Total en peso	10
Licores de lavado	2	5
Licores de 2a. cristali- zación (Adsorción)	10.5	10
Licores de cristales	40 - Total en peso	10
Licores de cristales puros	40 - Total en peso	10
Licores concentrados	40 - Total en peso	10

Los % de sólidos, a los cuales la tabla se refiere, no necesitan ser exactos, ya que la concentración será subsecuentemente determinada, aunque tener soluciones de exactamente 1 % de sólidos para patrón, es sumamente conveniente. La solución se prepara pipeteando 10 ml de una solución exacta de 10 %, en un frasco de 100 ml graduado, y diluyendo hasta la marca con agua destilada a 20 °C . La solución diluida es filtrada y el contenido de sólidos determinado en un refractómetro o por otro método de los enlistados más adelante en el presente capítulo. En la determinación de los sólidos de una solución muy diluida debe ponerse especial cuidado, ya que un pequeño error en el % de sólidos produce grandes errores en los resultados.

La solución clara a determinar, es cuidadosamente transferida a la celda limpia y seca (10 ó 5 mm) y comparada con la celda de referencia. Para calcular el color a concentración unitaria y de celda, la lectura de la escala obtenida se multiplica por un factor obtenido de la siguiente forma:

$$f = 1000/\% \text{ sólidos} \times \text{gravedad específica de la solución} \times \text{longitud de la celda (mm)}$$

Para mayor conveniencia, pueden usarse los valores obtenidos para soluciones de azúcar hasta 75 % de sólidos corrigiendo para la gravedad específica de la cafeína. Estos valores se pueden obtener de las tablas 13 y 14 de "Analytical Methods Used in Sugar Refining", de R.W. Flews, Ed. Elsevier Lab. Co. Ltd., New York (1970), pp. 69 - 73.

II.2) COLORIMETRIA.

Si no se contara con un espectrofotómetro o absorciómetro, puede emplearse otro método basado en la comparación visual de una solución filtrada con vidrios coloreados estándar, o incluso, colorímetros sencillos, tales como el Dubosc. El colorímetro consta de dos tubos verticales de 32 in (813 mm), uno conteniendo una solución muestra con un % de sólidos conocido, y el otro conteniendo agua destilada; también consta de dispositivos coloreados conectados a una fuente lumínica y lentes visuales.

Los colores estándar de los vidrios, son realizados empíricamente por Corning, serie 200 (rojo) y serie 510 (amarillo). Ver tabla ilustrativa para el colorímetro Bellingham & Stanley, utilizando estos cristales se puede encontrar en las páginas 65 - 68 del libro antes mencionado.

Los vidrios se montan en dos discos, de 1 a 10 y del 11 al 20, arreglados uno sobre el otro, de tal forma que es posible sobreponer uno o dos vidrios entre la pieza ocular y el tubo conteniendo agua destilada, y teóricamente permite hasta 30 unidades coloridas de medición. Sin embargo, no es muy exacto medir colores con más de un vidrio, ya que los valores de los colores no son necesariamente aditivos.

La iluminación es actualmente provista por una lámpara Phillips MBT/U de 320 watts, la cual combina un filamento de tungsteno y un arco de mercurio. Esta lámpara da una aproximación muy cercana a la luz de día y evita el uso de filtros.

Para preparar la muestra, se procede primero a la determinación de una muestra patrón con 40 g de cafeína pura en 60 ml de agua caliente, la cual se filtra al vacío en papel filtro Whatman, después se transfiere al tubo del colorímetro, eliminando las burbujas y se ajusta la coloración con los vidrios y el agua destilada. Posteriormente se procede a hacer lo mismo con soluciones de licores, aguas madres o incluso con soluciones de cristales intermedios, procurando que la concentración sea igual a la de la muestra patrón. Si se usan soluciones más diluidas que la muestra patrón mencionada, esta deberá variar equivalentemente.

Si el color de la solución excede de 30, entonces la solución deberá

ser cuantitativamente diluida para alcanzar una lectura en el rango del aparato, multiplicando el color así obtenido por un factor apropiado de dilución. Se recomienda que la dilución nunca exceda de 5 veces.

Para las pruebas realizadas en el presente trabajo, hubo necesidad de recurrir en la mayoría de los casos a este método; pero también se utilizó el método absorciométrico mencionado anteriormente para algunas determinaciones. Sin embargo, también se empleó un método empírico consistente en la valoración de muestras patrón de licores y aguas madres a concentraciones fijas, seguida de igualación de los colores obtenidos en estas muestras patrón mediante combinaciones coloridas y la elaboración de una tabla de colores que permitiera una comparación cualitativa y aproximada de los colores obtenibles en las soluciones de las pruebas realizadas, procurando que las experiencias se efectuaran dentro de los límites de la tabla.

Para las intenciones puramente comparativas del trabajo, en las pruebas del capítulo III, este procedimiento fué satisfactorio, pero para procedimientos más rigurosos se recomiendan métodos de análisis más precisos.

III) DETERMINACION DE SOLIDOS EN AGUAS Y LICORES DE CAFEINA.

Para la determinación del contenido de sólidos en los licores, pueden usarse los siguientes métodos:

III.1) POR DESECACION TOTAL DE UNA MUESTRA ALICUOTA.

Para ello se toma un volumen conocido de licor y se lleva a concentración directa, evitando posibles desprendimientos de sólidos; después de alcanzado un cierto volumen (30 - 40 %), se lleva la muestra a una estufa, ya sea simple o al vacío, y se evapora el resto del solvente a aproximadamente 80°C (en una simple). Se secan los residuos, se enfrían en un desecador y se pesan, reportándose en % de sólidos.

Posteriormente una muestra de estos residuos se analiza por medio del método Bailey-Andrews modificado, para así determinar su contenido real de cafeína.

III.2) POR ESPECTROFOTOMETRIA.

En un extractor continuo (fig. # 5.2), se adicionan 210-220 ml de cloroformo. Se toman 150 ml de muestra y se alcalinizan con aproximadamente 1 ml de solución 10 N de NaOH, usando papel tornasol como indicador (no es necesario alcalinizar en el caso de los licores de defecación). Se añade la muestra al extractor, permitiendo luego al cloroformo penetrar al matraz receptor. Se coloca un condensador y se extrae por 2 horas, conservando un flujo continuo de solvente fluyendo desde el condensador.

Se suspende el calentamiento y se permite el enfriamiento del matraz receptor, se desconecta el condensador y se inclina el extractor para permitir que tanto el cloroformo como sea posible fluya al receptor sin que ninguna parte acuosa se proyecte entre las 2 partes del extractor. Transferir todo el contenido del extractor al separador. Enjuagar el extractor y eliminarlo. Conectar luego la parte externa del extractor al receptor y al condensador, y calentar cuidadosamente hasta que el volumen de cloroformo en el receptor sea de 30 a 40 ml. No permitir que la solución forme espuma en el extractor. Enfriar, vaciar el cloroformo extraído del separador al receptor, y destilar el cloroformo hacia el extractor como antes, hasta que sólo 10 ó 15 ml queden en el receptor.

Enfriar el cloroformo en el receptor y transferirlo a un recipiente tarado de 50 ml, enjuagando con varias pequeñas porciones de cloroformo. Luego evaporar hasta sequedad y pesar.

Si el peso del residuo es 5 mg o menos, disolver en 5 ml de agua, filtrar a través de un filtro pequeño de papel a otro receptor aforado de 50 ml y lavar el primer recipiente y el filtro con 5 ml de agua.

Si el peso es mayor de 5 mg, disolver usando varias porciones de 5 ml de agua destilada y filtrar hacia un frasco de volumen adecuado (25 ml para 15 mg de residuo o menos, 50 si más de 15 mg). Diluir hasta el aforo con agua y mezclar.

