

# ESTUDIO POR ESR DE LA CINETICA DE LAS REACCIONES DE GENERACION DE RADICALES LIBRES EN EL CAFE TOSTADO

*Juan Díaz Santanilla\**

*Sección de Estado Sólido. Departamento de Física.  
Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.*

Recibido el 29 de noviembre de 1978

## SUMARIO

Debido a las reacciones pirolíticas que ocurren durante la torrefacción del café, éste contiene Radicales Libres. Terminado el proceso de tostado, la Concentración de Radicales Libres (CRL) aumenta durante un tiempo de almacenamiento de unos dos meses, permanece aproximadamente constante durante los siguientes meses y luego disminuye. Mediante la determinación de la CRL por medio de mediciones de Resonancia Electrónica (ESR), se determinaron las Constantes Específicas y las Energías de Activación de las reacciones de generación.

El aumento de la CRL después del tostado se podría explicar por la existencia de varias reacciones de generación de Primer Orden.

## ABSTRACT

Due to pyrolytic reactions occurred during normal coffee roasting process, this contains Free Radicals. When the process of roasting is finished, the Concentration of Free Radicals (CFR) increases during storage time of about two months, remains approximately constant during the following months and then decreases. Through the determination of CFR by means of measurings of ESR Resonance, Specific Constant and Activation Energy of generation reactions were determined.

The increase of CFR after roasting process could be explained by the existence of several generation reactions of First Order.

---

\* Profesor Asociado.

## INTRODUCCION

La determinación de la Concentración de Radicales Libres (CRL) por medio de mediciones de la Espectroscopia de Resonancia Electrónica (ESR) da información no solamente sobre el curso de los diferentes procesos tecnológicos (1), sino también sobre la influencia del contenido de agua en la recombinación de los radicales libres y sobre propiedades de los procesos de generación. En especial, se pueden determinar las constantes específicas de las reacciones y las energías de activación.

El café tostado contiene radicales libres en un orden de magnitud de  $10^{16}$  Spins/g<sup>(2)</sup>. Resultados experimentales obtenidos acerca de la variación de la CRL después del tostado (3),(4), muestran que, haciendo una consideración muy general, la CRL aumenta durante uno a dos meses, permanece aproximadamente constante durante algunos meses y después disminuye. Ese comportamiento es muy diferente según el contenido de agua y la temperatura de almacenamiento de la muestra y podría explicarse de la siguiente manera: es de suponer que durante el primer lapso mencionado, la generación de radicales libres predomina sobre la recombinación; en el segundo lapso, las tasas de generación y de recombinación son aproximadamente iguales y en el tercer lapso predomina la recombinación de los radicales libres.

En un trabajo anterior (3) se mostró que la CRL disminuye marcadamente a medida que aumenta el contenido de agua de la muestra. Tal disminución de la CRL ya se puede observar claramente para un contenido de agua del producto de un 5%. Este efecto se puede explicar mediante la posible participación de agua no ligada (agua "libre") (4) en las reacciones con radicales libres; de esta manera, la recombinación de los radicales libres aumenta.

### PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y METODOS DE MEDICION

En estos análisis se utilizaron granos verdes de café de la clase Arábica, variedad caturra, cultivados en la región de Mesitas (Cundinamarca) y de Chinchiná (Caldas), los cuales fueron suministrados por el Laboratorio de Investigaciones sobre la Química del Café de la Federación Nacional de Cafeteros.

El café verde de Mesitas se tostó durante 21 minutos a 240°C., se molió finamente y se tamizó. En los siguientes experimentos se utilizaron solamente partículas de tamaño comprendido entre 0.5 y 1 milímetro. Para aumentar el contenido de agua, se almacenaron porciones en atmósfera húmeda (sobre una solución saturada de HNO<sub>3</sub>). Inmediatamente después del tamizado se dio comienzo a las mediciones ESR. Después de terminada la humidificación, se almacenaron las muestras a la temperatura del aire líquido con el fin de mantener constante la CRL hasta efectuar la medición ESR. (Esto se comprobó mediante mediciones de la CRL). Cada

muestra que se midió a una determinada temperatura, se almacenó a la misma temperatura entre las mediciones sucesivas ESR.

Las mediciones de la CRL se efectuaron en un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica (Espectrómetro Varian, modelo V-4502) que trabaja en la banda X. Este instrumento dispone de equipo periférico que permite realizar mediciones de muestras a diferentes temperaturas estabilizadas.

La CRL de la muestra de café tostado de Mesitas con diferentes contenidos de agua (1.7%, 3.6%, 5.8% y 8.7%) se graficó en función del tiempo de almacenamiento para diferentes temperaturas de medición y de almacenamiento (20°C, 30°C, 45°C, 60°C). Las Figs. 1 a 4 muestran la influencia del contenido del agua sobre la variación de la CRL en dependencia del tiempo. Se puede observar que para las muestras secas, esto es, para aquellas con un contenido de agua de 2% o menos, la rata de generación es mucho más grande que la rata de recombinación.

Se procedió de manera completamente similar con el café verde proveniente de Chinchiná, salvo que en este caso se utilizó solo una muestra de café tostado con 2.1% de contenido de agua y las temperaturas de almacenamiento y medición fueron de 30°C, 40°C, 45°C, 50°C, 60°C y 70°C. La Fig. 5 muestra los resultados de las mediciones ESR de la CRL en función del tiempo.

En lo que sigue se considerarán solamente resultados de muestras secas, con un contenido de agua de un 2%.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCION

Los resultados experimentales obtenidos a partir de las muestras de café procedentes de Mesitas (Figs. 1 a 4, los cuales denominaremos "a" en lo sucesivo) y los de las muestras del café de Chinchiná (Fig. 5, denominación "b") sugieren una descripción mediante leyes de generación de forma exponencial. Por ello se aplicó el siguiente procedimiento de evaluación:

Se hizo un ajuste a los puntos experimentales de una función  $c(t) = c_0 + c_{01} (1 - e^{-k_1 t}) + c_{02} (1 - e^{-k_2 t})$ , el cual se realizó con ayuda de un programa de computación apropiado.

