

GERMANO ROMAN ROS

# O MATE

CONTRIBUIÇÃO AO SEU ESTUDO QUÍMICO-ANALÍTICO



1943

GRAF. DA TIP. THURMANN  
de Setembro N.º 723  
PORTO ALEGRE  
do Sul — Brasil

D

50  
38m  
43

GERMANO ROMAN ROS

# O MATE

CONTRIBUIÇÃO AO SEU ESTUDO QUÍMICO-ANALÍTICO

*Tese apresentada para concurso à  
docência-livre da Cadeira de Quí-  
mica Analítica da Escola de Farmá-  
cia da Faculdade de Medicina da  
Universidade de Pôrto Alegre.*

Fac.<sup>o</sup> Germano Roman Ros

---

1943

OF. GRAF. DA TIP. THURMANN  
Rua 7 de Setembro N.º 723  
PORTO ALEGRE  
Rio Grande do Sul — Brasil



Bib. Fac. Med. UFRGS

T-0809

O mate; contribuicao ao seu es



Prof. Raul Moreira da Silva  
Diretor.

Solon Gomes Dias  
Secretário.

### CORPO DOCENTE EM 1943.

Histologia e Embriologia Geral .....	Helmuth Fischer Weinmann (interino)
Anatomia .....	Bruno Atilio Marsiaj (interino)
Física Biológica .....	Ney da Costa Cabral
Química Fisiológica .....	Mário Bernd (interino)
Fisiologia .....	Raúl Pilla
Microbiologia .....	Manoel José Pereira Filho
Parasitologia .....	Raúl Franco di Primio
Farmacologia .....	Manoel Loforte Gonçalves
Patologia Geral .....	Walter Hugo Castilho
Anatomia e Fisiologia Patológicas.....	Waldemar Avila Castro (interino)
Técnica Operatória e Cirurgia Experimental .....	Ervin João Carlos Presser (interino)
Clínica Propedêutica Médica .....	Alvaro Barcellos Ferreira
Cl. Dermatológica e sifiligráfica .....	Carlos Leite Pereira da Silva
Cl. Oto-rino-laringológica .....	Alberto de Souza
Cl. Propedêutica cirúrgica .....	Elysen Paglioli
Cl. Cirúrgica .....	Luiz Francisco Guerra Blesmann
Higiene .....	Jacy Carneiro Monteiro
Medicina Legal .....	Paulo Maurel Moreira
Cl. doenças tropicais e infetuosas .....	Celestino de Moura Prunes
Terapêutica clínica .....	Basil Sefton
Clínica Urológica .....	Fernando de Paula Esteves
Clínica Médica .....	Homero Kroeff Flek
Cl. Ped. Méd. e Higiene infantil .....	Antonio Saint Pastous de Freitas
Cl. Obstétrica .....	Thomaz Larangeira Mariante
Cl. Pediátrica cirúrgica e ortopédica ..	Eduardo S. Leite da Fonseca Filho
Cl. Ginecológica .....	Aurélio de Lima Py
Cl. Neurológica .....	Raúl Moreira da Silva
Cl. Psiquiátrica .....	Othon Soares de Freitas (interino)
Cl. Oftalmológica .....	Elias José Kanan (interino)
	Martim Gomes
	Celso Machado de Aquino (interino)
	Luiz José Guedes
	Ivo Corrêa Meyer



## CURSO DE FARMÁCIA E ODONTOLOGIA

Zoologia e Parasitologia .....	Raúl Franco di Primio
Botânica .....	Olinto Silva Schmitt
Física .....	Ney da Costa Cabral
Química .....	Mário Bernd
Microbiologia .....	Manuel José Pereira Filho
Farmácia Galênica .....	Fernando Lartigau
Farmacognósia .....	Olinto Silva Schmitt
Química Analítica .....	Germano Roman Ros
Higiene e Legislação Farmacêutica .....	Paulo Maurel Moreira
Química Toxicológica e Bromatológica .....	Henrique Oliveira
Farmácia Química .....	Antonio Bottini
Química Industrial Farmacêutica .....	Fernando Lartigau
Fisiologia .....	Raul Pilla
Anatomia .....	Bruno Atilio Marsiaj (interino)
Metalurgia e Química Aplicadas .....	Aurelino Santos Reis
Histologia .....	Helmuth Fischer Weinmann (interino)
Técnica Odontológica .....	Othon Santos e Silva
Clínica Odontológica .....	Adalberto Pereira da Camara
Prótese Dentária .....	João Rache Vitello
Ortodontia Odontopediatria .....	Antonio Verissimo de Mello
Patologia e Terapêutica .....	José Chaher (interino)
Prótese buco-facial .....	Oswaldo Sizenando Lautert





## APRESENTAÇÃO

*Detentor interinamente da Cadeira de Química Analítica, sintimo-nos no dever de concorrer à docência-livre da mesma disciplina.*

*Ao seu ilustre catedrático o Sr. Professor Manoel Louzada, chamado pelo govêrno de República para organizar e dirigir o Colégio Universitário na Capital do País e agora, como prêmio de seu útil, facundo e patriótico labor, guindado à chefia da Secção Técnica do Ministério de Educação e Saúde, devemos a nossa indicação para êste posto.*

*Queremos da melhor forma que nos é possível, corresponder à confiança que nos foi depositada pelo insigne mestre.*

*Nos meandros intrincados da Química Analítica andamos à procura de um assunto para esta dissertação. Aliás não é tarefa fácil preferir êste ou aquele. Por fim decidimo-nos em fazer a revisão dos estudos sôbre a Erva-mate, especialmente, da chamada "Mateina" que nada mais é do que uma cafeína. Baseado em nossos trabalhos químico-analistas dos produtos que extraímos chegamos a afirmar que: Mateina, teina, e cafeína são nomes de origem de uma mesma substância.*

*Não trazemos novidades, apenas fizemos um trabalho metódico e comparativo, mesmo porque já diziam os mestres "nada de novo existe sôbre o solo".*

*Afeito ao labor quotidiano do laboratório e por isso mesmo não treinado em trabalhos escritos, rezeamos que nossos conceitos e mesmos os resultados da experimentação não se façam bastante claros à erudita e douta comissão que nos vai julgar,*

razão pela qual apelamos para sua generosa e benevola acolhida.

Para melhor e metodicamente ordenar o nosso trabalho, dividimo-lo em quatro capítulos:

- 1.<sup>o</sup> — Histórico da Erva-mate
- 2.<sup>o</sup> — Estudo histológico da fôlha do *Ilex*
- 3.<sup>o</sup> — Estudo Químico-analítico do *Ilex Paraguayensis*
- 4.<sup>o</sup> — Conclusões.

Certamente não é um trabalho perfeito, basta para isso ser obra humana, mas nem nós tampouco alimentamos tal esperança, diante da fragilidade dos conceitos e das coisas dos homens.

É nosso desejo concorrer de algum modo com êste trabalho para o auxílio dos estudiosos. Pensamos também ter cumprido um dever que a consciência nos impõe em face da função que exercemos.

E justamente porque a tarefa foi árdua e fatigante estamos satisfeitos.

O trabalho foi sempre o nosso grande mestre e grande companheiro.





## CAPÍTULO PRIMEIRO

### HISTÓRICO

"sem esta erva não pode viver o índio".  
(*Nusdorfer*)

"Esta es la hierba tan usada en aquellas tirras, entre ricos y pobres, libres y esclavos, como el pan y como el vino en España".  
(*Cardiel* (inédito))

"Celebris illa herba, cujus tantus in America Meridionali usus est ad potionem".

(*Paramás*)

(Apud. P. C. Teschauer S. J. em Poranduba Rio Grandense). Ed. Globo, 1929.

Losano diz que a fôlha da árvore *Ilex Paraguayensis* se parece com uma língua. É verdadeiramente interessante esta configuração dada à fôlha da Erveira, em suma ao **mate** pelo autor da **Conquista del Rio de La Plata**. Quanta história adormecida no recesso do cérebro, uma roda de chimarrão não reviveu e escreveu, evitando que a voragem do tempo tudo devorasse!

E entretanto a-pesar-de ter a forma de língua, a erva talvez por modéstia não nos fala claramente da origem de seu uso. Losano afirma apenas que os índios a usavam com moderação.

O P. Montoya, S. J. que teve como diz o P. Teschauer tanto conhecimento das coisas dos índios do Paraguai, nos assegura que tendo inquirido com todo o cuidado, sua origem entre os índios de oitenta e cem



anos, tirou como coisa averiguada, que, no tempo em que estes eram moços não se bebia o mate, nem era conhecido senão por um célebre feiticeiro que era mago e a quem foi imposto pelo mestre da magia que bebesse da erva, se quizesse ser admitido à audiência dos seus oráculos; e o que executou. E por seu exemplo, se foi propagando êste uso entre os índios e dêles se comunicou aos espanhóis e acrescenta, que, era reputado infame quem tomava esta bebida. Por isso não admiramos, conclue o P.Teschauer, que Montoya a-pesar-de nascido no país, confesse que nunca provou esta bebida. Por conseguinte ainda continua a dúvida quanto a origem do uso da erva-mate. O historiador do Rio Grande do Sul, em sua *Porandúba*, continua referindo as opiniões que chama de verdadeiras ou falsas a tal respeito e coloca as duas em evidência porque caracterizam aquela época e projetam um pouco de luz sôbre o assunto.

Cita D. Gaspar de Escalona de Agüero, ouvidor da Real audiência do Chile que afirma como opinião geral nas províncias do Paraguai, que foi o apóstolo S. Bartolomeu que o descobriu e mostrou aos indígenas.

Losano nega, porém, a existência de qualquer menção a tal respeito nos mais antigos documentos que se referem à erva; e coisa mais importante, nem um vestígio existe de que o glorioso apóstolo S. Bartolomeu tivesse palmilhado estas plagas americanas.

Provavelmente o equívoco tem sua explicação no seguinte: é que invocando a S. Bartolomeu e tomando chá da congonha que fôra prescrito, alguns se livraram de certa epidemia. Losano rejeita esta hipótese por apocrifa e apresenta a defendida pelo licenciado Diogo Zevallos em seu douto tratado sôbre o reto uso da erva do Paraguai, impresso em 1657. **“Segundo êste autor, deu a conhecer o seu emprego, e ainda lhe conferiu es-**

peciais virtudes, outro apóstolo, Santo Thomaz que chegando do Brasil e pregando o Evangelho na região de Mibarucayú encontrou matas extensas destas árvores, cujas fôlhas eram mortíferas, porém tostadas pelo Santo Apóstolo, perderam em suas mãos e no fogo todo o ingrediente nocivo tornando-se um eficaz antidoto.”

Vem daí o fato de os índios sempre torrarem a erva porque assim lhes foi ensinado, evitando com tal operação o efeito maléfico da planta. A indústria da erva-mate foi no início considerada por prismas opostos: uns chamaram-na de “benefício”, mas Losano, fazendo ironia ou recriminando, diz: “que espécie de benefício é êste onde os trabalhadores têm a mesma sorte dos desgraçados das minas de Potosi: enriquecer os outros e continuar na miséria?” De qualquer forma a erva-mate na marcha através da história dos povos da América do Sul fez a felicidade de uns e a desgraça de muitos, se é que o dinheiro de per si constitue felicidade. Os missionários Jesuitas, por sua vez, aludem em suas crônicas às ossadas que encontravam dos trabalhadores da erva-mate, vítimas das intempéries, das privações, das endemias, etc.

O uso da cuia ou porongo vem dos tempos indígenas, metia-se a erva dentro do porongo e deitava-se água sôbre ela; aspirava-se o líquido com um canudo de taquara ou simplesmente bebia-se na cuia como numa chícara. A bomba primitiva era portanto um simples canudo de madeira.

\* \*  
\*

Caa, para os Guaranis, Erveira ou Congonha <sup>(1)</sup> para o povo, ou *Ilex Brasiliensis*, *Ilex Paraguayensis*,

---

<sup>1)</sup> Não confundir caúna pertencente à mesma família, e que serve para fraudar a erva-mate.



*Ilex Ovalifolia*, *Ilex Amara*, *Ilex Crepitans*, *Ilex Gigantea*, *Ilex Chezeans*, *Ilex Humboldtiana*, *Psoralea Glandulosa*, etc., são os nomes de diversos gêneros de vegetais da família da Ilicineas ou Ilicaceas, dados por vários cientistas, como: Martius, Geoffroy, de Saint Hilaire, Bomplan, de Candolle, Linneu, Molina, Reuger, Pizzaro, Caminhoá, Peckolt, etc.

As folhas e os galhos tenros dêsse vegetal após o competente beneficiamento, constituem o que se convencionou chamar de: Chá dos Jesuitas, Chá das Missões, Chá do Paraguai, Chá do Paraná, Chá de mate, Erva-mate, ou simplesmente: **MATE**.