Determinación: Colocar la solución o una alícuota conteniendo 2.5 mg de residuo en un recipiente de 50 ml; añadir 1 ml de HCl (1 + 1) y suficiente agua para hacer 11 ml. Cubrir con un vidrio de reloj y calentar a baño maría. Añadir luego 2 ml de solución de ácido fosfomolibdico en gotas, con agitación; recuperar y continuar el calentamiento por 20 min. Filtrar la solución caliente en un buchner, y lavar el precipitado y el filtro con 3 porciones de 5 ml de HCl (1 + 9), usando un gendarme para limpiar las paredes del recipiente. Secar al vacío. Limpiar cualquier residuo acuoso en la punta del buchner, cambiar el contentor de hule para poner un tubo de ensaye de 20 X 150 mm y armar. Disolver el precipitado en 3 porciones de 5 ml de acetona, transferir a un frasco de 25 ml de volumen aforado y diluir hasta la marca con acetona. Determinar absorbancia a 44 m μ contra acetona pura y determinar los mg de cafeína de una curva standard.

La solución de ácido fosfomolibdico se prepara disolviendo 10 g de ácido fosfomolibdico en aprox. 25 ml de agua tibia, enfriando a temperatura

ambiente y diluyendo hasta 50 ml con agua destilada. Dejar reposar por una noche y filtrar a través de papel de listón azul S & S 589. Guardar en la obscuridad.

Para la preparación de la curva standard, se prepara una solución de cafeína de 1 mg/ml; para ello se pesan 100 mg de cafeína, se disuelven en agua destilada y se diluyen a 100 ml. Se toman luego porciones de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 ml de la solución standard de cafeína en un recipiente de 50 ml y se procede a un tratamiento similar de determinación al mencionado. Se grafica absorbancia contra mg de cafeína.

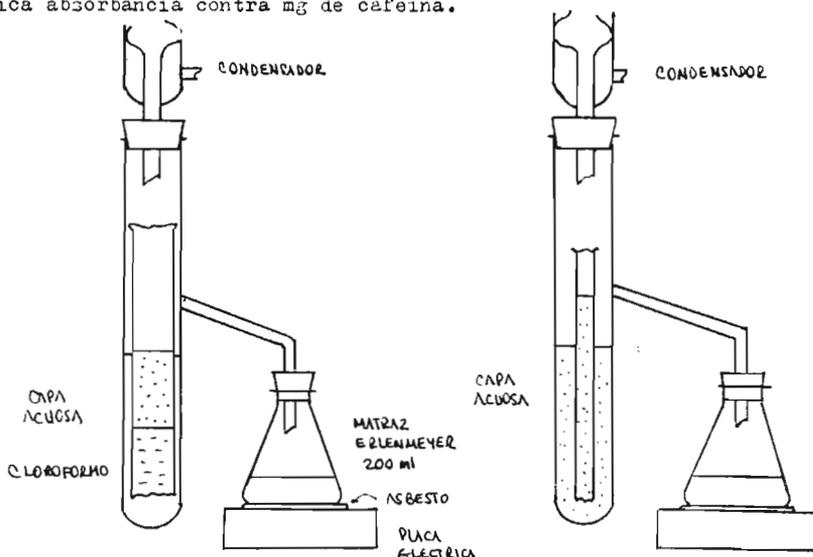


FIG. 5.2. EQUIPO DE EXTRACCIÓN CONTINUO (ANÁLISIS DE SÓLIDOS EN LICORES)

IV) DETERMINACION DE SÓLIDOS CARBONOSOS EN LAS SOLUCIONES FILTRADAS DE ADSORCIÓN.

Es conveniente certificar que la eliminación de todo residuo carbonoso que pueda llegar a impurificar los cristales que se obtengan, sea completamente garantizada por la operación de filtrado de los licores. Para ello se toman muestras de estos licores en la línea de recirculación, y se filtran en caliente en el laboratorio, lavando adecuadamente el papel filtro con agua caliente, y después observando al microscopio el papel filtro. Si existieran partículas, por finas que éstas sean, se procederá a continuar la filtración hasta la total eliminación de ellas, utilizando si fuera necesario filtroayudas.

5.1.2.2 METODOS DE ANALISIS DE LOS CRISTALES INTERMEDIOS.

Los métodos de análisis de los cristales siguen en forma general las observaciones mencionadas para los licores y aguas, así como para los crudos. Requieren de control del color, pureza, pH, y color de soluciones preparadas con ellos.

I) COLOR DE CRISTALES.

El decremento en la coloración de los cristales, es un parámetro generalmente indicador del incremento en la pureza de los mismos. Para su valoración, generalmente se recomienda la elaboración de pruebas cualitativas con escalas empíricas de color, elaboradas para cada tipo de crudos y subproductos. Las pruebas de laboratorio del capítulo III utilizaron este método, y en ella se incluyó una escala representativa de las coloraciones intermedias para los crudos HAG y GF. La referencia que se tomó fue que la cafeína pura es totalmente blanca, y los productos lodosos de deshecho son negros. Puede también recurrirse a redissolver los cristales en agua limpia y proceder a analizar su coloración en una rutina similar a la mencionada para licores y aguas.

II) PUREZA DE LOS CRISTALES.

Para fines cualitativos puede recurrirse a las pruebas de coloración, pero cuando son necesarias determinaciones parecidas del contenido de impurezas de ciertos cristales de cafeína intermedios, se recurren a métodos similares a los enunciados para los crudos del alcaloide, esto es, determinaciones de humedad por desecación y de contenido real del alcaloide por extracción con solvente y disgregación (método Bailey - Andrew) o alguno otro de los métodos mencionados (absorciometría, defecación-adsorción, etc.).

Al análisis de la pureza de los cristales intermedios, se deberá agregar la prueba de determinación de residuos carbonosos y cal (especialmente de los primeros cuando se trate de cafeína a secarse proveniente del paso de adsorción), mediante disolución de los cristales en agua limpia caliente, filtración, y observación al microscopio del medio filtrante, para observar cualquier tipo de sólidos que los cristales hubieran retenido.

III) pH DE LOS CRISTALES.

El pH de los cristales es indicativo del tipo de licor que éstos hayan ocluído, ya que de manera normal los cristales hidratados de cafeína son neutros al papel tornasol. El tipo de licor que éstos retengan influirá en los licores a que darán origen los cristales cuando llevados a subsecuen

tes pasos de refinación y pueden afectar las condiciones de tratamiento. Los métodos de análisis son los mismos que los mencionados para los licor.

5.1.2.3. PRODUCTO TERMINADO. REQUERIMIENTOS USP.

La cafeína pura, producto final del proceso, debe cumplir con los siguientes requisitos:

Debe ser un polvo blanco, inodoro, de sabor amargo, que proporcione soluciones neutras y transparentes con el agua.

En la forma anhidra, debe contener no menos del 98.5 % de $C_8H_{10}N_2O_2$ y no más del 101.0 %. Debe fundir entre 235 y 237.5 °C, cuando totalmente seca.

Cuando quemada, no debe dar residuos de ignición mayores del 0.1 %. Debe poseer un máximo de arsénico del 0.0003 % y de plomo de 0.001 %, de tales pesados del 0.002 %, y no tener otros alcaloides disueltos.

MÉTODOS DE ANÁLISIS:

I) SÓLIDOS DE IGNICIÓN:

Calcinar 1 ó 2 g sobre crisol de platino a 900 °C.