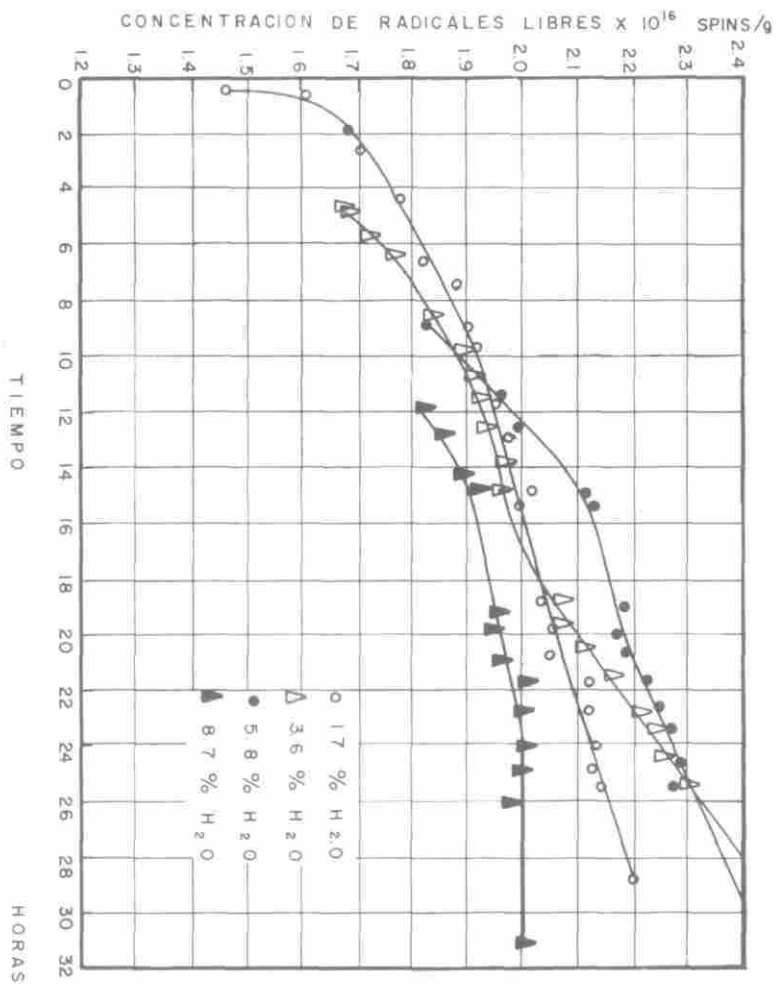


Fig. 1 Variación de la concentración de Radicales libres en Café Tostado con diferente contenido de agua, en función del tiempo de almacenamiento después del tostado (Muestra: Mesitas; temperatura de almacenamiento: 20°C)

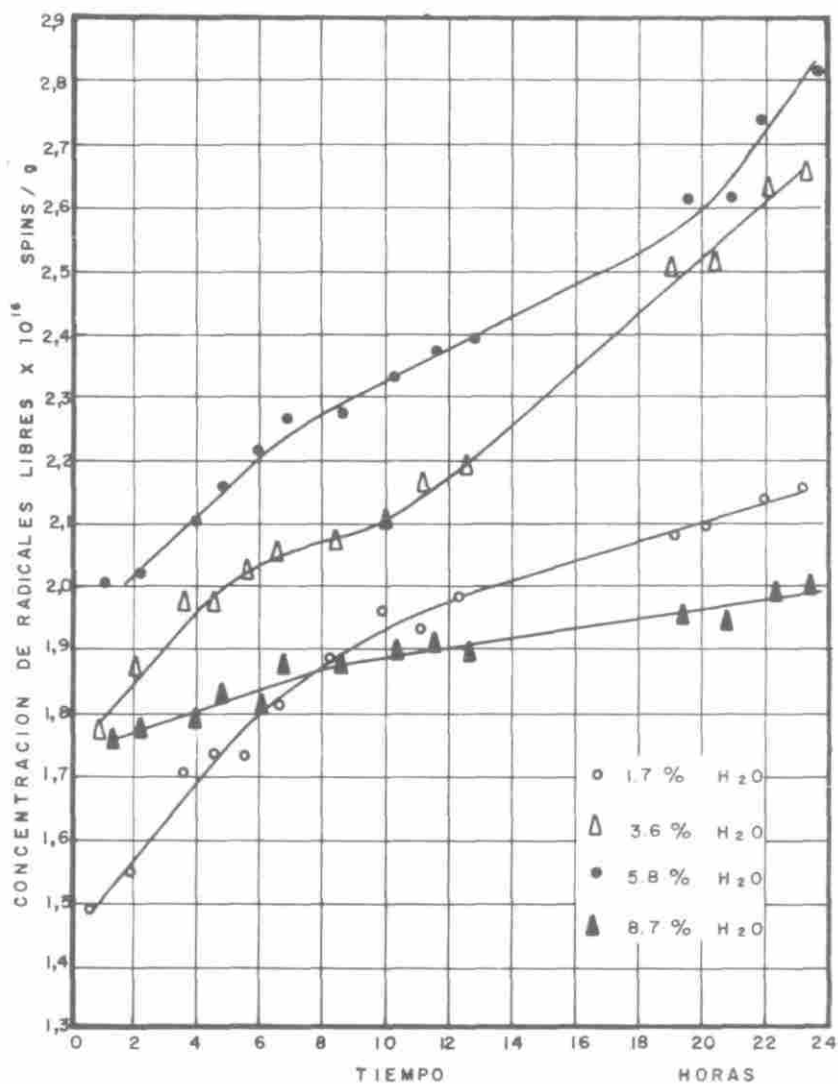


Fig: 2 Como la figura 1, Temperatura de almacenamiento 30° C.