Vegetal oriundo da América do Sul onde nasce espontaneamente, cobrindo extensas glebas de terra, formando verdadeiras florestas, conhecidas pelo nome de ERVAIS.

É uma árvore frondosa, medindo de três a seis metros de altura em média, não sendo entretanto raros exemplares de oito a dez metros.

O notável cientista Martius em sua célebre FLO-RA BRASILIENSIS afirma que a erva, se desenvolve no planalto ao Oeste da Serra do Mar, no Brasil Meridional, numa zona compreendida entre 20° e 30° de latitude Sul. Ainda na opinião de Martius cabe aos padres Jesuitas a missão de introduzir o uso da erva-mate na sinfonia da civilização.

Enquanto os brancos singravam os “mares nunca dantes navegados” à procura de novas terras, ouro e escravos, os filhos de Santo Inácio de Loiola, os soldados da farda negra ao lado dos conquistadores aventureiros seguiam os mesmos caminhos em busca do seu ideal, caçando almas para Cristo e para alcançar o fim colimado, lançavam mão das armas que o meio lhes oferecia.



Assim entrando em contato com os Guaranis aprenderam que se comendo a fôlha do Caa não se sentia fadiga nem fome.

Aprenderam e aperfeiçoaram os métodos de uso do Caa e êste fez parte da economia das reduções Guaraníticas do Paraguai, como um dos produtos que as reduções exportavam em troca do que lhes faltava, para melhorar a subsistência.

A exportação já se fazia da erva beneficiada.

A secagem fazia-se no TATÁ-CUÁ, era uma escavação circular no solo onde era colocada a erva, ao redor desta escavação já cheia de erva acendiam-se fogueiras, isento de fumaças e matérias empireumáticas, o calor agia promovendo a secagem.

Portanto, o TATÁ-CUÁ foi o precursor de nossos "BARBAQUÁS".

Assim seca e grosseiramente moida a erva era exportada para os centros de permuta, onde então era trocada por outras mercadorias.

Pois é muito interessante notar que nas reduções Jesuíticas não circulava e nem havia dinheiro, imperava o regimen da troca. E a erva-mate teve já grande influência naqueles tempos, como veio a ter depois, na balança econômica de certas regiões, tais como nos Estados de Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Missões (Argentina) e Paraguai.

Entrando a circular no meio civilizado, graças às suas propriedades, começou também o aperfeiçoamento de seus métodos de cultura e de obtenção racional de uma erva de boa qualidade, para fazer face à concorrência dos mercados e às exigências dos consumidores.

Assim os ervais deixaram de vegetar só espontaneamente, mas também passaram a ser cultivados. Estuda-se a fitopatologia do Ilex, estuda-se ainda hoje a

composição química da Erva-mate, extraindo-se os corpos responsáveis pelas propriedades medicamentosas. O Estado legisla sobre os ervais, sobre a época da colheita e sobre a padronização do produto. Os métodos de industrialização das folhas do Ilex foram aperfeiçoados de acordo com a moderna técnica e assim são obtidos produtos de ótimas qualidades. À guiza ainda de histórico, podemos perfeitamente abordar as fases porque passam as folhas do Ilex, desde a colheita até à Erva-mate propriamente dita.

Para metodizar a exposição dividimo-la em suas diversas operações:

- 1) colheita
- 2) sapecagem
- 3) quebramento
- 4) secagem
- 5) cancheamento
- 6) moagem
- 7) embalagem.

**1.º Colheita.** É feita, conforme a legislação, entre os meses de maio a setembro, podendo-se as árvores e aproveitando-se as folhas e os galhos tenros com a grossura máxima de 4,5 milímetros, segundo o Engenheiro-agronomo Theodomiro Souza. As pódas temporâneas prejudicam as árvores na sua atividade fisiológica diminuindo a produção ao passo que procedidas com método e nas épocas regulamentares a produção aumenta e os Ervais não são prejudicados.

**2.º Sapecagem.** Logo após a colheita procede-se à sapecagem, operação de capital importância si se quiser obter Erva-mate de sabor agradável e de boa qualidade. Esta operação consiste em passar por alguns

instantes as fôlhas e os ramos sôbre labaredas. A sapecagem pode ser manual ou mecânica. A manual consiste em tomar os ramos pelo pé e passá-los uniformemente pelo fogo até que as fôlhas estalem e tomem uma tonalidade verde-amarelada. Exige esta operação perícia e habilidade afim de que as fôlhas não percam a uniformidade e ao lado de fôlhas de coloração verde-amarelada apareçam fôlhas carbonizadas, etc.

A sapecagem mecânica faz-se por meio de um cilindro ôco, cuja parede é construída por tela de ferro, terminando-se em dois discos também de ferro ligados por um eixo, êste fica com uma extremidade livre e à outra é adaptada uma manivela que permite imprimir um movimento giratório ao cilindro. Os dois discos são munidos de duas portas uma para a introdução da Erva e a outra para dar saída à Erva sapecada.

Instala-se o cilindro sôbre uma fornalha com uma inclinação de 20° a 25° sôbre a horizontal. As labaredas devem envolver o cilindro, colocam-se as fôlhas e os ramusculos já quebrados pela porta superior e imprime-se movimento giratório ao tambor de modo que a Erva receba a ação das chamas uniformemente, pelo próprio movimento a erva sai sapecada na porta inferior.

A prática ensina que a sapecagem manual quando feita com perícia é superior à mecânica por fornecer produto mais homogêneo.

Quando a sapecagem é bem feita a Erva toma uniformemente uma tonalidade verde-amarelada e desprende uma arôma agradável. Quando a sapecagem é mal feita não há coloração uniforme, aparecem fôlhas com tom verde-escuro, outras são amarelas e há ainda as que aparecem pretas .





**3.º Quebramento ou quebrar.** É a operação que consiste em separar a Erva colhida formando feixes constituídos pelos galhos finos até um máximo de quatro e meio milímetros de grossura, com suas fôlhas, dos galhos maiores, antes ou depois da sapecagem, se esta é mecânica ou manual respetivamente.

Os ramos até à grossura limite são colocados em molhos uns sôbre os outros, com as bases voltadas para o mesmo lado, juntam-se aos feixes as fôlhas esparsas ou as que forem retiradas dos galhos grossos que são desprezados após a sapecagem. Esta operação de quebramento é em si uma fase relativa da Erva sapecada: A que se destina ao secamento em caríjo é enfeixada com galhos grossos, e a que se destina à secagem em barbaquá, as fôlhas são desgarradas até às últimas ramificações.

Terminada esta fase a Erva é metida num “estaleiro” formado por quatro estacas plantadas no solo a igual distância, sendo aí os feixes apertados e amarrados geralmente com taquaras, estando então a Erva em condições de ser transportada em jacás de taquara para o local da secagem.

**4.º Secagem.** Do Tatá-cuá processo indígena de secagem que aliás dava excelente Erva, porque a fumaça, o cheiro empireumático e as cinzas quase não atingiam a Erva, passou-se ao caríjo, cujo nome parece ser indígena.

O caríjo é formado por um giráo de varetas roliças e verdes suspensas sôbre quatro forquilhas de um metro e cincoenta centímetros de altura. Sôbre esta armação colocam-se os feixes de Erva perpendicularmente com as astes voltadas para baixo e a amarração de taquara afrouxada para que o calor possa penetrar melhor. Faz-se fogo debaixo da armação em filas trans-

versais distando uma das outras meio metro mais ou menos.

A lenha para êsse fogo deve ser escolhida, preferindo-se as madeiras que produzem menos fumaça desprovida de cheiro impregnante, afim de evitar que a Erva adquira sabor desagradável. Evitam-se as labaredas e por isso deita-se água algumas vezes para apagá-las, há nisso inconveniente porque dessas manobras se levantam fumaça e cinzas que prejudicam a Erva. Vai daí o fato de se encontrar grandes quantidades de cinzas nas análises da Erva sêca em carijos. É êste um processo retrógrado, atrasado e anti-higiênico de secagem. Hoje está já se generalizando o processo de secagem pelo calor indireto — barbaquá.

Existem dois tipos de barbaquás: o brasileiro e o paraguaio.

O barbaquá compõe-se de três partes: uma fornalha geradora de calor, uma câmara onde se coloca a Erva para secar, e um condutor de ligação.

No barbaquá do tipo brasileiro a câmara onde a Erva é colocada para secar tem a semelhança do carijo, sendo a Erva também disposta na câmara do mesmo modo que no carijo. Portanto no tipo brasileiro é plana, enquanto que o paraguaio é abobadada e a disposição da Erva é diferente. O paraguaio apresenta vantagem sobre o brasileiro pela uniformidade de distribuição de calor, diante da perfeita distribuição da Erva na câmara de secagem.

Vejamos a construção dum barbaquá. A fornalha nada tem de extraordinário é uma simples escavação no solo, guardadas as proporções com a capacidade do barbaquá, comunicando com a câmara de secagem por meio dum conduto no qual transita o calor, êste conduto, revestido de tijolos, é subterrâneo, devendo o orifício de ligação com a fornalha estar em nível inferior à



bôca de saída do calor na câmara, portanto há uma elevação do conduto da fornalha para a câmara, elevação indispensável ao seu perfeito funcionamento. Antes de chegar à câmara êste conduto dicotomiza-se, abrindo-se na parte inferior desta em duas bôcas que permitem uma melhor distribuição de calor no seu interior.

A câmara é destinada a receber a Erva para a secagem. É feita em terreno nivelado. Construído um galpão, no interior dêste é edificada a câmara, que geralmente tem a forma oval, podendo também ser circular. Na superfície nivelada do terreno abre-se bifurcado, portanto com duas bôcas, o condutor de calor, se a câmara é oval, e, com uma única bôca, se é circular.

Traça-se sôbre o terreno uma oval e sôbre êste traçado, numa profundidade de um metro e distando um do outro um metro e vinte centímetros, colocam-se esteios de madeira de lei, com uma altura livre de um metro, e de diâmetro de vinte centímetros mais ou menos. Nos extremos do diâmetro da oval colocam-se, numa profundidade de sessenta a setenta centímetros, varas verdes com uma grossura de seis a oito centímetros na base, e um comprimento de uns nove metros.

Dobram-se estas varas uma oposta à outra, até que se encontrem e formem um arco de uns três metros de altura. Amarram-se então nesta posição as varas com arame. Depois sôbre as duas semi-ovais, resultante da divisão pelo primeiro arco, são colocadas varas mais delgadas de igual modo que foram as duas primeiras que deram o primeiro arco. Depois, dobrando uma em direção à que lhe está em frente, estas varas secundárias darão tantos arcos perpendiculares ao arco diâmetro e nele apoiados quantos forem os pares de varas fincadas em oposição. Tôdas estas varas que formam os arcos devem ficar amarradas aos esteios que foram plantados sôbre o traçado da oval por meio de arame.



Depois amarram-se transversalmente sôbre estes arcos varas finas, de forma que daí resulta uma abóboda formada por gradil de pequeno diâmetro. É sôbre essa abóbada que a Erva já sapecada, liberta dos galhos grossos, portanto só fôlhas e pecíolos, já desatada dos feixes, é colocada a granel para a secagem. Ao redor dessa abóbada de secagem forma-se com varas perpendiculares uma proteção para a Erva que vai sendo sêca e vai sendo recostada para os lados. É a secagem operação de grande importância, dela depende em grande parte a bôa ou a má qualidade da Erva.

Na secagem a Erva fica sob a ação do calor, que no interior da câmara não deve ser inferior a 70° e nem superior a 100°; até que as fôlhas estejam tostadas e quebradiças, permitindo assim a sua conservação.

**5.º Cancheamento.** Em seguida à secagem vem o cancheamento. Esta operação pode ser manual ou mecânica.

A manual consiste em dispor a Erva em camada delgada sôbre uma cancha construída de madeira, e, aí, a Erva é batida ou malhada a mão com um facão de madeira dura, num trabalho penoso e anti-higiênico, até a fragmentação dando o tipo da Erva cancheada.

Cancheamento mecânico é feito por meio de cilindros ou malhadores. Para isso é usado o seguinte dispositivo: constrói-se um taboleiro circular com quatro ou cinco metros de diâmetro, bem assoalhado e cercado por uma parede de tábuas de sessenta centímetros de altura mais ou menos. No centro do taboleiro coloca-se um triturador giratório com uma base de um metro de diâmetro e com uma parte livre com diâmetro de trinta a quarenta centímetros. Nessa coluna, de forma também cônica, são adaptados dentes de forma cônica de madeira de lei bem dura como angico ou

cabriúva, etc. Cheio o cilindro de Erva, liga-se a coluna livre do triturador a um balancim e atrela-se um animal, êste vai andando ao redor do cilindro ao mesmo tempo que imprime ao triturador, girando sôbre seu eixo, um movimento circular, resultando dêsse movimento o cancheamento da Erva pelos dentes de madeira.