II) SOLUBILIDAD Y PUREZA DE SOLUCIONES ACUOSAS:

Disolver suficiente cantidad de cafeína en agua destilada y determinar pH. Filtrar luego la solución en caliente, lavando el papel filtro decudamente; determinar si existe presencia de carbón o de partículas mecánicas obstruidas en el papel filtro, al microscopio.

III) HIDRATOS DE CARBONO:

La solución de 0.5 g de cafeína hidratada en 5 cc de HNO_3 , debe dar una coloración ligeramente amarilla cuando más. Si tiene color rojo, indica la presencia de hidratos de carbono, especialmente sacarosa o salicilato.

IV) OTROS ALCALOIDES:

La solución acuosa fría no debe enturbiarse con la adición de agua de cloro (ausencia de teobromina). La solución acuosa de cafeína (1 en 50) no debe presentar precipitación con el reactivo iodo-potásico-mercúrico (reactivo de Mayer), ni con el reactivo iodo-iodurado de Bouchardat (otros alcaloides).

V) OTRAS IMPUREZAS:

La solución acuosa (1 en 50) no debe de colorearse con el hidróxido de amonio.

VI) SUBSTANCIAS CARBONIZABLES:

Disolver 0.5 g de cafeína hidratada ó 0.465 g de cafeína anhidra

en 5 cc de H_2SO_4 concentrado. La solución debe tener una coloración cuando más similar a la del líquido de comparación D, de color parduzco agrisado. Este está formado por 0.3 partes de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59.496 g/lt), 0.6 partes de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45.064 g/lt) y 0.4 partes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (62.43 g/lt) y 3.7 partes de agua destilada. Las sales se disuelven en una mezcla de 25 cc de HCl y 975 cc de agua destilada.

VII) METALES PESADOS:

Mezclar 1 g de cafeína hidratada con 5 cc de HCl 0.1 N y 45 cc de agua destilada y calentar suavemente, hasta disolución total. Usar 25cc de esta solución para la prueba.

En un tubo de Nessler (A) se ponen 2 cc de ácido acético diluido (60 cc de acético glacial diluidos en agua hasta 1000 cc) y agregar 2 cc de solución standar de plomo y 25 cc de agua destilada. En otro tubo de Nessler (B) se ponen 25 cc de solución a examinar de cafeína. A los 2 tubos se les agregan 10 cc de solución saturada de H_2S . Se agitan hasta que reaccionen totalmente (unos 10 min), al cabo de lo cual la coloración oscura del tubo B debe ser cuando más igual a la del tubo A. La solución estandar de plomo se prepara disolviendo 0.1598 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en 100 cc de agua destilada, agregar 1 cc de HNO_3 y diluir hasta 1000 cc con agua destilada. De esta solución se toman 10 cc y se diluyen a 100 cc con agua destilada, de tal modo que 0.1 cc de esta solución estandar de plomo, equivale a 1 ppm de plomo con respecto a la substancia de prueba.

Además de los métodos antes mencionados, pueden usarse métodos espectrofotométricos para certificar la pureza, realizar curvas estandar de comparación, etc. Un buen producto terminado deberá ser capaz de ser sometido a tan rigurosos análisis y confirmar su calidad.

CAPITULO VI CONCLUSIONES

1) La cafeína es un alcaloide aceptado legalmente e importante materia prima de las industrias farmacéuticas y refresquera. Su incremento en la demanda hace factible la instalación de plantas refinadoras de cafeína en el país.

2) De las fuentes naturales de obtención de la cafeína, el grano de café es la más importante, por ser más abundante y en la que mayor tecnología se ha aplicado, por tal los crudos de cafeína provenientes del café son la materia prima más importante para la obtención del alcaloide natural puro a nivel industrial, aunque cabe señalar que actualmente existen procesos a niveles industriales para descafeinizar otros vegetales, y por lo tanto existe la posibilidad de que se encuentran en el mercado crudos extraídos de otros vegetales, siendo posible el tratarlos de la misma forma que a los crudos provenientes de la extracción del grano de café.

3) De los métodos de extracción, el método acuoso es el que proporciona crudos más difíciles de refinar.

4) Se puede afirmar que ningún método de refinación por si solo, proporciona óptimos resultados, sino que es necesario combinar varios de ellos para obtener un proceso satisfactorio, siendo necesario agotar al máximo las pérdidas del alcaloide en los productos de desecho (aguas, carbones, tortas de lodos de cal, etc.).

5) Es necesaria una mayor investigación acerca de los procesos de refinación para optimizar al máximo la recuperación del alcaloide, afinando los procesos mencionados durante el presente trabajo y/o agregando algunos otros procesos que colaboren a este fin.

6) En el diseño de la planta refinadora, se tomaron en cuenta varias consideraciones:

a) Por ser un diseño a nivel anteproyecto, los equipos fueron calculados con amplio margen de sobrediseño, debido sobre todo a carecer de todos los datos reales sobre el funcionamiento de éstos.

b) Todos los equipos, así como el proceso son susceptibles de modificaciones.

c) Tanto el equipo como la mano de obra son los mínimos requeridos.

7) Los cálculos efectuados en el presente trabajo fueron hechos para un rendimiento del proceso de 93 a 95 % contra un rendimiento experimental de 95 a 97 %, lo cual deja un pequeño margen, además de que en los cálculos para la planta, no se trabajó nunca al 100 % de su capacidad, sino aproximadamente aun 75 a 80 %, lo cual deja otro pequeño margen. Estos márgenes representarán en un momento la posibilidad de una mayor producción, dadas las medidas de agotamiento de los productos de desecho.

8) Para poder llevar a cabo la construcción de la planta, habría que tomar en cuenta algunos detalles importantes tales como:

a) Los cálculos fueron efectuados para condiciones estandard en la Cd de México, por lo que habría que transformarlas a las condiciones del lugar de construcción.

b) Muchos de los datos de equipo son empíricos, y en estos casos son los fabricantes los que podrían aportar detalles importantes para la modificación de tal o cual equipo, y por consiguiente en el costo de éste.

c) El tiempo de instalación y arranque de la planta representa costos que pueden ser mayores en algún momento que los calculados (ver cap. IV.)

9) Esta planta está capacitada para complementar la demanda nacional y a su vez exportar al mercado internacional, lo cual proporcionará entrada de divisas importantes al país.

10) El estudio de rentabilidad del proyecto está basado en la compra de crudos en el extranjero, siendo importante aclarar que los costos disminuirán grandemente si los crudos son comprados en el país. De comprarse los crudos en el país, los precios del producto estarán a un nivel mucho más competitivo tanto nacional como internacionalmente.

11) Para garantizar un proceso óptimo y un producto de calidad adecuada se hace necesario un estricto control de calidad tanto de materias primas, productos en proceso y producto terminado, así como de productos de desecho.

APENDICE I-A . SOLUBILIDAD DE LA CAFEINA EN DIFERENTES SOLVENTES.

SOLVENTE	DENSIDAD DEL SOLVENTE	TEMP. DE SOLUC.	SOLUBILIDAD (gr de cafeina por 100 gr de sol. saturada)	DENSIDAD DE LA SOLUCION SATURADA
AGUA	0,997	25	2.14
ETER	0,716	25	0.27
CLOROFORMO	1.476	25	11.00
ACETONA	0.809	30	2.18
BENCENO	0.872	30	1.22	0.875
ALDEHIDO BENZENICO ..	1.055	30	11.62	1.087
ACETATO DE AMILO.....	0.860	30	0.72	0.862
ANILINA	1.020	30	22.89	1.080
ALCOHOL AMILICO	0.814	25	0.49	0.810
ACIDO ACETICO	1.055	21.5	2.44
XILENO	0.847	32.5	1.11	0.847
TOLUENO	0.862	25	0.57	0.861

APENDICE I-B . PARTES DE SOLVENTE REQUERIDAS POR UNA PARTE DE CAFEINA.

