

**IDENTIFICACION DE CAFÉ (*Coffea arábica*) ADULTERADO  
CON HABA (*Vicia faba*) TOSTADA Y MOLIDA**



**CAROLINA PABON MORA**

Ingeniera de Alimentos

Grupo de Investigación en Recursos Naturales

Universidad de Pamplona

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIONES  
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA  
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS  
PAMPLONA, COLOMBIA**

**2016**

**IDENTIFICACION DE CAFÉ (*Coffea arábica*) ADULTERADO  
CON HABA (*Vicia faba*) TOSTADA Y MOLIDA**



**CAROLINA PABON MORA**

Ingeniera de Alimentos

Grupo de Investigación en Recursos Naturales

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de:  
Magister en Ciencia y Tecnología de Alimentos

Director (a):

**LUZ ALBA CABALLERO PÉREZ**

MSc. Ciencia y Tecnología de los Alimentos

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN:

Optimización de procesos y vida útil de productos agroalimentarios

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIONES  
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA  
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS  
PAMPLONA, COLOMBIA**

**2016**

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

---

---

Firma del presidente del jurado

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

Pamplona, Abril 11 de 2016

## DEDICATORIA

*Si clamares a la inteligencia,  
Y a la prudencia dieres tu voz;*

*Si como a la plata la buscares,  
Y la escudriñares como a tesoros,*

*Entonces entenderás el temor de Jehová,  
Y hallarás el conocimiento de Dios.*

*Porque Jehová da la sabiduría,  
Y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia.*

*Prov. 2:3-6*

*A Dios Todo poderoso, porque de Él viene el conocimiento.*

*A mis padres, por el apoyo incondicional y el gran amor que me tienen, gracias.*

*A mis hijos, Andrés Felipe y Miguel Ángel porque son el motor que me impulsa para crecer personal y profesionalmente.*

*A mi compañero de alegrías y luchas Adrián.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad de Pamplona, por el apoyo brindado en la ejecución del proyecto financiado por Vicerrectoría de Investigaciones. A mi tutora Luz Alba Caballero Pérez por su dirección, consejos y paciencia. A la Doctora Alexandra Torres por permitirnos realizar los ensayos en laboratorio de Calorimetría y al MSc. Ricardo León Mora Basto por su asesoría y apoyo. Al Instituto de Investigación y Desarrollo de Tecnologías Aplicadas (IIDTA) y al PhD. Oscar Gualdrón, por la adquisición de la nariz electrónica empleada para el estudio, de igual forma al MSc. Jesús por la colaboración en la adquisición de datos de la B-Nose. A la dirección de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos y sus docentes. Amigos y compañeros de estudio, que me han acompañado en mi camino para alcanzar este logro en mi formación profesional.

## CONTENIDO

RESUMEN.....	16
INTRODUCCIÓN .....	18
1    MARCO TEÓRICO .....	21
1.1    CAFÉ .....	21
1.1.1    Grano del Café .....	21
1.1.2    Producción Mundial de café.....	23
1.1.3    Producción Nacional de café .....	23
1.1.4    El café en Colombia.....	24
1.2    PROCESO INDUSTRIAL DEL CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO.....	25
1.2.1    Beneficio del Café.....	25
1.2.2    La Trilla .....	27
1.2.3    Torrefacción del café .....	28
1.2.4    Molienda del café.....	34
1.3    CALIDAD DEL CAFÉ .....	34
1.3.1    Humedad .....	35
1.3.2    Rendimiento de extracción y sólidos solubles en la bebida de café .....	35
1.3.3    Granulometría del café tostado y molido .....	35
1.3.4    Grado de Tostación .....	36
1.3.5    Contenido de cafeína.....	37
1.3.6    Otros factores de calidad.....	37
1.4    COMPUESTOS VOLÁTILES DEL CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO.....	38
1.4.1    Pirazinas .....	40
1.4.2    Piridinas.....	40

1.4.3	Pirroles.....	40
1.4.4	Compuestos azufrados .....	40
1.4.5	Furanos.....	40
1.4.6	Compuestos carbonilos .....	41
1.4.7	Fenoles.....	41
1.5	ADULTERACIÓN DEL CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO.....	42
1.5.1	Estudios de adulteración en el café tostado y molido .....	43
1.5.2	Principales Adulterantes del Café.....	44
1.6	tecnicas para determinar adulteracion .....	46
1.6.1	Cromatografía de masas acoplada a masas GCMS.....	47
1.6.2	Nariz Electrónica (NE) u Olfatos artificiales .....	48
2	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	60
2.1	OBJETIVO GENERAL .....	60
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	60
2.3	PLAN DE TRABAJO .....	60
2.3.1	Selección de la muestra.....	60
2.3.2	Protocolos de los análisis de las muestras .....	61
2.3.3	Detección del grado de adulteración al café ( <i>Coffea arábica</i> ) y Haba ( <i>Vicia faba</i> ) tostados y molidos. ....	62
3	METODOLOGÍA .....	63
3.1	MATERIALES .....	63
3.1.1	Diseño experimental .....	63
3.2	MÉTODOS.....	64
3.2.1	Evaluación de las características físico-químicas y térmicas del café ( <i>Coffea arábica</i> ), haba ( <i>Vicia faba</i> ) y café adulterado.....	64

3.2.2	Determinación de la composición química del café ( <i>Coffea arábica</i> ), haba ( <i>Vicia faba</i> ) y café adulterado .....	68
3.2.3	Determinación de la presencia de adulterante en el café con nariz electrónica .....	69
3.2.4	Análisis estadístico de los resultados .....	69
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
4.1	EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL CAFÉ ( <i>Coffea arábica</i> ), HABA ( <i>Vicia faba</i> ) Y CAFÉ ADULTERADO .....	71
4.1.1	Análisis de color CIE (Comisión Internacional de Iluminación) para determinar el grado de tuestión de las muestras café ( <i>Coffea arábica</i> ), haba ( <i>Vicia faba</i> ) y café adulterado con haba.....	75
4.1.2	Tamaño de partícula y coeficiente de uniformidad .....	78
4.1.3	Determinación de Sólidos solubles y rendimiento de extracción. ....	81
4.1.4	Determinación de humedad.....	83
4.1.5	Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA) de sólidos solubles y rendimiento de extracción.....	86
4.1.6	Determinación de cafeína.....	85
4.1.7	Análisis termogravimétrico del grano de café verde ( <i>coffea arábica</i> ) y habas ( <i>Vicia faba</i> ).....	88
4.2	DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DEL CAFÉ TOSTADO ( <i>Coffea arábica</i> ), HABA TOSTADA ( <i>Vicia faba</i> ) Y CAFÉ ADULTERADO	
	93	
4.2.1	Análisis de Componentes Principales (PCA) de los volátiles determinados por GCMS.....	100
4.2.2	Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA) de los volátiles determinados por GCMS .....	103
4.3	DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE ADULTERANTE EN EL CAFÉ CON NARIZ ELECTRÓNICA.....	105



4.3.1	Análisis de Componentes Principales (PCA) de los volátiles determinados por la nariz B-Nose .....	106
4.3.2	Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA) de los volátiles determinados por la nariz B-Nose.....	109
	CONCLUSIONES .....	111
	RECOMENDACIONES.....	112
	BIBLIOGRAFIA.....	113

## LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Cambios físicos y químicos en el proceso de torrefacción.....	29
Tabla 2. Tiempo de obtención de la bebida según el tamaño de partícula del café tostado y molido.....	36
Tabla 3. Impresiones del olor de algunos potentes odorantes encontrados en el café tostado y molido.....	41
Tabla 4. Prueba de Shapiro-Wilks para determinar la normalidad de las muestras de café, haba y café adulterado.....	71
Tabla 5. Prueba de Levene para determinar la homocedasticidad de las características de las muestras de café, haba y café adulterado.....	73
Tabla 6. Resumen de las pruebas post-hoc de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%. .....	74
Tabla 7. Color de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%. .....	75
Tabla 8. Matriz de correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre parámetros de color con el grado de adulteración .....	78
Tabla 9. Tamaño de partícula y coeficiente de Uniformidad de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%. .....	78
Tabla 10. Matriz de correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre diámetro de partícula y el coeficiente de uniformidad con el grado de adulteración .....	80

Tabla 11. Sólidos solubles y rendimiento de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%.....	81
Tabla 12. Matriz de correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre los sólidos solubles y el porcentaje de extracción con el grado de adulteración .....	83
Tabla 13. Datos normalizados de los sólidos solubles y rendimiento de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado.....	86
Tabla 14. Matriz de distancia euclidiana entre las muestras de café, haba y café adulterado para los sólidos solubles y el rendimiento de extracción <sup>a</sup> . ....	87
Tabla 15. Contenido de cafeína en las muestras de café, haba y café adulterado con haba. ....	85
Tabla 16. Compuestos volátiles de las muestras de café, haba y café adulterado determinados mediante GC-MS.....	94
Tabla 17. Compuestos volátiles detectados en todas las muestras de café, haba, y café adulterado mediante GCMS.....	99
Tabla 18. Matriz de correlación de los compuestos volátiles del café, haba y café adulterado.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 19. Resumen del análisis de componentes principales de los resultados obtenidos con GCMS.....	101
Tabla 20. Porcentaje de contribución en la construcción de los componentes principales del café, haba y café adulterado.....	101
Tabla 21. Resumen del análisis de correlación de los resultados obtenidos con GCMS. ....	102

Tabla 22. Matriz de distancia euclidiana entre las muestras de café, haba y café adulterado para los volátiles determinados por GCMS <sup>a</sup> . .....	104
Tabla 23 Lista de sensores empleados en la Matriz de la B-NOSE.....	105
Tabla 24. Resumen del análisis de componentes principales de los resultados obtenidos con la nariz electrónica B-Nose.....	106
Tabla 25. Porcentaje de contribución en la construcción de los componentes principales del café, haba y café adulterado.....	107
Tabla 26. Resumen del análisis de correlación de los resultados obtenidos con la nariz B-Nose. ....	108
Tabla 27. Matriz de distancia euclidiana entre las muestras de café, haba y café adulterado para la respuesta de los sensores de la nariz B-Nose <sup>a</sup> .....	109

## LISTA DE FIGURAS

	.pág
Figura 1. Morfología del Café.....	22
Figura 2. Principales países exportadores de Café .....	23
Figura 3. Etapas de Transformación del Café cereza a café verde .....	27
Figura 4. Comparación de la estructura del Sistema de olfato biológico y electrónico .....	49
Figura 5. Esquema general del sistema de medida de la NE .....	51
Figura 6. Diagrama de cajas de la luminosidad* para las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20% con haba. ....	76
Figura 7. Diagrama de cajas para el parámetro de color a* para las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20% con haba. ....	76
Figura 8. Diagrama de cajas para el parámetro de color b* para las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20% con haba. ....	77
Figura 9. Tamaño de partícula de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%,15% y 20%. ....	79
Figura 10. Coeficiente de uniformidad de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%,15% y 20%. ....	80
Figura 11. Porcentaje de sólidos solubles de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%,15% y 20%. ....	82

Figura 12. Porcentaje de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20%.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 13. Porcentaje de humedad de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20%.....	84
Figura 14. Dendrograma de aplicado en el HCA de las muestras de café, haba y café adulterado para los sólidos solubles y rendimiento de extracción.....	88
Figura 15. Curva de calibración para el análisis de cafeína en muestras de café, haba y café adulterado con haba.....	85
Figura 16. Contenido de cafeína en las muestras de café, haba y café adulterado. La adulteración de 0% corresponde al café.....	86
Figura 17. Análisis TGA-DTG al grano de café verde.....	89
Figura 18. Análisis TGA-DTG al grano de haba.....	90
Figura 19. Análisis TGA-DTG a mezcla café-haba .....	91
Figura 20. Curvas DSC (verde) y su segunda derivada (azul), para la muestra de café.....	92
Figura 21. Curvas DSC (verde) y su segunda derivada (azul), para la muestra de haba.....	92
Figura 22. Curvas DSC (verde) y su segunda derivada (azul), para la mezcla de café – haba (1:1).....	93
Figura 23. Compuestos volátiles de las muestras de café, haba y café adulterado determinados mediante GC-MS.....	98
Figura 24. Biplot de análisis de componentes principales de las muestras de café,	

haba y café adulterado mediante GCMS. ....	103
Figura 25. Dendrograma de aplicado en el HCA de las muestras de café, haba y café adulterado para los volátiles determinados por GCMS. ....	104
Figura 26. Biplot de análisis de componentes principales de la muestras de café, haba y café adulterado mediante el análisis con la nariz electrónica B-Nose.....	108
Figura 27. Dendrograma de aplicado en el HCA de las muestras de café, haba y café adulterado para la respuesta de los sensores de la nariz B-Nose. ....	110

## RESUMEN

El café (*coffea*) es un producto reconocido a nivel mundial por poseer características propias que lo hace apetecible y único en el mercado. El café tostado y molido se ha visto afectado por su adulteración, que consiste en la adición de productos con características semejantes a él como: cereales, leguminosas y materiales vegetales, buscando aumentar en los tostadores sus ingresos pero disminuyendo la calidad del café tostado y molido. El propósito de esta investigación fue la de evaluar el grado de adulteración de café (*Coffea Arábica*) con habas (*Vicia faba*) tostados y molidos empleando una nariz electrónica B-Nose como alternativa para el control de calidad en la industria cafetera. Se tomaron muestras de café arábigo, tostadas (4 kg) procedente del municipio de Rangonvalia, Norte de Santander y haba seleccionada, clasificada y tostada obtenida en la ciudad de Pamplona. Las muestras adulteradas en proporciones peso/peso de 5, 10, 15 y 20 %, fueron mezcladas, homogeneizadas y empacadas en bolsas trilaminadas flowpack, selladas, rotuladas y almacenadas.

A las muestras (café, haba y adulteradas), se les determinaron análisis físico-químicos (color, tamaño de partícula, grado de uniformidad, rendimiento de extracción, sólidos solubles, humedad y cafeína), según la NTC 3534 y las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) a las muestras crudas para evidenciar el comportamiento en la etapa de tostación. Por otra parte se realizaron análisis de compuestos volátiles por Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS por sus siglas en inglés) a las muestras adulteradas molidas y tostadas. Los resultados obtenidos fueron analizados por componentes principales (PCA) y Conglomerados Jerárquicos (HCA), con el fin de identificar las diferencias significativas entre las muestras de café analizadas, comparando estos resultados con las señales emitidas por la nariz electrónica B-Nose y así establecer el grado de adulteración detectado por esta herramienta. En la investigación se han



alcanzando los siguientes resultados físico – químicos: Una luminosidad ( $L^*$ ) con una correlación alta y positiva ( $r=0.991$ ), entre las cantidades mezcladas de adulterante (haba) y café, mientras que el tamaño de partícula se correlacionó negativamente con el grado de adulteración ( $r=-0.926$ ); El rendimiento de extracción y los sólidos solubles de las bebidas de café adulterado, no presentaron diferencia significativa a un  $p$ -valor  $<0.05$ , entre las adulteraciones. La humedad de las muestras adulteradas entre 5, 10 y 15 % no difieren, pero la correlación de Pearson es alta y positiva ( $r=0.982$ ). El grado de adulteración no afecta la cantidad de cafeína en las muestras, cumpliendo con lo establecido por la norma NTC 3534. Los análisis térmicos diferenciales (DTA) para las muestras (café, haba y mezcla haba-café) en crudo, confirmaron tres pérdidas significativas de masa y la curva TGA de la mezcla de café – haba no evidenciaron los cambios de masa a temperaturas entre  $210 \pm 1$  °C y  $230 \pm 1$  °C. Mediante el análisis de compuestos volátiles por GCMS, se identificaron un total de 62 compuestos (7 sin identificar), categorizados en 11 grupos o familias (ácidos, furanos, furanonas pirazinas, fenoles, piridinas, pirroles, aldehídos y cetonas, compuestos nitrogenados, misceláneos e hidrocarburos ramificados sólo en el haba), el análisis de componentes principales (PCA) estableció que el segundo componente principal determinó la diferencia entre el café (100%) y las muestras adulteradas y el análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA), indicó tres conglomerados, donde el grupo de las muestras más similares al café fueron las adulteradas al 5 y 10%. La nariz electrónica B-Nose logró clasificar las muestras adulteradas del café en ambos análisis PCA y HCA, por lo anterior se concluye que esta herramienta puede ser empleada para evaluar el grado de adulteración de café (*Coffea Arábica*) con habas (*Vicia faba*) tostados y molidos como alternativa para el control de calidad.

**Palabras Clave:** Café adulterado, Compuestos volátiles, Cromatografía de gases, Haba, Microextracción.

## INTRODUCCIÓN

El café es considerado uno de los productos primarios con mayor valor a nivel mundial. Colombia país cafetero por excelencia cuenta con un alto reconocimiento por su calidad en taza y su cultura cafetera. El país con mayor participación mundial en el mercado es Brasil con un porcentaje de participación del 22% y Colombia ocupa el tercer puesto (7% de participación). Para la obtención de la bebida de café, se utilizan principalmente granos tostados de las especies café Arábica (*Coffea arabica*) que es la variedad más deseada y costosa del mundo. Según los requerimientos de calidad, mercados nacionales y extranjeros, deben contar con las mejores condiciones del grano de café en cuanto a sabor, aroma y aspecto, atributos que lo hace muy apetecido. La bebida del café viene directamente relacionada con el aroma del café, que es de una gran complejidad, dado por la presencia de casi 800 compuestos volátiles clasificados en diferentes familias (ácidos, aldehídos, alcanos, alquenos, ésteres, furanos, cetonas, lactonas, oxazoles, fenoles, piridinas, pirazinas, pirroles y compuestos azufrados) ([González S. H., 2011](#); [Ortega, Borges, & Roncal, 2007](#)).

El café tostado y molido para consumo, se consigue generalmente en los supermercados, en general son mezclas de cafés de diversas zonas, con diferentes niveles de calidad, cuyo origen verdadero se desconoce, por esto el café puede sufrir adulteraciones. Un aspecto de adulteración del café tostado y molido es el costo relativamente alto en comparación a un café 100%, por tal razón, tostadores inescrupulosos han puesto en práctica la comercialización de cafés tostados y molidos mezclando o sustituyendo el café con otros productos como arroz, cebada, centeno, garbanzo, trigo, sorgo, soya remolacha o con café de mala calidad (pasilla), entre otros([Gordillo Delgado, García Salcedo, & Mejía Morales, 2012](#)).

Se ha estimado alrededor de 100 los productos usados como adulterantes del café ([Duarte Ruiz, Suárez, & Moreno, 1995](#)). Los adulterantes son usados debido a su

bajo costo, composición química y propiedades organolépticas que no afectan drásticamente las del café. Aunque en algunos países es permitida la venta de cafés con otras sustancias, tales como achicoria "French coffee", higos "Viennese coffee", en Colombia esta práctica es ilegal ([Duarte Ruiz et al., 1995](#)).

El análisis de calidad de los alimentos empleando pruebas sensoriales, requiere personal altamente entrenado, además se conoce que los humanos tienen una capacidad relativamente pobre para discriminar los componentes de las mezclas de varias sustancias como es el caso del café, (composición compleja), así mismo, no se puede distinguir más de tres o cuatro componentes por separado ([Quicazán, Díaz, & Zuluaga, 2011](#)). Desde hace tiempo se ha tratado de desarrollar mecanismos para detectar adulterantes en el café; las técnicas más empleadas son Microextracción en Fase Sólida (SPME, por sus siglas en inglés) en la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS, por sus siglas en inglés) usada para la separación de los compuestos y posterior identificación y la Termogravimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y otras técnicas, son en la mayoría invasivas, costosas y se caracterizan por requerir tiempos de análisis más largo y personal altamente calificado.

Dentro de los métodos de control en alimentos no destructivo está el uso de la nariz electrónica convirtiéndose en una técnica ampliamente aceptada. Es una herramienta de análisis, útil para la caracterización y control de productos y procesos agroalimentarios si se consideran sus ventajas en aspectos como movilidad, rapidez, fiabilidad, facilidad de uso y precio ([Quicazán et al., 2011](#)). Sin embargo, con la ayuda de las técnicas de inteligencia artificial apropiadas, se puede reconocer el patrón aromático de una muestra particular y distinguirlo de otras muestras. Por tal razón esta investigación se enfocó en el uso de una herramienta que permita la evaluación del grado de adulteración del café tostado y molido adicionándole haba (tostada y molida) en adulteraciones menores del 20%. Inicialmente se obtuvieron las muestras de estudio que fue el café tostado y molido,

así como el haba y cuatro niveles de adulteración entre 5%, 10%, 15% y 20%. A las muestras se les determinaron análisis físico – químico (color, tamaño de partícula, grado de uniformidad, rendimiento de extracción, sólidos solubles, humedad y cafeína), análisis termogravimétrico a las muestras crudas para evidenciar el comportamiento en la etapa de tostación. Por otra parte las muestras fueron analizadas por Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS por sus siglas en inglés) y los resultados fueron comparados con las señales de la nariz electrónica B-Nose, para establecer el grado de adulteración detectado por la herramienta de olfato electrónico o Nariz electrónica.