**6.º Moagem.** Depois do cacheamento é a Erva peneirada para expurgá-la da madeira grossa, sendo depois transportada aos chamados “engenhos” de Erva-mate. Aí a Erva sofre a ação dos “socadores” e é finalmente terminada a sua industrialização pela classificação nos diversos tipos e respectivos acondicionamentos para entrar o produto no mercado.

Eis em largos traços o histórico da Erva-mate e do seu preparo, isto é, desde o vegetal até a sua entrega ao consumo público.



## CAPÍTULO SEGUNDO

### ESTUDO HISTOLÓGICO DA FÔLHA DO ILEX

Como já vimos do histórico do chá de mate, a Erveira, pelos botânicos que a estudaram, foi classificada na família das Ilicáceas ou Ilicíneas ou ainda aquifoliáceas, no gênero *Ilex Paraguayensis*.

Para o Prof. Victor do Amaral, diretor da Faculdade de Medicina do Paraná, a erva apresenta variedades que diferem conforme as regiões, a natureza do solo, etc. Azara confirma a existência da planta sob diferentes variedades e nomes como também já vimos no histórico.

Desde Martius, passando por Geoffroy de Saint Hilaire até Victor do Amaral, os botânicos têm sido unânimes em afirmar, aliás porque é a realidade, que a árvore da Erva-mate ou Congonha é uma planta frondosa, do porte elegante de uma laranjeira, medindo de três a oito metros de altura.

Para o grande Caminhoá essas variedades da erva podem ser agrupadas em três espécies, a saber:

- a) *Ilex Paraguayensis latifolia* ou de folhas largas;
- b) *Ilex Paraguayensis longifolia* ou de folhas alongadas
- c) *Ilex Paraguayensis augustifolia* ou de folhas pequenas.



### Caracteres gerais

As folhas da erva são oblongas, lanceoladas, cuneiformes na sua base e levemente obtusas no seu ápice. Medem geralmente de sete a dez centímetros de comprimento por cinco a seis de largura. O limbo é glabro, isto é, desprovido de pêlos, portanto liso; é coriáceo, duma cor de tonalidade verde-escuro quando verde, apresentando os bordos denteados com pouca profundidade e largamente espaçados. A nervura mediana é muito proeminente na face inferior da folha. Da nervura mediana destacam-se em ângulos de 45° as nervuras secundárias. Estas, por sua vez, se juntam nas extremidades da folha, dando nascimento às nervuras terciárias, as quais finalmente se anastomosam entre si, formando uma rede de malhas largas.

### Caracteres histológicos

Observada ao microscópio, a folha da erva apresenta os seguintes caracteres:

a) A epiderme é glabra, formada por células poligonais irregulares, mas com paredes retas. A epiderme é revestida por uma cutícula bastante espessa e munida de cristas que dão às células da epiderme, vistas de face ou de frente, um aspecto estriado. Essa epiderme glabra só é provida de estomas na face inferior. Estes são cercados e parcialmente cobertos por três ou quatro células. Entre as duas epidermes encontram-se:

b) O mesófilo ou parênquima, que se apresenta assimétrico. A sua parte inferior é formada por células dispostas em duas fileiras, formando palissada. A parte superior é constituída por células irregulares que deixam entre si espaços lacunares. Algumas destas cé-

lulas apresentam incrustações ou inclusões de cristais de oxalato de cálcio.

c) A nervura mediana apresenta-se constituída por células muito irregulares, as quais, vistas de frente, se mostram de forma poligonal e com predominância do comprimento sôbre a largura. Essas células apresentam-se ainda dispostas em longas filas superpostas ou paralelas.

Descrita assim a epiderme da nervura, vejamos agora como se apresenta a hipoderma:

d) A hipoderma é formada por duas ou três camadas de células, as quais se apresentam protegidas por espêssas paredes que recobrem o tecido fundamental formado de células arredondadas.

É na espessura desta última zona que mais se observam os cristais de oxalato de cálcio.

e) O sistema fibro-lenhoso é constituído por um cordão lenhoso fortemente arqueado e no qual as duas extremidades, a-pesar-de se encurvarem bastante na parte superior, não chegam, entretanto, a se confundir. Esse cordão lenhoso, formado por fibras, vasos, traquéias dispostas em fibras radiadas, êsse cordão é ainda cercado por um liber mole e por um periciclo fibroso descontínuo que forma ao redor do cordão lenhoso um duplo anel rodeado pelo endoderma.

São estas as características microscópicas que nos oferecem os cortes das fôlhas sêcas da Erva-mate.



## CAPÍTULO TERCEIRO

### ESTUDO QUÍMICO-ANALÍTICO DO ILEX

Preliminarmente começa-se por pulverisar convenientemente a Erva-mate, por meio de um moínho. O pó é tamisado para ter um grão no máximo de um milímetro de grossura, e mistura-se intimamente para se obter homogeneidade. Foram usados por nós tipos de Erva de pura fôlha e outras contendo talos e pecíolos.

O Sr. Victor Issler, que está à frente da Empresa Rio-Grandense de Mate Ltda., gentilmente nos forneceu as amostras correspondentes aos seguintes tipos: Holanda, Capital, Helenita e chá Santa Helena. Foi sobre estes tipos que fizemos as análises que constituem este trabalho.

As amostras por nós usadas eram de aroma natural, bem pronunciado e agradável; a tonalidade de sua côr demonstrava não serem alteradas pelo tempo e pela umidade.

Tanto no infuso como no chá ou sob forma de chimarrão o sabor e gôsto eram característicos de sua boa qualidade.

A seguir trataremos de algumas análises por nós praticadas, bem como dos métodos de extração e doseamento da cafeína e das reações características de sua identificação. Finalizaremos com o estudo comparativo entre as diferentes cafeínas naturais que extraí-



mos da Erva-mate, do café e do chá da Índia, êste cultivado no nosso país e no estrangeiro.

Subdividiremos as diferentes operações:

- a) Determinação da umidade.
- b) Determinação da acidez.
- c) Estudo das cinzas.
- d) Determinação do extrato aquoso.
- e) Determinação do tanino.
- f) Métodos de extração da cafeína e doseamento.
- g) Doseamento do nitrogênio na cafeína e na Erva total.
- h) Determinação quantitativa dos radicais metilas na molécula da cafeína.
- i) Doseamento da cafeína pelo reativo silico-tungstico.
- j) Reações e dados físicos da cafeína.

#### A) Determinação da umidade

As folhas verdes, quando colhidas, dessecadas, perdem 55 a 60 percento de seu pêso, em água.

A Erva-mate tal qual é exposta à venda no comércio, contém cêrca de 9 a 12 percento de umidade, cuja determinação se consegue da seguinte maneira:

- 1) Pesam-se exatamente 10 grs. de Erva reduzida a pó fino e coloca-se numa cápsula de níquel ou alumínio tarada.
- 2) Leva-se a uma estufa regulada entre 100° a 105°, durante quatro horas, ou melhor, até ser alcançado o seu pêso constante.
- 3) Deixa-se esfriar no dessecador de ácido sulfúrico e pesa-se.
- 4) A perda de pêso multiplicada por 10 nos dá

a quantidade de água contida em 100 grs. de Erva examinada.

### B) Determinação da acidez

1) Para determinar a acidez, pesam-se 2 grs. de Erva, depois de ter sido eliminada a água na estufa a  $100^{\circ}$  -  $105^{\circ}$ .

2) Coloca-se num frasco, com rólha de esmeril, de 100 cc.; juntam-se 20 cc. de álcool neutro, verificado previamente, e a mistura é agitada de quando em vez e abandonada na temperatura ambiente durante 12 horas.

3) Filtra-se e retiram-se 10 cc., que correspondem a 1 gr. de Erva.

4) Titula-se por meio de uma solução N/10 de NaOH (usando como indicador a fenoftaleína em solução alcoólica a 1 %).

A acidez é expressa em ácido sulfúrico. A encontrada por nós em diversas dosagens, de diversas amostras, foi de: 1,105 percento.

### C) Determinação das cinzas

Colocam-se numa cápsula de platina e, na falta desta, numa de quartzo, 5 grs. de Erva que tenha sido previamente dessecada para a determinação da umidade; calcina-se primeiro em fogo lento e depois eleva-se a temperatura até a cápsula ficar rubra incipiente, tendo-se o cuidado de mexer com um fio de platina até que tenham desaparecido tôdas as partículas de carvão. Depois deixa-se esfriar no dessecador de ácido sulfúrico até que o pêso seja constante.

Nas diversas amostras que ensaiamos obtivemos uma média de 5,9 a 6,57 grs. percento.

### Determinação da alcalinidade das cinzas

Pesam-se 5 grs. de cinzas, deitam-se em um copo de saturação, juntam-se 50 cc. de água destilada, agita-se com um bastão de vidro durante 10 minutos. Titula-se por uma solução de ácido sulfúrico ou clorídrico N/10, tendo como indicador o metylorange, em solução 0,1 % em água destilada, ou a fenoftaleína a 1 % em álcool. O resultado será expresso conforme o ácido empregado. Também pode-se fazer a mesma determinação adicionando à solução de cinzas um excesso de ácido de título conhecido e retitular com solução de NaOH equivalente ao título do ácido o excesso de ácido não combinado, daí calcular por diferença a percentagem de alcalinidade das cinzas. Obtivemos em média 0,73 %.

### Determinação da solubilidade das cinzas no ácido clorídrico a 10 % em peso:

Pesam-se 5 grs. de cinzas e junta-se uma solução de ácido clorídrico a 10 % até não mais desprender gases e ficar o meio francamente ácido; aquece-se até à ebulição. Filtra-se em um filtro analítico, de cujo pêso em cinzas é conhecido; recolhe-se todo o precipitado, isto é, a parte insolúvel, no filtro, e lava-se com água destilada quente, até que o filtrado não mais acuse reação ácida. Seca-se e calcina-se num cadinho tarado.

Nós obtivemos uma média do insolúvel de 1,2 a 1,4 grs. percento.

### Análise qualitativa das cinzas:

A composição das cinzas nos vegetais é variável em cada parte da planta: fôlha, caule, casca, etc. A calcinação deve ser feita em temperatura a mais baixa



possível. Os sais alcalinos (cloretos, fosfatos) fundem durante a calcinação, englobam o carvão e o protegem contra o oxigênio do ar, evitando a combustão. Alguns destes sais (cloretos, brometos ou iodetos) se volatilizam a partir do rubro. Por esta razão não devemos passar do vermelho sombrio, mesmo porque os alcalinos atacariam os cadinhos de porcelana, quando às vezes os empregamos em calcinações desta natureza, daí a observação de ser a calcinação feita em cadinho de quartzo ou de platina.

Para a análise qualitativa das cinzas começa-se por calcinar a Erva-mate em uma cápsula de quartzo, a fogo lento e depois mais forte até o vermelho-escuro, e continua-se a calcinação até o desaparecimento de todo o carvão. Uma grande parte deste carvão ao oxidar-se combina-se com os óxidos alcalinos e alcalinos-terrosos, para formar os respectivos carbonatos solúveis ou insolúveis.

Para caracterizá-los começa-se por identificar os princípios solúveis na água.

Dissolve-se uma certa porção de cinzas em água destilada a frio e depois a quente. Filtra-se e lava-se a parte insolúvel que ficou retida no filtro. O líquido tem reação alcalina. A este juntam-se às gotas ácido nítrico até a reação ligeiramente ácida que se verifica pelo papel de tornassol. O gás que se desprende durante a acidificação, é identificado pela água de cal que dá uma turvação, indicando a presença de carbonatos solúveis.

O líquido é dividido em duas partes: numa pesquisam-se os aníons:

a) adiciona-se às gotas soluto de nitrato de bário que dará um precipitado branco insolúvel de sulfato de bário, indicando a presença do aníon  $\text{SO}_4^{++}$ ;

b) trata-se pelo soluto de nitrato de prata e se obtém um precipitado branco de cloreto de prata, solúvel no amoníaco, enegrecendo pela ação da luz e indicando a presença de cloretos solúveis;

c) uma porção da solução ácida é adicionada de seu volume de reativo molíbdico recente, a quente dá um precipitado amarelado, indicando a presença do anionte  $\text{PO}^4_{\text{III}}$ .