SOLVENTES	A. Commaille (Compt. rend 1875,81,817) De 15°C a 17°C		Gockel (Chem. Centr, 1897,2 401 U.S.P. 1898) Temp. de Ebullicion		U.S.P. 25°C
	Hidratada	Anhidra	Anhidra		
AGUA	68	74.0	2.20 (a 65°)	46.0
ALCOHOL RECTIFICADO	40	44.0	66.0
ALCOHOL ABSOLUTO	165.0	32.00
ETER COMERCIAL	476	526.0
ETER ANHIDRO PURO	2,288.0	277.00	839.0 339.0	530.0
CLOROFORMO	7.7	5.25	8.5 6.4	5.5
SULFURO DE CARBONO	1,709.0	220.00

APENDICE I-C . SOLUBILIDAD DE LA CAFEINA EN DIFERENTES SOLVENTES.

SOLVENTE	SOLUBILIDAD	
	EN FRIO	EN CALIENTE
Agua	insoluble	soluble
Acidos;		
clorhídrico conc.	soluble	soluble
clorhídrico dil.	soluble	soluble
nítrico conc.	soluble	soluble
nítrico diluido	soluble	soluble
sulfúrico conc.	soluble	soluble
sulfúrico dil.	soluble	soluble
acético conc.	soluble	soluble
acético dil.	soluble	soluble
Hidróxidos;		
de sodio conc.	insoluble	poco soluble
de sodio dil.	insoluble	soluble
de amonio conc.	poco soluble	soluble
de amonio dil.	poco soluble	soluble
Sales;		
nitrate de plata (en sol.)	insoluble	soluble
cloruro férrico (en sol.)	insoluble	soluble
cloruro de bario (en sol.)	poco soluble	soluble
Alcoholes;		
metílico	insoluble	poco soluble
etílico	insoluble	soluble
butílico	insoluble	soluble
amílico	insoluble	soluble
benfílico	soluble	soluble
esprílico	insoluble	soluble
Solventes Orgánicos;		
cloroformo	soluble	soluble
tetracloruro de carbono	insoluble	poco soluble
sulfuro de carbono	soluble	soluble
acetona	soluble	soluble
glicerina	poco soluble	soluble
benceno	soluble	soluble
nitrobenceno	soluble	soluble
xilol	insoluble	soluble
tolueno	soluble	soluble
éster de petróleo (hexa- nos de p.e. de 50 a 70°C)	soluble	soluble

APENDICE II-A . COMPOSICION QUIMICA DE LAS PORCIONES SOLUBLE E INSOLUBLE
DEL CAFE TOSTADO. (Base seca, aproximado).

COMPONENTES	PORCIENTO	
	SOLUBLES	INSOLUBLES
1. CARBOHIDRATOS (53 %):		
Azúcares reductores	1 - 2
Azúcares caramelizados	10 - 17	7-10
Hemicelulosa (hidrolizable)	1	14
Fibras (no hidrolizables)	22
2. ACEITES	15
3. PROTEINAS (N x 6.25); los aminoácidos son solubles	1 - 2	11
4. CENIZAS (óxidos)	3	1
5. ACIDOS NO VOLATILES:		
Clorogénico	4.5
Quínico	0.5
Caféico	0.5
Oxálico, Máfico, Cítrico y Tartárico	1.0
6. ACIDOS VOLATILES	0.35
7. TRIGONELINA	1.0
8. CAFEINA (Arábicas 1 %, Robustas 2.0%)	1.2
9. FENOLICOS (aproximados)	2.0
10. VOLATILES:		
Dióxido de Carbono	trazas	2.0
Esencia de aroma y sabor	0.04
	<hr/>	<hr/>
TOTAL	27 a 35	73 a 65

NOTA: los volátiles pueden ser clasificados químicamente como ácidos, aminas, sulfuros, compuestos carboxílicos (aldehídos y cetonas) y otros. Los no volátiles en ácidos, carbohidratos, proteínas, aceites, fosfolípidos, minerales y otros.

APENDICE II-B . ANALISIS DE UNA ESENCIA DE AROMA DE CAFE. (Slatkis y Siv 1960).

COMPUESTO	PESO MOLEC.	%	P. DE EBULL.		IMPORTANCIA RELATIVA DE SABOR
			°C	°F	
Acetaldehído	44	19.9	21	70	grande
Acetona	58	18.7	56	133	mediana
Diacetilo	86	7.5	88	190	grande
n-Valeraldehído	86	7.3	102	216	mediana
2-Metilbutiraldehído	86	6.8	91	196	mediana
3-Metilbutiraldehído	86	5.0	91	196	mediana
Metilfurano	82	4.7	63	145	mediana
Propionaldehído	58	4.5	49	120	mediana
Metilformato	60	4.0	32	90	mediana
Dióxido de carbono	44	3.8	-78	-108
Furano	68	3.2	32	90	grande
Isobutiraldehído	72	3.0	63	145	grande
Pentadieno (isopreno)	68	3.0	30	86	mediana
Metiletilcetona	72	2.4	80	176	mediana
Parafinas y olefinas de fórmula C ₄ -C ₇	..	2.0	35	95	mediana
Metilacetato	74	1.7	57	135	mediana
Sulfuro de dimetilo	62	1.0	38	100	grande
n-Butiraldehído	72	0.7	75	167	grande
Etilformato	74	0.3	54	129	mediana
Disulfuro de carbono	76	0.2	46	115	mediana
Alcohol metílico	32	0.2	46	115	pequeña
Metilmercaptano	48	0.1	6	43	grande
		100.0			

APENDICE II-C . COMPOSICION DE ALGUNOS CAFES VERDES Y TOSTADOS. (König)

COMPUESTO	CAFE TOSTADO		CAFE VERDE	
	% MAXIMO	% MINIMO	% MAXIMO	% MIN
Agua	12.00	8.00	4.00	0.
Cafeína	1.80	0.80	1.80	0.
Grasa	14.20	11.40	16.50	10.
Celulosa	42.30	16.60	51.00	12.
Azúcares reductores	7.80	5.80	0.00	1.
Nitrógeno total	2.20	1.10	2.70	1.
Cenizas	4.00	3.50	5.00	4.

APENDICE II-D . CONTENIDO DE CAFEINA EN LAS DIFERENTES ESPECIES DE CAFE QUE SE CULTIVAN EN MEXICO. (Por zonas de cultivo). (Datos proporcionados por Kumce Alarcón, Cortina Anciola y otros.)