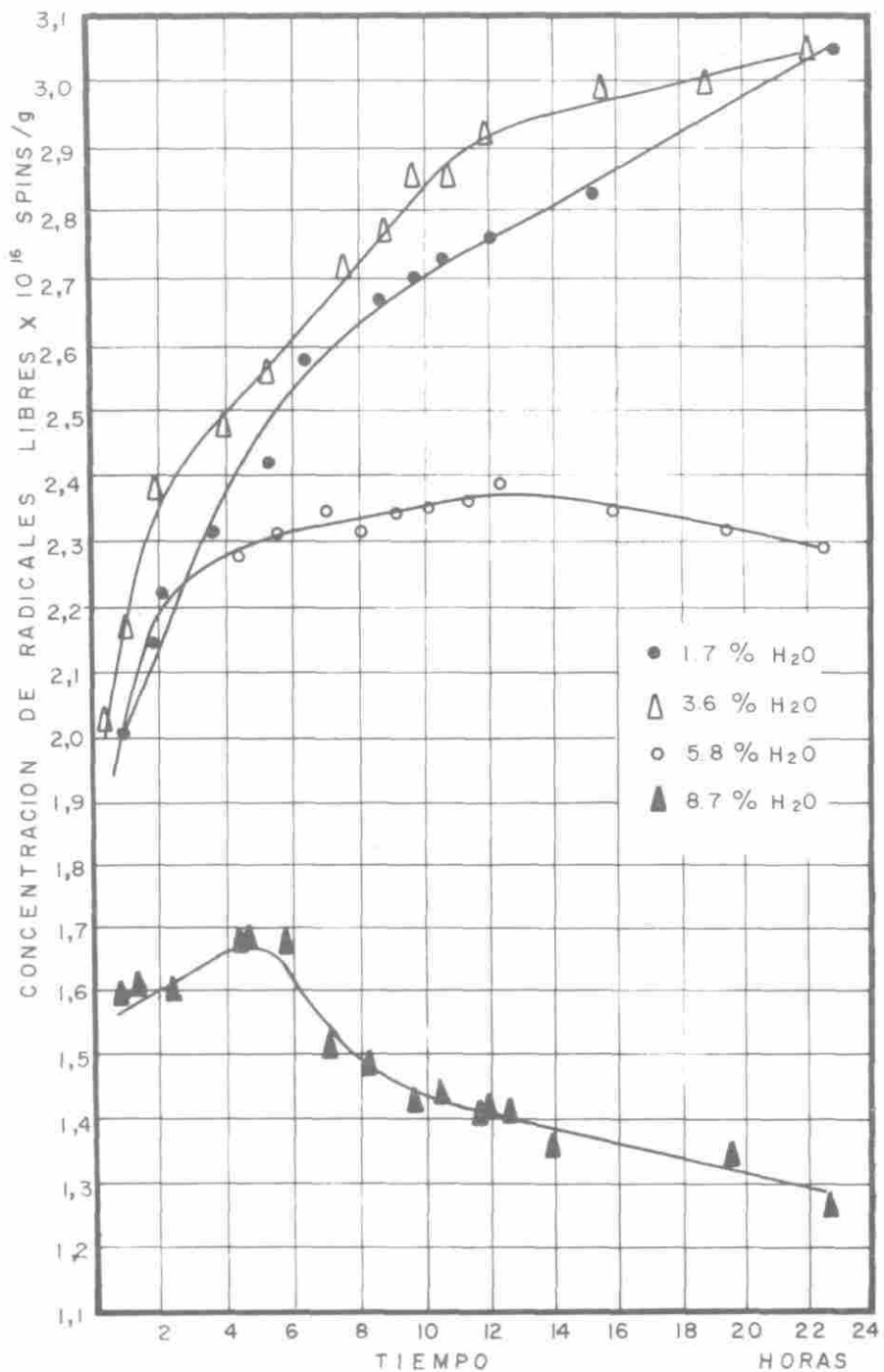


Fig. 3 Como la Fig 1. Temperatura de almacenamiento: 45°C.

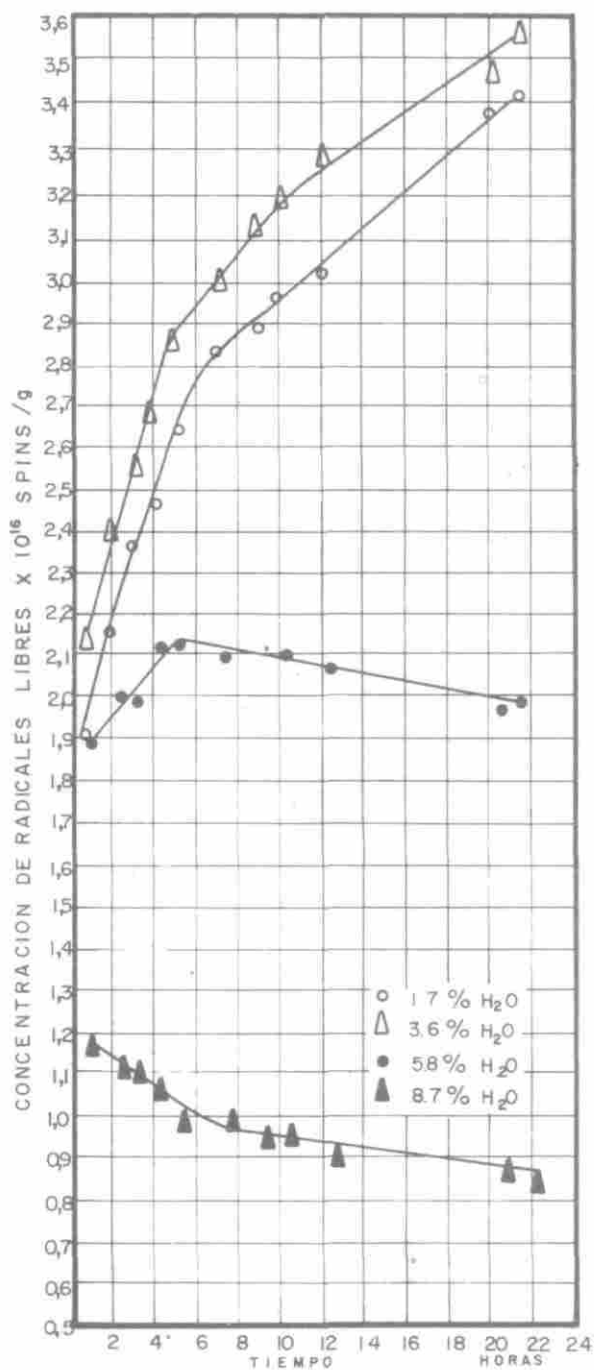


Fig. 4 Como la Fig 1 Temperatura de almacenamiento 60° C.