# 1 MARCO TEÓRICO

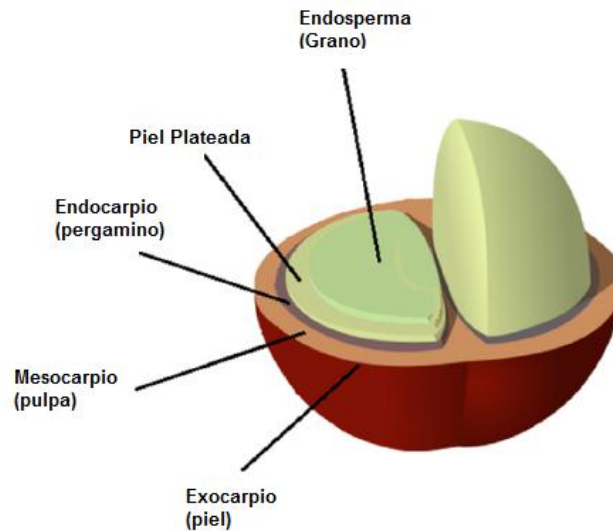
## 1.1 CAFÉ

El café es una de las bebidas más populares y uno de los productos más importantes en el mercado mundial ([Frega, Pacetti, Mozzon, & Balzano, 2015](#)). Las primeras introducciones de café al continente Americano se dieron a inicios del siglo XVIII y para el siglo XIX el cultivo se extendió por toda América tropical ([Ramirez, 2008](#)). Se puede definir al café como una semilla procedente del árbol del cafeto, pertenece a la familia de las rubiáceas y conforma el género *coffea* que comprende más de setenta especies ([Farah & Ferreira dos Santos, 2015](#)).

Los cafés principalmente tienen por origen botánico, dos especies: *Coffea Arábica* y *Coffea Canephora* o *Robusta* y algunas especies menos comunes como: *Coffea Excelsa* y *Coffea Libérica*, aunque las más productivas son agrupadas en tres grandes grupos: Arábica, Robusta y Libérica ([Prieto Duarte, 2002](#)). Todas las especies dentro del género *Coffea* son de origen tropical africano. En los países centro y sur americanos principalmente crecen los arábigos, mientras que en los países del sureste asiático y los africanos son importantes productores de la variedad Robusta. Estas dos especies se diferencian por su forma, condiciones de crecimiento y desarrollo, composición química, gusto, sabor y aroma([Federación Nacional de Cafeteros, 2005](#)).

### 1.1.1 Grano del Café

El fruto del café es de color verde al principio, luego se torna amarillo y finalmente rojo (café cereza) aunque algunas variedades maduran a color amarillo. El café es una drupa que normalmente, contiene dos semillas con una longitud de 10 a 17 mm y dependiendo de la variedad se necesitan 7 a 8 meses para que madure ([Forero Bolivar 2009](#)).



**Figura 1.** Morfología del Café

**Fuente:** ([Farah & Ferreira dos Santos, 2015](#))

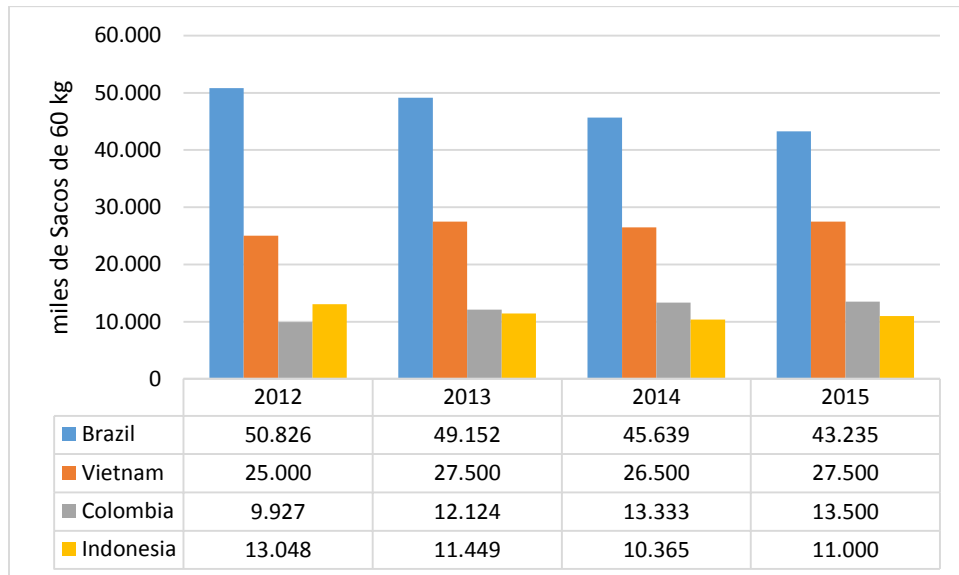
La morfología del café comprende de la piel (Exocarpio), que es una capa monocelular cubierta con una sustancia cerosa que protege la fruta, es de color verde al principio, luego se torna amarillo y finalmente rojo (café cereza), aunque algunas variedades maduran a color amarillo. La pulpa (mesocarpio), comprende de una pulpa carnosa y, en los frutos maduros, posee una capa proteínica viscosa de mucílago.

Por otra parte, el pergamino (endocarpio), es un polisacárido al igual que la piel plateada, quien es la cubierta de la semilla, principalmente está compuesta por celulosa y hemicelulosa, además también posee monosacáridos, proteínas, polifenoles, y otros compuestos de menor importancia. La parte más importante del fruto del café son las dos semillas elípticas o en forma de huevo que contienen endospermo y embriones, es decir el café propiamente dicho, tienen una longitud de 10 a 17 mm y dependiendo de la especie se necesitan 7 a 8 meses para que madure ([Farah & Ferreira dos Santos, 2015](#); [Forero Bolivar 2009](#)).

### 1.1.2 Producción Mundial de café

El café, es cultivado en diversos países, tales como África, zonas tropicales, Arabia, América central y Sur América. Datos de la Organización Internacional del Café, indican que el país con mayor cantidad de café de exportación en el año 2014 fue Brasil (2.185.260 Ton), seguido de Vietnam y tercero fue Colombia (657.240 Ton), como se puede evidenciar en la figura 2.

Con respecto al consumo de café la misma organización reporta que Brasil es el país con mayor consumo, sumando 21000 miles de sacos de 60 kg entre café arábica y robusta. Colombia ocupó el octavo puesto para el año 2014 con 1600 miles de sacos de 60 kg.



**Figura 2.** Principales países exportadores de Café

Fuente: ([Organización Internacional del café, 2016](#))

### 1.1.3 Producción Nacional de café

Colombia es un país productor de café suave, cuya producción llegó a 12.714 miles de sacos (60 kg) en 2015 y 958.53 miles de hectáreas sembradas de café. La producción corresponde a 22 departamentos, centrándose la mayor producción de café arábico en Huila, quien reportó la mayor área sembrada, seguido de Antioquia

y Tolima con 154.98, 130.99 y 117.18 miles de hectáreas respectivamente (datos 2014 al corte se septiembre). El Norte de Santander reportó 26.73 miles de hectáreas de café arábico sembrado ocupando el puesto 13, según datos de la Federación Nacional de Cafeteros.

#### **1.1.4 El café en Colombia**

El café llegó a Colombia a mediados del siglo XVIII al departamento de Santander proveniente de Venezuela y las primeras plantaciones se hicieron en Cúcuta hacia 1808. Este tipo de café se cultiva en las zonas montañosas y se obtiene el café de mejor calidad, siendo más apreciada por los consumidores. Los granos de café son generalmente más voluminosos y de forma alargada, aproximadamente tiene una longitud entre 14 mm y 15 mm, posee una coloración que va del verde, verde - azulado o verde pálido ([Prieto Duarte, 2002](#)). Dentro del género *arábica* existen numerosas variedades en Colombia como: Típica, Borbon, Tabi, Caturra y Variedad Colombia.

Debido a la variedad de café se puede decir que Colombia, es un país productor de café tipo arábica. Su producción corresponde a 564 municipios, ubicados en diferentes departamentos del área total agrícola del país ([Fonseca, 2013](#)). La diferencia en la calidad del café se debe a factores especiales como: factores agronómicos, genéticos y ambientales, además de la variedad, composición del suelo, clima, altura de cultivo y modo de recolección del fruto ([Prieto Duarte, 2002](#)).

El grano debe contener todos los ingredientes necesarios para el desarrollo posterior de un aroma típico de café ([Rojas Monroy, 2005](#)). La variación en la calidad del café está determinada por factores genéticos y no genéticos relacionados con la calidad de bebida del café: altitud, pluviometría, acidez del suelo y la sombra, y dos factores genéticos: producción y granulometría ([Alvarado & Puerta, 2002](#)).



Además, Colombia cuenta con la calidad de la tierra considerado como un aspecto para la caficultura, debido a que los suelos de las zonas cafeteras colombianas se caracterizan por ser en su mayoría derivados de cenizas volcánicas, por lo cual, se obtiene un alto contenido de material orgánico y buenas características físicas para la producción de café. Otro aspecto importante, son los ciclos de lluvias, de cosecha y la altitud; regiones específicas como Nariño o Cauca, Huila o sur del Tolima tienen ciclos de cosecha particulares y son cafés con una mayor acidez y poseen ciertas características especiales en taza y particularidades específicas demandadas por mercados sofisticados ([Polo Murqueitio, 2013](#)).

Los cafés producidos en el norte del país de regiones como la Sierra Nevada de Santamaría, la Serranía del Perijá y los departamentos de Casanare, Santander y Norte de Santander tienden a estar más expuestos a la radiación solar por lo tanto, estos cafés, son altamente demandados por mercados particulares, al poseer una acidez menor pero un mayor cuerpo.

La investigación está dirigida a la especie arábica, por su alto valor comercial e importancia internacional, la variedad usada fue caturra procedente del municipio de Rangonvalia, Norte de Santander.

## **1.2 PROCESO INDUSTRIAL DEL CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO**

Para la obtención de una bebida de café, el café recolectado en estado de cereza debe ser sometido a una serie de etapas, las cuales se describen a continuación.

### **1.2.1 Beneficio del Café**

En esta etapa, se logra la transformación del café cereza a café pergamino seco (o grano verde), mediante la separación de las partes del fruto y secado de los granos, con el fin de conservar su calidad física, organoléptica y sanitaria ([Oliveros Tascón & Sanz Uribe, 2011](#)). En Colombia, se emplea un proceso semi-industrial para el beneficio del café, el cual es responsable del 80 % de los defectos del grano

afectando directamente la calidad ([Arias & Duque Orrego, 2005](#)); ([García Cáceres & Olaya Escobar, 2006](#))

Hay dos métodos para beneficiar el café, se conocen como beneficio por vía seca y beneficio por vía húmeda. El café Colombiano, se cataloga como suave lavado debido a que se obtiene de especies *arábica* y se procesa por vía húmeda. El café pre-secado se le denomina café pergamino mojado, secado al sol, pergamino húmedo y en máquina pergamino seco ([Puerta Quintero, 1999](#))

#### **1.2.1.1 Beneficio seco**

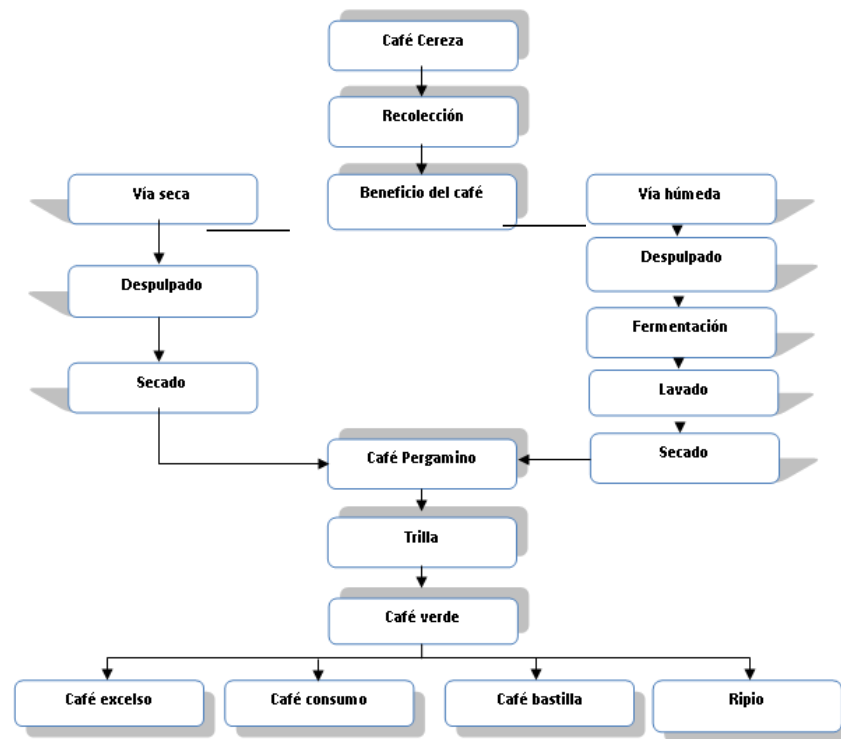
Se inicia cuando los frutos se recolectan, estado en el cual contienen una humedad de 60-65 %. El grano cosechado inmediatamente se debe someterse al proceso, que consiste en secar el grano luego de remover la cáscara, compuesta por la pulpa, el mucílago denominado despulpado (desmucilaginado) ([Prieto Duarte, 2002](#)).

Los granos de café se secan con aire o secado natural (sol) y puede durar entre dos o cuatro semanas, dependiendo del clima. Cuando el grano alcanza el 12 % de humedad, se empaqueta el café pergamino o se somete a la trilla con el fin de separar la pulpa seca y el residuo del pergamino, obteniendo lo que se denomina el café verde. Se ha estudiado que el café beneficiado por vía seca presentaba defectos como fermento y stinker ([Alvarez G, 1991](#)).

#### **1.2.1.2 Beneficio húmedo**

El grano de café se recolecta completamente maduro en forma manual. Se despulpa el mismo día con el fin de eliminar el exocarpio, ya que después de 24 horas el mucílago toma color por oxidación (Acción taninos) y puede manchar el pergamino. Las semillas frescas despulpadas están cubiertas por el mesocarpio mucilaginoso, que debe eliminarse por fermentación antes de que las semillas se sequen. Las semillas se dejan fermentar humedecidas o totalmente sumergidas en agua

aproximadamente entre 18 y 30 horas ([Montilla et al., 2008](#)). Posteriormente se somete a un lavado riguroso para eliminar cualquier residuo del mesocarpio mucilaginoso. La etapa final es el secado obteniéndose el café pergamino, este proceso puede realizarse al sol o mecánicamente, en esta etapa es donde se corre mayor peligro de deteriorar el grano ([Zambrano & Zuluaga, 1993](#)), en la Figura 3 se presenta el proceso de transformación del café cereza a café verde.



**Figura 3.** Etapas de Transformación del Café cereza a café verde

**Fuente:** (Autor)

### 1.2.2 La Trilla

En la etapa de trillado se extrae, el endocarpio que cubre al café pergamino, en esta etapa toma el nombre de café verde no clasificado, posteriormente se clasifica por tamaños y calidades como se aprecia en la figura 3. Los productos obtenidos de esta etapa son: café excelso, café de consumo, café pasilla y ripio ([Federación Nacional de Cafeteros, 2005](#)). Los productos de la Trilla del café se describen a

continuación:

- **Café excelso:** el cual se caracteriza por la homogenización de la almendra, su aspecto, granulometría y bajo contenido de defectos.
- **Café consumo:** este café contiene hasta un 10 % de café con defectos.
- **Café pasilla:** es el subproducto de la trilla del café que se caracteriza por ser un grano defectuoso y con un tamaño superior a 5,66 mm (14/64 pulg).
- **Ripio:** es el subproducto del café que se caracteriza por tener un tamaño inferior a 4,76 mm (12/64 pulg) y granos de café defectuosos con un tamaño inferior a 5,66 mm (14/64pulg).

### 1.2.3 Torrefacción del café

La torrefacción o tostación del café, se puede definir como el proceso en el cual intervienen mecanismos de transferencia de calor y masa simultáneamente. La etapa depende del tiempo y la temperatura, donde se inducen los cambios en el café verde, tales cambios producen los compuestos que originan el aroma característico, sabor, olor y cuerpo de la bebida del café ([A. Franca, Oliveira, Mendonça, & Silva, 2005](#); [Rojas Monroy, 2005](#); [Wei & Tanokura, 2015](#)).

La importancia de ésta etapa para la investigación, radica que la operación del tostado es un factor significativo en la determinación de sabor del café, y en particular, el aroma de café que depende de la distribución y cantidad de diversos componentes y de factores como la especie, variedad y mezcla, así como en origen geográfico del café ([Liberto et al., 2012](#)). La importancia de esta etapa es controlar el tiempo y la temperatura de tostación, los cuales son necesarios para dar paso a dichas reacciones, sin llegar a quemar los granos de café, ya que se compromete el sabor en la bebida ([De Maria, Trugo, Moreira, & Werneck, 1994](#); [A. Franca et al., 2005](#); [Wei & Tanokura, 2015](#)).

Los estudios implican en conseguir los mejores parámetros para este proceso ([Mendes, 2001](#)). En general, el tostado convencional, emplea el rango de temperatura entre 200 a 230 ° C por un tiempo que oscila de 12 a 20 min, dependiendo de la variedad del grano de café, así como el grado de tostación deseado ([Rivera et al., 2011](#)). En la Tabla 1, se muestra los diferentes cambios que sufre en la tostación del grano de café.

**Tabla 1.** Cambios físicos y químicos en el proceso de torrefacción

TEMPERATURA DEL GRANO (°C)	COLOR	VOLUMEN	PROCESO
100	Amarillo	-	Desecación y pérdida de agua
120-130	Castaño	-	Reacción de reducción de azúcares y aminoácidos
130-180	Marrón	Aumenta	Caramelización de azúcares
180-200	Marrón	Aumenta	Producción de CO <sub>2</sub> por pirogenación, de carbohidratos, proteínas y grasas
200-230	Marrón	Aumenta	Agrietamiento del grano (crepitación) y aflojamiento de aceite en la superficie
250	Negro, sin brillo	Deja de aumentar	Sobretorrefacción, se carboniza y el aroma desaparece

Fuente: ([Prieto Duarte, 2002](#))

El proceso unitario de torrefacción consta de tres etapas: secado, pirólisis y enfriamiento del grano tostado ([Franca, Mendonça, & Oliveira, 2005](#)).

**Secado:** La primera etapa se caracteriza por una lenta liberación de sustancias: agua y volátiles, durante la primera mitad del proceso, el grano cambia de color de verde a amarillo.

**Pirólisis o Tostado:** Las reacciones de la pirolisis tienen lugar durante la segunda etapa que es la fragmentación térmica de las macromoléculas en ausencia de

oxígeno en el grano de café. A su vez, ocurre una reacción espontánea dentro del interior del grano en un tiempo inferior a un minuto y aumento de la energía calorífica del sistema, debido al carácter exotérmico de las reacciones alcanzando temperaturas cercanas a 200 ° C ([Rivera et al., 2011](#)). Una característica en la pirólisis es la crepitación del grano, a su vez libera grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, agua y sustancias volátiles, los granos se vuelven marrones, debido a la caramelización del azúcar acoplada a las reacciones de Maillard ([Alessandrini, 2008](#)).

**Enfriamiento:** Es la tercera y última etapa del tostado, en la cual se detiene la reacción de la pirólisis en el café. Tan pronto como es alcanzado el grado de tuestión deseado, se debe interrumpir la pirólisis rápidamente haciendo descender la temperatura a valores muy por debajo de 220 ° C. Se puede realizar este proceso de dos formas bien sea por circulación de aire frío o por Asperción con agua directamente sobre los granos de café ya tostados también conocido como quenching ([A. Franca et al., 2005](#)).

### **1.2.3.1 Efecto de la temperatura en el tostado del café**

Los diferentes cambios que sufre el grano verde, van ligados con la temperatura de tostado. Desde los 50 ± 1 °C, las capas superficiales del grano se calientan y alrededor de los 100 ± 1°C, se da inicio a la volatilización y desecación del grano. El color propio del grano verde cambia a tonalidades amarillas, siendo más evidente a temperaturas entre 120-130 ± 1°C. La cascarilla del interior del grano, es liberada por la crepitación, ocasionando un efecto de secado sobre la pared celular, de esta forma se pierde la elasticidad e incrementa la tensión intracelular al alcanzar temperaturas superiores a 180 ± 1° C ([Alessandrini, 2008](#); [Prieto Duarte, 2002](#)). Las reacciones ya propias que transforman el grano están entre los 200 y 230 ± 1° C ([Prieto Duarte, 2002](#)).

### **1.2.3.2 Cambios físicos en el grano de café en la tostación**

Como ya se ha mencionado, el grano de café sufre una serie de cambios debido a

la exposición del grano a la temperatura, entre los cambios físicos se pueden destacar los siguientes:

**Perdida de peso:** El grano sufre una pérdida de peso calculado entre el 12 y el 21 % (Café arábica), que corresponde no únicamente a la pérdida de agua, sino también por desprendimiento de sustancias volátiles producto de la pirolisis (descomposición de grandes estructuras químicas por medio de calor), así como la pérdida de la película plateada y de estructuras de bajo peso molecular ([Prieto Duarte, 2002](#)).

**Aumento de volumen:** Otro aspecto importante, es el aumento del volumen del grano por acción del calor, debido a la expansión de los gases producidos por la combustión de los carbohidratos, proteínas y grasas, provocando el desarrollo del alumen que incrementa 1,8 a 2 veces el volumen del grano ([Rojas Monroy, 2005](#)).