ORIGEN	DESCRIPCION	CAFEINA % Base seca	CAFEINA % Base húmeda
Córdoba, Ver.	Café oro (grano)	1.09	1.00
Córdoba, Ver.	Café oro (grano)	1.12	1.03
Córdoba, Ver.	Grano	1.12	1.09
Córdoba, Ver.	Grano corriente	1.04	0.97
Córdoba, Ver.	Grano	1.26	1.15
Córdoba, Ver.	Corriente	1.11	1.00
Coatepec, Ver.	Grano	1.13	1.04
Coatepec, Ver.	Grano	1.14	1.07
Coatepec, Ver.	Café corriente	1.04	1.00
Escamela, Ver.	Café corriente	1.10	1.04
Fortín, Ver.	Planchuela lavado	1.15	1.05
Fortín, Ver.	Pergamino lavado	1.13	1.03
Potrero, Ver.	Grano	1.24	1.15
Huatusco, Ver.	Grano	1.10	1.03
Jalapa, Ver.	Café lavado primera	1.20	1.11
Jalapa, Ver.	Café corriente	1.17	1.07
Tlapacoyan, Ver.	Grano lavado	1.10	1.02
Tlapacoyan, Ver.	Grano corriente	1.00	0.91
Orizaba, Ver.	Grano	1.20	1.10
Orizaba, Ver.	Grano	1.10	1.01
Paraje Nuevo, Ver.	Grano	1.29	1.19
Paraje Nuevo, Ver.	Corriente	1.29	1.19
Paseo de Macho, Ver.	Corriente	1.12	1.00
Zongolica, Ver.	Corriente	1.19	1.09
Chiapas	Escojido	1.25	1.18
Chiapas	Terceras	1.24	1.19
Tapachula, Chis.	Grano	1.23	1.12
Pochutal, Oax.	Grano lavado	1.27	1.21
Pochutla, Oax.	Café segunda (corriente)	1.10	1.02
Tecitlán del Camino, Oax.	Grano corriente	1.06	0.97
Zona Alta, Oax.	Grano	1.21	1.14
Oaxaca	Café corriente	1.23	1.17

continuación al Apéndice II-D

ORIGEN	DESCRIPCION	CAFEINA %	
		Base seca	Base húmeda
Teutila, Oax.	Grano	1.05	0.98
Tlacolula, Oax.	Grano	1.10	1.02
Cd. Valles, S.L.P.	Grano	1.26	1.10
Cd. Valles, S.L.P.	Grano	1.16	1.02
Zacapoartla, Pue.	Grano lavado	1.03	0.95
Teziutlán, Pue.	Grano	1.10	1.03
Paguatlán, Pue.	Grano corriente	1.06	0.99
Tezonapa, Pue.	Grano	1.05	0.96
Mezolongco, Pue.	Grano	1.04	1.00
Uruapan, Mich.	Caracolillo	1.12	1.05
Uruapan, Mich.	Planchuela	1.03	0.95
Guerrero	Grano	1.23	1.15
Guerrero	Grano	1.18	1.11
Tacanhuitz, S.L.P.	Pulpa y cascarrilla	0.39	0.36
Cd. Valles, S.L.P.	Pulpa y cascarrilla	0.21	0.19
Teutila, Oax.	Pulpa y cascarrilla	0.49	0.45
Chiquihuitlán, Oax.	Pulpa y cascarrilla	0.41	0.36
Oaxaca	Pulpa y cascarrilla	0.62	0.56
Chiapas	Pulpa y cascarrilla	0.63	0.61
Jalapa, Ver.	Pulpa fresca y seca	0.80	0.64

APENDICE II-E . LISTA CRONOLÓGICA DE LAS PATENTES DE DESCAFEINIZACION.

NUMERO Y FECHA	INVENTORES	TITULO O DESCRIPCION
Br 6 375 3/16/06	Meyer, J.F.	Tratar el café verde con vapor seco; <u>extraer</u> con NH_3 , H_2SO_4 , o HCl para quitar la cafeína y el furfural; extraer con benceno; descafeinizar; regresar <u>extracto</u> .
Fr 364 389 3/19/06	Meyer, J.F.	La misma de arriba (Br 6 375).
Ale 237 810 10/19/06	Utescher, E.	Extracción con amoníaco acuoso.
Ale 227 380 8/4/07	Utescher, E.	Extracción del café verde con ácido acético o con ácido sulfuroso.
Ale 219 405 12/1/07	Utescher, E.	Fijar la cafeína y extraer en una corriente eléctrica débil.
Ale 243 539 1/28/08	Wimmer, K.H.	Descafeinizar el café verde con alcohol diluido; extraer el extracto acuoso con solventes orgánicos.
Be 2 035 1/29/08	Wimmer, K.H.	Humedecer el café verde con agua caliente o vapor; extraer con benceno o <u>cloroformo</u> .
US 897 763 9/1/08	Meyer, J.F., Roselius, L. & Wimmer, K.H.	Extraer del café verde con agua; remover el extracto con vacío; descafeinizar el extracto; reutilizar el extracto descafeinado.
Fr 396 930 11/24/08	Seisser, L.	Descafeinizar el café verde con acetato de etilo a 68°C en centrifuga.
Us 936 392 10/12/09	Wimmer, K.H.	Pasar vapor al café verde; extraer con solvente; pasar vapor otra vez para eliminar restos de solvente.
US 950 357 2/22/09	Trallich, H.	Humedecer el café verde; pasar corriente eléctrica para disociar la cafeína y el ácido tánico; extraer la cafeína.
Ale 276 014 10/29/09	Klein, L.	Extraer café verde o tostado con solución cálcica bajo presión.
Br 1 328	Hubner, R.	Sumergir el café verde en agua a 15°C; germinar parcialmente; extraer con agua a 50 ó 60°C .
US 947 577 1/25/10	Hubner, R.	La misma que la Br 1 328/10 arriba.
Br 5 827 3/7/10	Lifebelt Coffee, Co.	Tratar el café verde con vapor bajo presión; extraer con benceno.

continuación Apéndice II-E .

NUMERO Y FECHA	INVENTORES	TITULO O DESCRIPCION
US 953 073,4 3/29/10	Trillich, H.	Extraer del café verde con ácido acético y después con éter bajo presión.
US 953 643 3/29/10	Seisser, L.	Extraer del café verde entero con solvente volátil usando una centrífuga para la circulación del solvente.
US 964 944 7/19/10	Trillich, H.	Extraer con álcali al 1% ; descafeinizar el extracto acuoso con solvente orgánico pesado.
Br 24 793 10/25/10	Klein, L.	Sumergir en agua y pasar vapor al café verde; extraer con solución acuosa caliente de cal-sosa.
Br 8 815 4/8/11	Klein, L.	Tambores sellados con válvulas especiales para café libre de cafeína.
US 1 000 692 8/15/11	Roselius, L.	Electrólisis del café verde en una solución conductora; extracción con un solvente selectivo.
US 1 009 610 11/21/11	Wimmer, K.H.	Extracción del café verde con agua caliente a 70-120°C; descafeinizar el extracto acuoso; impregnar los granos con el extracto descafeinado.
US 897 840 9/1/08 reimpresión US 13 261,2,3	Meyer, J.F., Roselius, L. & Wimmer, K.H.	Tratar el café verde con vapor seco gaseoso, después con ácidos; extraer con solvente volátil; tratar con vapor seco.
US 1 015 271 1/16/12	Geisler, L.W.	Extraer el café verde con agua hirviendo; descafeinizar el extracto; después sumergir al café en la solución descafeinada.
US 1 016 293,4 2/15/12	Rosewater, N.	Extraer del café verde entero con agua caliente; enfriar el extracto; sumergir al café en el extracto descafeinado.
US 1 039 961 10/1/12	Klein, L.	Extraer el café verde con álcali acuoso; después tratar con CO ₂ , bajo presión.
US 1 041 160 10/15/12	De Pury, H.	Causar que las celdas leñosas del café verde se rompan; extraer y luego tostar.
US 1 073 929 9/23/13	Rosewater, N.	Aplicar calor seco al café verde entero, agitar, descorticar, extraer cafeína, restaurar otros constituyentes que no sean cafeína.
US 1 123 827 1/5/15	Whitaker, M.C. & Metzger, F.J.	Destilación con vapor de cafés verdes y tostados; después extracción acuosa; combinar el destilado y extraer para recuperar la cafeína.
US 1 216 671 2/20/17	Eden, F.R.	Extracción acuosa de la cafeína del café verde; secado parcial; tostado húmedo.