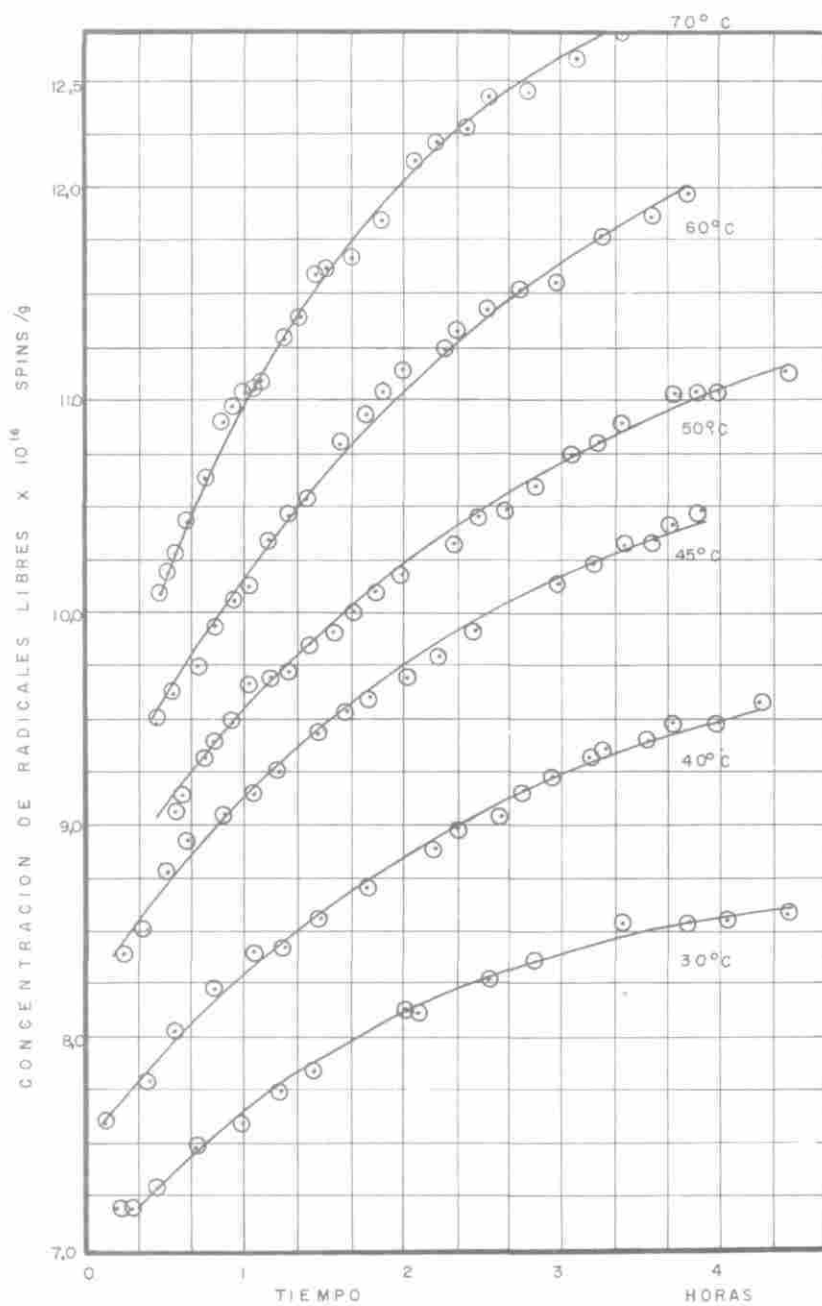


Fig 5 Variación de la Concentración de Radicales Libres en Café tostado (Procedencia CHINCHINA) en función del tiempo de almacenamiento después del tostado y de la temperatura de almacenamiento.



A partir de dichas curvas se calculó  $\ln dc(t)/dt$  y se graficó contra  $t$  en las Figs. 6 a 9 y en la Fig. 10. En esta representación se obtuvieron dos rectas (caso a) y una recta (caso b) para cada curva.