**Cambio de color:** Por otra parte, un cambio significativo es el color. Debido a la influencia del calor, inicialmente el grano verde pasa al amarillo, y con el aumento de la temperatura vira desde el amarillo, pasando por el castaño hasta el color marrón-negro al finalizar el proceso de tuestión; este cambio en la tonalidad va ligado directamente con el aumento del volumen y la pérdida de peso. Cuando los granos salen de este proceso deben ser enfriados, al bajar la temperatura el color se acentúa aún más. El calor también afecta la dureza del grano, al modificarse la composición del grano por la tuestión se solidifica el aceite contenido, haciendo que pase el grano de elástico a quebradizo lo que facilita la molienda, debido a causa su estructura porosa ([Soto A., 1992](#))

### **1.2.3.3 Cambios químicos del grano de café en la tuestión**

Los cambios químicos que sufre el grano de café en la tuestión, son originados por las diversas reacciones químicas por acción del calor, los cuales son necesarios para obtener las propiedades características de color, olor y sabor del café tuestado.

**Humedad:** El contenido de humedad del grano al finalizar el tostado es de 1 – 3 %, ya que el agua libre del grano se evapora. Además, el agua generada en las diferentes reacciones químicas que suceden durante el tostado, también se evapora en su gran mayoría. Debido a la pérdida de agua, los minerales presentes en el café no sufre alguna modificación pero su concentración relativa aumenta([Sanchez R., Anaya S., Vizcarra M., Gutierrez L., & T., 2007](#)).

**Proteínas:** Las proteínas son desnaturalizadas por acción del calor y parte de ellas se transforman en ácidos y carbohidratos, en conjunto con los azúcares presentes son transformados en su totalidad por la caramelización y las reacciones de Maillard. La sacarosa, se deshidrata y luego se hidroliza en azúcares reductores para finalmente polimizarse ([Vasconcelos, Franca, Glória, & Mendonça, 2007](#)).

**Grasa:** Las grasa y aceites aumentan durante la tostion y proporcionan una pequeña cantidad de principios volátiles percibidos como olor. Las materias grasas bajo la influencia del calor son liberadas, evidenciándose en la exudación del grano (aceite esencial) ([Ferrari, Ravera, De Angelis, Liverani, & Navarini, 2010](#)). Esta materia grasa sirve como fijador de diversos principios aromáticos y cuando se solidifican los aceites hacen que el grano sea más quebradizo, facilitando la molienda ([Prieto Duarte, 2002](#)).

**Ácidos:** Los ácidos presentes en el grano de café son: el clorogénico, acético, cítrico y el málico, alrededor de los  $177 \pm 1$  °C, se forman ácido acético y fórmico que salen del grano, mientras que los ácidos clorogénicos comienzan a descomponerse. Pero relativamente los ácidos subsisten parcialmente tras el tueste, estos se forman principalmente a partir de carbohidratos, que desempeñan un papel importante en el aroma y sabor.

**Taninos:** El papel de los taninos es liberar la cafeína al ser degradados, sufriendo



así una importante pérdida de masa, debido a la aparición de sustancias volátiles (olor). La composición final de los compuestos volátiles del café tostado, depende de varios factores como: la especie y variedad de café, condiciones climáticas y suelo durante el crecimiento, almacenamiento (después de la cosecha y tostado), tiempo y temperatura de tueste y por último el equipo utilizado para el tueste ([Castaño-Castrillón, Quintero, & Vargas, 2000](#); [Prieto Duarte, 2002](#)).

**Cafeína:** El café verde tienen entre 1 a 2 % de cafeína dependiendo de la especie, se considera que alrededor de un 10 % se pierde, pero después de tostado su contenido sigue igual debido a que las pérdidas en peso son insignificantes. Solamente cuando se realizan tostiones muy altas, hay pérdidas apreciables de cafeína ([Clarke, 2003](#)).

#### **1.2.3.4 Análisis Térmico en el café**

Debido a la transformación del grano por medio del calor, dentro de la operación unitaria de la torrefacción, como en cualquier proceso, es necesario conocer los requerimientos de energía, calor específico, así como los factores determinantes de la transferencia de calor. El estudio de los cambios en las propiedades de una muestra con respecto a la temperatura, se conoce como análisis térmico. Este tipo de estudio se lleva a cabo mediante las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Dilatometría (DIL), entre otros ([Cordella, Moussa, Martel, Sbirrazzuoli, & Lizzani-Cuvelier, 2002](#)).

Las técnicas DTA y DSC usan un patrón de referencia, ambos usan programación de calentamiento. El DTA mide la diferencia de temperatura entre el material de referencia y la muestra, mientras que el DSC mide las diferencias en la velocidad del flujo de calor entre la muestra y la referencia ([Klancinik, Medved, & Mrvar, 2010](#)). Con estos se pueden determinar temperaturas de transición de fase, por ejemplo,

puntos de fusión, solidificación, recristalización, evaporación, y otros.

La técnica TGA, permite observar los cambios de masa en la muestra que se analiza mientras ésta es sometida a un cambio de temperatura ([Hemminger & Sarge, 1998](#)) ocurre en el caso de la tostación, tal como se trabajó con muestras de café tipo Arábica del Valle del Cauca, donde recomiendan un tostado lento hasta los 200 °C para que se generen las diferentes reacciones por tostación pero no correlacionan los resultados con el grado de tostación ([Rivera et al., 2011](#)).

#### **1.2.4 Molienda del café**

La operación unitaria de molienda en el grano de café tostado hay reducción de tamaño por compresión, fricción, corte, rompimiento, o cualquier proceso que pueda causar reducción del tamaño de la partícula. El objetivo principal de la molienda, es incrementar la superficie específica de extracción o aumentar el tamaño de interfase entre el agua y el sólido, así como facilitar la transferencia de sustancias solubles y emulsificantes dentro de la bebida de café ([Guevara-Barreto & Castaño-Castrillón, 2005](#)). Cabe resaltar que una humedad alta por encima de 5 - 6% se traduce en granos flexibles y difíciles de moler ([Parra, 1988](#)).

### **1.3 CALIDAD DEL CAFÉ**

En Colombia, la Norma Técnica Colombiana (NTC), número 3534 del 2007, establece los requisitos y los métodos de ensayo que debe cumplir el café tostado, en grano o molido. De igual forma, establece que el café utilizado para la producción de café tostado, en grano o molido, debe provenir de café verde o semitostado o mezcla de ambos, sin presencia de insectos vivos, la humedad con máximo de 12 % y 9 %, respectivamente. A continuación se citan algunos parámetros de calidad que se usaron para la investigación.

### **1.3.1 Humedad**

La humedad del café tostado en grano o molido, en fracción de masa en base seca, en punto de venta, se acepta máximo un valor de 4.0 en fracción de masa en porcentaje,%. El método al que hace referencia, es la determinación del contenido de humedad por el método de la pérdida de masa a 103 °C ó método de rutina.

### **1.3.2 Rendimiento de extracción y sólidos solubles en la bebida de café**

Se emplea para esta prueba la NTC 4602, se realiza con el fin de lograr que las sustancias solubles presentes en el café, y responsables de su aroma, sabor y color, entren en contacto con el agua caliente el tiempo suficiente para ser extraídas.

La norma exige un mínimo de sólidos solubles y de extracción en 1.1 y 18, respectivamente.

### **1.3.3 Granulometría del café tostado y molido**

En Colombia el Instituto de Normas Técnicas, establece la granulometría como requisito en el café tostado y molido emplorando la NTC 2441. Para el análisis se usa un juego de tamices que van desde 850 a 212  $\mu\text{m}$  de apertura, que son accionados por un aparato rotogolpeador por un tiempo determinado. Los resultados se pueden expresar sí, el tamaño efectivo es superior a 700  $\mu\text{m}$ , la denominación del tamaño es una partícula gruesa, entre 500  $\mu\text{m}$  – 700  $\mu\text{m}$ , es media y si es inferior a 500  $\mu\text{m}$ , es fina .

En el año 2005, la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, ha determinado una molienda específica dependiente del tiempo de contacto agua-café, además de los equipos de preparación de acuerdo a su principio de funcionamiento que se describen en la Tabla 2. Entre más gruesa la molienda más tiempo de contacto agua-café y viceversa ([Mayorga, 2005](#)).

**Tabla 2.** Tiempo de obtención de la bebida según el tamaño de partícula del café tostado y molido

<i>Tipo de Molienda</i>	<i>Equipos</i>	<i>Diámetro</i>	<i>Diámetro promedio</i>	<i>Tiempo de preparación</i>
<b>Molienda gruesa</b>	Olletas, Percolador	Pistón, Colador de Tela,	~ 1 mm	6 - 9 min.
<b>Molienda media</b>	Filtros, Cafeteras por goteo	Grecas, Espresso doméstico	~ 0.5 mm	4 - 6 min.
<b>Molienda fina</b>	Espresso institucional		Menor a 0.5 mm	Hasta 4 min.

Fuente: ([Mayorga, 2005](#))

### 1.3.4 Grado de Tostación

La medición del color bien sea en los granos o en el café tostado y molido es un indicador del grado de tostación, para determinar el color se emplea la NTC 2442. Para la medición de color, se utiliza un equipo denominado colorímetro que hace incidir un rayo de luz sobre una muestra de café y mide un parámetro físico que en la mayoría de los casos es el porcentaje de luz reflejado, denominado reflectancia espectral relativa ([Clarke, 2003](#)). Las unidades recomendadas en la norma, son CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) y el valor mas importante es la luminosidad ( $L^*$ ), o Lightness. En la NTC 3534 establece tres grados de tostación según el valor  $L^*$ , de la siguiente forma:

**Claro:** valores mayor a 22.0

**Medio:** valores entre: 18.5 – 22.0

**Oscuro:** valores menor a 18.5.

El efecto del proceso de tostado de los granos de café se describe generalmente en términos del grado de tostado, y por lo general se evalúa a través de varios parámetros químicos y físicos, incluyendo el color exterior de los granos, la pérdida de peso durante el tostado, y las variaciones en la composición química, así como mediante el desarrollo de características sensoriales. Estos parámetros concurren para definir el grado de tueste, aunque hasta la fecha un protocolo de evaluación concisa, clara y universalmente aceptada no existe.

### **1.3.5 Contenido de cafeína.**

El contenido de cafeína; en fracción de masa en base seca para café sin descafeinar la norma indica un valor mínimo de 1.0.

### **1.3.6 Otros factores de calidad**

En cuanto a la calidad física del café cereza, éste debe ser maduro y sano con apariencia homogénea, olor característico a café, color amarillo del pergamino y verde oliva del café almendra, el tamaño se determina según las especificaciones del mercado y el contenido de humedad debe estar entre el 10 y 12 %. Los defectos encontrados en el grano, como los granos no despulpados, guayabas, negros, vinagres, severamente dañados por la broca, mohoso y muy decolorados, no son admisibles en el café de buena calidad, ya que ocasionan sabores indeseables de la bebida como fermento, *stinker*, fenólico, terroso, mohoso, acre, reposo o contaminado ([Puerta Quintero, 2006](#)).

La bebida de café preparada con granos en diferentes estados de madurez presenta defectos, estos defectos pueden afectar el aroma y el sabor del café; los granos negros y perforados por la broca ocasionan aroma y sabor acre en la bebida; el defecto fermento se favorece por la recolección de granos sobremaduros y verdes; el sabor astringente es ocasionado por granos inmaduros. En las etapas de beneficio como el despulpado se pueden desarrollar también el defecto fermento, debido a períodos largos entre la cosecha y el despulpado así mismo, por la falta de calibración de la máquina que puede originar la separación incompleta de la pulpa (granos guayaba) ([Cuéllar Soares & Castaño Castrillón, 2001](#)).

Así mismo, en la etapa de fermentación del grano cereza, se hace crítico el tiempo de proceso, ya que por sobrefermentación se produce café con aroma y sabor a vinagre, piña madura, cebolla, rancio o *stinker*, depende del tiempo que los granos de café permanezcan sin lavar, así como el proceso de mezclas de café cosechado y despulpado en diferentes días depositado en tanques para la fermentación y

lavado posteriormente, causa también defecto fermento en el café ([Marín López, Arcila Pulgarín, Montoya Restrepo, & Oliveros Tascón, 2003](#)).

En la etapa del lavado se elimina en el grano de café los productos de la fermentación si no se retiran rápidamente ocasionan sabor agrio a la bebida de café, se utiliza agua limpia para evitar la contaminación y el defecto sucio en la bebida de café ([Mayorga, 2005](#)). Por otra parte el secado es un proceso de conservación de la calidad microbiológica y química del café durante su almacenamiento y transporte, café con humedad superior a 13 % (actividad de agua superior a 0.67) proliferan hongos que deterioran el producto. Temperaturas inferiores a  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  y humedad relativa de 65 % son condiciones adecuadas para almacenar el café ya que evita la decoloración del grano de café y los sabores a reposo y viejo en la bebida ([Puerta Quintero, 1999](#))

#### **1.4 COMPUESTOS VOLÁTILES DEL CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO**

Los atributos sensoriales mas importantes en la bebida del café, son el sabor y el aroma, los cuales se atribuyen la calidad en taza ([González S. H., 2011](#)). La calidad final del aroma del café depende sólo de una pequeña fracción de cientos de volátiles que llegan a estar presentes, de los cuales se han calculado hasta 800 componentes, el aporte no siempre está relacionado con la abundancia de dichos compuestos ([Illy & Viani, 1995](#)). Los compuestos que extrae el agua a  $95 \pm 1^\circ \text{C}$ , se clasifican en componentes de sabor no volátiles (la cafeína, trigonelina, ácido clorogénico, ácidos fenólicos, aminoácidos, hidratos de carbono y minerales) y componentes de aroma volátiles (ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, ésteres, aminas y unos compuestos de azúfre llamados mercaptanos) ([Rojas Monroy, 2005](#)).

La identificación de compuestos volátiles en el café suele variar a razón de varios factores tales como el origen del café, la variedad botánica, el manejo poscosecha del mismo grano, así como las operaciones de tostación y grado de exposición a las

altas temperaturas ([Michael Czerny & Grosch, 2000](#); [Wei & Tanokura, 2015](#)). Cómo ya se mencionó sobre los cambios químicos que ocurren en la tostación, es importante conocer las reacciones claves para definir las impresiones odoríficas en el café, entre las cuales están:

**Reacción de Maillard o pardeamiento no enzimático:** ocurre entre los compuestos amino y los azúcares reductores. (Sustancias con contenido de nitrógeno, aminoácidos y proteínas, también trigonelina, serotonina, y carbohidratos, hidroxiácidos y fenoles).

**Degradación de Strecker de aminoácidos** (vía reacción de Maillard). Se da a cabo por la degradación de aminoácidos a aldehídos, amoníaco, y dióxido de carbono; por la desaminación y decarboxilación de un  $\alpha$ -aminoácido. Cada aminoácido produce su aldehído específico, con su aroma característico.

**Formación de compuestos de azufre de bajo peso molecular.** Contribuyen al sistema global del aroma. Debido a la tostación, es donde suceden varias reacciones químicas, se debe destacar el origen de otros compuestos. ([Rojas Monroy, 2005](#)), nombra diferentes productos que son formados en el tostado del café, entre los cuales destaca: pirazinas y oxazoles, también hace referencia a las degradaciones de: trigonelina, ácidos fenólicos, lípidos, azúcares, prolina e hidroprolina, y además el rompimiento de: aminoácidos azufrados y aminoácidos hidróxilo.

Todos estos tipos de reacciones puede llegar a generar marcas de olores, en el aroma del café en algunos casos pueden ser agradables o desagradables. Para poder clasificar los volátiles en varias familias, dentro de los ácidos, furanos, furanonas, cetonas, lactonas, pirazinas, piridinas, fenoles, compuestos azufrados, pirroles, ésteres y oxazoles ([González S. H., 2011](#))

#### **1.4.1 Pirazinas**

Son formadas por la degradación de Strecker (reacción de un aminoácido), han sido identificadas alrededor de 50 pirazinas en el café tostado y molido. Dependiendo de la pirazina se puede establecer aromas de maíz dulce – amargo, o notas terrosas, nuez tostada y quemada ([Illy & Viani, 1995](#)). Y otras pirazinas a paprikas y olores a guisantes verdes, papa, tierra, entre otros. Si hay en la composición un grupo tiol en las pirazinas el aroma sería a nuez y galleta. Si los grupos furfúril y tiol están presentes juntos, su aroma es a carne cocida ([Dart & Nursten, 1985](#)).

#### **1.4.2 Piridinas**

En el café arábica, las piridinas son más altas en comparación con otras especies ([Tressl, 1989](#)). Las notas odoríferas con amargas, astringentes y tostadas con aroma típico a tostado. Y en otros tipos de pirazinas se detectan un aroma a caramelo y a manteca ([Illy & Viani, 1995](#)).

#### **1.4.3 Pirroles**

Los pirroles tienen diversidad de olores, entre hongos (setas), olores a medicina, aceite hasta notas de cereales. Los pirroles también aumentan según el grado de tueste y son mayores en cafés arábica ([Illy & Viani, 1995](#)).

#### **1.4.4 Compuestos azufrados**

En el café, estos compuestos con azufre están en bajas concentraciones en el café, pero son importantes en el aroma. Se pueden clasificar en olores agradables, que indican una calidad alta en taza como el dimetildisulfuro y en desagradables como aroma a cebolla. Otros aromas son: mostaza, aromas a azufre, dulces (miel o caramelo) olores a vegetales, notas a nuez dulce, y notas a cereales y nueces ([Dart & Nursten, 1985](#)).

#### **1.4.5 Furanos**

Se encuentran en gran número en el café, formados por la degradación pirolítica de



azúcares. Los aromas que identifican a furanos son: caramelo o azúcar quemada, fragancia a piña, aroma a almendras dulces, conserva de fresa hasta a caldo de carne. En los cafés oscuro se pueden detectaron notas amargas ([Dart & Nursten, 1985](#)).

#### 1.4.6 Compuestos carbonilos

La mayoría de estos compuestos son de bajo peso molecular y son los más volátiles, estarían presentes en cafés recién tostados en mayor cantidad y van disminuyendo en función del almacenamiento. Con respecto al aroma se destacan marcadores de: rutas dulces, mantecoso, algunos notas picantes, y a azúcar quemada ([Tressl, 1989](#))

#### 1.4.7 Fenoles

Presentes en bajas concentraciones pero pueden aumentar según el grado de tostación, es decir a mayor tostación mayor cantidad de fenoles. Con respecto al aroma se tiene: aromas a clavo ahumado, quemado con notas amargas astringentes y medicinales ([Illy & Viani, 1995](#)). En la tabla 3, se muestran de algunos potentes odorantes encontrados en el café tostado y molido.

**Tabla 3.** Impresiones del olor de algunos potentes odorantes encontrados en el café tostado y molido.

FAMILIA DE COMPUESTOS	IMPRESIONES DEL OLOR	FAMILIA DE COMPUESTOS	IMPRESIONES DEL OLOR
<b>Furanos</b>	Carne asada, café tostado, caramelo, heno, almendra, dulce, algunas notas amargas	<b>Pirroles</b>	Setas, medicina aceite, cereal
<b>Cetonas</b>	Manteca, fruta, caramelo	<b>Oxazoles</b>	Avellana
<b>Aldehídos</b>	Acre fermentado, malta, papa cocida, manteca, miel, frutas, flores	<b>Compuestos azufrados en general (tiofenos, tiazoles)</b>	Café tostado, cebolla, caramelo, vegetales verdes, nuez, cereal
<b>Pirazinas</b>	Maíz dulce, amargo maní tostado, tierra moho, paprikas, guisantes verdes	<b>Fenoles: (Guayacol)</b>	clavo ahumado, medicina
<b>Piridinas</b>	Amargo, tostado, caramelo, manteca	<b>Mercaptanos</b>	Col, notas podrido

Fuente: ([Rojas Monroy, 2005](#))

#### **1.4.7.1 Estudios realizados a la composición volátil del café**

Dentro de los estudios realizados en la fracción volátil del café, ([Rojas Monroy, 2005](#)), realizó un estudio a 3 muestras de café tipo arábigo y una muestra de café tipo robusta. Las muestras fueron obtenidas de diferentes regiones de Puerto Rico, entre los objetivos del estudio, era establecer la composición volátil de cada tipo de café y sus variedades. Como resultados, identificaron los volátiles pertenecientes a la familia de los furanos (2 -furanocarboxaldehído, furfuril alcohol, 5 - metilfurfural y el 2 - furanometanoacetato), pirazinas (2 - metilpirazina), cetonas y muchos otros compuestos. Además de la identificación de los compuestos, estableció, que la totalidad de los compuestos varió en cada tipo de café (arabigo y robusta).

Por otra parte, investigaciones de ([M Czerny, Mayer, & Grosch, 1999](#)), en la etapa del tueste, se estableció una diferencia en el olor del grano verde de café y el grano tostado. En el estudio trabajaron una muestra de café arábica, procedente de Colombia, indicaron un notable cambio de un aroma insignificante a un aroma agradable, además detectaron que los odorantes claves, en la tostación media fueron: el 2 - furfuriltiol, 4 - vinilguaiacol, varias alquilpirazinas, furanonas, acetaldehído, y propanal. En contraste, otros compuestos azufrados como el 3 – metil – 2 – buten – 1 - tiol y el 3 – mercapto – 3 - metilbutilformato, tenían una limitada influencia en el aroma de este café.