NUMERO Y FECHA	INVESTIGADORES	TITULO O DESCRIPCION
Br 144 998 3/19/20	Lombaers, H.C.E.	Pasar vapor seco extracción con solvente; pasar vapor para eliminar el solvente.
US 1 400 096 12/20/21	Rosewater, N.	Sublimar los alcaloides del café verde.
US 1414 096 4/25/22	Roselius, H.	Pasar vapor al café verde; extraer con benceno.
Br 206 145 10/24/22	Lombaers, H.C.E.	Sumergir el café verde en agua hasta una humedad de 20 %; extraer con solvente de punto de ebullición entre 36 y 45°C
Ale 515 604 10/23/23	Kaffee H.A.G	Extracción del grano de café verde con diclorometano.
Ale 538 439 10/23/23	Kaffee H.A.G.	La misma que la anterior (Br 206 145/22).
US 1 502 222 7/22/24	Wimmer, K.H.	Extraer del grano verde con hidrocarburos halogenados de p. de ebullición debajo de 45°C .
Br 247 039 4/22/25	Kundig, F.	Extraer del café verde con solventes orgánicos, alcoholes, ésteres, cetonas,
US 1 629 512 5/24/27	Welliseller, F.K.	Extraer del café verde entero con solventes para la cafeína a presión de 15 atm .
US 1 640 648 8/30/27	Gross, H.	Sumergir el café verde en soluciones alcalinas; pasar gas inerte; separar la cafeína; recircular el gas.
Sui 128 984 11/8/27/	Kundig, F.	Calentamiento del café verde bajo presión; extraer la cafeína con solvente; eliminar el solvente por medio de una corriente de aire y vapor.
Fr 665 682 9/22/28	Gaesner, C.O.	Quitar la cafeína o la teína del café o del té con soluciones acuosas de sales en substancias extractivas.
Br 314 306 6/4/29	Klappreth, W.	Descafeinizar extractos acuosos de café verde; reutilizar los extractos.
Br 314 308 6/22/28	Neustadt, G. & Neustadt, I.	El café verde extraído y descafeinado es enriquecido por extractos descafeinados de una cantidad más grande de granos.
Br 339 543 1/31/30	Paßgen, W.	Descafeinizar extractos de café por medio de carbón mineral.
Fr 694 602 4/28/30	Farben, I.G.	Extraer la cafeína del café verde con amoníaco líquido.
Belg 373 515 10/31/30	Laitat, G.	Tratar al café verde a 60-90°C con solución de álcali libre.
Ale 562 863 4/11/31	Closmann, E.A.	Extraer el café verde con agua caliente; descafeinizar; reutilizar el extracto.

continuación Apéndice II-E

NUMERO Y FECHA	INVESTIGADORES	TITULO O DESCRIPCION
Br 362 313 4/22/31	Levelt, W.H.	Pasar vapor al café verde para romper las células; extraer con solvente; pasar vapor. Con descripción de aparatos.
Fr 733 915 3/19/32	Koro Kaffee Cie.	Tratar al café verde con alcoholes más altos o cetonas para humedecer; secar a 100°C; extraer cafeína; usar presión.
Fr 739 900 7/6/32	Scheele, E.	Extraer cafeína del café verde por una emulsión de agua y solvente orgánico.
Br 397 323 10/15/32	Massatsch, C.	Descafeinizar extracto de café pasándolo a través de un solvente; filtrar.
Fr 743 900 10/15/32	Massatsch, C.	La misma que Br 397 323/32, arriba.
Br 404 228 7/19/33	Gilbert, P.	Tratar al café verde con H ₂ O ₂ para destruir los tanatos y abrir los granos; extraer con diclorometano.
Belg 399 292 11/30/33	Cafesa	Tratar al café verde con vapor bajo presión; quitar la cafeína con solvente orgánico.
Sui 166 486 4/2/34	Brunner, M.	Café libre de cafeína por extracción con emulsión acuosa de aceite parafínico.
Sui 167 162 4/16/34	Brunner, M.	Extraer el café verde con <u>cis</u> -dicloroetileno para quitar la cafeína.
US 1 957 358 5/1/34	Scheele, E.	Extraer con emulsión de agua y solvente orgánico.
Ale 597 001 5/18/34	Brumund, D.	Extraer del café verde con agua y solvente orgánico.
Fr 764 456 8/22/34	Grethe, T.	Extraer con mezcla de éter acético y agua; pasar vapor y secar.
US 1 964 814 7/3/34	Gilbert, P.	Tratar café verde con H ₂ O ₂ ; extraer con diclorometano.
Br 442 230 7/27/34	Helmke, W.A.C.	Aparato para extracción continua de café verde, cilindro inclinado.
Fr 768 452 8/7/34	Brunner, M.	Extraer con <u>cis</u> -diclorometano en autoclave.
Fr 771 526 10/10/34	Rennotte, J.F.	Alcaloides del café verde. Extraer con H ₂ CO ₃ .
US 1 977 416 10/16/34	Wilder, H.K.	Humedecer el café verde; extraer con solvente volátil; pasar vapor a 170°F.
Fr 775 227 12/21/34	Produits Silgelac	Extracto de café pasado a través de un lecho de pellets de gel de sílice.
Br 439 617 8/30/35	Helmke, W.A.C., Tyberghein, E.C.E. & Backer, P.J.	Extraer el café verde con cloruro de etileno; tratar con vapor y aire.

continuación al Apéndice II-E

NUMERO Y FECHA	INVESTIGADORES	TITULO O DESCRIPCION
US 2 007 405 7/9/35	Meijer, F.M.	Pasar vapor al café verde; extraer con solvente orgánico; pasar vapor seco.
Ale 598 379 7/9/35	Ruppert, F.	Extraer el café verde con tricloroetileno; los aceites del café adicionados de nuevo al extracto para preservar el aroma.
US 2 016 634 10/8/35	Grethe, T.	Extraer el café verde con éster acético y agua; pasar vapor y secar.
US 2 023 333 12/3/35	Molang, J.	Extraer el café verde con α , α y α , β dicloroetano.
US 2 036 345 4/7/36	Merckel, H.	Una más digestible infusión a pH de 6.4 a 6.9; añadir una substancia alcalino no dañina.
US 2 045 854 6/30/36	Hoffmann, W.F.	Sumergir a los granos de café verde en un medio líquido conductor; electrificar con corriente directa; neutralizar el ácido.
Ale 632 208 12/5/36	Kallman, A.	Uso de albúmina de huevo y H ₂ O ₂ .
Fr 806 904 12/29/36	Tyberghein, E.C. E., & Backer, P.J.	La misma que Br 439 617/35 descrita anteriormente.
Fr 742 684 3/14/38	Coffex, A.G.	Calentar al café verde con 16 % de agua en autoclave; clave; extraer con dicloroetano; calentar para eliminar solvente.
Belg 430 910 1/31/39	Café H.A.G., S.A.	Café libre de cafeína y té. La cafeína descompuesta por aereación de los granos húmedos, o de las hojas del té.
US 2 151 582 3/21/39	Block, D.J.	Tratar a la infusión de café con carbón no activado, después con solución alcalina no tóxica.
US 2 157 956 5/9/39	Hasselborn, W.C., & Thompson, J.J.	Agua fría, vapor, solvente caliente, vapor (café verde)
Ale 675 471 5/9/39	Scheele, E.	Extraer del café verde con emulsión de tricloroetileno o cloroformo.
Fr 845 118 8/11/39	Café Sanka, S.A.	Descomposición de la cafeína y/o teína por aereación en presencia de agua, corriente eléctrica y rayos ultravioleta.
Ale 685 367 12/16/39	Coffex, A.G.	Extracción acuosa del café verde; descafeinización del extracto por carbón mineral activado; reutilización del extracto.
US 2 198 859 4/30/40	Birgin, E.	Descafeinización del extracto acuoso del café por agente adsorbente en recipiente de líquido permeable.