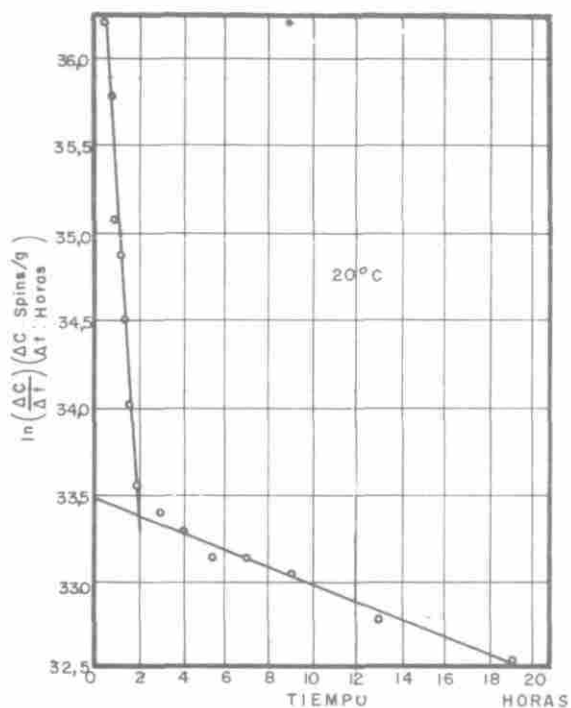


Fig: 6

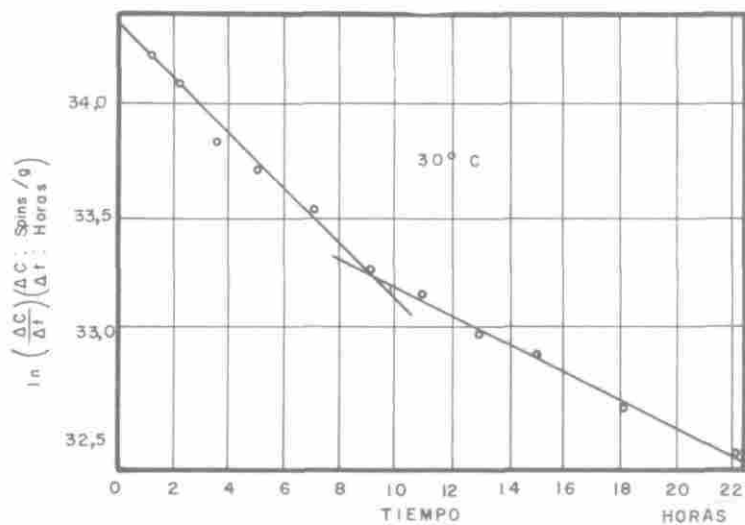


Fig: 7

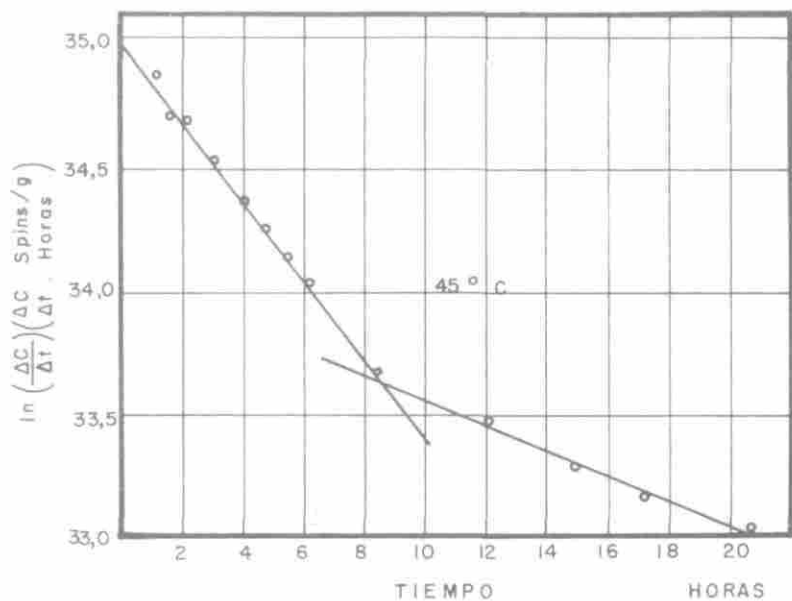


Fig. 8

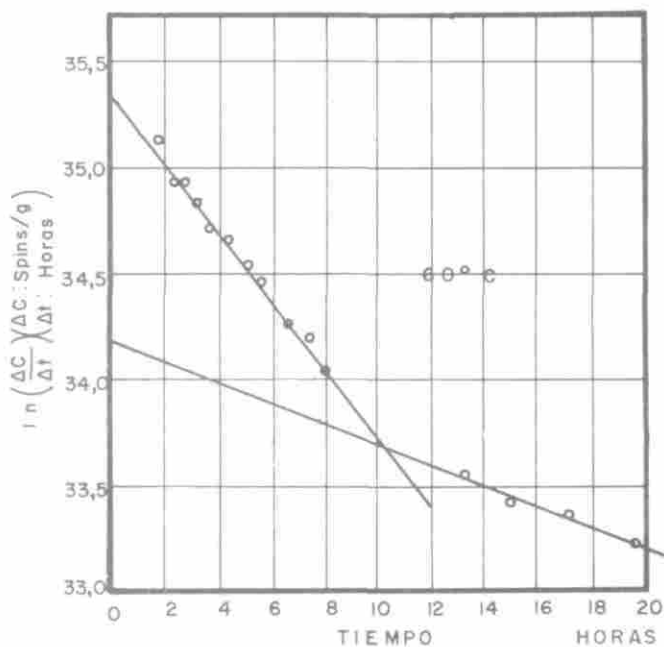


Fig. 9 Variación de  $\ln \frac{\Delta C}{\Delta t}$  en función del tiempo y de la temperatura de almacenamiento (Puntos de medición de las figuras 1 a 4)