### **1.5 ADULTERACIÓN DEL CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO**

Estudios respecto a la adulteración del café tostado y molido, han llamado el interés de varias investigaciones en los últimos años ([Duarte Ruiz et al., 1995](#); [Ebrahimi-Najafabadi et al., 2012](#); [A. S. Franca, L. S. Oliveira, R. C. S. Oliveira, P. C. M. Agresti, & R. Augusti, 2009](#); [R. Oliveira, L. S. Oliveira, A. S. Franca, & R. Augusti, 2009](#)). Esta importancia se debe a la diferencia en el precio del café, ya que la especie arábica en el mercado llega a ser la más costosa ([Puerta, 2013](#)), debido a varios factores: el mayor contenido de sustancias odoríferas, fragancia aromática, un

contenido de cafeína inferior y una bebida más dulce al gusto ([Wei & Tanokura, 2015](#)). Por lo anteriormente expuesto hay una verdadera tentación para reemplazar ilícitamente con diferentes productos, el café arábico ([A. S. Franca et al., 2009](#); [Puerta, 2013](#)). Se han estudiado diversos tipos de adulterantes como: cáscaras de café, café robusta, maíz, cebada, trigo, achicoria, azúcar morena, maltodextrinas, jarabes de glucosa, soja, triticale y semillas de acai entre otros ([Burdan, 2015](#); [Domingues et al., 2014](#); [Ebrahimi-Najafabadi et al., 2012](#); [García Salcedo, Gordillo Delgado., & Zárate Rincón, 2012](#); [Reis, Franca, & Oliveira, 2013](#); [Wei & Tanokura, 2015](#)).

### **1.5.1 Estudios de adulteración en el café tostado y molido**

En Colombia, ([Ruiz, Suárez, Moreno, & Bautista, 1995](#)), investigaron adulteraciones para el café tostado y molido con cebada y maíz, el producto adulterado fue evaluado en prueba de taza por catadores, resultando que se puede percibir la presencia del adulterante en concentraciones a partir del 20 % y su percepción depende del grado de tostación al que se somete los adulterantes y el café. Algunas de las técnicas de verificación de calidad del café estudiadas son la imagen digital (lente térmica y pH), espectroscopia infrarroja, quimiometría, microscopía y cromatografía de líquida de alto rendimiento (HPLC) ([Cordella et al., 2002](#); [García Salcedo et al., 2012](#)).

Sin embargo, muchos de ellos requieren de mucho tiempo, grandes cantidades de solventes orgánicos, instrumentación y accesorios costosos no siempre accesibles o disponibles en los laboratorios. ([Gordillo-Delgado, Salcedo, & Morales, 2012](#)), plantearon la espectroscopia fotoacústica (FA) como una técnica analítica rápida y accesible, que proporciona abundante información cualitativa directa de muestras reales complejas, sin la necesidad de etapas previas de separación. Emplearon para este estudio muestras adulteradas intencionalmente al café con frijol, cebada, y soja utilizando porcentajes del 10, 30 y 50% para cada uno, además

correlacionaron los espectros analizados con espectroscopia infrarroja. Los resultados demostraron que la técnica permite hacer estudios espectroscópicos del café adulterado a partir de un análisis directo de muestras sólidas en polvo de café, soya, cebada y frijol, pero las medidas se realizaron a 10 muestras de café tostado y molido preparado con cada tipo de adulterante, las cuales no fueron suficientes para hacer un análisis estadístico apropiado.

Un estudio similar por ([Gordillo-Delgado et al., 2012](#)), igualmente aplicaron la técnica de espectroscopia fotoacústica (FA) infrarroja en esta ocasión con transformada de Fourier. A las derivadas de los espectros que obtenían emplearon el análisis de componentes principales (ACP) con el fin de estimar el efecto de cada adulterante. Del comportamiento de los espectros y del ACP determinaron algunas características del café e identificaron algunos de los principales compuestos del café tostado y molido como: la cafeína, trigonelína, ácido nicotínico, piridina, glucosa, ácido oxálico, fructuosa, ácido quínico y ácido clorogénico. En el Análisis de Componentes principales encontraron diferencias entre los espectros de café adulterado con diferentes concentraciones de cebada, frijol, y soya, relacionadas con el contenido de lípidos y carbohidratos, los cuales se afectan de manera diferente cuando éste es mezclado con los adulterantes en polvo de acuerdo con la proporción utilizada.

### **1.5.2 Principales Adulterantes del Café**

Dentro de los principales adulterantes que han sido usados en el café se encuentran: cebada, maíz, frijol, café de mala calidad (pasilla), materiales vegetales, entre otros los cuales han sido estudiados por varios autores ([Mancha Agresti, Franca, Oliveira, & Augusti, 2008](#); [R. Oliveira et al., 2009](#); [Ruiz et al., 1995](#)).

Los adulterantes son sometidos a procesos tales como tostación y molienda, con estas operaciones el producto final, tienen características similares a las del café,

como el color y olor, que los hace imperceptibles ([Domingues et al., 2014](#); [Jham, Berhow, Manthey, Palmquist, & Vaughn, 2008](#); [Jham, Winkler, Berhow, & Vaughn, 2007](#); [R. C. Oliveira, L. S. Oliveira, A. S. Franca, & R. Augusti, 2009](#)). Además de las características sensoriales, el tamaño de partícula son fácilmente reproducibles pero carecen de los componentes más importantes del café, como la cafeína y el aceite esencial. Al ser mezclados con el café disminuye la calidad del producto final y representa directamente un engaño para el consumidor ([García Salcedo et al., 2012](#)). El proceso de adulteración es uno de los problemas más comunes que afectan la calidad del café procesado y, aunque hay una gran variedad de pruebas para determinar la autenticidad de los alimentos, pocos estudios se han llevado a cabo para determinar el grado de adulteración del café ([Duarte Ruiz et al., 1995](#); [García Salcedo et al., 2012](#); [Gordillo-Delgado et al., 2012](#); [R. Oliveira et al., 2009](#))

#### **1.5.2.1 Cereales y Leguminosas**

El uso de los cereales y leguminosas han sido tema de estudio, en la obtención de sucedáneos o sustitutos del café, los cuales se elaboran en diferentes lugares del mundo como en Ecuador y Europa utilizando como materia prima principalmente cereales como la cebada y el trigo y leguminosas como el haba y la soya o mezclas de ambas debido a características semejantes a las del café ([Prokopiuk, 2004](#); [Villarreal, 2013](#)), o simplemente para innovar sabores ([Gordillo-Delgado et al., 2012](#)).

#### **1.5.3 Haba (*Vicia faba*)**

El haba (*Vicia faba*) es una leguminosa de clima frío, considerada mundialmente por un contenido proteico, es la séptima legumbre de grano en importancia en el mundo y la típica leguminosa de doble utilización (tanto para alimentación humana como animal), constituyendo en muchos países la mayor fuente de proteína en alimentación humana, su principal utilización es en alimentación animal ([Rees,](#)

[Richards, & Faris, 2000](#)). Pertenece a la familia de las fabáceas (papilionáceas); en ella, es posible distinguir tres variedades botánicas, todas cultivadas, las cuales se diferencian fundamentalmente en el tamaño de sus semillas ([Modercay Lina, 1994](#)).

El contenido en proteína de los granos de haba va del (20% - 25%) en grano seco; una de las características más importantes del haba, es su alta resistencia a las bajas temperaturas. Se ha observado en Colombia, que soporta temperaturas de 1,9 °C durante un tiempo prolongado, sin afectar su producción y calidad. Igualmente las habas debido a su rusticidad, precocidad y gran resistencia a bajas temperaturas, constituyen el cultivo perfecto para nuestros páramos andinos ([Martínez, Argamentería, & Roza, 2000](#)).

([Villarreal Andrade, 2013](#)), sometió las Habas (*Vicia faba*) para la obtención de un sustituto del café para lo cual mezclaron la leguminosa con fréjol proveniente de Ecuador, sometiendo a procesos de tostación, molido y tamizado (malla 60 de la serie Tyler;), obteniendo que el mejor producto fue obtenido con mezclas del 25 y 75 % y condiciones de tostación por un tiempo entre 45 y 28 para el haba y fréjol respectivamente. Los resultados de evaluación demostraron los potenciales como bebida sustituta del café.

## **1.6 TECNICAS PARA DETERMINAR ADULTERACION**

Debido al aumento de adulteraciones en los alimentos, se ha enfocado desde dos puntos de vista, uno legal, donde relaciona normas que establecen la identificación de los constituyentes químicos en las etiquetas de los alimentos y otro económico, donde la autenticidad es esencial para evitar la competencia desleal, que al mismo tiempo puede desestabilizar la economía de un país o región ([Cordella et al., 2002](#)).

Con este contexto, se han desarrollado diferentes técnicas para poder establecer cuando un alimento ha sido adulterado. Dentro de estas tenemos: el análisis

microscópico, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés), la cromatografía de gases acoplada a masas (GCMS), métodos espectrofotométricos, Absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) o de emisión atómica (AES, por sus siglas en inglés), espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS, por sus siglas en inglés), análisis térmico con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y muchas otras técnicas más.

En esta investigación se empleó la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, ya que ha sido una técnica ampliamente usada.

### **1.6.1 Cromatografía de masas acoplada a masas GC-MS.**

La técnica de cromatografía de gases se ha utilizado para la separación de compuestos orgánicos volátiles y los detectores empleados en la técnica tienen una alta sensibilidad y / o selectividad ([Arvanitoyannis, Chalhoub, Gotsiou, Lydakis-Simantiris, & Kefalas, 2005](#)). Con el acoplamiento con la espectrometría de masas, permitido discriminar entre diferentes variedades de un mismo producto, evaluar similitudes o diferencias, identificar compuestos volátiles perfectamente medidos y cuantificados produciendo un determinado número de parámetros fisicoquímicos que pueden ser usados como patrones para clasificación, pero requiere de un análisis estadístico multivariado. Ha sido ampliamente usado en vinos ([Nogueira & Nascimento, 1999](#); [Sivertsen, Holen, Nicolaysen, & Risvik, 1999](#)), té ([Chen, Huang, Ho, & Tsai, 1998](#)), jugos de frutas ([König & Schreier, 1999](#)), aceites esenciales ([Maffei, Mucciarelli, & Scannerini, 1994](#)), mieles ([Gilbert, Shepherd, Wallwork, & Harris, 1981](#)), aceite de oliva ([Carrera, León-Camacho, Pablos, & González, 1998](#)), entre otros.

Los estudios que han realizado para determinar los compuestos volátiles del café, con la técnica de GCMS; ha sido ampliamente usada en café verde ([A. Franca et](#)

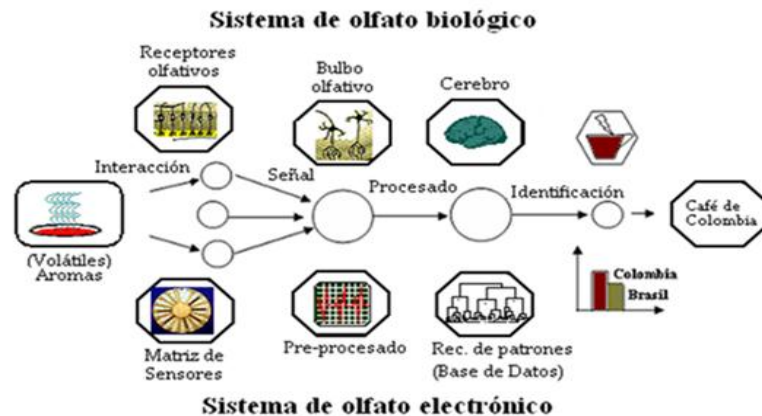




emplean en la supervisión de procesos, la conservación de productos, la evaluación de la frescura, la evaluación de la autenticidad, entre otros ([Ghasemi-Varnamkhasti et al., 2011](#)). Recientemente la NE, se ha convirtiendo en el instrumento más popular, y en comparación a la cromatografía (liquida o gases) es una técnica automatizada no destructiva, y en comparación con las pruebas sensoriales, llegando a tener también un campo de acción ([Rahman, Usmani, & Saeed, 2013](#); [Rodríguez-Gamboa, Albarracín-Estrada, & Delgado-Trejos, 2011](#)).

### 1.6.2.1 Sistema Olfativo Humano

El sentido del olfato está dividido entre la nariz y el cerebro (Figura 4). El proceso da inicio cuando moléculas aromáticas entran y se mueven a través de las cavidades nasales y son capturadas y disueltas en la glándula olfativa estimulando la cilia, lugar donde se encuentran las células respiratorias ([Durán Acevedo, 2005](#)). Esta región de la mucosa nasal, del tamaño aproximado de una estampilla, contiene desde 10 hasta 20 millones de neuronas olfativas.



**Figura 4.** Comparación de la estructura del Sistema de olfato biológico y electrónico  
**Fuente:** ([Durán Acevedo, 2005](#))

Unas proyecciones espinosas (dendritas) de estas neuronas se extienden hasta la

superficie epitelial, donde se conectan a unos receptores de olor específicos para ciertos aromas, como una llave en una cerradura. Cuando una molécula volátil se enlaza con su receptor perfectamente, empieza un impulso nervioso. Los impulsos viajan por medio de axones (prolongación de las neuronas especializadas en conducir el impulso nervioso) hasta un solo punto para cada receptor, ubicado en el bulbo olfatorio del cerebro.

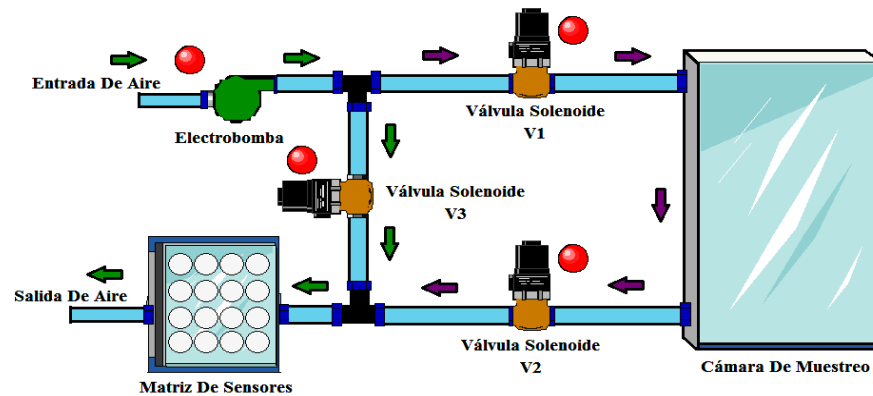
Estos son puntos de “convergencia sináptica” o glomérulos (pequeñas terminaciones de células olfativas donde se procesan las señales aromáticas); la convergencia debe permitir que el cerebro sepa cuál tipo de receptor está siendo estimulado, La información llega primero al sistema límbico y al hipotálamo, una vez es recibida la transmisión, los mensajes apropiados son enviados a otras partes del cerebro y el cuerpo, activando tanto el lenguaje corporal como las emociones, sea para probar un alimento exquisito, o como mecanismo de defensa ante un peligro ([Durán Acevedo, 2005](#); [Quicazán et al., 2011](#)).

#### **1.6.2.2 Componentes de una Nariz electrónica (NE)**

Las NE, consisten en una serie de sensores basados en diversos mecanismos de funcionamiento como los sensores, los circuitos electrónicos, un software de análisis de datos y un sistema de muestreo. La respuesta del sensor se da por señales características por cada grupo de mezclas químicas, siendo sensible a una gran variedad de productos químicos, seguidamente se procesan las señales. La NE, transforma una entrada química en una señal eléctrica ([Breijo, Guarrasi, Peris, Fillol, & Pinatti, 2013](#)).

A diferencia del sistema de olfato biológico, los diversos compuestos volátiles no pueden disolverse en una zona especializada, sino que son absorbidos en el recubrimiento característico del sensor ([Schaller et al., 1998](#)). La transducción de la señal desde los receptores olfativos es reemplazada en una NE, por circuitos de acondicionamiento de la señal convirtiéndola normalmente en una señal de tensión

eléctrica, y por último la codificación de la señal neuronal para poder reconocer un olor y su intensidad en los humanos, es sustituida en la NE por algún tipo de reconocimiento de patrones como se muestra en la figura 4.



**Figura 5.** Esquema general del sistema de medida de la NE

**Fuente:** ([Carvajal Ferrer, 2013a](#))

El fin de una NE, es detectar y discriminar entre los olores complejos, en el caso de los alimentos, sería el aroma, donde la mezcla de volátiles presentes en el espacio gaseoso del recipiente donde se almacena la muestra (headspace), la matriz de sensores detecta y percibe la mezcla de volátiles ([Defilippi et al., 2009](#)). La agrupación de sensores se compone generalmente de sensores sintonizados (no-específico) que se tratan con una variedad de materiales sensibles a los olores biológicos o químicos. Un determinado olor es un estímulo que genera una huella digital característica (smell print, olor de impresión) a partir de la matriz de sensores ([Rodríguez-Gamboa et al., 2011](#)).

En la NE, se emplean patrones o huellas dactilares de olores conocidos para construir una base de datos y formar un sistema de reconocimiento de patrón, de forma que los olores desconocidos posteriormente pueden clasificarse e identificarse ([Peris & Escuder-Gilabert, 2009](#)). Los instrumentos de medición para el olor consta de tres elementos: (1) sistema de manipulación de la muestra, (2) un

sistema de detección, y (3) un sistema de procesamiento de datos.

- **Sistema de manipulación de muestras:** La manipulación de la muestra es un paso crítico que afecta el análisis por NE cuya importancia está muy a menudo ignorada. De todos modos, la calidad del análisis puede ser mejorado mediante la adopción de una técnica de muestreo apropiada. Para introducir los compuestos volátiles presentes en el espacio de cabeza de la muestra en el sistema de detección de las NE, se han desarrollado varias técnicas de muestreo tales como: Espacio Estático de cabeza, Purga y trampa, técnicas dinámicas de espacio de cabeza, Microextracción en fase sólida, Extracción sobre barras magnéticas (SBSE), Membrana introducción espectrometría de masas y Aguja interna de extracción dinámica. Aunque, cualquier técnica de muestreo para el espacio de cabeza, puede ser utilizado para la manipulación de la muestra de una nariz electrónica, la elección debe ser hecha con cuidado y tener en cuenta el tipo de muestra y las especificaciones del método necesario ([Carvajal Ferrer, 2013a](#)).
  
- **Sistema de detección:** El principio del sistema de detección es el uso de un sensor químico, el dispositivo es capaz de convertir una cantidad de una sustancia química en una señal eléctrica que está relacionada con la concentración de partículas específicas, tales como átomos, moléculas, o iones en gases o líquidos. Los tipos de sensores que pueden ser usados en una NE, deben responder a las moléculas presentes en la fase gaseosa, que son típicamente compuestos orgánicos volátiles (COV) con diferentes masas molares relativas. Los tipos de sensores más empleados son los electroquímicos, los cuales son compactos, requieren muy poca energía, muestran una gran linealidad y repetibilidad, y generalmente tienen una larga vida útil.
  
- 
  
- **Sistema de tratamiento de datos:** Para el procesamiento de datos de las respuestas generadas por cada sensor, se utiliza técnicas de reconocimiento de patrones (PR). El PR es un vector de decisión utilizado para clasificar las especies

sobre la base de una serie de medidas (un patrón) sobre esa especie. Los principales objetivos de esta etapa son:

- Reducir la cantidad de datos que son irrelevantes para el estudio.
- Mejorar la información suficiente dentro de los datos para lograr el objetivo deseado.
- Extraer información en, o para transformar los datos, en forma adecuada para su posterior análisis.

### **1.6.2.3 Sensores más empleados en NE**

Los sensores integrados a la NE deben cumplir los siguientes criterios:

- Alta sensibilidad para los compuestos químicos, similar a la de la nariz humana.
- Baja sensibilidad a la humedad y la temperatura.
- Alta reproducibilidad y estabilidad; corto tiempo de reacción y fácil calibración

En el mercado se encuentran disponibles diferentes clases de sensores, pero las tecnologías utilizadas actualmente en NE son: semiconductores de óxidos metálicos (MOS), transistores de campo eléctrico con semiconductores de óxido metálico (MOSFET), conductores de polímero orgánico (CP) y cristales piezoeléctricos (BAW) ([Baldwin, 2011](#); [Blasioli, 2010](#); [Carvajal Ferrer, 2013a](#); [Durán Acevedo, 2005](#))

### **1.6.2.4 Tratamiento estadístico de los datos con la NE**

Una vez obtenidas las señales de los sensores de la NE, es necesario implementar técnicas de procesamiento de datos y posteriormente, interpretarlos de acuerdo con la aplicación que se desea evaluar. El uso apropiado de técnicas de reconocimiento de patrones asegura que las señales de los sensores obtenidas podrían ser apropiadamente analizadas para construir modelos confiables, sea para predicción,

identificación o clasificación ([Schaller et al., 1998](#)). No hay un estándar de la técnica de reconocimiento de patrones disponible para el procesamiento de los datos de NE. Los más reconocidos son: el análisis gráfico (diagrama de barras y diagramas polares), el análisis estadístico multivariado, análisis de componentes principales, el análisis de función de discriminantes, el análisis de clusters, análisis de redes (redes neuronales artificiales y funciones de base radial ([Ghasemi-Varnamkhasti et al., 2011](#)); ([Rodríguez-Gamboa et al., 2011](#)).

#### **1.6.2.5 Investigaciones en el uso de la Nariz electrónica en el control de alimentos**

El análisis de perfil aromático con la NE tiene gran importancia dentro del campo de los alimentos, ya que facilita el control de calidad de un producto, por medio de la medición de una característica sensorial muy importante: el aroma ([Carvajal, 2012](#)). Se pueden encontrar estudios relacionados con el control de calidad, de diversos alimentos como en la carne, leche y productos lácteos, huevos, diferentes granos, frutas ([Carvajal, 2012](#); [Hernando, 2003](#)), aceites, bebidas alcohólicas y no alcohólicas entre otros ([Balasubramaniana, 2006](#); [Gursoy, Somervuo, & Alatossava, 2009](#)), ([Hernando, 2003](#)).