Na segunda parte do líquido identificam-se os cationtes:

a) juntam-se amoníaco até a reação alcalina, um excesso de cloreto de amônio e oxalato de potássio, formar-se-á um precipitado branco de oxalato de cálcio, indicando a presença do cationte —Ca—;

b) o soluto é concentrado pela evaporação, adicionado de uma solução de piroantimoniato de potássio que dará um precipitado branco de piroantimoniato de sódio, indicando a presença do cationte —Na—;

c) outra parte do filtrado é tratada pelo líquido de Carnot, que dará um precipitado amarelo de tiosulfato de bismuto e potássio, indicando a presença do cationte —K—.

Princípios insolúveis nágua:

1) dissolve-se a parte insolúvel no ácido clorídrico; havendo desprendimento de  $\text{CO}^2$ , indica a presença de carbonatos insolúveis;

2) evapora-se parte dêste líquido, elevando depois a temperatura de  $200^\circ$  a  $300^\circ$ , trata-se o resíduo pelo ácido clorídrico diluído, fica um resíduo insalúvel que indica a presença de SILICA;

3) se o líquido fôr ligeiramente azul, acidifica-se com algumas gotas de ácido clorídrico, e faz-se passar uma corrente de ácido sulfídrico que dará um precipitado preto de sulfeto de cobre, indicando a presença do cobre. Elimina-se o ácido sulfídrico pelo aqueci-



mento, filtra-se para separar o cobre, evapora-se a B. M. para eliminar o excesso de ácido clorídrico; o resíduo é redissolvido e nele são caracterizados os sais ferrosos e férricos, pelos respectivos reagentes: ferricianeto de potássio que dará o azul da Prússia, e sulfocianeto de amônio que dará uma coloração vermelha.

Para identificar o ferro junto ao manganês, procede-se da seguinte maneira: a cinza é tratada por um excesso de  $\text{NO}^3\text{H}$  concentrado e duas ou três gotas de ácido sulfúrico, de dens. 1,84, em 10 cc. de água destilada. Faz-se ferver a mistura durante 10 a 20 minutos, com o fim de peroxidar o ferro. Junta-se água destilada e filtra-se. No filtrado caracteriza-se o cationte ferroso. No caso de ter sido insuficiente a peroxidação, deve-se continuá-la, afim de transformar todos os cationtes ferrosos em férricos, para poder eliminá-los por meio do leite de zinco que os precipitará sob forma de hidróxidos férricos, insolúveis, que se não filtram. No filtrado pesquisa-se se existem eventualmente ainda cationtes ferrosos ou férricos. No caso negativo, caracteriza-se a existência do manganês. Preliminarmente eliminam-se os cloretos, precipitando-os pelo nitrato de prata, pois estes impediriam a formação de ácido permangânico, por se decomporem pelo manganês e libertarem o cloro. Filtra-se a solução e peroxida-se o manganês pelo bióxido de chumbo ou persulfato de amônio, com algumas gotas de ácido nítrico ou sulfúrico, obtendo-se a formação de ácido permangânico de cor violácea ( $\text{MnO}^4\text{H}$ ).

Pela junção de persulfato de amônio, em soluto diluído, levemente nítrico ou sulfúrico, separa-se todo o manganês sob forma de peróxido hidratado (ácido metamanganoso) com a formação apenas de vestígios de permanganato. A frio não se dá a reação.



Juntam-se à solução traços leves de nitrato de prata, um excesso de ácido nítrico, leva-se à ebulição, o iante manganês transforma-se totalmente em  $MnO^4_{11}$ , pela oxidação favorecida pela presença catalítica da prata.  $2MnO^4S + 5(NH^4)^2 S^2O^8 + H^2O = 2MnO^4 + 5(NH^4)^2 SO^4 + 7H^2SO^4$ .

Todos estes elementos foram por nós caracterizados nas cinzas da Erva-mate; verificamos a existência em maior proporção do manganês e do ferro, elementos estes considerados como tônicos do sangue.

#### D) Determinação do extrato aquoso:

1) Pesam-se 50 grs. de Erva finamente pulverizada e privada de sua umidade.

2) Coloca-se no aparelho (Fig. 1) que nos serviu para esgotar a Erva para a extração da cafeína, e faz-se o mesmo esgotamento até que o líquido passe incolor e não deixe resíduo perceptível pela evaporação.

3) O líquido total é reunido em uma cápsula, evaporado a B. M. até a consistência de extrato sêco e a pêso constante, que multiplicado por 2 fornece a percentagem. Encontramos 32 a 39 percento.

#### E) Determinação do tanino

Depois de termos experimentado vários processos para a determinação do tanino, e com resultados pouco exatos, resolvemos adotar o método seguinte, que o reputamos um dos melhores:

Tomam-se 2 grs. de Erva-mate reduzida a pó fino e faz-se um decoto com 100 cc. de água destilada. Decanta-se e repete-se mais duas vezes a operação com a mesma quantidade de água destilada, fazendo ferver

cada vez cêrca de uma hora, suprindo-se sempre a água evaporada.

Os líquidos decantados são reunidos em um vaso de precipitação, e adicionado de 20 cc. de uma solução aquosa de acetado de cobre a 4 %. Deixa-se repousar algumas horas e depois recolhe-se o precipitado, que é verde, num filtro de pêso conhecido de cinzas; lava-se com água distilada quente, seca-se na estufa; calcina-se umedecendo-se eventualmente com algumas gotas de  $\text{NO}^3\text{H}$ . Pesa-se depois o resíduo de óxido cúprico. Para o cálculo correspondente em tanino, multiplica-se pelo fator 1,3061, donde 1,gr. de  $\text{CuO} = 1,3061$  de tanino.

Nas diversas análises feitas nas amostras obtidas, encontramos uma média que oscila entre 5,5 a 10,3 grs. percento.

#### F) Métodos de extração e doseamento da cafeina:

A cafeina é encontrada nos vegetais: sementes, fôlhas, cáules, etc., distribuída em proporções variáveis e sob formas de combinação com os ácidos orgânicos, compostos salinos fracos, como sejam: tanatos, clorogenatos de cafeina, etc. Pois muitas circunstâncias influem para variar a sua proporção, principalmente no *Ilex Paraguayensis*, como: época da colheita, natureza do solo onde se cultiva e idade das fôlhas.

A extração é feita por meio de dissolventes apropriados, umas vezes ela é extraída diretamente, outras é necessário um prévio tratamento para libertá-la de suas combinações. Esse tratamento, em geral, é feito pelas bases fortes, capazes de se combinarem com os ácidos, formando sais insolúveis e libertando a cafeina que é retirada do meio por solventes apropriados, isto é, dotados da propriedade de a dissolverem em

quantidade superior à água, tais como: o clorofórmio, benzol, tetracloreto de carbono, alcool etílico, etc.

Em fitoquímica as reações são muito lentas. As hidrolises exigem tempo para se processarem, eis aí um motivo porque os dissolventes devem ficar em prolongado contacto com as substâncias vegetais, das quais se quer extrair a cafeína, não esquecendo que o material deve ser finamente pulverizado, afim de oferecer maior superfície de contacto à ação do solvente. É um trabalho exaustivo estabelecer um método geral, para o doseamento dos compostos orgânicos; entretanto, com meticoloso cuidado, pode-se chegar a bons resultados. Foi o que fizemos e a seguir damos a descrição de alguns dos muitos processos em uso para extrair a cafeína. Selecionamos estes métodos atendendo a diversas finalidades, como: 1.º) maior rendimento; 2.º) obtenção de produto puro; 3.º) economia de tempo e de material.

Note-se que os diversos métodos são usados tanto para o café, o chá da Índia, como a Erva-mate.

1.º — Iniciamos pelo da Farmacopéia Brasileira, pág. 576.

Doseamento da cafeína — Introduza-se 7 grs. de folhas de mate em pó (IV) em um frasco de 250 cc. de rôlha esmerilhada, junte 70 cc. de clorofórmio e 7 cc. de amônia diluída, arrolhe o frasco, agite-o frequentemente durante meia hora e depois deixe-o em repouso durante 4 horas; agite mais uma vez o frasco vigorosamente, deixe a droga depositar, filtre o líquido rapidamente por algodão hidrófilo e recolha 50 cc. do filtrado limpido (= 5,grs. de mate); evapore então o filtrado em uma cápsula até secura, dissolva o resíduo em 2 cc. de clorofórmio, junte 15 cc. de água quente e ferva durante 5 minutos; após resfriamento, filtre o líquido por papel de 7 cmts. de diâmetro, reco-



Iha o filtrado em uma cápsula tarada de 9 cmts. de diâmetro, lave a outra cápsula e o filtro três vezes com 10 cc. de água destilada de cada vez, evapore os solutos reunidos e seque o resíduo a 95-100° até peso constante: seu peso não deve ser inferior a 0,75, o que corresponde ao mínimo de 1,5 percento de cafeína nas 5 grs. de folhas de mate doseado. Este método nos deu resultados pouco satisfatórios, devido à grande quantidade de impurezas verificadas no resíduo.

2.º — Método Riograndense (Extraído de Mohr). Pesam-se 10,0 grs. de Erva-mate, dessecada a 105° e finamente pulverisada, e se coloca num copo de Becker de 200 cc. e se juntam 40 cc. de água destilada e se ferve durante 10 minutos. Depois de frio o cozimento juntam-se 10 cc. de amoníaco concentrado e se agita e se põe a B. M. para evaporar todo o líquido, ficando um resíduo preto que se reduz a pó. Este pó é reunido num cartucho de filtro Soxhlet que se extrai com clorofórmio até que o líquido da extração saia incolor, isto leva mais ou menos de três a quatro horas. O clorofórmio do balão é destilado e eliminado completamente o cheiro deste, e ao resíduo se junta 5 cc. de ácido sulfúrico concentrado e se ferve durante 5 minutos em B. M. para depois juntar 50 cc. de água destilada e agita-se um pouco e deixa-se em repouso durante 12 horas, no mínimo. Filtra-se em um papel de filtro umedecido, a resina aglomerada é reunida no filtro e lavada diversas vezes em água acidulada. Os filtrados, de cor levemente amarelada, são introduzidos num funil de separação. Aí junta-se amoníaco concentrado até que a reação do líquido seja ligeiramente alcalina.

Extrae-se com clorofórmio em quatro vezes, sendo a primeira com 40 cc. e as demais com 30 cc. de cada vez. A agitação do clorofórmio deve ser feita com mo-

vimentos suaves e deixar em repouso algum tempo para que a extração seja mais completa. Os extratos clorofórmicos são reunidos em um balão tarado, evapora-se e disseca-se a 105°, deixa-se esfriar no disseccador de ácido sulfúrico até o pêso constante.

Este processo quando executado a rigor é ótimo, pois nos deu uma média de 1,21 a 1,35 percento, e a cafeína é quasi pura e de ligeira côr amarelada.

3.º — Método oficial empregado no Rio e São Paulo para a determinação da cafeína. — Misturam-se 5 grs. de Erva com 20 cc. de água distilada, aquece-se vagarosamente ao ponto de ebulição, deixa-se esfriar e transporta-se o líquido quantitativamente para um funil de separação, extraíndo depois o resíduo diversas vezes com água quente, que se reúne com o primeiro extrato. Adicionam-se 10 cc. de amoníaco concentrado e extrai-se a mistura quatro vezes com clorofórmio. Evaporiza-se o clorofórmio, adicionam-se ao resíduo 2 cc. de ácido sulfúrico concentrado, aquece-se 5 minutos a B. M., juntam-se após 50 cc. de água e deixa-se em repouso durante 12 horas. Filtra-se e lava-se o resíduo com água acidulada, transportam-se os filtrados unidos para um funil de separação, extrai-se 4 vezes com clorofórmio e depois se evapora num balão tarado, pesando o resíduo.

Nas diversas extrações que fizemos encontramos um rendimento inferior a outros métodos, e o produto não é puro e contém muitas resinas e outras impurezas.

3.º — Método adotado oficialmente na Argentina para a determinação da teína na Erva-mate — Pesam-se 4 grs. de Erva finamente pulverisada e sêca, e coloca-se num filtro de extrator Soxhlet; umedece-se com 5 cc. de amoníaco concentrado e se extrai com clorofórmio, no aparelho Soxhlet até que o líquido dissolvente passe incolor. Distila-se o clorofórmio a

B. M. e se continua aquecendo o resíduo até eliminação completa do dissolvente. O resíduo é dissolvido cuidadosamente em 5 cc. de éter sulfúrico, juntam-se 20 cc. de ácido clorídrico a 5 por mil, agita-se bem e elimina-se o éter completamente, aquecendo e agitando suavemente. A matéria resinosa verde, que se separa, forma uma bola que adere ao fundo do balão. Juntam-se 0,50 de carvão ativo e agita-se, filtra-se por papel umedecido com água destilada, recolhe-se o filtrado num funil de separação, lava-se o vaso das resinas com mais 10 cc. de solução clorídrica, repetindo-se mais duas vezes a lavagem, sendo a última com água destilada. Todos os líquidos são reunidos no funil de separação. Extrai-se em quatro vezes com clorofórmio, usando 10 cc. de cada vez, reunindo as quatro parcelas extrativas em outro funil de decantação. Este líquido clorofórmico é agitado com 5 cc. de solução de hidrato de potássio a um percento, para separar os últimos resíduos de resina. Passa-se o clorofórmio para um cristalizador tarado, lava-se a potassa com mais 5 cc. de clorofórmio e se reúne ao anterior, evapora-se ao B. M. o clorofórmio, o resíduo é sêco na estufa a 100° C. durante meia hora. A proporção da teina deve ser calculada por 100 gramas de erva empregada. Este método é bom, mas dá resultados um pouco inferiores aos nossos métodos.