continuación al Apéndice II-E

NUMERO Y FECHA	INVESTIGADORES	TITULO O DESCRIPCION
Belg 440 644 1/31/41	Café H.A.G., S.A.	Café libre de cafeína por aereación de los granos húmedos con bacterias de ácido láctico.
Sui 211 646 2/2/41	Bürgin, E.(M. Brunner Co.)	La misma que US 2 198 859/40 descrita anteriormente.
US 2 233 033 2/25/41	Robinson, F.W.	Humedecer el café verde; pasar vapor, de 10 lb; extracción con solvente; pasar vapor.
Ale 709 365 7/3/41	Kirschbaum, E.	Descafeinización de extractos de café. Extraer café tostado o verde con agua; destilar hasta que el residuo esté seco; colectar el destilado aromático; liberar al residuo seco de la cafeína al vacío; combinar con el líquido destilado aromático.
Hol 51 215 10/15/41	Koffie, H.A.G.	Extraer del café verde con agua o extracto de café, en corriente de aire, corriente eléctrica, luz ultravioleta.
US 2 284 033 5/26/42	Berry, N.E.	Sumergir al café verde en solución de sales solubles de café.
Ale 722 132 5/14/42	Roselius W.	Aereación del café verde en presencia de agua; reutilización del agua de extracción.
Hol 53 500 11/16/42	Kaffee, H.A.G.	La cafeína es destruida en el grano de café verde húmedo por corriente de aire fermentación, oxidación, bacterias de ácido láctico y levadura.
US 2 309 092 1/26/43	Berry, N.E., & Walters, R.H.	Extracción a contracorriente acuosa y continua del café verde; descafeinización del extracto; recircular el extracto descafeinado.
US 2 309 139 1/26/43	Rector, T.M.	Proceso continuo y equipos. Humedecido, extracción con solventes a contracorriente.
US 2 324 594 7/20/43	Polin, H.S.	Mezcla de solventes para la extracción del café verde; pequeña cantidad de alcohol reformo para la cafeína y mayor cantidad de otros hidrocarburos para los aceites.
Ale 740 900 9/9/43	Roselius, W.	Extracción de café verde y tostado con agua; colectar los gases; remover CO ₂ de los gases; regresar los gases restantes al extracto.
US 2 375 550 5/8/45	Grossman, H.	Descafeinizar el extracto de café por contacto con silicato de Al o Mg.

continuación al Apéndice II-E

NUMERO Y FECHA	INVESTIGADORES	TITULO O DESCRIPCION
Sui 239 206 12/17/45	Forster, O.	Descafeinizar café con cloruro de metileno bajo presiones alternadas de N ₂ para excluir el aire.
US 2 391 981 1/1/46	Kremers, R.E	Extraer del café verde con solventes cloro orgánicos de baja polaridad; descafeinizar en arcilla; quitar la cafeína de la arcilla con solventes clorados orgánicos de alta polaridad; recuperar la cafeína.
US 2 472 121 6/7/49	Ornfelt, J.	Extraer la cafeína de extracto de café verde y tostado al 40 % con solventes orgánicos hasta que el 90 % de la cafeína es eliminado.
Can 492 560 5/5/53	Ornfelt, J.	La misma que la US 2 472 121/49 arriba.
US 2 472 881 6/14/49	Bender, C.R.	Extraer del café verde con solventes orgánicos; extraer del solvente con agua para obtener la masa de cafeína por enfriamiento; extraer del extracto acuoso con solvente orgánico para obtener el sobrante.
Br 635 185 4/5/50	Durrenmatt, H.K.	Extraer del café verde y tostado con agua; destilar.
Hol 65 777 4/15/50	Hendrix, W.H.	Descafeinización de granos de café verde; pasar vapor; extraer con benceno; extraer el residuo con agua y éter.
US 2 508 545 8/28/50	Shuman, A.C.	Proceso de recuperación de cafeína.
Br 700 598 12/2/53	Blench, R.O.	Quitar el aroma del café verde y tostado por medio de calor, después extraer la cafeína del café desaromatizado; regresar el aroma al café o extracto. 12 reclamaciones.
Ital 549 808 10/18/56	Conte, G.	Eliminación de la cafeína de infusiones de café.
US 2 802 739 8/13/57	Nutting, L.	Destilar con vapor el café verde y tostado y condensar; eliminar la cafeína; regresar el condensado al extracto.
US 2 817 588 12/24/57	Baroh, W.E.	Sumergir el café verde en agua; extraer la cafeína con solvente orgánico; reutilizar el extracto acuoso descafeinizado.
US 2 933 395 4/19/60	Adler, I., & Earle, E.L.	Evaporar volátiles de una película fina de café verde y crudo, extracto a apropiada temperatura y presión; extraer del extracto acuoso con solvente orgánico; descafeinizar y regresar al extracto.

Fuente: Michael Sivets, M.S.; Coffee Process Technology; Vol II; pp 274-277

NOTA: las siglas empleadas en el apéndice II-E, significan:

US = Estados Unidos.

Hol = Holanda.

Br = Reino Unido.

Belg = Bélgica.

Ale = Alemania.

Fr = Francia.

Sui = Suiza.

Can = Canadá.

Ital = Italia.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Anuarios Estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio (varios años).
- AUDRIETH, L.F. y Kleinberg, J.,: Non-Aqueous Solvents. 2a. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1956).
- BACKHURST, J.K. & Barker, J.H.,: Process Plant Design. 1a. Ed., Heinemann Educational Books., London, England (1973).
- BROWNE, & Zerban, : Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis. 3a. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1941).
- BROWNE, L.E., & Young, E.H.,: Process Equipment Design. 1a Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1959).
- CANNERI, G.,: Química Analítica. 1a. Ed., Editorial Alhambra S.A., España (1962).
- CALKIN, J.B., & Withman Sr., G.S.,: Modern Pulp and Paper Making. 3a. Ed. Reinhold Publishing Co., New York, USA (1957).
- Catálogo de Aceros, de Aceromex-Atlas S.A., México (1976).
- Chemical Marketing Reporter. (varios años).
- Chemical Abstracts.: The American Chemical Society., Gaston, Penn. (varios números).
- Costé R.: El Café. Ed. Blume., España (1958).
- DURRANS, T.H.,: Solvents. 7a. Ed. rev. D. Van Nostrand Co., Inc., New York, USA (1957).
- EILAN, J.,: Elements of Production Planning and Control. 1a. Ed. The Macmillan Co., New York, USA (1962).
- Estudios sobre la substitución de Importaciones, : Vol I. Banco de México Depto. de Investigación Industrial (1975).
- Farmacopea Nacional de los Estados Unidos Mexicanos, : V Ed. (1974).