Así mismo, se puede determinar con la NE, el tipo de producto que está siendo analizado y clasificar por región un determinado producto además la calidad, tiempo de maduración o de almacenamiento, vida útil, adulteraciones ([Breijo et al., 2013](#); [Defilippi et al., 2009](#); [Shilbayeh & Iskandarani, 2004](#)). Así como el nivel de deterioro o descomposición hasta determinar sabores. Cada uno de los diferentes estudios se basa en el uso de diferentes tipos de sensores y cada uno de los sistemas como la detección de señales y el software de análisis de datos. Debido a la complejidad de los alimentos, cada uno de los estudios se debe corroborar con otros análisis, bien sean fisicoquímicos o sensoriales para validar de esta forma el grado de detección de la nariz.

**Evaluación de la frescura:** ([Carvajal, 2012](#)), emplearon una NE comercial (Airsense PEN3, Alemania) conformada por 10 sensores óxido metálico (MOS), empleada para evaluar el aroma de la mora respecto al grado de calidad derivada de la degradación de esta fruta bajo condiciones de almacenamiento (4 y 21°C) en un tiempo de 5 días. A su vez un panel sensorial de seis panelistas también participaron en dicho análisis. Para la interpretación de los resultados en la evaluación de aroma para el perfil obtenido por la NE fueron analizados mediante la técnica estadística de Análisis de Componentes Principales (ACP), mientras que los datos del panel sensorial con la prueba no paramétrica de Friedman en conjunción con la prueba de comparaciones múltiples de Tukey-Kramer. Permitieron concluir que la nariz electrónica es capaz de detectar cambios aromáticos en la mora desde el primer día a las dos temperaturas estudiadas, mientras que el panel sensorial no detectó cambios a 4°C y sólo hasta el cuarto día percibía el cambio en la mora almacenada a 21°C. Así mismo, ([Breijo et al., 2013](#)), determinaron por NE, una clasificación de dos cultivares de Kaki (*Diospyros kaki*) por el estado de madurez, consiguiendo buenos resultados para monitorear y discriminar el aroma de la fruta en una manera rápida con sensores, MOS y técnicas de ACP.

([Hernando, 2003](#)), para su análisis, empleó una NE conformada por una matriz de sensores del tipo Microbalanzas de Cristal de Cuarzo (QCM) para la determinación de la calidad aromática de manzanas de la variedad *Fuji* y peras de la variedad *Doyenne du comice*. El tratamiento de las frutas se desarrolló a lo largo de dos cosechas consecutivas de estos cultivares recolectadas en distintos tiempos de maduración para luego ser sometidas a diferentes condiciones de almacenamiento (frío normal y atmósfera controlada), a distintos tiempos de almacenamiento y a tres tiempos diferentes de vida útil, ya que todos estos factores externos afectan a la composición aromática de la fruta tras la recolección. La validación de los resultados obtenidos por los sensores de la NE fueron realizados al comparar los resultados

con la información obtenida mediante técnicas de referencia para la caracterización del aroma como la cromatografía de gases. La NE responde fundamentalmente a cambios en el tiempo de almacenamiento al que han sido sometidos los frutos siendo posible la diferenciación entre los distintos tiempos de almacenamiento considerados tanto en la variedad *Fuji* como en la *Doyenne du Comice*, pero no diferencia entre los tipos de almacenamiento (cadena de frío y atmósfera controlada).

**Control de la calidad:** ([Balasubramaniana, 2006](#)), determinaron la calidad de muestras de cebada empacadas con una NE comercial (sistema de Cyranose-320TM conductor basado en polímeros). Las muestras a estudiar se contaminaron con moho (*Fusarium*) seguido del envasado acondicionándolas a 3 grados diferentes de humedad (13, 18, 20 y 25 g/g muestra) y a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  y 85% de humedad relativa por 4 semanas. Compararon las mediciones de las muestras realizando pruebas mediante la detección de un indicador “ergosterol” (esterol producido por hongos) que es generado por la presencia del moho. Las cebadas catalogadas como aceptables deben tener un valor menor de 3  $\mu\text{g} / \text{g}$  de ergosterol y valores mayores su inaceptabilidad. En general, la precisión de la clasificación total con modelos de clasificación de la NE, fue de 86.8% empleando análisis discriminante cuadrático (QDA) y 86,4 % lineal (LDA), indicando que en el estudio, existe un potencial en el uso del sistema de nariz electrónica para indicar el deterioro por mohos en granos almacenados, pero exige futuros estudios en esta dirección.

Por otra parte, ([Ghasemi-Varnamkhasti et al., 2011](#)) realizaron una comparación y discriminación de cerveza con alcohol y sin alcohol con NE compuesta por sensores (MOS) y análisis estadísticos, demostrando de esta forma sus diferencias. La clasificación de las cervezas fue encontrada con un 90 % y 100 % para las bebidas alcohólicas y no alcohólicas respectivamente, demostrando el uso de las NE para estos tipos de productos.



#### **1.6.2.6 Evaluación del café empleando NE:**

Con respecto al uso de NE en el café, las investigaciones han trabajado con el grano verde, grano tostado, muestras de café tostado y molido, además pruebas en extracción o café soluble ([Ongoa et al., 2012](#); [Pardo, Niederjaufner, Benussi, & Comini, 2000](#); [Rodríguez, Durán, & Reyes, 2009](#); [Shilbayeh & Iskandarani, 2004](#)). Por otra parte, ([Pardo et al., 2000](#)), estudiaron dos maneras diferentes de procesamiento de los datos de un sensor químico para interpretación y la capacidad de clasificación de una nariz electrónica, el objeto de estudio era hacer la diferenciación entre cuatro mezclas de café comercial que contiene hasta 12 tipos de cafés que son para ser consumido como Espresso, en presentaciones de granos de café tostado, tostado molido en la bebida extraída de café consiguiendo una clasificación del 100 % en los granos tostados y una baja reproducibilidad en la bebida extraída.

([Rodríguez et al., 2009](#)), analizaron muestras de café colombiano Arábica tipo exportación, en el laboratorio de control de calidad de Almacafé, Cúcuta, Colombia. Emplearon una NE denominada “A-NOSE”, conformada por 8 sensores (MOS) fabricados por Figaro Inc. El análisis consistió en detectar defectos en las pruebas de la taza de café Colombiano Excelso UGQ2, Excelso Europa y pasilla. Inicialmente trabajaron con el grano de café verde, donde concluyen que en ese estado el grano no arroja ningún valor de volatilidad, por tal razón someten a tostación y molido al grano de café, seguido de la extracción de las muestras con agua a 100 °C, para extraer los volátiles y analizarlos en la A-NOSE. Los datos fueron preprocesados por Análisis de Componentes Principales (PCA) y procesados mediante una red neuronal perceptrón multicapa (MLP), además los resultados fueron corroborados con pruebas de catación con expertos donde pudieron obtener una clasificación en nueve categorías de defectos, alcanzando un 92,5 % de confiabilidad siendo una técnica que se puede aplicar para estos tipos de clasificación para los café con defectos.

Para el café denominado civeta, ([Ongoa et al., 2012](#)), empleó para el estudio una la nariz electrónica (EOS835) conformado por 6 sensores óxido metal (MOX) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) para verificar la autenticidad de este tipo de café. Este estudio presentó un enfoque para el perfil de los atributos del aroma de café civeta filipino reconocido por ser el más costoso del mundo y caracterizado porque las semillas de café son ingeridas y excretados sin digerir por el palm civet (*Paradoxurus hermaphroditus*) un animal que habita en las selvas asiáticas. En los resultados se demostró que hubo gran diferenciación del café obtenido como civeta con aquel que no se somete a este proceso, destacándose al menos 47 componentes principales en ambas muestras que difieren en su concentración. Por otra Parte ([Shilbayeh & Iskandarani, 2004](#)) emplearon para el control de calidad del café una NE con sensores de la serie Figaro TGS800 caracterizado por tener un elemento de calentamiento integrado. La prueba del sistema se llevó a cabo usando diferentes tipos de café según el grado de tuestión (claro-oscuro), encontrándose una adecuada discriminación y clasificación de las muestras.

## **1.7 ANALISIS ESTADISTICO**

Los análisis estadísticos para estos tipos de estudios son generalmente el Análisis e Componentes principales y el Análisis de Conglomerados Jerárquicos, los cuales se describen a continuación.

### **1.7.1 Análisis de componentes principales (PCA)**

El análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en ingles), es una metodología que convierte las variables en un conjunto más pequeño de nuevas variables, las cuales explican la mayoría de la varianza del conjunto inicial. De acuerdo con esto, los objetivos del PCA son: generar nuevas variables que contengan la información en un conjunto de datos; disminuir la dimensión del espacio de los datos; en lo posible, eliminar variables de poca aportación al estudio;

facilitar la interpretación de los datos ([Díaz, 2002](#); [Mancha Agresti et al., 2008](#)).

### **1.7.2 Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA)**

El procedimiento del Análisis de conglomerados jerárquico permite aglomerar tanto casos como variables y elegir entre una gran variedad de métodos de aglomeración y medidas de distancia. Comienza con el cálculo de la matriz de distancias usando la distancia geométrica o euclidiana entre los elementos de la muestra (casos o variables). Esa matriz contiene las distancias existentes entre cada elemento y todos los restantes de la muestra. A continuación se buscan los dos elementos más próximos (es decir, los dos más similares en términos de distancia) y se agrupan en un conglomerado. El conglomerado resultante es indivisible a partir de ese momento: de ahí el nombre de jerárquico asignado al procedimiento. De esta manera, se van agrupando los elementos en conglomerados cada vez más grandes y más heterogéneos hasta llegar al último paso, en el que todos los elementos muestrales quedan agrupados en un único conglomerado global.

## 2 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

#### IDENTIFICACION DE CAFÉ (*Coffea arábica*) ADULTERADO CON HABA (*Vicia faba*) TOSTADA Y MOLIDA

Identificar café (*Coffea arábica*) adulterado con Haba (*Vicia faba*) tostada y molida mediante la Nariz Electrónica – B-NOSE como alternativa para el control de calidad de las empresas del sector cafetero.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar las características físico - químicas del Café (*Coffea arábica*) y del Haba (*Vicia faba*) tostados y molidos.
- Determinar los compuestos volátiles al café (*Coffea arábica*) y Haba (*Vicia faba*) tostados y molidos.
- Detectar el café (*Coffea arábica*) adulterado con Haba (*Vicia faba*) tostada y molida.

### 2.3 PLAN DE TRABAJO

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados se estableció el plan de trabajo que se detalla a continuación:

#### 2.3.1 Selección de la muestra

Para los ensayos se emplearon muestras de Café de la especie *Coffea arábica* variedad caturra y Habas (*Vicia faba*) tostadas y molidas. Se trabajaron cuatro concentraciones de adulteración, en concentraciones inferiores al 20 % de adulterante, ya que un catador entrenado es capaz de detectar adulteraciones superiores a esta. El haba (*Vicia faba*) fue empleada en el estudio debido a que no hay referentes del uso en adulterante en el café tostado y molido, pero en la región

tiene fácil adquisición y es económica. Se tomaron muestras de café arábigo, tostadas (4 kg) a  $150 - 175 \pm 2$  °C, entre 17 y 19 minutos y haba seleccionada, clasificada y tostada a  $222 \pm 1$  °C por 45 minutos; Las muestras adulteradas en proporciones peso/peso de 5, 10, 15 y 20 %, fueron mezcladas, homogeneizadas y empacadas en bolsas trilaminadas flowpack de 200 g, selladas, rotuladas y almacenadas ( $16 \pm 1$  °C).

### 2.3.2 Protocolos de los análisis de las muestras

Las muestras identificadas como: Haba, Café y café adulterado en concentraciones p/p (5, 10, 15, y 20 %), tostadas, molidas, selladas, rotuladas y almacenadas a  $16 \pm 1$  °C, fueron sometidas a análisis físicos y químicos según lo estipulado en la NTC 3534 del año 2007. La fracción volátil se realizó mediante la microextracción en fase sólida (SPME) que permite la extracción simultánea y pre-concentración de analitos y cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MS). El protocolo seguido para la NE, fue realizado según lo estipulado por ([Carvajal Ferrer, 2013b](#)).

- **Análisis físicos:** La calidad física de las muestras fue determinada mediante los análisis de color, tamaño de partícula, porcentaje de extracción, porcentaje de sólidos solubles.
- **Análisis químicos:** La calidad química de las muestras fue determinada mediante los análisis de humedad, y cafeína.
- **Análisis termogravimétrico:** termogravimetría (TGA, por sus siglas en ingles) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en ingles).
- **Análisis presuntivo de los volátiles del aroma de café:** cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS, por sus siglas en ingles)
- **Análisis olfatométrico electrónico:** empleando la Nariz Electrónica B-NOSE.

### **2.3.3 Detección del grado de adulteración al café (*Coffea arábica*) y Haba (*Vicia faba*) tostados y molidos.**

Se estableció un diseño experimental en bloques completamente aleatorio. Los resultados de todos los análisis se procesaron con el software estadístico R

### 3 METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación fue realizado en las instalaciones de la empresa “Cafetales de Colombia”, ubicado en el Municipio de Cúcuta, Norte de Santander. Los ensayos de laboratorio se realizaron en los Laboratorios de Análisis Físico-Químico y Tecnología del Café de la Universidad de Pamplona.

#### 3.1 MATERIALES

Las muestras a trabajar en los análisis del presente trabajo fueron:

- **Muestras:** Café de la especie *Coffea arábica* y Habas (*Vicia faba*)
- **Muestras de café adulterados:** mezclas compuestas de café y haba en proporciones de 5, 10, 15 y 20 %.

##### 3.1.1 Diseño experimental

El diseño experimental se realizó en bloques completamente aleatorio. Los resultados de todos los análisis se procesaron con el software estadístico R ([R Core Team, 2015](#)). En el análisis de la calidad del café, para el estudio de las muestras de café, haba y café adulterado, se realizaron los siguientes análisis:

**N=** 1MC x 1MH x 4 MAC x 6 FQ x 2ATG x 1APV x 1NOSE x 3R

**N=** 144 muestras Donde:

N= Número de muestras empacadas para analizar

MC= Café 100 %

MH= Muestra de Haba 100%

MAC= Concentraciones de adulteración del café

AFQ= Número de pruebas fisicoquímicas

ATG= Número de pruebas termo gravimétricas

APV= Número de pruebas presuntivas de los volátiles del aroma de café

NOSE= Análisis con la NE

R= Número de repeticiones

## **3.2 MÉTODOS**

### **3.2.1 Evaluación de las características físico-químicas y térmicas del café (*Coffea arábica*), haba (*Vicia faba*) y café adulterado.**

Para el desarrollo de este objetivo se procedió a las operaciones de tostado y molido de las muestras de café (*Coffea arábica*) y haba (*Vicia faba*); así como los análisis exigidos en la NTC 3534. A continuación se describen las actividades realizadas:

#### **3.2.1.1 Obtención del café tostado y molido**

Para el estudio se empleó granos verdes de café arábigo, variedad Caturra. El café fue procedente de la Vereda La Aramba, del municipio de Ragonvalia. La trilla del café pergamino se realizó en las instalaciones de la empresa Cafetales de Colombia, Cúcuta Norte de Santander. El número de malla usado fue el número 16. La muestra de café se pasó a una tostadora marca Granel con tambor rotatorio infrarrojo y equipado con quemadores a gas propano. La cantidad de muestra tostada fueron 4 kg. Las condiciones de tostación para el café fueron: temperatura inicial a  $150 \pm 2$  °C, hasta alcanzar  $175 \pm 2$  °C, como temperatura final; con un tiempo final de tueste entre 17 y 19 minutos.

La molienda del café tostado, se realizó con un molino eléctrico marca Italsa, con capacidad para 500 g, bajo las especificaciones de la empresa. El café tostado y molido se empacó en bolsas trilaminadas flowpack para café en presentación de 200 g debidamente selladas y rotuladas, mantenidas a temperatura ambiente de  $27,6 \pm 2$  °C y luego trasladadas a las instalaciones de la Universidad de Pamplona, Pamplona, Norte de Santander que cuenta con una temperatura promedio de  $16 \pm 2$  °C.

#### **3.2.1.2 Obtención del haba tostada y molida**

La muestra del haba fue adquirida en el Centro de Acopio de la ciudad de Pamplona, Norte de Santander, en condiciones de material seco. Las operaciones de tostado



y molido fueron realizada en las instalaciones de la Universidad de Pamplona en el laboratorio de Tecnología del café. Como tratamiento previo la leguminosa fue sometida a operaciones unitarias de selección y clasificación según lo establecido por el *Codex Alimentarius* para determinadas legumbres ([FAO/WHO., 1989](#)). Las habas seleccionadas se sumergieron en agua a temperatura ambiente ( $16 \pm 1$  °C), en relación 1:3 peso/volumen (P/V), por un tiempo de 9 horas, luego de este tiempo las semillas limpias se dejaron secar en una bandeja en acero inoxidable a temperatura ambiente ( $16 \pm 1$  °C), por un periodo de 24 horas ([Bjarnason & Carpenter, 1970](#)). La tostación fue realizada en un recipiente de teflón abierto con agitación constante para mantener un tostado uniforme y finalizó cuando el grano presentó una coloración oscura, la temperatura a emplear fue  $222 \pm 1$  °C por un tiempo de 45 minutos. Los granos de haba tostados se trasladaron a un molino de discos manual, marca Corona y el material fue empacado en bolsas trilaminadas flowpack para café en presentación de 200 g debidamente selladas y rotuladas.

#### **3.2.1.3 Preparación de las muestras de café tostado y molido adulterado con habas.**

Se prepararon muestras de café adulterado con contenidos de 5, 10, 15 y 20 % en masa de habas y el restante de café. Una vez mezcladas y homogeneizadas las muestras, estas fueron empacadas en bolsas trilaminadas flowpack de 200 g, selladas y rotuladas. Todas las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente.

#### **3.2.1.4 Análisis físico a las muestras tostadas y molidas de: café (*Coffea arábica*), haba (*Vicia faba*) y café adulterado con haba.**

Los análisis físicos fueron: determinación del color, tamaño de partícula, porcentaje de extracción y porcentaje de rendimiento. Los análisis químicos fueron: Humedad, y cafeína. Los análisis detallados se describen a continuación.

#### **3.2.1.4.1 Determinación del color o grado de tostación**

Para determinar el grado de tostación, el procedimiento se realizó según la NTC 2442 ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 2004](#)), por método de colorimetría empleando un espectrofotocolorímetro X-RITE, con un observador de 10 ° e iluminante D65. Con un espacio de color Cie L\*a\*b\*, donde L\* es la luminosidad (0: negro; 100: blanco), a\* indica el componente rojo-verde para valores positivos y negativos respectivamente y b\* representa las tonalidades amarillo-azul para valores positivos y negativos respectivamente. El resultado se expresó en unidades de L\*.

#### **3.2.1.4.2 Determinación del tamaño de partícula**

Con el fin de determinar el tamaño de partícula, se prosiguió según lo indicado en la NTC 2441 ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 1996](#)), con algunas modificaciones. Se usó para el análisis 50 g de muestra que fue analizada en el equipo Ro-tap, el cual consta de un juego de 8 tamices marca Tyler de diferentes aberturas con las siguientes especificaciones: tamiz superior, abertura de 2 mm seguido por 1 mm, 0,5 mm, 0,355 mm, 0,212 mm, 0,150 mm, 0,106 mm y 0,0063 mm y el fondo. La operación de tamizado se realizó por 20 minutos, en el ciclo y potencia 9, al final del cual se pesó cada tamiz con ayuda de una balanza marca Oauhs con precisión de  $1,0000 \pm 0.0001$  g. De esta forma se determinó la cantidad de material retenido en cada uno de los mismos. Los resultados del tamaño de partícula se expresan en milímetros (mm), así como el coeficiente de uniformidad y el coeficiente de correlación.

#### **3.2.1.4.3 Determinación de sólidos solubles y extracción**

La extracción de sólidos solubles y el porcentaje de extracción, se realizó según los lineamientos de la NTC 4602-1 ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 1999](#)), por medio de la técnica de goteo. Se empleó  $18 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$  de muestra tostada y molida, y 300 mL de agua a punto de ebullición. Los resultados fueron expresados en porcentaje masa a masa, al igual que el rendimiento de

extracción. Cada prueba se realizó por triplicado.

### **3.2.1.5 Análisis químico a las muestras tostadas y molidas de: café (*Coffea arábica*), haba (*Vicia faba*) y café adulterado con haba.**

#### **3.2.1.5.1 Determinación de humedad**

La determinación de humedad se realizó acorde a la NTC 2558 ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 2000](#)), con una balanza de humedad marca Lexus, modelo Dexter 3 con capacidad para 200 g. La técnica aplica el método de pérdida en masa a 103 ° C, causada principalmente por agua y material volátil (dióxido de carbono, ácidos volátiles, etc.), que son vaporizados bajo las condiciones especificadas. Los resultados se expresan como porcentaje en masa de la muestra.

#### **3.2.1.5.2 Determinación de cafeína**

La determinación de la cafeína se desarrolló con base en el método ISO 10727-2 para la determinación del contenido de cafeína en té y té instantáneo. Se usó como materiales de referencia certificados: xantinas cafeína (Part N° C8960-250G, *Sigma-Aldrich*), teobromina (Part N° T1633-25G, *Sigma-Aldrich*). El análisis de las muestras fue realizado en el laboratorio CROM-MASS de la Universidad Industrial de Santander (UIS). El análisis se realizó en un cromatógrafo líquido (LC) *Agilent Technologies 1200 Series* (Palo Alto, California, EE.UU.) con detector UV-Vis de arreglo de diodos (DAD), a  $\lambda = 210$  nm. La columna empleada en el análisis fue ZORBAX Eclipse XDB (C18) (*Agilent Technologies*), 150 mm x 4.6 mm (d.i.) x 50  $\mu\text{m}$  (tamaño de partícula). La inyección se realizó en modo automático ( $V_{\text{iny}} : 20 \mu\text{L}$ ) con composición fija de la fase móvil agua : metanol (80 : 20, v / v) a un flujo de 1 mL / min. Para la cuantificación de xantinas como la cafeína, se empleó la técnica de estandarización externa, para ello, se utilizó el factor de respuesta ( $R_f$ ) establecido del análisis de la solución patrón de cafeína en diferentes concentraciones. Los resultados se expresaron en porcentaje peso - peso,

comparando el Nivel Mínimo de Detección y el Nivel máximo de Detección.