### Outros métodos de extração

Enc. Ullmann, vol. V, pág. 735, diz:

A cafeína do chá (em pó se é possível) extrai-se com água destilada, o extrato é concentrado por evaporação e tratado com leite de cal, para desintegrar os compostos tânico e, por fim, tratado pelo álcool.



A cafeína impura que fica depois da evaporação do álcool é purificada por cristalizações em água destilada.

Industrialmente obtém-se em grandes quantidades a cafeína como sub-produto da preparação do café descafeinado. A operação funda-se no seguinte: as sementes do café, das quais não se pode extrair diretamente a cafeína com os dissolventes ordinários, são tratadas, primeiro com vapor d'água, por meio do qual o clorogenato de cafeína-potássio, combinação em que se encontra a cafeína, se desintegra e assim se pode extrair a cafeína livre. Depois de destilar o dissolvente, obtém-se a cafeína e o café descafeinado é submetido à torrefação. A cafeína impura se purifica por cristalizações em água.

#### Determinação da cafeína no café e no chá

Uma certa quantidade, pesada e pulverizada, da matéria que se ensaia (15,0) se mistura com hidrato de cal (água com a metade de seu peso de cal), a mistura se desseca e se extrai com clorofórmio no aparelho Soxhlet. Depois de destilado o clorofórmio, trata-se o resíduo com uma pequena quantidade de água, que dissolve a cafeína, separando parte das gorduras e resinas arrastadas. Ferve-se e extrai-se a cafeína da água por agitação com clorofórmio; destila-se novamente o clorofórmio em um matraz tarado e se desseca a 100° e se pesa a cafeína.

#### Ainda outros métodos

Para determinar a cafeína no café, no chá e no mate há dois métodos gerais: 1.º, a cafeína é extraída diretamente pelo clorofórmio, e no 2.º a cafeína é ex-

traída primeiro pela água e desta pelo clorofórmio. Em todos os casos a cafeína deve ser obtida no mais perfeito estado de pureza. É recomendável, em todos os casos, fazer uma determinação do nitrogênio pelo método de Kjeldahl, nas cafeínas obtidas e multiplicar o teor em nitrogênio pelo fator 3.464. Essa determinação tem por finalidade verificar a pureza e também a quantidade de cafeína ensaiada.

### **Método de Peligot**

Este autor usou o seguinte método: o extrato aquoso de uma certa quantidade de chá é tratada pelo acetato de chumbo, junta-se amoníaco, filtra-se e trata-se o filtrado pelo ácido sulfúrico, e depois filtra-se novamente, concentra-se o líquido e determina-se a cafeína com uma solução de ácido tânico titulada. Este método fornece valores muito elevados para a cafeína.

### **Método de Beckmann**

Pesa-se a erva e extrai-se com água destilada e uma pitada de carbonato de sódio. Trata-se o extrato com sulfato de alumínio, precipita-se o hidrato de alumínio com carbonato de sódio, mas de tal forma que a solução esteja ainda fracamente ácida. Filtra-se e lava-se o precipitado, concentra-se o filtrado a B. M., alcaliniza-se ligeiramente com carbonato de sódio e esgota-se pelo éter. Distila-se o éter e como resíduo fica a cafeína cristalizada.

### **Método de C. Claus**

Este autor descreve um método no qual as folhas do chá, envolvidas em um paninho, são tratadas várias

vezes pelo éter, reúne os líquidos etéreos e os destila até aos dois terços de seu volume, para aproveitar o éter, e o restante é agitado com a décima parte de seu volume de ácido sulfúrico muito diluído. Este esgotamento se repete tantas vezes até que a solução não tenha mais gosto amargo. A solução contém ao lado da cafeína ainda tanino. Este é precipitado depois pela magnésia calcinada, e evapora-se até a secura, e esgota-se o resíduo totalmente com éter. A solução etérea é destilada e o resíduo é seco e pesado.

**Crítica ao método:** A extração é incompleta da purina. Ivanoff procurou melhorar o método, umidecendo as folhas com soluto de soda muito diluído, secando-as ao ar e extraíndo depois com éter. O resultado esperado não satisfaz, assim como também a extração pelo ácido sulfúrico diluído seguido de um tratamento pela magnésia usta.

### **Método de Lieventhal**

Este extraiu da erva finamente pulverisada, a quente, com clorofórmio, e depois de frio, filtrou e fez passar mais clorofórmio sobre o resíduo no filtro. O filtrado foi destilado e o resíduo, dissolvido na água, deixou para cristalizar a cafeína branca e pura.

Este método não fornece cafeína pura, como diz seu autor.

### **Método de Hilger**

Tomam-se 5 grs. de pó de erva e extrai-se três vezes durante uma hora com 300 cc. de água destilada de cada vez, reúnem-se e concentram-se os extratos a um quarto de seu volume. Trata-se a quente com hidróxido de chumbo recentemente preparado e misturado com



areia lavada, seca-se ao B. M. e extrai-se pelo Soxhlet durante três horas com clorofórmio. O clorofórmio é destilado e o resíduo é dissolvido em um pouco de água quente, filtra-se, evapora-se e seca-se a 100°, durante meia hora.

Lösch afirma que o método de Hilger é impreciso, visto que a cafeína somente é obtida em estado puro por cristalização em álcool ou no éter, operação que é acompanhada de perda de substância. Sugere então o seguinte: Tomam-se 10 a 20 grs. de folhas de erva, que são tratadas duas vezes com água destilada, levando-se à ebulição. Filtram-se os decotos e lavam-se as folhas com tanta água destilada e quente quanta fôr necessária para que ela saia incolor. O filtrado é tratado com uma e meia vezes o peso de magnésia usta, correspondente ao peso da folha empregada na extração.

Seca-se ao B. M. e extrai-se com clorofórmio a quente. Concentram-se os extratos clorofórmicos, evapora-se num pequeno copo tarado, e seca-se na estufa a 100° a 105° e pesa-se.

### Método de Lenderich e Nottbohn

Tomam-se 20 grs. de café moído e tamisado de 1 milímetro de espessura, crú ou torrado, juntam-se 10 cc. de água destilada, em um filtro de Soxhlet, deixa-se em contacto duas horas, agitando de quando em vez, depois extrai-se durante três horas com tetracloreto de carbono a fogo direto ou com tela de amianto. Junta-se ao extrato uma grama de parafina sólida, evapora-se o tetracloreto de carbono, trata-se o resíduo quatro vezes com água destilada quente (1.ª vez com 50 cc. e as outras três vezes com 25 cc. de cada vez). Filtra-se. O filtrado, depois de frio, é adicionado de 10 ou 20 cc.,

respectivamente, se se usou café crú ou torado, de solução de permanganato de potássio a 1 %, e se deixá reagir durante 15 minutos.

Separa-se o manganês em forma de  $MnO_2$  pela adição de uma solução a 3 % de água oxigenada, adicionada de 10 % de ácido acético glacial. Aquece-se a B. M. durante 15 minutos, filtra-se a quente e lava-se o resíduo com água quente. Evapora-se o filtrado em uma cápsula de vidro a B. M., seca-se o resíduo a  $100^\circ$  na estufa durante 15 minutos e extrai-se com clorofórmio a quente, filtra-se, evapora-se o clorofórmio, seca-se o resíduo a  $100^\circ$  e pesa-se. Este método não é rendoso e não dá produto puro.

### Método de Mermet

Este autor pulverisa a erva e faz um decoto. Opera com 10,0 grs. de erva em 200 cc. de água destilada. Ferve-se 20 minutos. Coa-se num pano branco, esgota-se com mais um pouco de água destilada, espreme-se o pó e recolhem-se todos os líquidos. Verifica-se com o papel tornassol o líquido que deverá ter reação ácida. Prepara-se uma solução de sub-acetato de chumbo como segue: Em um balão de 200 cc. juntam-se 100 cc. de água destilada e 10 grs. de sub-acetato de chumbo em pó. Agita-se, imprimindo ao balão um movimento de rotação, para impedir que a espuma transborde. Obtém-se um licor leitoso, que se junta aos poucos, sem filtrar, ao líquido coado do mate, tendo-se o cuidado de verificar com o papel de tornassol a todo momento, até apresentar uma reação ligeiramente alcalina. Filtra-se e o filtrado é recolhido numa cápsula de vidro ou de porcelana e fervido rapidamente.

Filtra-se novamente para separar ainda algumas substâncias precipitadas pelo chumbo. Evapora-se até

reduzido a 10 ou 15 cc., aí juntam-se algumas pitadas de areia de quartzo bem limpa e evapora-se suavemente até à secura, agitando sempre para evitar as projeções devidas ao vapor d'água aprisionada na mateina e quartzo superaquecidos. No momento em que aparecem fumaças brancas, cobre-se a cápsula com um funil de vidro. A mateina, que funde cerca de 230°, se sublima sem alteração. Deposita-se nas paredes frias do funil. Na parte afilada do funil aparecem agulhas finas, brancas, sedosas, incolores; na parte mais baixa do funil forma-se um induto de cristais visíveis com auxílio de uma lupa.

### Método de Schlodtmann

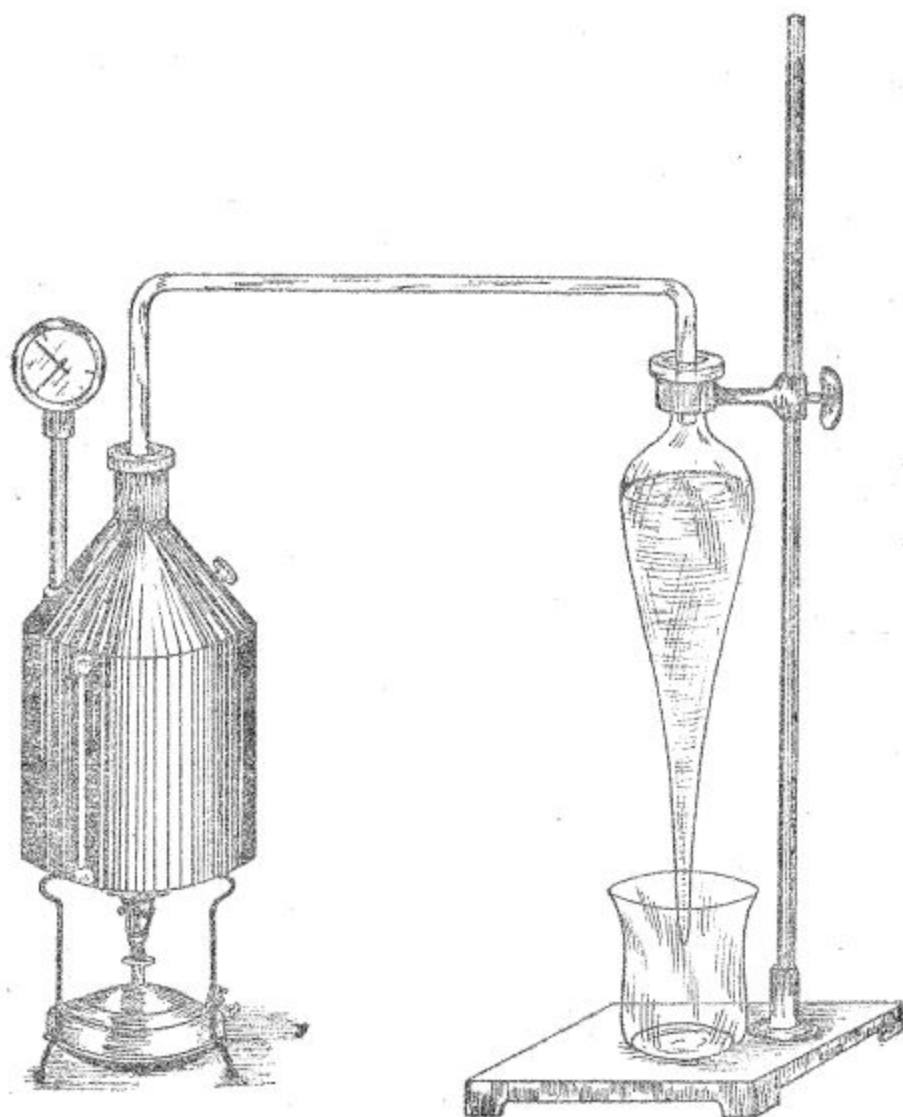
Pesam-se 15 grs. de erva finamente moída, juntam-se 15 cc. de amoníaco a 10 % e adicionam-se 200 cc. de clorofórmio e agita-se esta mistura, de quando em vez, durante 10 horas, tirando de três em três horas o clorofórmio que é substituído por nova porção de 200 cc. Filtra-se o clorofórmio reunido e distila-se num B. M. Ao resíduo que fica no balão de distilação adicionam-se 200 cc. de água, aquece-se para dissolver, depois adicionam-se um pouco de carvão e algumas gotas de acetato de chumbo e filtra-se. O filtrado quasi incolor extrai-se 4 vezes, com 100 cc. de clorofórmio de cada vez, que se passa em pequenas porções para um balão de 100 cc., tarado, onde se vaporiza o clorofórmio. Passa-se o balão para uma estufa de 100° C., onde se deixa durante algumas horas. A cafeina, que sobra no balão, é branca. Nas nossas determinações encontramos de 1,15 a 1,30 percento, por meio d'êste método. Tem como desvantagem o custo de cada extração ser superior a outros métodos usados e de resultados satisfatórios.