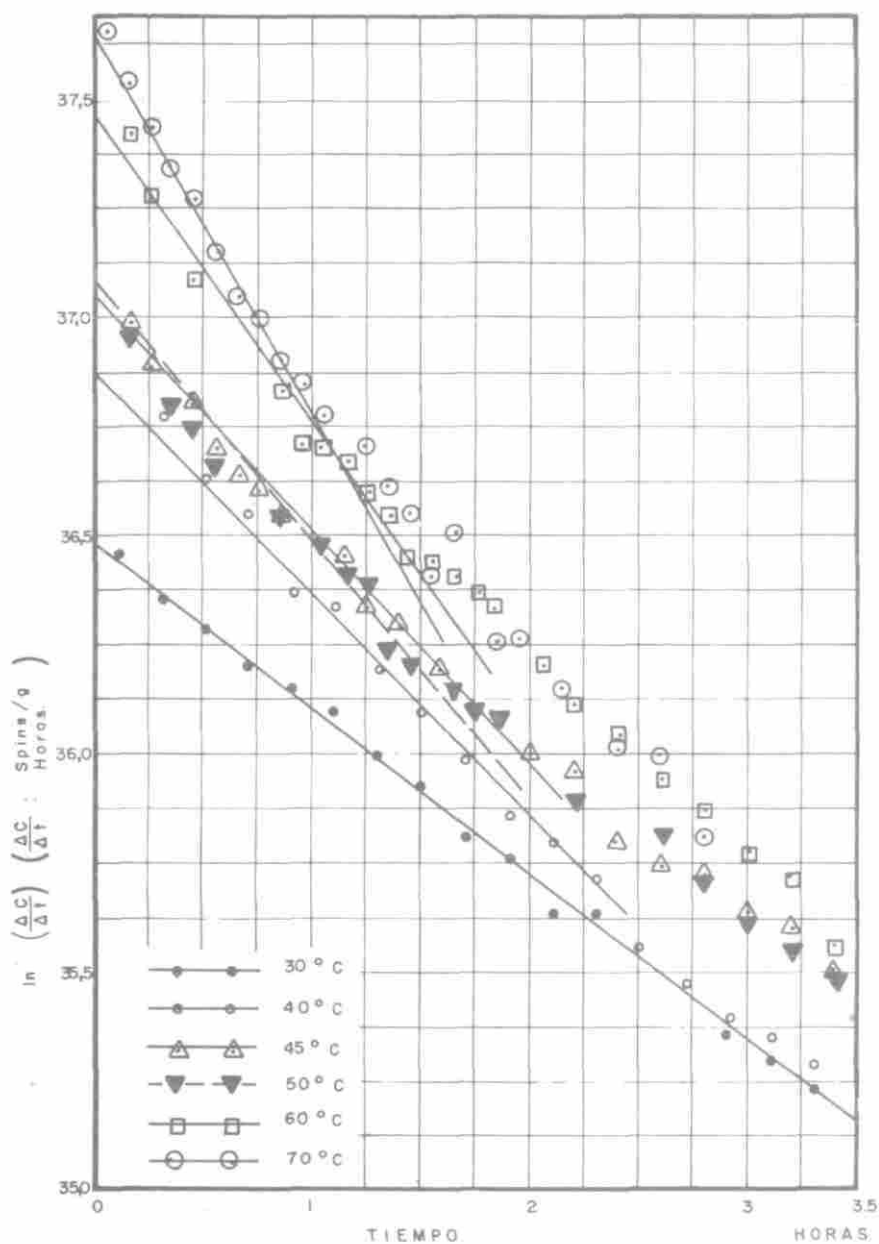


Fig: 10 Variación de  $\ln \frac{\Delta C}{\Delta T}$  en función del tiempo y de la temperatura de almacenamiento (Puntos de medición de la Fig. 5)

La regularidad lineal aquí encontrada corresponde a una formación de la concentración de radicales según

$$c = c_0 (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

o bien

$$\ln \frac{dc}{dt} = \ln kc_0 - kt \quad (2)$$

o sea, la superposición de dos leyes exponenciales. A partir de la pendiente y del punto de corte con el eje se pueden calcular las constantes específicas  $k$  y la concentración final  $c_0$ , respectivamente. Se graficó por último el  $\ln k$  contra  $1/RT$  para las dos rectas (caso a, Fig. 11; caso b, Fig. 12) y con ayuda de la pendiente de estas últimas rectas se calcularon los respectivos valores de la Energía de Activación.

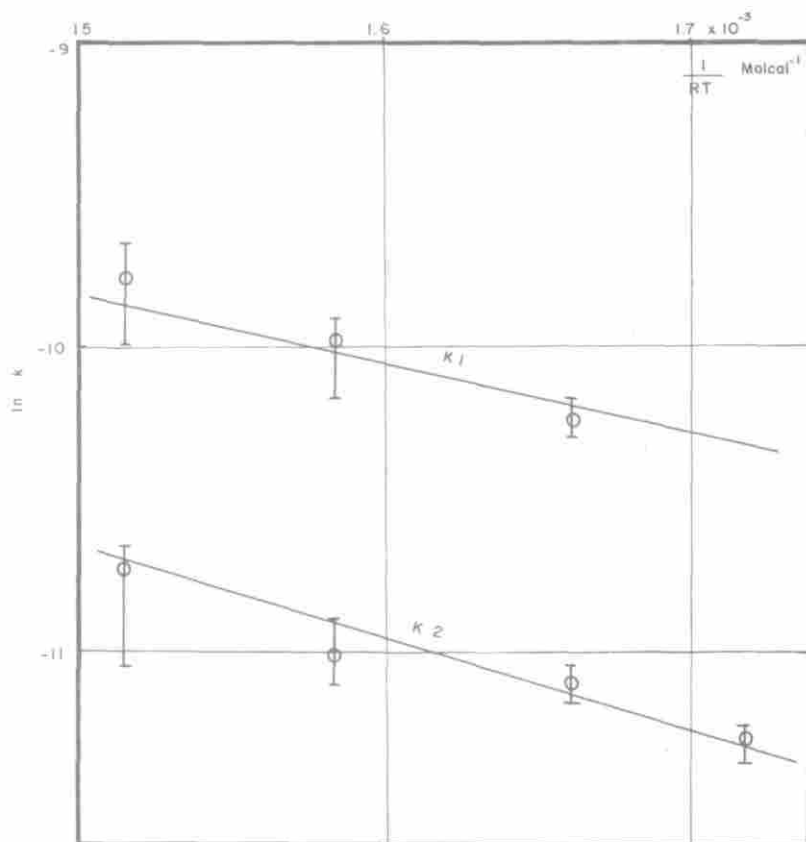


Fig. 11 Energía de activación para la generación de Radicales libres en Café Tostado (1.7 % H<sub>2</sub>O)