### **3.2.1.6 Análisis Termogravimétrico del grano de café (*Coffea Arábica*) y habas (*Vicia Faba*) y mezcla**

En el análisis Termogravimétrico para la evaluación los cambios químicos y físicos durante el calentamiento de los granos verdes de café y las habas se realizó mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA) con un analizador térmico SDT-Q600 de TA Instruments. Los análisis fueron sometidos a un intervalo de temperatura de 50 °C a 300 °C con atmósfera de aire sintético a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto hasta una temperatura de 270 °C.

### **3.2.2 Determinación de la composición química del café (*Coffea arábica*), haba (*Vicia faba*) y café adulterado**

Las muestras de café, habas y el café adulterado se analizaron empleando la técnica de Cromatografía de gases acoplado a masas, realizada en el laboratorio CROM-MASS de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

#### **3.2.2.1 Cromatografía de gases acoplado a masas (GC/MS)**

Se determinó la composición química (cantidad relativa, % e identificación presuntiva), empleando cromatografía de gases con detector selectivo de masas, operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencias (*full scan*). La extracción – concentración simultánea de los compuestos de la fase de vapor se llevó a cabo usando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME), con monitoreo en fase de vapor (*headspace*) empleando una fibra de sílice fundida recubierta con PDMS / DVB de 65 µm de espesor (PDMS / DVB – 65 µm). El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies* 5975C) operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencia (*full scan*). La columna empleada en el análisis fue DB – 5MS (J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.) [5 % - fenil-poli (dimetilsiloxano), 60 m x x0.25 mm x 0.25 m]. La inyección

se realizó en modo Split (10:1) con el dispositivo de SPEM. Para expresar los resultados con respecto a la identificación presuntiva, se estableció con base a los espectros de masa (EI, 70eV), usando las bases de datos de Adams, Wiley 138 y NIST05.

### **3.2.3 Determinación de la presencia de adulterante en el café con nariz electrónica**

El análisis del grado de adulteración de las muestras de café (*Coffea arábica*) adulterado con habas (*Vicia faba*), se empleó la Nariz Electrónica, B-NOSE desarrollada en la Universidad de Pamplona, Norte de Santander ([Carvajal Ferrer, 2013a](#)). El sistema multisensorial se compone del muestreo (espacio de cabeza estático), el flujo constante, una matriz de sensores químicos, y un sistema informático.

#### **3.2.3.1 Determinación de adulterantes por NE, B-NOSE**

Para la determinación de los volátiles se realizó la prueba de taza. En un vaso de precipitado se colocaron  $3.50 \pm 0.01$  g de muestra tostadas y molidas, se llevó a la cámara de concentración de la B-Nose. Luego, se adicionó 50 mL de agua a punto de ebullición dejando reposar por 15 s, pasado este tiempo se agitó (romper taza) con ayuda de un agitador de vidrio, en ese momento se procedió a cerrar la cámara de concentración. Los volátiles obtenidos en la prueba de taza fueron arrastrados con ayuda de la bomba de aire hacia la cámara de medida y posterior adquisición de datos.

#### **3.2.4 Análisis estadístico de los resultados**

Los datos físico - químicos obtenidos se sometieron a un análisis de varianza con un 95 % de confianza, con el fin de comprobar la hipótesis de que las variables estudiadas son significativamente diferentes. Con los resultados obtenidos, se les realizó la comprobación de la normalidad (test de Shapiro-wilks) y la igualdad de la

varianzas (homocedasticidad con el test de Levene), de los datos de las muestras (café, haba y café adulterado), se aceptó si el p-valor era mayor del 0.05 para la normalidad y la homocedasticidad, cuando el p-valor era mayor a 0.05, indicando que los datos tenían varianzas iguales.

Los resultados de los análisis de los compuestos volátiles obtenidos por GCMS, se les realizaron los análisis: Jerárquico de Conglomerados (HCA) y Componentes Principales (PCA), así como a los datos obtenidos en la nariz electrónica B-Nose. Cada uno de los análisis fueron realizados usando el software R ([R Core Team, 2015](#)).

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la determinación del grado de adulteración de muestras de café mezcladas con haba empleando NE dando cumplimiento a cada uno de los objetivos planteados:

### 4.1 EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL CAFÉ (*Coffea arábica*), HABA (*Vicia faba*) Y CAFÉ ADULTERADO

El análisis de varianza (con un 95% de confianza) realizado a los resultados de las mediciones de las características: diámetro de partícula, humedad, sólidos solubles, rendimiento de extracción, parámetros de color (luminosidad,  $b^*$  y  $a^*$ ), demostró que la mayoría de las muestras evaluadas (haba, café y café adulterado con haba) provenían de una población normal, estos resultados fueron obtenidos del test de Shapiro-wilks (tabla 4). Sólo en los parámetros: humedad (café), sólidos solubles (café, haba15%, haba20%), extracción (café y haba), luminosidad (haba10%), parámetro de color  $b^*$  (haba15%) revelaron que no provenían de una población normal, es decir se aceptó la hipótesis nula ( $H_0$ )= *Los datos no proceden de una distribución poblacional normal.*

**Tabla 4.** Prueba de Shapiro-Wilks para determinar la normalidad de las muestras de café, haba y café adulterado.

Muestra	Shapiro Wilks		p-valor <sup>a</sup>
<b>Diámetro de partícula</b>			
Café	0.967	0.868	No se acepta $H_0$
Haba	0.891	0.203	No se acepta $H_0$
Haba(5%)	0.853	0.080	No se acepta $H_0$
Haba(10%)	0.885	0.179	No se acepta $H_0$
Haba(15%)	0.965	0.850	No se acepta $H_0$
Haba(20%)	0.884	0.174	No se acepta $H_0$
<b>Humedad</b>			
Café	0.664	0.001	Se acepta
Haba	0.982	0.974	No se acepta $H_0$

<b>Muestra</b>	<b>Shapiro Wilks</b>		<b>p-valor<sup>a</sup></b>
Haba(5%)	0.957	0.771	No se acepta $H_0$
Haba(10%)	0.881	0.159	No se acepta $H_0$
Haba(15%)	0.921	0.404	No se acepta $H_0$
Haba(20%)	0.925	0.432	No se acepta $H_0$
<b>Sólidos Solubles</b>			
Café	0.817	0.032	Se acepta
Haba	0.869	0.120	No se acepta $H_0$
Haba(5%)	0.773	0.010	Se acepta
Haba(10%)	0.840	0.058	No se acepta $H_0$
Haba(15%)	0.940	0.578	No se acepta $H_0$
Haba(20%)	0.817	0.032	Se acepta
<b>Extracción</b>			
Café	0.736	0.004	Se acepta
Haba	0.727	0.003	Se acepta
Haba(5%)	0.904	0.275	No se acepta $H_0$
Haba(10%)	0.933	0.514	No se acepta $H_0$
Haba(15%)	0.945	0.640	No se acepta $H_0$
Haba(20%)	0.837	0.054	No se acepta $H_0$
<b>Luminosidad</b>			
Café	0.960	0.799	No se acepta $H_0$
Haba	0.912	0.332	No se acepta $H_0$
Haba(5%)	0.825	0.040	Se acepta
Haba(10%)	0.833	0.048	Se acepta
Haba(15%)	0.899	0.245	No se acepta $H_0$
Haba(20%)	0.966	0.859	No se acepta $H_0$
<b>Parámetro a*</b>			
Café	0.853	0.080	No se acepta $H_0$
Haba	0.938	0.558	No se acepta $H_0$
Haba(5%)	0.878	0.150	No se acepta $H_0$
Haba(10%)	0.856	0.087	No se acepta $H_0$
Haba(15%)	0.954	0.730	No se acepta $H_0$
Haba(20%)	0.895	0.226	No se acepta $H_0$
<b>Parámetro b*</b>			
Café	0.910	0.317	No se acepta $H_0$
Haba	0.873	0.131	No se acepta $H_0$
Haba(5%)	0.836	0.052	No se acepta $H_0$
Haba(10%)	0.878	0.149	No se acepta $H_0$
Haba(15%)	0.820	0.035	Se acepta



Muestra	Shapiro Wilks	p-valor <sup>a</sup>
Haba (20%)	0.835	0.050

Hipótesis de la normalidad:

$H_0$  = Los datos no proceden de una distribución poblacional normal.

$H_a$  = Los datos proceden de una distribución poblacional normal.

Los resultados de la prueba de Levene, para la evaluación de la igualdad de varianzas (homocedasticidad), se detallan en la tabla 5. Los datos de las características que presentaron varianzas iguales ( $p > 0.05$ ) fueron: la uniformidad, el rendimiento de extracción, y en el color, el parámetro a\*.

**Tabla 5.** Prueba de Levene para determinar la homocedasticidad de las características de las muestras de café, haba y café adulterado.

Propiedad	Estadístico F	p-valor	Análisis de Varianza
Diámetro	3.094	0.017	Welch
Uniformidad	0.837	0.530	Anova
Humedad	2.491	0.044	Welch
Sólidos Solubles	5.046	0.001	Welch
Extracción	1.145	0.350	Anova
Luminosidad*	3.456	0.010	Welch
Parámetro a *	2.266	0.063	Anova
Parámetro b *	2.753	0.029	Welch

No obstante, los resultados de normalidad y análisis de varianza realizados, revelaron que la prueba de ANOVA es robusta con respecto a la normalidad y sensible según la homocedasticidad ([Montgomery, 2005](#)). Debido a que el test de Levene indicó que el diámetro de partícula, humedad, sólidos solubles, luminosidad\* y el parámetro b\* son heterocedásticos (tabla 5), la prueba de Welch fue empleada para el análisis de varianza ([Welch, 1951](#)).

Los resultados de los análisis post-hoc, para determinar las diferencias entre pares de muestra se resumen en la tabla 6. La “X”, identifica las diferencias estadísticamente significativas a un p-valor  $< 0.05$ .

**Tabla 6.** Resumen de las pruebas post-hoc de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%.

	L <sup>*a</sup>	a <sup>*b</sup>	b <sup>*a</sup>	Diámetro <sup>a</sup>	Uniformidad <sup>b</sup>	SS <sup>a</sup>	Extracción <sup>b</sup>	Humedad <sup>a</sup>
Café:Haba	X	X	X	X	X	X	X	X
Café:Haba5%		X		X		X		
Café:Haba10%		X		X				
Café:Haba15%	X	X	X	X		X		
Café:Haba20%	X	X	X	X		X		
Haba:Haba5%	X	X	X	X	X	X	X	X
Haba:Haba10%	X	X	X	X	X	X	X	X
Haba:Haba15%	X	X	X	X	X	X	X	X
Haba:Haba20%	X	X	X	X	X	X	X	X
Haba10%:Haba5%								
Haba10%:Haba15%	X			X				
Haba10%:Haba20%	X							X
Haba15%:Haba5%	X		X					X
Haba15%:Haba20%								X
Haba20%:Haba5%	X	X	X					X

<sup>a</sup>: Prueba de Games-Howell ([Games & Howell, 1976](#))

<sup>b</sup>: Prueba de Tukey

Según los resultados obtenidos en las pruebas post-hoc (tabla 6), el haba tostada y molida presentó diferencia estadísticamente significativa ( $p$ -valor  $< 0.05$ ) con el café en cada una de las características evaluadas, demostrando ser muy diferentes entre sí.

Al analizar por pares de muestras, el efecto de la adición del haba tostada y molida al café, en las características evaluadas, las principales diferencias fueron para: el tamaño efectivo de partícula y el parámetro cromático  $a^*$ , que presentaron diferencia estadísticamente significativa a un  $p$ -valor  $< 0.05$ . La luminosidad ( $L^*$ ), y la coordenada cromática  $b^*$ , presentaron diferencias estadísticamente significativas ( $p$ -valor  $< 0.05$ ) entre el café y el café adulterado en concentraciones altas (15 y 20 %).

**4.1.1 Análisis de color CIE (Comisión Internacional de Iluminación) para determinar el grado de tostión de las muestras café (*Coffea arábica*), haba (*Vicia faba*) y café adulterado con haba.**

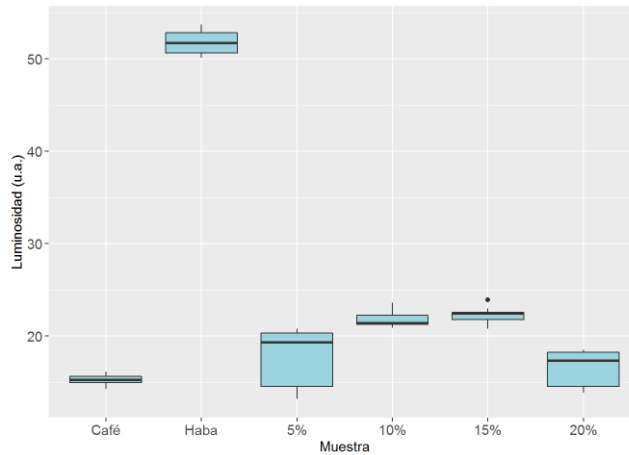
El color en el café expresa el grado de torrefacción al cual fue sometido el café, en la tabla 7, se evidencian los resultados expresados en el espacio CIEL a\*b\*.

**Tabla 7.** Color de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%.

Muestra	L*	a*	b*
Café	15.17 ± 0.61	8.31 ± 0.23	9.44 ± 0.29
Haba	51.79 ± 1.36	3.48 ± 0.31	12.49 ± 0.34
Haba5%	16.50 ± 1.98	7.49 ± 0.30	9.47 ± 0.74
Haba10%	17.86 ± 3.05	7.01 ± 0.39	9.81 ± 1.07
Haba15%	21.87 ± 0.89	7.22 ± 0.55	10.67 ± 0.38
Haba20%	22.27 ± 0.90	6.76 ± 0.69	10.57 ± 0.57

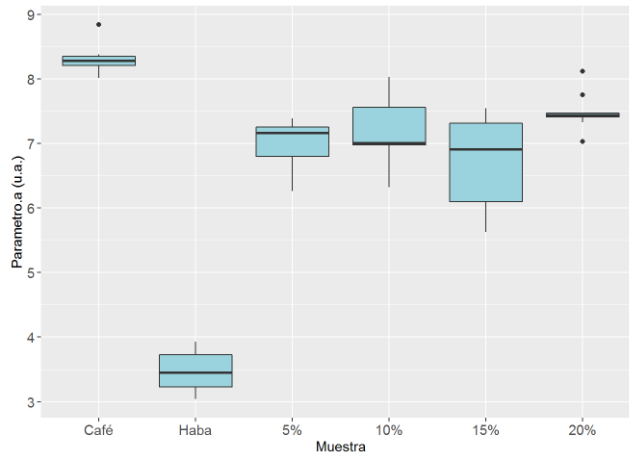
n= 18. Media ± Desv. Típica

En la figura 6, se muestran los resultados para el parámetro de luminosidad (L\*). El valor L\*, para el café se encuentra en un valor igual a 15,17 ± 0,61 (tabla 7), catalogado según la NTC 3534 como un café oscuro. Como el parámetro L\*, es un indicador del grado de tostación, el haba alcanzó valores mayores a 22, catalogado con un grado de tostación claro. Según los parámetros evaluados (tabla 6), hay una diferencia marcada en el parámetro de color L\* del café, con respecto al haba y la muestras adulteradas al 15 % y 20 % ( $\alpha = 0.05$ ,  $p < 0.05$ ). A medida que se adicionó haba al café, el valor L\* aumentó, presentándose diferencia mínima significativa con respecto al café puro, y sólo es diferenciado a concentraciones superiores al 10 %.



**Figura 6.** Diagrama de cajas de la luminosidad\* para las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20% con haba.

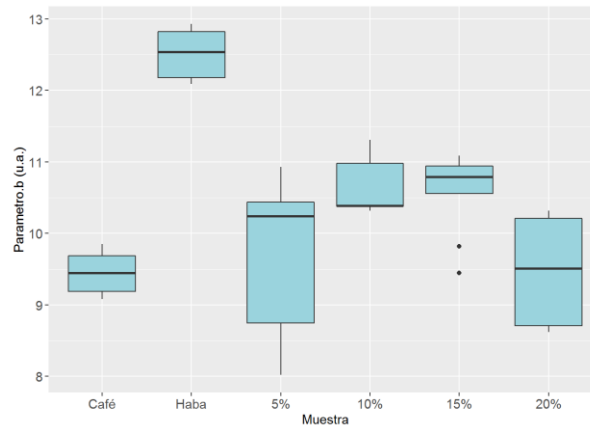
El parámetro  $a^*$ , correspondiente a las tonalidades rojas-verde (figura 7), presentó diferencias significativas entre el café, haba y el café con las muestras adulteradas, así como entre el haba y las adulteraciones ( $\alpha=0.05$ ,  $p<0.05$ ). Además, las muestras adulteradas al 5% fueron significativamente diferentes a las muestras con adulteración al 20%.



**Figura 7.** Diagrama de cajas para el parámetro de color  $a^*$  para las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20% con haba.

El parámetro  $b^*$ , el cual mide las tonalidades amarillos-azul (figura 8), difieren

significativamente entre el café y el haba, y el café con las adulteraciones al 15% y 20%, mientras que el haba difiere con todas las adulteraciones. La muestra de café adulterado al 5% con haba, difiere de las adulteraciones al 15% y 20%.



**Figura 8.** Diagrama de cajas para el parámetro de color b\* para las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20% con haba.

El parámetro del color más significativo en el café es L\*, en estudios han demostrado que éste es el valor más relevante en términos de diferencia del color para el tostado de café, es decir, el grado de tostación es dependiente del tipo de muestra y la temperatura de tostación ([A. S. Franca, L. S. Oliveira, R. C. Oliveira, P. C. M. Agresti, & R. Augusti, 2009](#)), lo que significa que el haba no alcanzó las tonalidades medias ni altas correspondientes a café oscuros con valores de L\* entre 18.5 – 22.

El coeficiente de correlación de Pearson, entre el porcentaje de haba y el parámetro de la luminosidad (tabla 8), fue de 0,991 indicando una correlación alta y positiva, lo cual significa una dependencia total entre las variables, es decir, a medida que aumenta la cantidad de adulterante (haba), la luminosidad tiende a ser mayor y se acerca a los valores claros.

**Tabla 8.** Matriz de correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre parámetros de color con el grado de adulteración

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Adulteración</b>
<b>L*</b>	1	-0.9236 <sup>+</sup>	0.884 <sup>+</sup>	0.991 <sup>+</sup>
<b>a*</b>		1	-0.7059	-0.950 <sup>+</sup>
<b>b*</b>			1	0.830 <sup>+</sup>
<b>Adulteración</b>				1

<sup>+</sup> Significativo a un valor de  $p < 0.05$  (dos colas).

Por el contrario, el valor  $a^*$  (verdes - rojos), tiene una correlación negativa y significativa (-0,950) con la cantidad de adulterante, a razón que aumenta el contenido de haba en el café, las tonalidades rojas disminuyen en todos los tratamientos (adulteraciones).

Las tonalidades amarillas - azules ( $b^*$ ), fueron menor en el café puro, pero a medida que se adultera con haba, aumentan lo cual se evidencia en la correlación positiva y significativa para este parámetro (0,830). De acuerdo a esto, el haba debe ser sometida a condiciones de tostación más severas para alcanzar valores de color similares al café tostado. Por lo tanto, el café y el adulterante, es decir, el haba deben ser tostados por separado ([Oliveira et al., 2009](#)).

Sin embargo, los parámetros de color no son confiables en la determinación del grado de adulteración del café tostado y molido ([Franca et al., 2009](#)).

#### **4.1.2 Tamaño de partícula y coeficiente de uniformidad**

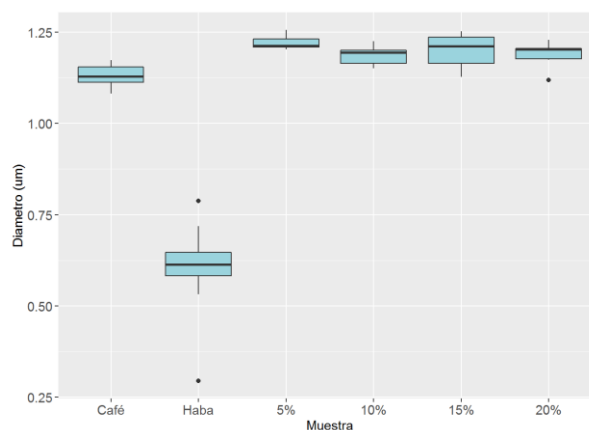
El Tamaño de partícula obtenido en la molienda del café y las muestras de café adulterado fue catalogado como una partícula gruesa, los datos se presentan en la tabla 9.

**Tabla 9.** Tamaño de partícula y coeficiente de Uniformidad de las muestras de café,

haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%.