## Novo método para extração e doseamento da cafeína na erva-mate

Pesam-se 30,0 grs. de erva-mate, dessecada completamente até ao peso constante e reduzida a pó fino,



Aparelho fig. 1

por meio de um moíno. É colocada em seguida no vidro esgotador do aparelho (Fig. 1). Umedecida com 10 cc. de água destilada e 5 cc. de amoníaco concen-

trado. Deixa-se macerar durante duas horas, depois faz-se atravessar o vapor d'água do aparelho sobre o macerato, sob uma pressão não mais de um quarto de atmosfera, até que o líquido passe incolor. O líquido extraído é recolhido numa cápsula de porcelana e evaporado até reduzir-se ao volume de 10 a 15 cc. Juntam-se 5 grs. de cal recentemente extinta e 5,0 de magnésia calcinada e misturam-se intimamente até formar pasta. Seca-se a pasta em B. M. e depois continua-se a dessecação na estufa em temperatura não superior a 100°, até reduzir a pó sêco. O pó é recolhido, depois de um dia de repouso, no filtro do aparelho de Soxhlet, de onde a cafeína é extraída por meio do benzol ou clorofórmio. Esta operação deve ser prolongada de 6 a 8 horas, isto é, até que o líquido extrator não deixe resíduo apreciável. Retira-se, após, o balão do aparelho, distila-se o benzol para recuperá-lo e continua-se a evaporar em B. M. os últimos vestígios do benzol até à secura. O resíduo é redissolvido com 20 cc. de água destilada a quente. Juntam-se algumas gotas de  $\text{NO}^3\text{H}$  até à reação ácida verificada pelo tornassol.

Filtra-se em papel umedecido, lava-se o balão e o filtro com água destilada e quente, reunindo-se todos os filtrados, que são levemente amarelos, e completando-se com água destilada o volume de 75 cc. Esta mistura é distribuída em três balões, com 25 cc. em cada um. Juntam-se em cada balão 12 cc. de reativo silico tungstico a 5% e 10 cc. de ácido nítrico, diluído a 1:10. Aquece-se até à ebulição e deixa-se em repouso durante 12 horas. Filtra-se e recolhe-se o precipitado em papel de filtro analítico de pêso conhecido em cinzas, lava-se o precipitado com água destilada e fria até que o filtrado passe limpo e não tenha mais reação ácida ao tornassol. O resíduo que fica no filtro, formado de silico-tungstato de cafeína, é dessecado na estufa em



cápsula de quartzo, tarada, e depois é calcinado até ao rubro incipiente. Repete-se a mesma operação com os outros dois balões e tira-se a média do pêso que corresponderá a 10 grs. de Erva. Esta média de pêso é multiplicada pelo fator 0,2799 que dará a quantidade de cafeína. Pode-se também, para facilitar o cálculo, obter a quantidade de cafeína, somando-se o log. 1,4470029 (do fator) e o log. do número da média encontrada entre os pesos fornecidos pelos três balões. Essa quantidade de cafeína corresponde a 10 grs. de Erva-mate, bastando multiplicar por 10 êste resultado para se obter a percentagem. Êste processo, ideado e realizado por nós, oferece a vantagem de evitar longas purificações da cafeína e precipitá-la quantitativamente.

**Na extração da cafeína do café adotamos êste método:**

O café em grão é dessecado na estufa a 100°, depois reduzido a pó por meio de um moínho. Êste pó é colocado no aparelho para ser esgotado por meio do vapor d'água, até que o líquido não mais passe corado e não deixe resíduo apreciável pela evaporação. O líquido é concentrado a B. M. até a consistência xaroposa. Juntam-se 25 percento de seu pêso de cal extinta e 10% de óxido de magnésio. A mistura é abandonada durante algumas horas no ambiente, para depois ser evaporada a B. M. até secar. Reduz-se a pó e coloca-se no extrator de Soxhlet donde se extrai a cafeína pelo clorofórmio, durante 5 horas. O clorofórmio é recuperado pela destilação, e o resíduo é dissolvido em um pouco de água destilada a quente. Depois de frio trata-se pelo subacetato de chumbo e filtra-se, no filtrado se faz passar uma corrente de gás sulfídrico para eliminar o excesso de chumbo, filtra-se e aquece-se pa-



ra eliminar o ácido sulfídrico. O líquido é colocado em uma ampola de separação, de onde se extrai com clorofórmio, repetindo-se esta operação 4 vezes. Distila-se o clorofórmio, e o resíduo dissolve-se com um pouco de água, fazendo-se cristalizar. Por êste método obtém-se uma cafeina pura, bem branca e sedosa.

### Método de extração industrial e purificação

A erva-mate é esgotada pelo vapor d'água até que o líquido passe incolor. Êste líquido é evaporado a B. M. até à consistência xaroposa, junta-se a metade do seu pêso de cal recentemente extinta, e depois evapora-se até secar; nesta operação a temperatura não deve exceder de 100°. Depois de alguns dias, êste pó é extraído pelo benzol puro no aparelho de Soxhlet até que o líquido passe incolor. Esta operação deve ser feita em dois dias, devendo durar 5 horas em cada dia. Recupera-se o benzol pela destilação. O resíduo, depois de eliminado completamente o benzol pelo aquecimento em B. M., é dissolvido em menor quantidade de água destilada e quente, junta-se um pouco de carvão ativo e filtra-se. O filtrado é de côr levemente amarelada, faz-se cristalizar. A cafeina cristalizada é esgotada num filtro de Gooch e é reunida novamente em um cristalizador onde se dissolve com a menor quantidade de água destilada e quente, e deixa-se cristalizar. As águas-mães servem de veículo para as futuras cristalizações. Por êste processo obtém-se uma cafeina bem branca e pura. Êste foi o processo empregado para a extração e purificação das cafeinas que nós usamos para o estudo das reações, doseamento da cafeina comparativamente com as cafeinas: sintética, do café, do chá da Índia e do mate.

O rendimento prático, nas primeiras extrações, foi avaliado entre 0,5 a 0,7 percento da erva-mate. O custo e o rendimento dependem, em grande parte, da aparelhagem, que deve ser perfeita, e do maior aproveitamento do benzol ou outros extratores que sejam de menos custo e do esgotamento completo da cafeína.

### G) Determinação do nitrogênio na erva total e na cafeína

Para determinar o nitrogênio empregamos o método de Kjeldahl, que o reputamos como um dos melhores.

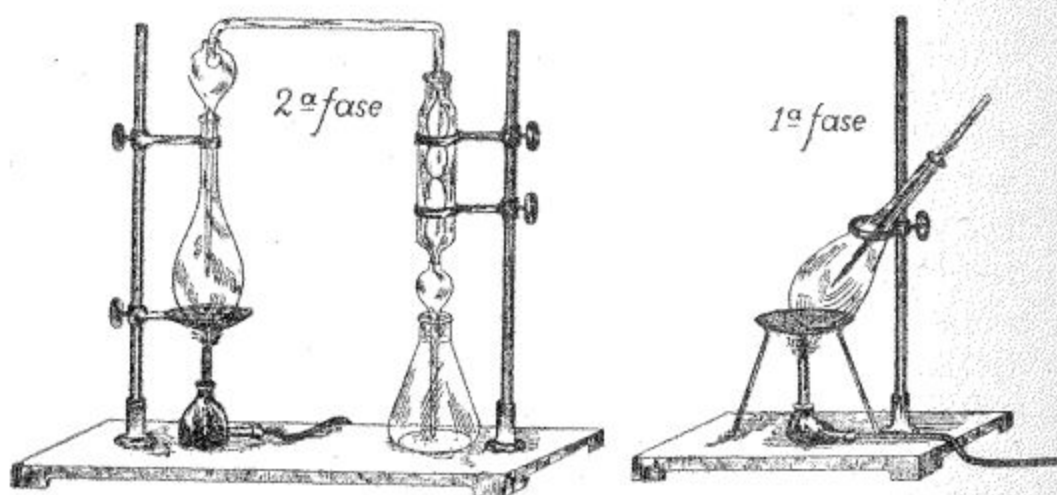


Fig. n.º 2

Pesam-se 2 grs. de erva integral ou 0,10 a 0,20 de cafeína, dessecada previamente, e a introduz-se num balão de Kjeldahl (Fig. 2, 1.ª fase) com 20 cc. de ácido sulfúrico concentrado, mais 2 grs. de sulfato de cobre e 4 grs. de sulfato ácido de potássio finamente pulverizados. Esta mistura é aquecida sobre tela, tendo-se o cuidado, nesta primeira operação, de introduzir no balão um termômetro, para observar a marcha

da temperatura. Nesta operação o ácido sulfúrico, à temperatura elevada, vai desintegrando a matéria orgânica, para converter todo o nitrogênio em amoníaco e o carvão em gás carbônico. Esta desintegração dá-se na temperatura entre 300° a 400°. O ácido sulfúrico, ao apoderar-se da água da molécula orgânica, põe em liberdade o carvão, caracterizável pelo enegrecimento que toma o meio líquido sulfúrico. Pelo calor o carvão é oxidado, convertendo-se em gás carbônico, e o líquido vai pouco a pouco perdendo a côr, até ficar límpido e claro, o que indicará o fim da reação. Nesta reação houve formação de hidrogênio, anidrido sulfúrico, óxido de carbono como redutores, e água como hidrolizante. Em presença de catalizadores o nitrogênio é transformado em amoníaco que se combina com o anidrido sulfúrico e água para formarem o sulfato ácido de amônio. A-fim-de acelerar esta reação, juntaram-se o catalizador sulfato de cobre e o acelerador sulfato ácido de potássio, transformando-se o ácido sulfúrico em piro-sulfúrico pela elevação de temperatura a cerca de 400°.

Esta transformação é variável em cada substância, podendo ir de meia a três ou quatro horas. Para a cafeina, observamos que precisa de meia hora para a desintegração completa.

Terminada a primeira fase, deixa-se esfriar o balão e vai-se juntando aos poucos lixívia de soda com algumas gotas de indicador fenolftaleína até o líquido tomar a coloração levemente rósea. Depois juntam-se 40 ou 50 cc. de água destilada e alguns grânulos de zinco metálico, para regularizar a ebulição. Êste balão é adaptado a uma ampola de Kjeldahl, (2.ª fase) ligada a um refrigerador de bolas que tem outra ampola de redução na extremidade inferior, onde a parte afilada chega ao fundo do balão de Erlenmeyer, que



contém 100 cc. de solução de ácido sulfúrico N/10 controlada previamente com a solução de soda N/10.

Adicionam-se ao balão mais 10 cc. de lixívia de soda descarbonatada e adapta-se sem perda de tempo à ampola, e faz-se ferver para distilar o amoníaco pôsto em liberdade pela soda. O amoníaco chega ao balão de Erlenmeyer para se combinar com o ácido sulfúrico. Êste aquecimento deve-se prolongar por 45 minutos, e 5 minutos antes de terminar êste tempo, corta-se a circulação da água no refrigerador, para que o vapor dágua lave o aparelho e arraste as últimas porções de amoníaco eventualmente existentes no mesmo.