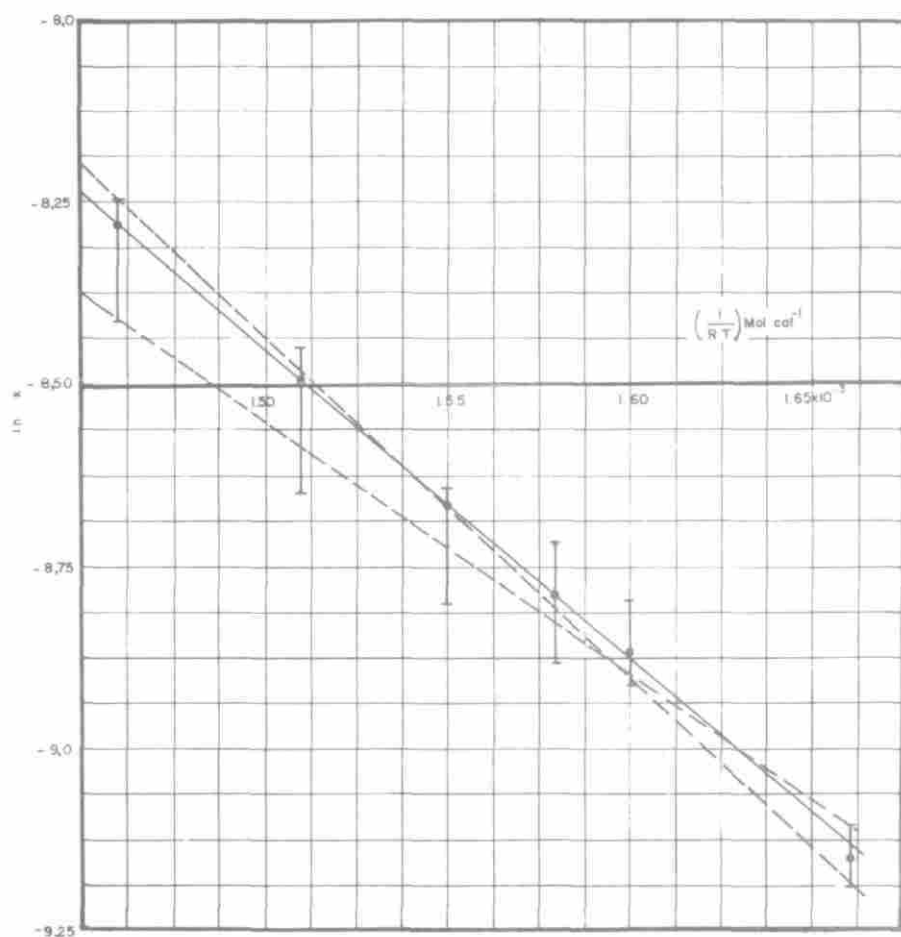


Fig. 12. Energía de Activación para la generación de Radicales Libres en Café tostado (2.1%  $H_2O$ )

Este procedimiento se aplicó en forma iterativa, esto es, después de la realización del primer ajuste y bajo la utilización de las constantes específicas determinadas experimentalmente (Tabla 1), se obtiene finalmente una curva, la cual está ajustada a los puntos medidos experimentalmente (Figs. 13 a 16, caso a y línea continua en la Fig. 2, caso b).

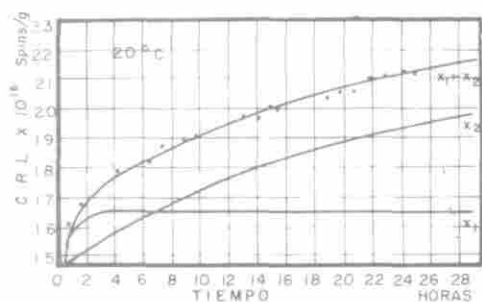


Fig 13

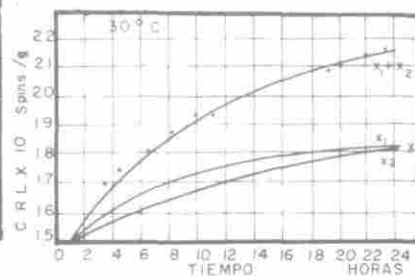


Fig 14

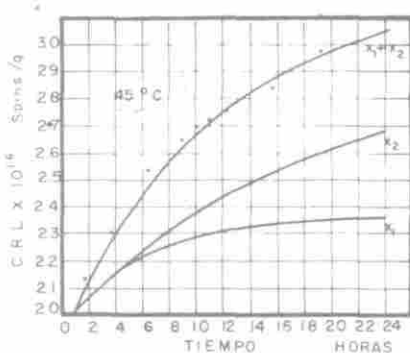


Fig 15

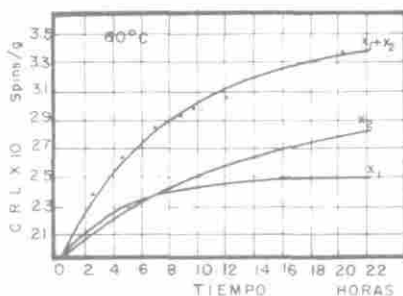


Fig 16

Fig 13 a 16

Variación de la Concentración de Radicales Libres (C.R.L.) en Café tostado (Masitas) en función del tiempo de almacenamiento después del tostado y de la temperatura de almacenamiento (Contenido de agua 17%). Las líneas continuas son funciones de ajuste

Para cada temperatura se obtuvieron (en el caso a) dos diferentes valores de  $k$  ( $k_1$ , reacción "rápida";  $k_2$ , reacción "lenta"), los cuales, en buen acuerdo con la ley de Arrhenius

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

dependen de la temperatura. A partir de los valores de  $k$ , en función de la temperatura, se obtuvieron las Energías de Activación  $E_1$  y  $E_2$  para la reacción "rápida" y la reacción "lenta", respectivamente:

$$E_1 = 2.0 \pm 0.8 \frac{\text{k cal}}{\text{mol}}; E_2 = 3.0 \pm 0.7 \frac{\text{k cal}}{\text{mol}}$$

La representación gráfica del  $\ln \frac{dc}{dt}$  contra  $t$  dió para el caso b una recta (reacción  $k_0$ ), lo cual significa que en el lapso de 3 horas únicamente es medible en este experimento una sola reacción de primer orden. En la medición a 70°C. se observa ya una segunda reacción (reacción  $k_1$ ). Esto es posible porque a 70° C. las reacciones tienen lugar más rápido que a temperaturas más bajas. Para poder observar esta segunda reacción a temperatura ambiente, se debe medir durante tiempos de almacenamiento más largos. En el experimento b se calculó un valor de  $4,3 \pm 0,6$  kcal/mol para la Energía de Activación.