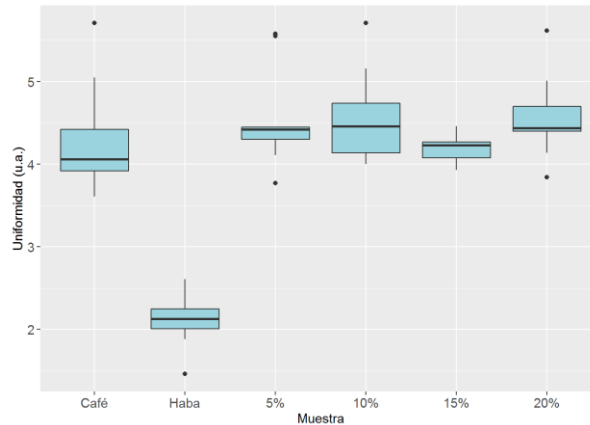
Muestra	Diámetro (mm)	Coefficiente de Uniformidad
Café	1.13 ± 0.03	4.30 ± 0.67
Haba	0.60 ± 0.14	2.10 ± 0.32
Haba5%	1.19 ± 0.03	4.56 ± 0.51
Haba10%	1.22 ± 0.02	4.56 ± 0.61
Haba15%	1.18 ± 0.02	4.60 ± 0.55
Haba20%	1.20 ± 0.05	4.20 ± 0.18

Con respecto al tamaño medio, el haba obtuvo un diámetro medio de partícula, diferenciándose en este parámetro, además es diferente a todas las demás muestras (figura 9). La diferencia entre el tamaño de partícula del café y el haba se debe a que fueron molidos en equipos diferentes (ver sección 2.2.1).



**Figura 9.** Diámetro de partícula de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%,15% y 20%.

En consecuencia, esta propiedad no se puede emplear como un indicador de adulteración. Es de anotar, la uniformidad en el café (tabla 9) es de  $4.30 \pm 0.67$ , lo cual indica una menor dispersión de la distribución del tamaño de las partículas, mientras el haba tiene un coeficiente de uniformidad de  $2.10 \pm 0.32$  (figura 9), por lo que no cumple lo establecido en la NTC3534 ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 2007](#))



**Figura 10.** Coeficiente de uniformidad de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%,15% y 20%.

Se puede establecer que la adulteración del café tiene una correlación negativa y significativa con el diámetro de partícula y con el coeficiente de uniformidad (tabla 10), es decir, para este caso, donde el haba y el café no presentaron el mismo tamaño de partícula (figura 9), se puede establecer que a mayores concentraciones de adulterante (haba) el diámetro de partícula disminuye y para el coeficiente de uniformidad, entre más cantidad de adulterante, disminuye dicho coeficiente. La relación entre el tamaño de partícula y grado de molienda (coeficiente de uniformidad), determina el tiempo de preparación de la bebida, ya que a mayor tamaño de partícula mayor tiempo de preparación ([Castaño-Castrillón et al., 2000](#); [Federación Nacional de Cafeteros, 2005](#); [Guevara Barreto et al., 2005](#)).

**Tabla 10.** Matriz de correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre diámetro de partícula y el coeficiente de uniformidad con el grado de adulteración

	Adulteración	Diámetro Partícula	Uniformidad
Adulteración	1	-0.926 <sup>+</sup>	-0.858 <sup>+</sup>
Diámetro Partícula		1	0.873 <sup>+</sup>
Uniformidad			1

<sup>+</sup> Significativo a un valor de  $p < 0.05$  (dos colas).



#### 4.1.3 Determinación de Sólidos solubles y rendimiento de extracción.

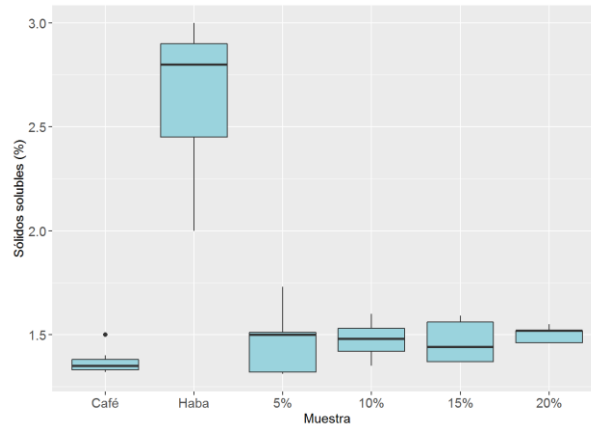
El análisis de varianza, tanto de los sólidos solubles como el porcentaje de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado muestra que al menos una de las muestras es significativamente diferente ( $\alpha=0.05$ ,  $p<0.05$ ). Adicionalmente, el análisis post-hoc muestra que el café y el haba son diferentes en ambas propiedades. Los resultados de estas evaluaciones se observan en la tabla 11.

**Tabla 11.** Sólidos solubles y rendimiento de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%.

Muestra	Sólidos Solubles (%)	Extracción (%)
Café	1.37 ± 0.06	17.19 ± 2.80
Haba	2.61 ± 0.37	40.76 ± 6.05
Haba5%	1.50 ± 0.03	20.12 ± 1.60
Haba10%	1.46 ± 0.14	19.81 ± 1.76
Haba15%	1.49 ± 0.09	18.66 ± 1.67
Haba20%	1.48 ± 0.10	18.79 ± 2.23

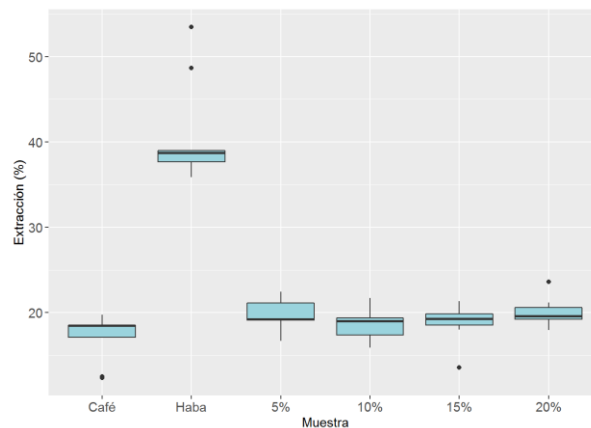
Por otro lado, el café difiere en el porcentaje de extracción, con las adulteraciones del 5% y 15%. Por su parte, el haba difiere en ambas propiedades con todas las adulteraciones.

Los sólidos solubles del café (figura 11) obtenidos fueron de  $1.37 \pm 0.06$ , esto de acuerdo a la norma NTC 4602-1 indica que el extracto es una bebida catalogada como fuerte, es decir, la intensidad del sabor ocasionada por los compuestos solubles del café es alta, con respecto a las muestras adulteradas los valores del % de extracción fueron mayores a 1.35, es decir la concentración de los compuestos del sabor en las bebidas son intensos.



**Figura 11.** Porcentaje de sólidos solubles de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%,15% y 20%.

El porcentaje de extracción del café (figura 11) fue  $17.19 \pm 2.80$ , lo que significa que la bebida obtenida por el método de goteo directo sería catalogada como subextraída, estas bebidas presentan sabores herbales y gusto a maní ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 1999](#)). Las muestras adulteradas, por su parte, presentaron valores entre 18 y 20%, y serían bebidas con valores óptimos de extracción, de los compuestos que aportan el mejor sabor y aroma ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 1999](#)).



**Figura 12.** Porcentaje de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20%.

Los coeficientes de correlación de Pearson entre la adulteración (tabla12), sólidos

solubles y el porcentaje de extracción son altos y positivos. Esto indica, mayores porcentajes de adulteración aumentarían los sólidos solubles y el rendimiento de extracción. Sin embargo, el análisis estadístico mostro que no hay diferencia significativa entre las adulteraciones. En consecuencia, el haba puede ser adicionada al café sin alterar significativamente estas propiedades.

**Tabla 12.** Matriz de correlación de Pearson ( $\alpha = 0.05$ ) entre los sólidos solubles y el porcentaje de extracción con el grado de adulteración

	Adulteración	Sólidos solubles	Extracción
Adulteración	1	0.926 <sup>+</sup>	0.924 <sup>+</sup>
Sólidos solubles		1	0.862 <sup>+</sup>
Extracción			1

<sup>+</sup> Significativo a un valor de  $p < 0.05$  (dos colas).

#### 4.1.4 Determinación de humedad

El café tostado y molido tiene un bajo contenido de humedad, menor al 3%, que es el nivel óptimo de humedad del café tostado y molido ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 2007](#)).

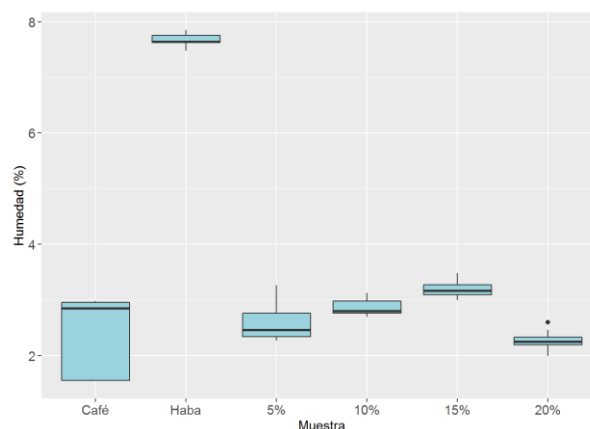
**Figura 13.** Contenido de humedad de las muestras de café, haba y café adulterado al 5, 10, 15 y 20%.

Muestra	Humedad (%)
Café	2.46 ± 0.69
Haba	7.66 ± 0.11
Haba5%	2.27 ± 0.18
Haba10%	2.59 ± 0.34
Haba15%	2.87 ± 0.15
Haba20%	3.20 ± 0.17

Cuando este porcentaje está fuera de rango se produce auto oxidación, pérdida del

sabor, del aroma y enranciamiento. Aunque el enranciamiento también puede producirse por debajo del 5% de humedad. Además del riesgo de crecimiento de hongos y levaduras ([Federación Nacional de Cafeteros, 2005](#)). La muestra de haba presentó un contenido mayor al de todas las muestras como se evidencia en la figura 11. La correlación de Pearson entre la humedad y el porcentaje de adulteración es alta y positiva con un valor 0.982 ( $\alpha=0.058$ ,  $p<0.05$ ). A medida que el porcentaje de adulteración aumenta, a su vez aumenta de igual forma su contenido de humedad, lo que indica que en este caso la adulteración se refleja a medida que el adulterante es incorporado al café.

El análisis estadístico de las muestras (tabla 6), indica que la humedad no es diferente entre el café y las muestras adulteradas. Por su parte, el haba difiere significativamente de las muestras adulteradas. Mientras que la humedad entre las muestras adulteradas no varía en los intervalos del 5% al 10% y 10% al 15% (tabla 6). A su vez, un alto contenido de humedad puede iniciar una proliferación de microorganismos que pueden deteriorar el producto mediante la degradación química y organoléptica del producto ([Federación Nacional de Cafeteros, 2005](#); [Puerta, 2013](#)).

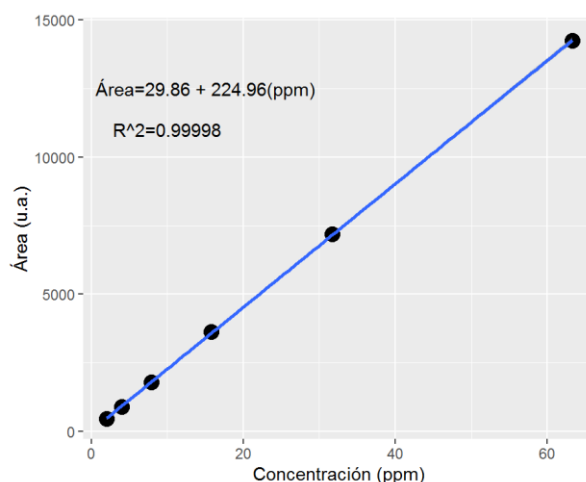


**Figura 14.** Porcentaje de humedad de las muestras de café, haba y café adulterado al 5%, 10%, 15% y 20%.

#### 4.1.5 Determinación de cafeína

La determinación del contenido de cafeína en las muestras analizadas, se llevó a cabo mediante la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en ingles).

La curva de calibración del análisis se muestra en la figura 13, la cual presenta un coeficiente de predicción ( $R^2$ ) de 0.99998 es alto lo que indica un análisis confiable. Los resultados del contenido de cafeína se expresan en porcentajes en masa (figura 14, tabla 14).



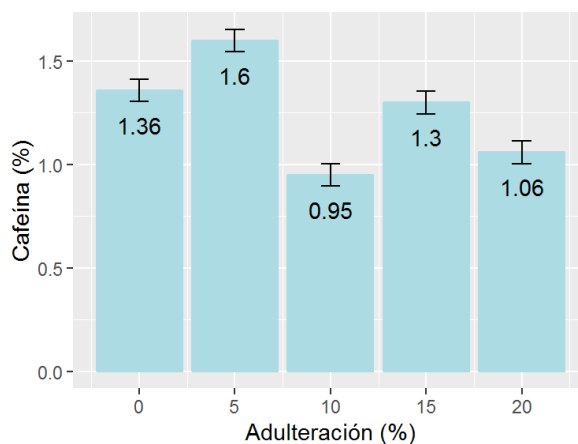
**Figura 15.** Curva de calibración para el análisis de cafeína en muestras de café, haba y café adulterado con haba.

La muestra con mayor contenido de cafeína es la adulteración al 5% con haba, mientras la adulteración 10% es la de menor porcentaje. La norma NTC 3534 establece como valor mínimo de cafeína el 1% ([Instituto Colombiano de Normalización y Certificación, 2007](#)).

**Tabla 13.** Contenido de cafeína en las muestras de café, haba y café adulterado con haba.

Muestra	Cafeína (%)
Café	1.36 ± 0.054
Haba5%	1.60 ± 0.055
Haba10%	0.96 ± 0.055
Haba15%	1.30 ± 0.054
Haba20%	1.06 ± 0.055

El café tostado y molido analizado contiene  $1.36 \pm 0.054\%$  de cafeína, lo cual indica un contenido alto con respecto a estudios reportados para el café arábica ([Burdan, 2015](#); [Franca et al., 2005](#); [A. Franca et al., 2005](#); [Wei & Tanokura, 2015](#))



**Figura 16.** Contenido de cafeína en las muestras de café, haba y café adulterado. La adulteración de 0% corresponde al café.

#### 4.1.6 Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA) de sólidos solubles y rendimiento de extracción.

Los datos obtenidos de estas propiedades para las muestras estudiadas (tabla 4), se normalizaron debido a la diferencia en las unidades, obteniendo así los datos normalizados de la tabla 13.

**Tabla 14.** Datos normalizados de los sólidos solubles y rendimiento de extracción de las muestras de café, haba y café adulterado.

Muestra	Sólidos solubles	Extracción
---------	------------------	------------

Café	-0.599	-0.598
Haba	2.031	2.028
Haba 5%	-0.314	-0.272
Haba 10%	-0.396	-0.305
Haba 15%	-0.352	-0.434
Haba 20%	-0.370	-0.419

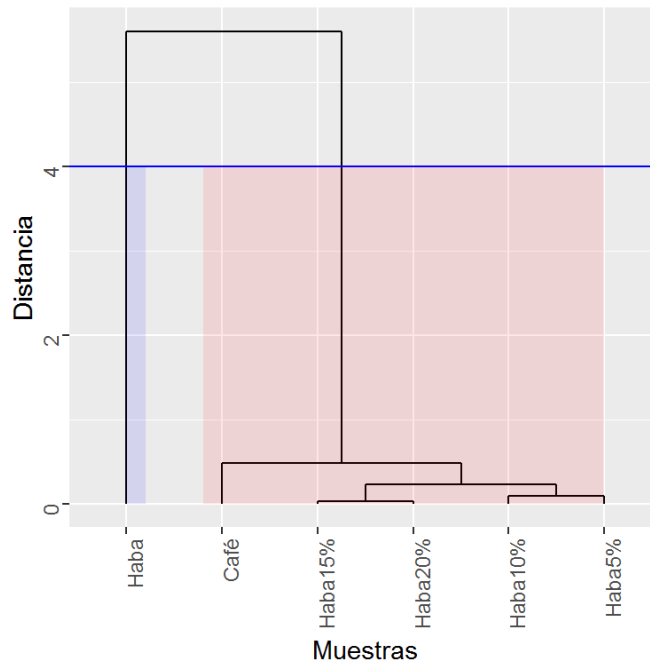
Este análisis pretende agrupar las muestras de café, haba y café adulterado. Con este fin, se seleccionaron las variables de sólidos solubles y rendimiento de extracción, ya que estas no están influenciadas por la forma como se obtuvieron las adulteraciones (ver sección 3.1). Luego de normalizar los datos se obtiene la matriz de distancia, la cual se calcula usando la distancia geométrica o euclidiana (tabla 13). En ella se observa que las muestras menos distantes en las propiedades consideradas, son las correspondientes al café adulterado con haba al 15% y 20%, mientras que las más distantes son el café y el haba.

**Tabla 15.** Matriz de distancia euclidiana entre las muestras de café, haba y café adulterado para los sólidos solubles y el rendimiento de extracción<sup>a</sup>.

	Café	Haba	Haba 5%	Haba 10%	Haba 15%	Haba 20%
Café	0					
Haba	3.7159	0				
Haba 5%	0.4329	3.2842	0			
Haba 10%	0.3555	3.3668	0.089	0		
Haba 15%	0.2965	3.4258	0.1665	0.1359	0	
Haba 20%	0.2896	3.4286	0.1582	0.1169	0.0237	0

<sup>a</sup>: El color rojo indica menor distancia; el color verde mayor distancia.

Obtenida la matriz de distancia euclidiana, se procede a realizar el análisis de conglomerados jerárquicos por el método de Ward. El dendrograma resultante (figura 13), muestra dos grupos, el haba (azul) y un grupo donde se encuentra el café y las muestras adulteradas de café (rojo). El dendrograma, además, se observa que las muestras más parecidas, son el café adulterado con haba al 15% y 20%, a estas le siguen en similitud las muestras adulteradas del 5% y 10%.



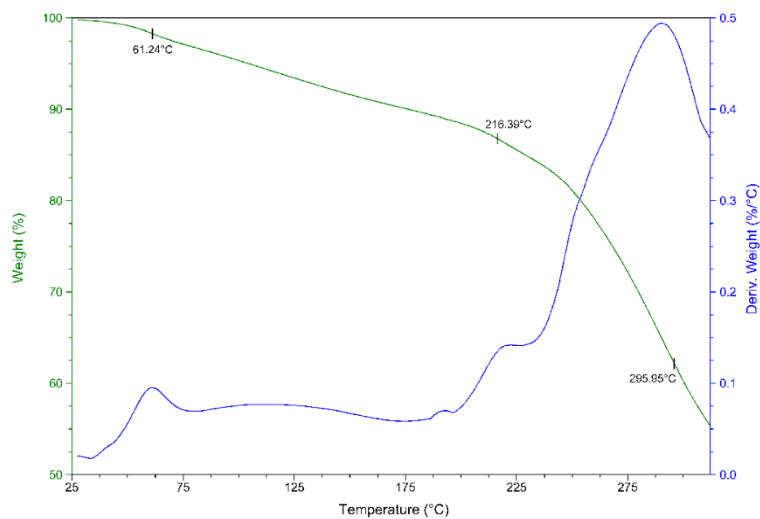
**Figura 17.** Dendrograma de aplicado en el HCA de las muestras de café, haba y café adulterado para los sólidos solubles y rendimiento de extracción.

Respecto a la evaluación de adulteración al café, se pudo establecer que las características físico-químicas evaluadas, no son suficientes para establecer adulteración con adición de haba tostada y molida.

#### **4.1.7 Análisis termogravimétrico del grano de café verde (*coffea arábica*) y habas (*Vicia faba*)**

En el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) realizado al café verde, se observan tres pérdidas significativas de masa (figura 15). La primera de ellas ocurre a la temperatura de 61.24 °C, la cual sucede probablemente a la deshidratación del grano y representa una pérdida del 2.84% de masa.