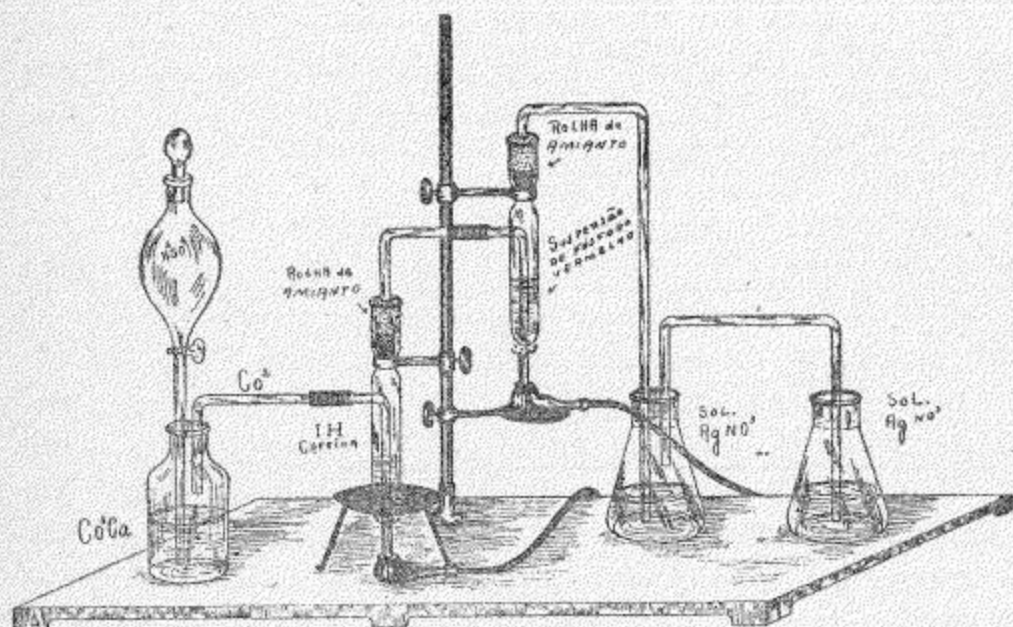
Terminada esta operação, titula-se a solução do ácido sulfúrico N/10, do balão de Erlenmeyer, mediante uma solução de soda equivalente, tendo como indicador uma solução aquosa de heliantina. A diferença entre o volume do ácido sulfúrico, contido no Erlenmeyer, e o da solução de soda empregada para a neutralização, corresponde ao ácido combinado; esta diferença de centímetros cúbicos multiplicada pelo fator volumétrico do nitrogênio que é 0,0014, dará a quantidade do elemento combinado nitrogênio que existe na substância analisada.

#### H) **Determinação do radical metila ligado ao nitrogênio**

Empregamos para esta determinação o método de Zeisel, com algumas modificações da técnica usada para a determinação da metoxila.

Pesam-se 0,10 de cafeína, dissecada a 100°, e coloca-se em um cartuchinho de estanho, que se faz chegar ao fundo do tubo, com 5 ou 6 dcg. de iodeto de amônio e mais 4 ou 5 cc. de ácido iodídrico de dens. 1,70 e isento de enxofre (o enxofre volatilizar-se-ia

conjuntamente com o iodeto de metila para se combinar com a prata a fim de formar sulfeto de prata). O tubo é colocado em um B. de areia ou parafina para atingir à temperatura de 250° a 300°. O papel de estanho regularizará a ebulição, evitando assim o sobressalto do ácido iodídrico. Faz-se passar uma corrente de gás carbônico pelo tubo que contém a cafeína e o ácido iodí-



Aparelho fig. 3

drico, na razão de 3 a 4 bôlhas por segundo, contadas no primeiro balão que contém a solução de prata. Regulariza-se esta corrente mediante uma torneira existente no funil que contém o ácido e que o deixa cair às gotas sôbre o carbonato contido no gerador. Deve-se prolongar a ebulição, sempre na temperatura entre 250° a 300°, por espaço de uma hora e às vezes até duas horas. O iodeto de metila, à medida que se vai formando, distila, passa pelo tubo que contém uma suspensão aquosa de 0,50 de fósforo vermelho, mantida na temperatura de 50° a 60°, para reter os vapores de ácido





iodídrico e iodo eventualmente arrastados pelo iodeto de metila.

A solução de nitrato de prata é preparada da seguinte maneira:

Pesam-se 2 grs. de nitrato de prata, se dissolve em 5 cc. de água destilada, juntam-se 45 cc. de álcool etílico absoluto, e se conserva em vidro escuro.

O precipitado de iodeto de prata formado nos dois balões é recolhido, lavado e dessecado na estufa a 100°, até pêso constante, deixando-se esfriar no dessecador de ácido sulfúrico.

Calculo:

É sabido que o iodo se combina com a prata para formar o iodeto de prata, e que cada radical metila se acha ligado a um iodo; logo, cada molécula de iodeto de prata corresponde a uma de metila. A metila dividida pelo pêso molecular do iodeto de prata nos dá o fator que, multiplicado pelo pêso encontrado de iodeto de prata, nos dará a quantidade de metila correspondente à substância pesada. O fator é: 0,063986 e tem como log. 2,8060850. O precipitado de iodeto de prata encontrado em 0,10 de cafeina foi de grs. 0,036, que tem o log. 3,5563025. Somando os logarítmos, temos: 2,3623875, que corresponde ao número 0,02303, isto é, em 0,10 de cafeina, e para obtermos a percentagem basta mudar a vírgula três casas para a direita do número, temos 23,03. Este resultado por nós obtido é bem próximo do número teórico calculado da cafeina, que é 23,20 percento.

I) Doseamento da cafeina pelo reativo silico-tungstico (Vide página 42).



REATIVO DE BERTRAND:  $12 \text{ TuO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ .

Prepara-se uma solução a 5 %, tomando-se o sal que se encontra no comércio, e, na falta dêste, se pode preparar o reativo, seguindo rigorosamente a técnica abaixo:

Material a empregar:

- 1) 2 balões de Erlenmeyer de 250 e 500 cc.
- 2) pipetas de 10 cc.
- 3) uma ampola de decantação
- 4) um aparelho para preparar o vapor d'água.
- 5) um banho maria
- 6) silicato de sódio líquido de dens.  $40^\circ - 42^\circ$  Baumé
- 7) ácido nítrico puro dens. 1,40
- 8) ácido clorídrico puro dens. 1,19
- 9) ácido sulfúrico diluído ao têrço
- 10) papel de tornassol
- 11) água destilada
- 12) éter sulfúrico (éter óxido).

Técnica:

1) Começa-se por preparar a sílica gelatinosa, tomando-se 4 cc. de silicato de sódio líquido de  $40 - 42^\circ$  Baumé, dilue-se em 40 cc. de água destilada, agita-se e adiciona-se ácido nítrico concentrado, até à reação levemente ácida, verificada pelo tornassol, tendo o cuidado de agitar continuamente a solução até que tome um aspecto uniformemente gelatinoso.

2) À parte, em um balão de 500 cc., dissolvem-se 50,0 de tungstato de sódio neutro e cristalizado em 250 cc. de água destilada, acidula-se com precaução,

juntando-se o ácido nítrico às gotas, a frio, até que se forme um ligeiro precipitado e que se dissolva lentamente.

3) A esta solução adiciona-se a gelatinosa diluída em igual volume de água destilada.

4) Agita-se e leva-se ao B. M. em ebulição. A medida que a temperatura se eleva no balão, o ácido tungstico sofre uma condensação molecular, libertando uma parte do alcali, que o saturava antes, razão pela qual o líquido deveria se tornar alcalino, se não fôsse acidificado previamente. Na hipótese de que a alcalinidade do líquido se verifique, deve-se restabelecer a acidez, adicionando-lhe ácido nítrico.

5) No fim de 40 a 45 minutos ensaia-se um centímetro cúbico do líquido, juntando-se ácido clorídrico, se der precipitado, continua-se com a solução no B. M. até que não mais se verifique precipitado pelo ácido clorídrico.

6) Atingido este ponto, a combinação silico-tungstica, em solução, está terminada.

7) Filtra-se para separar a sílica não combinada e ao filtrado, que tem reação levemente ácida, depois de frio, colocado em uma ampola de decantação, juntam-se 50 cc. de éter sulfúrico e mais ácido sulfúrico diluído ao têrço, com precaução, até que se turve pela agitação (de mais ou menos 80 cc. de ácido sulfúrico diluído).

Pelo repouso verifica-se a formação de três camadas distintas dos líquidos contidos na ampola de decantação. A camada inferior é a que nos interessa, mais densa, é composta da mistura éter e ácido silico-tungstico, de consistência oleosa e de côr levemente amarelada e de aspecto ligeiramente turvo. Depois de



algum tempo de repouso, ela ficará clara; daí é passada para um copo de saturação, onde se faz passar ou atravessar uma corrente de vapor d'água, que eliminará todo o éter, ficando a solução de ácido silico-tungstico concentrada, podendo ser usada diretamente, ou transformada em sal de potásio cristalizado.

Por êste processo obtivemos um rendimento de 15 cc., com uma densidade de 2,5746, à temperatura de 20°. O pêsso molecular do ácido silico-tungstico é de 2844.

**Titulagem, determinação do coeficiente de precipitação, solubilidade do precipitado, sensibilidade do reativo silico-tungstico**

Prepara-se uma solução a 1% de cafeina pura e dessecada a 100°, durante uma hora. Tomam-se desta solução exatamente 10 cc. e juntam-se 15 cc. de reativo silico-tungstico a 5 percento, e mais 10 cc. de ácido nítrico diluído a 1:10. Aquece-se até à ebulição e deixa-se o balão em repouso durante 12 horas. Recolha-se o precipitado em um filtro de cinzas conhecidas, lava-se com água fria até não mais acusar a reação ácida. Seca-se na estufa a 110°, calcina-se em uma cápsula de quartzo ou platina até ao rubro e pesa-se o anidrido silico-tungstico. O pêsso multiplicado pelo coeficiente dá a quantidade de cafeina precipitada.

A cafeina, na dessecação, perde 8,5 percento de seu pêsso.



Preparamos as seguintes soluções:

Balões	gr. de cafeina	cc. de NO <sup>3</sup> H dil. 1:10	Reativo silico- tungstico	anidr. obt. milg.
1	0,1	1	5 cc.	0,205
2	0,75	1	5	0,190
3	0,030	1	5	0,130
4	0,05	1	3	0,120
5	0,05	1	6	0,145
1	0,05	5	3	0,125
2	0,025	5	3	0,090
3	0,025	5	3	0,090
4	0,025	5	3	0,090
5	0,0125	4	2	0,045
6	0,0125	4	2	0,045
7	0,002	4	2	0,013
1	0,20	4	5	0,195
2	0,10	4	4	0,145
3	0,05	4	4	0,095
4	0,025	4	2	0,060

Quando se junta à solução de cafeina o reativo silico-tungstico forma-se um precipitado branco, a frio, e ao aquecer dissolve-se totalmente nas soluções de concentração abaixo de 0,025% de cafeina, para depois, à medida que se vai esfriando, precipitar-se já com o aspecto mais amarelo, e que se depois de frio, fôr novamente aquecido, êste precipitado não mais se dissolverá. Ao filtrar o precipitado, e quando se adiciona água destilada para lavá-lo, esta passa esbranquiçada, deve-se fazê-la voltar ao filtro até que esta turvação não mais apareça, e continua-se a lavagem até que o líquido filtrado não acuse mais reação ácida.

Do quadro anterior pode-se deduzir que uma molécula de ácido silico-tungstico se combina com a cafeína para formar um composto de silico-tungstato de cafeína, sendo que uma molécula de ácido silico-tungstico se combina com quatro moléculas de cafeína, com o pêso molecular de 3.038. O fator encontrado é 0,2799, e tem o log.  $\bar{1},4470029$ . Para cada 10 grs. de Erva-mate que se extrai a cafeína, é necessário juntar 10 a 12 cc. do reativo silico-tungstico para que seja precipitada totalmente a cafeína. A sensibilidade do reativo silico-tungstico é de 1:150.000. Solubilidade do precipitado: 1:20.000.

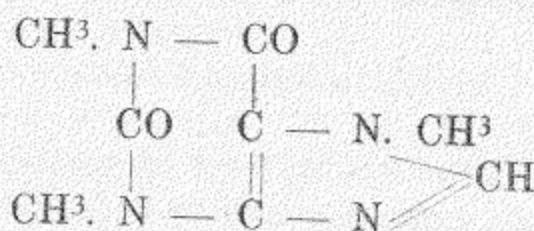
#### J) Reações e dados físicos da cafeína

Cafeína, trimetilxantina, metilteobromina, téina, mateína, guaranina, trimetilo 1.3.7 dioxi-2.6 purina.

$C^8H^{10}N^4O^2$ .  $H^2O$ . Peso mol. 212,128.

Percentagem: C = 45,25; H-4,74; N-26,42; O-15,10;  
 $H^2O$ -8,49.