Tabla 1. Resultados para las constantes específicas  $k_0$  (experimento b) y  $k_1, k_2$  (experimento a), como se describe en el texto.

Temperatura de Almacén	20°C	30°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
$K_0$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	(36) (a)	10.5 (b)	14.0 (b)	15.1 (b)	16.4 (b)	20.4 (b)	25.3 (b)
$K_1$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	1.36 (a)	3.41 (a)		4.61 (a)		6.11 (a)	
$K_2$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$		1.58 (a)		1.66 (a)		2.22 (a)	

Todos los valores de  $k$  encontrados aparecen consignados en la Tabla 1.

Los valores correspondientes de la Energía de Activación son:

$$E_0 = 4.3 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$$

$$E_1 = 2.0 \pm 0.8 \text{ kcal/mol}$$

$$E_2 = 3.0 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

Cuando las reacciones tienen lugar en el estado gaseoso, el significado físico de las dos magnitudes involucradas en la ecuación de Arrhenius ( $k = Ae^{-E_a/RT}$ ) se puede explicar fácilmente: el factor  $e^{-E_a/RT}$  es el factor de Boltzmann que mide la probabilidad de encontrar moléculas con energía cinética mayor que  $E_a$ ;  $A$  es el factor frecuencia, el cual indica

cuantas colisiones se verifican por molécula y por unidad de tiempo. En esa fórmula,  $E_a$  es una energía de activación. Esta es por lo general más pequeña que la energía de Disociación del enlace que se rompe ya que ésta última energía puede estar compensada en parte por la energía de formación de un nuevo enlace.

En el caso de moléculas más complicadas se deben considerar energías de vibración y de rotación. Cuando las reacciones se verifican en el estado sólido o líquido, como en el café, es prácticamente imposible describir teóricamente el proceso de transferencia de energía que conduce al rompimiento del enlace. En este caso,  $A$  y  $E_a$  tienen solamente un significado empírico global.

### MODELO SIMPLIFICADO DE LAS REACCIONES DE RADICALES LIBRES EN EL CAFE (MUESTRAS SECAS)-CONCLUSIONES

El aumento de la CRL con el tiempo de almacenamiento puede ser ocasionado por la disociación de moléculas con enlaces covalentes relativamente débiles. La disociación puede ocurrir, según la clase de molécula, con diferente velocidad de reacción.

Este proceso puede clasificarse dentro de las Reacciones Homolíticas:  $A$  y  $B$  son moléculas diamagnéticas, cada una de las cuales se disocia en dos fracciones. Sin embargo, no es posible distinguir esas fracciones porque en el espectro ESR no se observa ninguna estructura hiperfina:



donde  $k_1$ ,  $k_2$ , etc. son las diferentes constantes específicas de las reacciones.

Suponemos además que, a más de esas reacciones, pueden presentarse sustituciones homolíticas del tipo.



Estas reacciones no tienen ninguna influencia sobre la CRL, pero sí posiblemente sobre la variación de la CRL con el tiempo.

Con base en diferentes trabajos sobre la química del café se puede suponer que las moléculas que se disocian por el mecanismo de las reacciones homolíticas son principalmente Peróxidos Orgánicos ( $R_1-O-O-R_2$ ), en los cuales la energía de enlace entre los átomos de oxígeno es relativamente pequeña<sup>(3)</sup>.

Por estas razones se describe el proceso de generación de los radicales libres mediante Reacciones Homolíticas. La concentración "a" de moléculas  $A$  cambia con el tiempo según



$$a(t) = a_0 c^{-kt} \quad (5)$$

en donde  $a_0$  = concentración inicial de moléculas A.

Para la concentración  $c$  de los radicales libres formados (sin distinguir entre  $R_1$  y  $R_2$ ) resulta en este caso una ley de formación como se describe en la ecuación (1) en donde  $c_0 = 2a_0$ .

Una representación del  $\ln dc(t)/dt$  da entonces una recta de pendiente  $-k$ , tal como se encontró experimentalmente. En caso de que la curva de los datos experimentales sea el resultado de una superposición de diferentes curvas del tipo (1), se deberían tener diferentes rectas cuando se grafica el  $\ln dc(t)/dt$  contra el tiempo, en donde el número de rectas es igual al número de reacciones participantes. El aumento de la concentración de radicales con el tiempo en el experimento muestra por consiguiente que tienen lugar una o más reacciones de generación de Primer Orden.

#### BIBLIOGRAFIA

1. V. NINO, G. FRITSCH y J. DIAZ, *ESR en la tecnología del café*. II Simposio Latinoamericano de Resonancia Magnética e Interacciones Hiperfinas. Bogotá, Julio, 1976.
2. J. P. O'MEARA, F. K. TRUBY and T. M. SHAW, *Free Radicals in roasted coffee*. *Food Search* (1957), 22, 96-101. 1957.
3. L. C. HERNANDEZ, J. RODRIGUEZ, E. ALBIS y G. FRITSCH, *Influencia del modo de preparación en muestras de café colombiano sobre la concentración de Radicales Libres determinado por el método E. S. R.* 6th Int. Coll. Coffee Chem., Bogotá, June, 1973.
4. J. DIAZ, *Untersuchung von Physikalisch-Chemischen Eigenschaften des Kaffees mittels Magnetischer Resonanzspektroskopie*. Dissertation, Münster, Juli, 1977.