- FEIGENBAUM, A.V.: Total Quality Control. Revision of the original Mo Graw Hill Company, Inc.; New York, USA (1961).
- GLASSSTONE, S.: Termodinámica para Químicos. 4a. Ed., Editorial Aguila Madrid, España (1963).
- GROGGINS, P.H.: Unit Process in Organic Synthesis. 5a. Ed., Mo Graw Company, Inc., Tokyo, Japan (1958).
- Guía de la Industria Química Mexicana (1976).
- GUILFORD, L.S., & Meade, G.P.: Cane Sugar Handbook. Ed. John Wiley & Sons Inc.; New York (1945).
- GUINCE, R.L.: Technical & Engineering Dictionary. 5a. Ed. London, England (1955).
- H.A.G.: Método Bailey-Andrews Modificado para la Determinación de Cafeína en Crudos Provenientes del Café (1974).
- HASSLER, J.W.: Active Carbon. 1a. Ed. Chemical Publishing Co., Inc.; New York, USA (1951).
- HOUGEN, O.A.; Watson, K.M. y Sagatz, R.A.: Chemical Process Principles, partes I y II. 2a. Ed. John Wiley & Sons, Inc.; New York, USA (1962).
- HUGOT, E.: Handbook of Cane Sugar Engineering. 1a. Ed. Elsevier Publishing Company; Amsterdam, Holland (1960).
- KELLER, H. et al: Planta de extracción de Cafeína. Chem. Eng. 108 (4) 339 50 (1972).
- KERN, D.Q.: Procesos de Transferencia de Calor. 1a. Ed. en español, 7a. impresión. Compañía Editorial Continental S.A.; México (1973).
- KIRK-OTTMER : Enciclopedia de Tecnología Química. Varios tomos.
- KOEPKE, Ch.A.: Plant Production Control, 3a. Ed. John Wiley & Sons, Inc.; New York, USA (1961).
- LAWRENCE, E.D., Morris, Leach & Schrader: Manufacturing Processes and Materials for Engineers. Ed. Prentice-Hall Co. In.; N.J., USA (1961)

- LEWIS, R.W.: Practical Methods Used in Sugar Refining. Elsevier Publishing Co. Ltd; London, England (1970).
- MANTELL, C.L.: Industrial Carbon. 2a. Ed., 2a. impresión. Ed. D. Van Nostrand Co., Inc.; New York, USA (1947).
- Manual de la A.O.A.C. (1975).
- MARON, S.H. y Prutton, C.F.: Fundamentos de Fisicoquímica. 1a. Ed., 2a. reimpression. Edit. Limusa-Wiley, S.A., México (1971).
- McCabe, W.L. y Smith, J.C.: Operaciones Básicas de Ingeniería Química. Edit. Reverté; Barcelona, España (1972).
- Merck Index 12a. Edición (1972).
- MILLER, I. y Freund, J.E.: Probabilidad y Estadística para Ingenieros. Editorial Reverté Mexicana S.A.; México (1973).
- NOSTI NAVI Jaime: Cacao y Café. Ed. Revolucionaria, Instituto del Libro. México (1957).
- Official Methods of Analysis A.O.A.C (1974).
- Oil, Paint & Drugs Magazine (varios números).
- Patente GB 17418: Decaffeination of Coffee by treating with Super Critical CO₂.
- Patente Kaffee G.M.B.H. & Co. Belg. 795949.
- Patente U.S. 3,740,230 G.F. Co.
- PAULSON, J.C.: Aspectos del Blanqueo de pulpas con hipocloritos. TAPPI, 41 (11); 655-657 (Nov. 1958).
- PERRY, J.H.: Chemical Engineers' Handbook. 3a., 4a. y 5a. Ediciones. Mc Graw-Hill Book Company, Inc.; New York, USA.
- PETERS, M.S. y Timmerhaus, K.D.: Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 2a. Ed.. Mc Graw-Hill, Kogakusha, Ltd.; Tokyo, Japan (1968).

- Pharmacopea of the United States. USP XIX (1974).
- Proyecto de una planta descafeinizadora. BUZZ Ltd. Co., Suiza (1976).
- Proyecto para la instalación de una planta industrial elaboradora de café soluble descafeinado. INMECAFE (1975).
- RASE, H.F. & Barrow, M.H.: Ingeniería de proyectos para plantas de proceso. 1a. Ed. en español (2a. impresión). Compañía Editorial Continental S.A., México (1975).
- RAKOFF, H. y Rose, N.C.: Química Orgánica Fundamental. 2a. Ed, 4a. impresión. Edit. Limusa; México (1975).
- SCHEFLAN, L. y Jacobs, M.B.: Handbook of solvents. 1a. ed. D. Van Nostrand Company, Inc.; New York, USA (1953).
- SCHMIDT, A.X. & List, H.L.: Material and Energy Balances. 1a. ed. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., USA (1962).
- SCHROCK, E.W.: Quality Control and Statistical Methods. 2a. ed. Reinhold Publishing Co.; New York, USA (1957).
- SMITH Jr., L.O. y Cristol, S.J.: Química Orgánica. 1a. ed. en español. Editorial Reverté Mexicana S.A.; México (1970).
- SIVETZ, M. y Foote, H.E.: Coffee Processing Technology. Vol. 1 y 2. The AVI Publishing Co.; Westpoint, Conn., USA (1969).
- SNELL & SNELL: Dictionary of Comercial Chemicals. 6a. ed. (1974).
- STEWS, R.W.: Analytical Methods Used in Sugar Refining. 1a. ed. Elsevier Publishing Co.; Great Yarmouth, England (1970).
- SCHWYSER, J.: La Fabricación de los Alcaloides. Ed. La casa de España en México (1941).
- Tea & Coffee Trade Journal (varios números).
- TYLER, V.E. y Schwarting, A.E.: Experimental Pharmacognosy. Buress Publishing Co.; Minn., USA (1965).

- VILBRANDT, F.C. y Dryden, C.E.: Chemical Engineering Plant Design. 4a. ed. Mc Graw-Hill Book Company, Inc.; New York, USA (1959).
- WALKER, W.H.; Lewis, W.K.; Mc Adams, W.H. y Gilliland, E.R.: Principles of Chemical Engineering. 3a. ed., 5a. impresión. Mc Graw-Hill Co., Inc. New York, USA (1937).
- Water Research. Journal of the Int. Asoc. on Water Pollution Research (varios números). Pergamon Press; Oxford, England (1969).
- WAGNER, R.B. y Zook, H.D.: Synthetic Organic Chemistry. 1a. ed. John Wiley and Sons, Inc.; New York, USA (1953).

TESIS PARA OBTENER TITULO PROFESIONAL:

- ACOSTA Viderrique, Margarita: Blanqueo de pulpa mecánica con H_2O_2 a elevada consistencia. UNAM (1960).
- ARCINIEGA Garofa Heras, Eduardo y Arciniega Garofa Daniel: Consideraciones técnicas en Filtración. UNAM (1975).
- CASTILLO Jarquín, Ofelia: Determinación de la riqueza de cafeína en los cafés del país. UNAM (1944).
- CHAVEZ Salomón, Florelinda: Estudio Analítico de la Cereza del Café. UNAM (1957)
- CORTINA Anciola, Guillermo: Extracción de cafeína a partir del hollín del café. UNAM (1943).
- GOMEZ Durán, Pablo y López Gutierrez, Salvador: Evolución de los Procesos de Blanqueo de Pulpas de Celulosa. UNAM (1976).
- GONGORA Fuentes Nelda: Síntesis de Cafeína (1952) UNAM.
- HUELGAS Torres Carlos: Estudio Económico Comparativo de Métodos para el Blanqueo de Pulpas de Caña (1973).
- JARA Castillo Gloria: Aprovechamiento de las hojas del cafeto para la extracción de la Cafeína. UNAM (1943).
- KUNCE Alarcón, Ernesto: Obtención de la cafeína como producto de la des-

- cafeinización del café. UNAM (1945).
- LOPEZ Martínez, Carolina: Ensayos para la descafeinización del café. UAG (1944).
 - MONROY y Jiménez, Carmen: Aprovechamiento Industrial de los Desperdicios del café para la obtención de la Cafeína. (1945) UNAM.
 - RAMIREZ Ruiz, Susana y Becerril Albarrán Josefina: Sistemas de Clarificación en la Industria Azucarera. UNAM (1974).
 - RUBIO Pineda, Ma. Enriqueta: Aprovechamiento de los Excrementos de Ciertas Aves para la Obtención de la Cafeína y la Teobromina. UNAM (1953).