#### FÓRMULA DE CONSTITUIÇÃO



Foi descoberta no café, simultaneamente por Runge e Robiquet, no ano de 1820. No ano seguinte, Pelletier e Caventou também a identificaram. Stenhauser foi quem primeiro a identificou na Erva-mate, em 1843.

No café é encontrada na proporção de 0,9 a 1,8%;



no chá da Índia de 1 a 3%, na Erva-mate de 1,5 a 2%; no guaraná (pasta) de 2 a 3%; na noz de cola até 2%.

A cafeína separa-se de sua solução concentrada em forma de agulhas delgadas cristalinas, brancas, reunidas em massas flexíveis, de brilho sedoso, muito leve e de sabor francamente amargo. Cristaliza com uma molécula de água e a perde facilmente à temperatura de 100°. Cristaliza no álcool sem água de cristalização. Na dessecação perde 8,5 percento de peso molecular. Anidra funde a 234°, e ferve a 384°, sendo que nesta última temperatura se decompõe parcialmente. Sublima a começar de 100° até 180°. Suas soluções são neutras ao tornassol e é oticamente inativa.

### Solubilidade da cafeína

Uma parte da cafeína dissolve-se em 80 partes de água a 15°, em 2 partes de água fervendo, em 150 partes de álcool etílico absoluto, em 110 partes de álcool a 95°, em 40 partes de álcool a 80°, em 9 partes de clorofórmio, em 154 partes de benzina, em 1.300 partes de éter sulfúrico, em 87,5 de éter acético, menos solúvel no benzol, tetracloreto de carbono, etc.

A seguir descrevemos os nossos trabalhos sobre:

#### a) O ponto de fusão

Para esta determinação empregamos o método dos tubos capilares e de igual calibre.

Tomamos as cafeínas purificadas e dessecadas na estufa a 100°, durante meia hora, sendo uma das quais de procedência estrangeira e as outras de nossa extração: da Erva-mate, do chá da Índia e do café em grão, purificadas pelo carvão ativo e várias cristalizações em água destilada.



Depois de pulverizadas convenientemente, as colocamos nos tubos capilares, fechando a extremidade inferior dos mesmos por meio de uma lâmpada, ficando aberta a extremidade superior dos tubinhos. Estes tubos foram adaptados à base de um termômetro sensível e colocamos êste conjunto dentro de um tubo resistente de Pirex com 5 cc. de ácido sulfúrico concentrado, de dens. 1.845 pró-análise. Pos sua vez êste tubo foi imerso em outro banho do mesmo ácido sulfúrico em um ba-lão, para uniformizar a temperatura.

Fizemos várias determinações e notamos que fundiam tôdas ao mesmo tempo aos 234° centígrados.

#### b) **A forma de cristalização**

O aspecto cristalino é variável, dependendo, naturalmente, das impurezas, bem como do meio em que se faz cristalizar, da quantidade de veículo e tempo de cristalização. Verificamos formas cristalinas as mais variadas, desde as agulhas sedosas aos cristais de dimensões maiores, mas o que caracteriza melhor é o aspecto em feixe que toma a cafeína ao cristalizar.

#### **A análise elementar**

Determinamos apenas o nitrogênio e as metilas ligadas ao nitrogênio, quantitativamente, pelos métodos de Kjeldahl e Zeisel, que se acham discriminadas as técnicas em outra parte neste trabalho. Pelas mesmas pudemos verificar que o teor nitrogênio, do calculado teórico e ao determinado, concluimos existirem quatro nitrogênios na molécula da cafeína. O mesmo acontece com os grupos metilas que teoricamente contêm 23,20 percento, também chegamos a esta conclusão aproximada.

### As reações das cafeinas

Estas reações foram praticadas, comparativamente, nas soluções aquosas e em substância direta das cafeinas extraídas do café, do chá da Índia, do mate e da sintética, e são idênticas.

- 1) pelo cloreto de ouro a 1:30, pouco a pouco, pela evaporação, vão se formando cristais amarelo-citrino;
- 2) pelo cloreto de platina a 1:30, forma cristais branco-aciculares;
- 3) pelo reativo de Bouchardat (iodeto de potássio iodado) não precipita e nem dá coloração;
- 4) não turva pela água clorada (dif. da Teobromina);
- 5) pelo reativo de Erdman, é incolor;
- 6) pelo reativo de Froehde, é incolor;
- 7) pelo tanino dá um precipitado branco, solúvel no excesso de reativo;
- 8) o ácido nítrico ou água clorada dissolve a cafeína, e depois de evaporados a sêco, obtém-se o tetrametilaloxantina que com uma gota de amoníaco passa à côr vermelho-púrpura;
- 9) com o sulfomolibdato de amônio toma aos poucos a côr azul-claro.
- 10) Reação de Weidel — Coloca-se em uma cápsula alguns cristais de cafeína, uma gota de ácido clorídrico e alguns pedacinhos de potassa cáustica, evapore-se a sêco, toma a côr



laranja. Depois de frio junte uma gota de amoníaco, dá uma côr púrpura.

- 11) Si se aquece à ebulição e até à descoloração uma mistura previamente pesada de 0,10 de cafeina, 2 cc. de água, 1 cc. de HCl, 10 cc. água bromada saturada, isenta de ácido sulfúrico, depois de se estabelecer o pêso primitivo pela adição de água destilada, obtém-se um líquido que, depois de frio, cora a pele em vermelho, e donde 2 cc. adicionados de uma gota de sulfato ferroso a 5% e de 2 a 3 gotas de amônia dá uma coloração azul indigo (François).
- 12) O iodeto de bismuto e potássio dá um precipitado vermelho-rubí com a solução clorídrica de cafeina, nas mesmas condições a teobromina dá uma côr castanha.
- 13) Pela solução conc. de ácido pícrico não dá precipitado.
- 14) Pelo reativo de Meyer (iodeto de mercúrio e potássio) não dá precipitado.
- 15) Pelo reativo silico-tungstico precipita em branco-amarelado, e depois de aquecido passa ao amarelo. Esta reação é muito sensível. Sensibilidade de 1:150000. A solubilidade de precipitado é de 1:20.000.

A seguir transcreveremos algumas reações de diferenciação.

No livro "Le Mate", interessante trabalho de A. Moreau de Tours, encontramos algumas reações que pretendem diferenciar a cafeina da mateina, dentre as quais citamos as seguintes:



## CAFÉINE

“L'acide sulfurique dissout les cristaux aiguilles en donnant un liquide incolore. Évaporé avec de l'eau de chlore il laisse un résidu qui donne avec l'ammoniaque, la réaction de la murexide.

Discordamos destas reações porque: 1.º, os cristais da cafeina ou da mateina (por assim dizer dada a origem) se dissolvem ambos no ácido sulfúrico e não deixam resíduo pela evaporação, visto que a cafeina volatiliza antes que o ácido sulfúrico. Depois de evaporada não é mais possível a reação pelo amoníaco.

“L'acide azotique donne à la caféine une teinte brun rouge.

Nestas reações observamos em ambas uma cor amarelo-pálida.

“L'eau bromée laisse un résidu orange qui se dissout dans l'ammoniaque avec une teinte violette.

## MATÉINE

“L'acide sulfurique dissout les cristaux en donnant un liquide incolore. Évaporé avec de l'eau de chlore, il ne laisse presque pas de résidu et ne donne aucune réaction avec l'ammoniaque.

“L'acide acetique donne à la matéine une teinte jaune pâle.

“L'eau bromée laisse un résidu jaune rouge qui se dissout dans l'ammoniaque avec une teinte violacée.



As reações são idênticas, e apresentam a mesma coloração violeta.

“L’acide azotique tenu en ébullition avec la caféina donne un couleur jaune qui prend une teinte pourpre par l’addition d’une goutte d’ammoniaque.

“L’acide azotique tenu en ébullition avec la matéine donne un liquide jaune rouge qui prend une teinte violette avec l’ammoniaque. Cette réaction est très nette.

Obtivemos a mesma reação de coloração em ambas, de vermelho-púrpura, pela adição de amoníaco.

“L’azotate d’argent précipite les solutions neutres de caféine. Le précipité est blanc et cristallisé en mamelons.

“Avec la matéine, le précipité est blanc grisâtre cailleboté et n’est pas cristallisé.

Observamos o mesmo precipitado e colorações em ambas cafeinas.



## CAPÍTULO QUARTO

### CONCLUSÕES

De todo o trabalho experimental por nós realizado, fomos levados às seguintes conclusões:

1.º — Cafeína (do café); Teína (do chá da Índia); Mateína (da Erva-mate); são nomes diversos, de origens diversas duma mesma substância química.

2.º — Cafeína (do café); Teína (do chá da Índia); Mateína (da Erva-mate); Trimetilxantina (sintética) têm todas o mesmo ponto de fusão.

3.º — As reações coradas que alguns autores apresentam como bases diferenciais não resistem à crítica. Quando na prática se ensaiam produtos quimicamente puros, as reações coradas são todas iguais em cor e em precipitado.





## BIBLIOGRAFIA

- 1) Amaral V. Dr. — Erva-mate — 1903.
- 2) Astrada I — Apuntes de Farmacognosia — 1924.
- 3) André G. — Química vegetal Agrícola, 2.<sup>a</sup> ed. — 1928.
- 4) Barros Terra — Química orgânica — 1941-1942.
- 5) Barral E. — Précis d'analyses Chimique.
- 6) Bertoni M. — La civilizacion Guarani — 1927.
- 7) Classen — Analisis quimicos 1922 (trad. espanhola).
- 8) Crolas e Mareau — Précis de Pharmacie Chimique, 6.<sup>a</sup> ed. — 1929.
- 9) Calvet — Química Generale, 1.<sup>a</sup> Ed. — 1934.
- 10) Denigés, Chelle e Labat — Précis de chimie analitique — 1930.
- 11) Dorvault — L'Officine — 1929.
- 12) Espanhol — Pharmacie chimique — 1936.
- 12) François — M. Man. de chimie analytique appliquée — 1919.
- 14) Farmacopéa brasileira.
- 15) Farmacopéa Francesa — 1920.
- 16) Gerard et Bonn Analyses de denrées alimentaire — 1909.
- 17) Hérail J. — Traité de matière medicale — 1912.
- 18) Hugounenq et Florence — Principes de pharmacodynamie — 1928.
- 19) Hager — Tratado de Farmacia Pratica, 3 vol. — 1942.
- 20) Hernandez Pablo S. J. — Organizacion social de las doctrinas Guaranies de la compañía de Jesus. Barcelona — 1913.
- 21) Issoglio — La chimica degli alimenti — 1927.
- 22) Jacomét L. — M. prat. d'analyses chimiques — Matieres tannantes — 1911.
- 23) Kohn Abrest. — Trat. Chimie toxicologique — 1924.
- 24) Kopatschek F. — Manual del Labor. Quimico — 1942.
- 25) Lebeau et Courtois — Traité de Pharmacie chimique — 1938.
- 26) Le prince et Lecoq — Guie pratique d'Analyses alimentaires — 1921.
- 27) Molinari — Trat. de Chimica Generale ad applicata all'industria — 1920.
- 28) Mermet — Manipulations de chimie — 1907.

- 29) Meyer H. — Analyse et détermination de la constitution des composés organiques — 1924.
- 30) Marfori P. — Trat. di Farmacologia e terapia — 1922.
- 31) Mohr W. Dr. — Subsídio para o estudo da Erva-mate — 1932.
- 32) Oddo B. — Química farmacêutica e tóxicologica — 1930.
- 33) Planchon L. — Précis de matière médicale — 1928.
- 34) Pierotti Inês — Contribuicion al estudio de los tés des comercio — (1919).
- 35) Prescott — Report of an investigation of coffee — N.Y.
- 36) Ravenna — Chimica agraria — 1936.
- 37) Schmidt — Trat. química farmaceutica, Ed. Espanhola, 2.<sup>a</sup> ed.
- 38) Scala A. — Appl. di Fisica e chimica all'Igiene — 1926.
- 39) Rojahn e Giral — Prep. de prod. químicos etc. — 1942.
- 40) Souza Theodomiro — Tecnologia da Erva-Mate.
- 41) Tarugi N. — Trat. di chimica bromatologica — 1930.
- 42) Teschauer P. Carlos S. J. — Porandúba Rio Grandense — 1929 — Ed. Globo.
- 43) Tours A. Moreau de — Le maté — 1908.
- 44) Ullmann Enciclopedia, ed. Espanhola — 1931.
- 45) Vitoria E. S. J. — Química el carbono, 2.<sup>a</sup> ed. — 1940.
- 46) Xavier Alvaro — Cultura da Erva-mate — 1932.
- 47) Wattiez e Sternon — Elem. de chimie végétale — 1935.