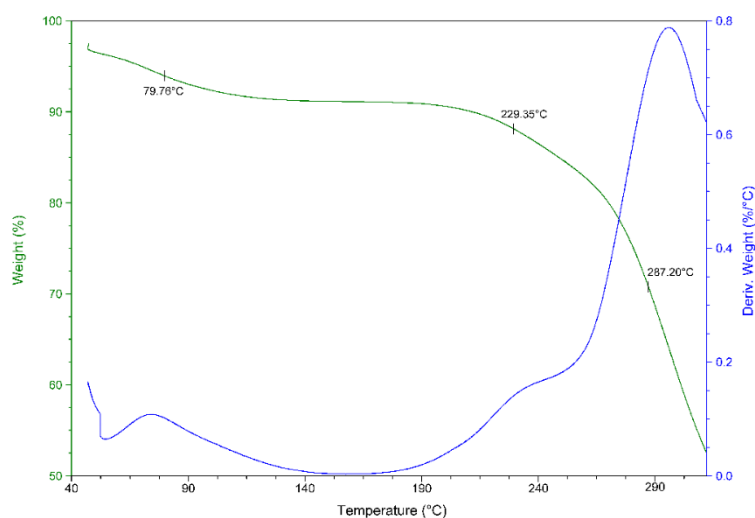




**Figura 18.** Análisis TGA-DTG al grano de café verde

La curva DTGA (2 derivada de la curva TGA) muestra una pérdida de masa a 216.39 °C causado por la descomposición de los compuestos presentes en el grano de café, la cual corresponde a una pérdida del 12.65% de masa. Esta descomposición se explica por las reacciones de degradación de Strecker, pirolisis de azúcar y reacciones de Maillard ([Anderson, 2003](#)). Una consecuencia de la producción de dióxido de carbono es la crepitación de los granos de café, así liberación de aceite en la superficie del grano ([Prieto Duarte, 2002](#)). La rápida pérdida de masa del café, cercana a 295.95 °C, revela las transformaciones más importantes en el proceso de tostación, y estudios previos muestran que a esta temperatura ocurre un incremento en la cristalización de los granos de café ([Rivera et al., 2011](#))

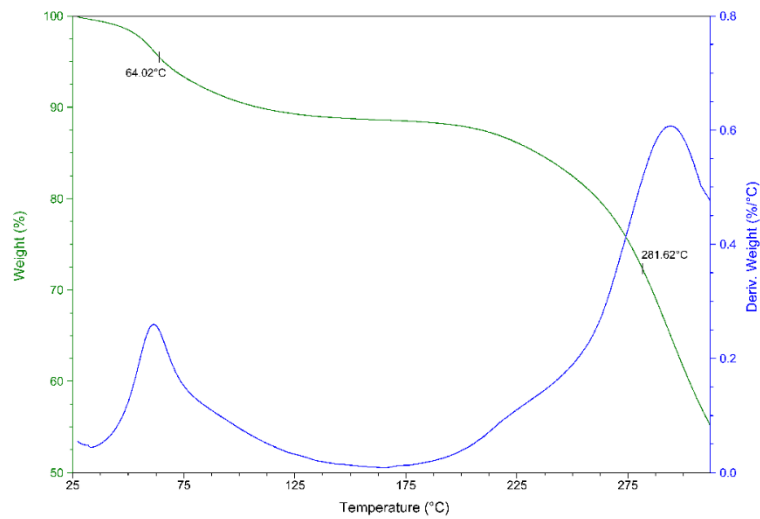
El haba se analizó bajo las mismas condiciones del café. La figura 16 presenta la curva TGA (verde) y DTGA (azul), las cuales muestran una pérdida de masa de 5.84% a una temperatura aproximada de 79.76 °C.



**Figura 19.** Análisis TGA-DTG al grano de haba

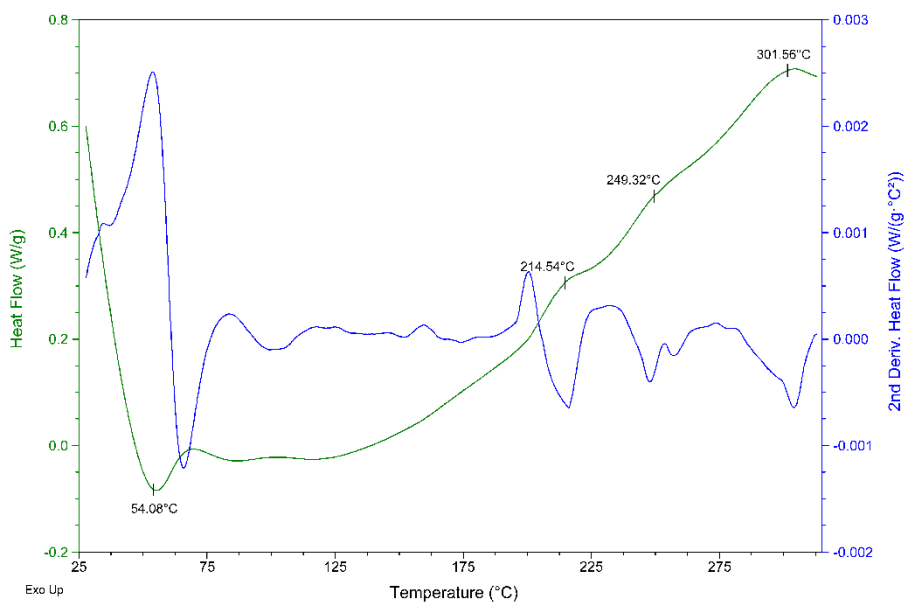
La pérdida de masa de 7.17%, alrededor de 229.35 °C, indica la descomposición y formación de dióxido de carbono. Luego, la muestra pierde 31.93 % adicional de masa en la temperatura de 287.20 °C. El comportamiento térmico descrito para el haba, muestra la formación de compuestos debido a las reacciones Maillard y caramelización de azúcares. En el intervalo de temperatura de 220°C a 300°C se forman principalmente compuestos derivados de las pirazinas, tal como lo revelan los resultados del análisis GCMS.

La curva TGA y DTGA para la mezcla café – haba (1:1) muestra dos pérdidas de masa (figura 17). La primera de ellas ocurre alrededor de 64.02 °C, la cual es consecuencia, principalmente, a la deshidratación de la mezcla y corresponde a un 11.32% de la masa inicial. Posteriormente, a 281.62 °C se presenta una pérdida de masa del 33.81%, debida a la descomposición química del material. A diferencia del café puro, en la curva TGA de la mezcla de café – haba no tan evidente los cambios de masa a temperaturas entre 210 °C y 230 °C.

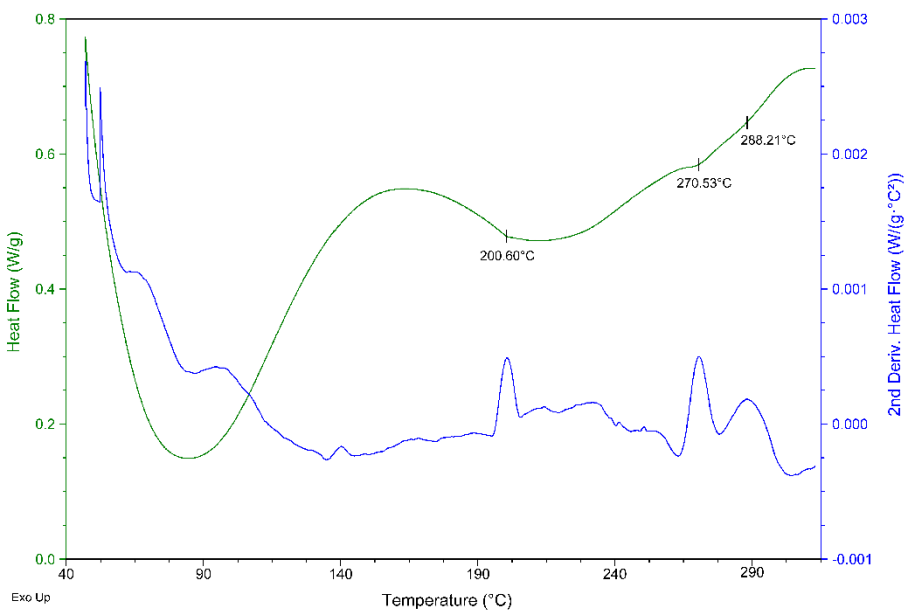


**Figura 20.** Análisis TGA-DTG a mezcla café-haba

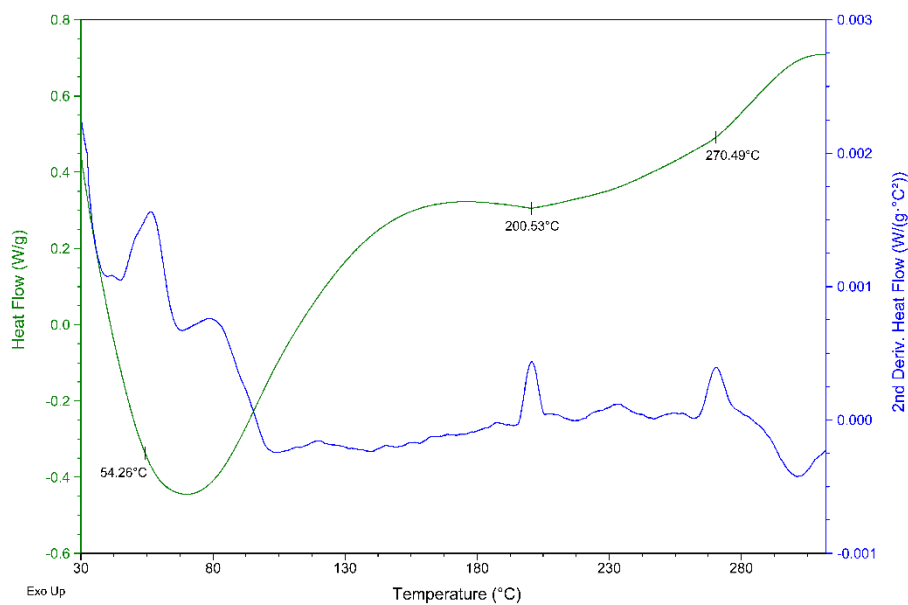
Las curvas DSC y su segunda derivada para las muestras de café, haba y mezcla de café – haba (1:1) se presentan en las figuras 18, 19 y 20. El café muestra un pico endotérmico centrado en 54.08 °C, el cual corresponde al proceso de deshidratación y pérdida de sustancias volátiles del café. Además, dos picos exotérmicos se observan a las temperaturas de 214.54 °C y 249.32 °C junto con un pico exotérmico intenso y ancho a 301.56 °C. Por otro lado, el haba tiene un gran pico endotérmico intenso y ancho a 301.56 °C. Por otro lado, el haba tiene un gran pico endotérmico centrado en 80.97 °C y tres picos endotérmicos a 200.60 °C, 270.53 °C y 258.21 °C. Las curvas DSC y su segunda derivada de las mezclas de café – haba (1:1) muestran predominantemente características de la degradación térmica del haba, ya que muestra un pico ancho centrado en 54.26 °C y dos picos endotérmicos más en 200.53 °C y 270.49 °C. Lo anterior indica que en una mezcla de café – haba (1:1), los procesos de degradación térmica predominantes son los correspondientes al haba.



**Figura 21.** Curvas DSC (verde) y su segunda derivada (azul), para la muestra de café.



**Figura 22.** Curvas DSC (verde) y su segunda derivada (azul), para la muestra de haba.



**Figura 23.** Curvas DSC (verde) y su segunda derivada (azul), para la mezcla de café – haba (1:1).

#### 4.2 DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DEL CAFÉ TOSTADO (*COFFEA ARÁBICA*), HABA TOSTADA (*VICIA FABA*) Y CAFÉ ADULTERADO

La identificación presuntiva de los compuestos registrados para el café, haba y los diferentes tratamientos de adulteración, fue establecido con base en los espectros de masas (energía de ionización, 70 eV), usando las bases de datos de Adams, Wiley 138 y NIST05. Los 62 compuestos detectados en las muestras analizadas aparecen en la tabla 15 y la figura 22, de los cuales siete de ellos no fueron identificados con las bases de datos antes mencionadas. Los cromatogramas de las muestras de café y café adulterado mostraron perfiles volátiles similares pero diferenciados en el área de los picos, mientras el haba mostró grupos volátiles no detectados en el café.

El perfil de volátiles se categorizó en 11 grupos o familias de la siguiente forma: ácidos, furanos, furanonas pirazinas, fenoles, piridinas, pirroles, aldehídos y

cetonas, compuestos nitrogenados, Hidrocarburos ramificados (compuestos no identificados pero que no contribuyen al aroma) y misceláneos (tabla 16, figura 24).

La cantidad relativa de los compuestos responsables del sabor y aroma del café fue mayoritario para la familia de los furanos (42,3 %), seguido de las pirazinas (15 %), misceláneos (7,3 %), furanonas (6,7 %), ácidos (6,7 %), fenoles (6,4 %), pirroles (6,2 %), piridinas (3,7 %), compuestos carbonilos (3 %), y compuestos nitrogenados (1,9 %). Con respecto al haba, no se tuvieron en cuenta los hidrocarburos ramificados, ya que éstos no son responsables de la fracción volátil. El compuesto más representativo fue el grupo de las pirazinas (38,3 %), en orden de abundancia le siguen: misceláneos (6,7 %), furanos (5,9%), ácidos (3,1 %), furanonas (1,1 %) y fenoles (0,6 %). Además, piridinas, pirroles y compuestos carbonílicos no fueron detectados en el haba.

**Tabla 16.** Compuestos volátiles de las muestras de café, haba y café adulterado determinados mediante GC-MS.

N°	COMPUESTO	Café	Haba	5%	10%	15%	20%
I. ACIDOS							
1	Ácido acético	5.4	1.5	4.6	3.6	3.6	2.3
2	Ácido metilbutanoico	1.3	0	1.3	1.3	1.3	0.9
3	Ácido isopentanoico	0	1.6	0	0	0	0
	<i>Promedio familia</i>	6.7	3.1	5.9	4.9	4.9	3.2
II. FURANOS							
4	Formiato de furfural	1.1	0	0.9	0.9	0.8	0.8
5	Acetato de furfural	9.6	0	9.3	9.6	9.9	11.5
6	Furfurilfurano	0.9	0	0.9	0.9	0.9	1.1
7	Propanoato de furfural	0.8	0	0.8	0.8	0.8	0.9
8	Furfurilmetilfurano	0.8	0	0.8	0.8	0.8	0.9
9	Éter de difurfural	1.2	0	1.2	1.1	1	1
10	Éter de difurfural + carvacol	0	0	1.2	1.1	1	0
11	Metilfurfural	5.5	0.6	5	5.3	5.1	5.8
12	Propionilfurano	0	0	0	0	0	0.3
13	Furfural	2.763	0.6	2.2	2.3	2	2.3
14	Furanmetanol	19.676	3.2	20.5	20.3	19.4	18
15	Acetato de furanmetanol	0	1.5	0	0	0	0
	<i>Promedio familia</i>	42.339	5.9	42.8	43.1	41.7	42.6
III. FURANONAS							
16	Alquilbenceno M <sup>+</sup> 134 + Dimetilfurandiona	0.7	0	0.7	0.5	0.5	0.4
17	Etilmetilfurandiona	0.8	0	0.7	0.7	0.7	0.7
18	Metildihidrofuranona	1.7	0	1.7	1.8	1.8	1.9
19	Dihidrofuranona + acetilfurano	3.5	1.1	3.8	3.7	3.9	3.8
	<i>Promedio familia</i>	6.7	1.1	6.9	6.7	6.9	6.8

N°	COMPUESTO	Café	Haba	5%	10%	15%	20%
IV. PIRAZINAS							
20	Acetilpirazina + metilhidroxiclopentanona	1	0	1.1	0.9	0.9	0.7
21	Dimetilpirazina	4.4	7.2	4.5	4.6	5	5.4
22	Etilpirazina	1	1.2	1	1	1.1	1.2
23	Metilpirazina	3.2	2.4	3.2	3.5	3.4	3.9
24	Dimetilpirazina isómero	0.4	0.8	0.5	0.4	0.5	0.5
25	Dimetiletilpirazina	1	12.5	1.1	1	1.2	1.4
26	Etildimetilpirazina isómero	0	3.4	0	0	0	0
27	Etilmetilpirazina isómero	0.7	3.5	0	0.7	0	0
28	Etilmetilpirazina	1.2	1.9	1.4	1.3	1.8	1.9
29	Alcohol nicotínico + acetilmetilpirazina	1	0	0	0	0	0
30	Trimetilpirazina + etilmetilpirazina isómero	1.1	5.4	2	1.2	2.2	2.9
	<i>Promedio familia</i>	15	38.3	14.8	14.6	16.1	17.9
V. FENOLES							
31	Guayacol	1.6	0	1.6	1.6	1.6	1.6
32	Di-tert-butilmetilfenol	0	0.6	0	0	0	0
33	Etilguayacol	1	0	0.9	0.9	0.9	0.7
34	Vinilguayacol	3.3	0	2.7	2.4	2.3	1.9
35	Fenol	0.5	0	0.4	0.3	0.3	0.3
36	Di-tert-butilmetilfenol	0	0.6	0	0	0	0
	<i>Promedio familia</i>	6.4	1.2	5.6	5.2	5.1	4.5
VI. PIRIDINAS							
37	N-acetilpiridina	1	0	1.1	0.9	0.7	0.9
38	Piridina	2.7	0	4.7	5	5.1	5
	<i>Promedio familia</i>	3.7	0	5.8	5.9	5.8	5.9
VII. PIRROLES							
39	Metilformilpirrol	1.1	0	1.1	1.1	1.2	1.3
40	Formilpirrol	0.7	0	0.6	0.5	0.5	0.5
41	Acetilpirrol	1.9	0	1.9	1.7	1.7	1.4
42	Acetilmetilpirrol	1.2	0	0	1.2	1.3	1.4
43	Furfurilpirrol	1.3	0	1.3	1.2	1.3	1.4
	<i>Promedio familia</i>	6.2	0	4.9	5.7	6	6
VIII. MISCELANEOS							
44	Dodecano	0	1.5	0	0	0	0
45	Limoneno	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.6
46	Quinazolinol	0.4	0	0	0	0	0
47	Timol	0.9	0	1	0.9	0.8	0.6
48	Acetato de oxipropil	4	0.7	5.1	5.5	5.4	5.3
49	NI, Compuesto oxigenado M <sup>+</sup> 130	1	0	1.2	1.2	1.3	1.3
50	Dimetoxivinilbenceno	0.5	0	0.4	0.3	0.3	0.3
51	Metilbutanal	0	0.9	0	0	0	0
52	Hexanona	0	0.3	0	0	0	0
53	Hexanal	0	0.7	0	0	0	0
54	Benzaldehído	0	1.1	0	0	0	0
55	Dodecano	0	1.5	0	0	0	0
	<i>Promedio familia</i>	7.3	6.7	8.2	8.4	8.3	8.1
IX. COMPUESTOS NITROGENADOS							
56	Compuestos Nitrogenados	0.6	0	0.8	0.8	0	0
57	NI, compuesto nitrogenado M <sup>+</sup> 136	0	0	1.1	1	1	0.9
58	NI, Compuesto nitrogenado M <sup>+</sup> 152	0.8	0	0.9	0.8	0.7	0.7
59	NI, Compuesto nitrogenado M <sup>+</sup> 175	0.5	0	0.4	0.4	0.5	0.4
	<i>Promedio familia</i>	1.9	0	3.2	3	2.2	2
X. ALDEHIDOS Y CETONAS							

N°	COMPUESTO	Café	Haba	5%	10%	15%	20%
60	Maltol	3	0	3.2	2.9	2.9	1.9
61	Etilhidroxiciclopentanona	0	0	0	0	0	0.9
	Promedio familia	3	0	3.2	2.9	2.9	2.8
XI. HIDROCARBURO RAMIFICADO							
62	Tolueno	0	0.4	0	0	0	0
	Promedio familia	0	46.2	0	0	0	0

Los ácidos carboxílicos presentes en aroma del café, tales como ácido acético, ácido propanoico y ácido butanoico representa la acidez de café ([Buffo & Cardelli-Freire, 2004](#))

Los furanos, los más abundantes en el aroma del café analizado, son el producto de la degradación pirolítica de azúcares; estos imparten marcadores de carne asada, café tostado, caramelo y notas amargas, lo cual concuerda con estudios anteriores para la variedad caturra del café arábigo ([Rojas Monroy, 2005](#)). Por otro lado, el haba presenta en su composición furanos, tales como el metilfurfural y furanmetanol en bajos porcentajes en comparación con el café.

Las pirazinas se forman durante la tostación por la interacción de las aminas, procedentes de la degradación de proteínas, con un compuesto  $\alpha$ -dicarbonílico (degradación de Strecker). Las pirazinas aportan marcadores de sabor a maíz dulce, amargo, maní tostado, tierra, moho y guisantes verdes. De acuerdo con estudios realizados anteriormente ([Cheong et al., 2013](#)), las pirazinas ocupan el segundo lugar en cantidad de volátiles en el café. En cuanto al haba, las pirazinas son los volátiles más abundantes y se encuentran en mayor cantidad que en el café (tabla 15).

Las piridinas se forman debido a la degradación trigonelina, la pirólisis de proteínas, la degradación de Strecker, y reacciones de Maillard ([De Maria et al., 1994](#); [R. Oliveira et al., 2009](#)). Éstos compuestos, junto con los pirroles, expresan aroma de café ahumado y quemado, ([Rocha, Maeztu, Barros, Cid, & Coimbra, 2004](#))



El compuesto fenólico, 4-vinilguayacol, se ha reportado como un potente odorante del café tostado, el cual se asocia con un aroma ahumado ([A. S. Franca et al., 2009](#); [Grosch, 2008](#)); éste estuvo ausente en el haba. Los compuestos fenólicos se incrementan con el grado de tostación y presentan aromas a clavo ahumado, quemado con notas amargas astringentes y medicinales ([Rojas Monroy, 2005](#)). Los pirroles, como en el caso de las piridinas, aumentan según el grado de tueste, presentan notas a cereales, setas, medicina y aceite ([Baltes & Bochmann, 1987](#); [Rojas Monroy, 2005](#)). Al igual que en los fenoles, estos no se encuentran en el haba.

Los compuestos carbonílicos, aldehídos y cetonas, juegan un papel importante en cuanto al atributo sensorial aroma-sabor; son derivados de la caramelización de los azúcares y poseen notas aromáticas a chocolate, frutas cítricas, hongos, manteca, caramelo y moho ([Rojas Monroy, 2005](#)). Estos compuestos no se encuentran en el haba.

Cada familia de volátiles se caracteriza por las diferentes impresiones de olor que imparten el aroma y sabor del café, el cual es caracterizado por las diversas combinaciones de sus constituyentes volátiles ([Cheong et al., 2013](#)). Las familias de los furanos, las piridinas y los pirroles no se consideran como odorantes potentes debido a sus altos valores de umbral en el aire ([Rocha et al., 2004](#)).

Los valores predominantes en el aroma y sabor del café provienen de sustancias que no registran valores altos en la composición volátil, entre ellos, el guayacol, metilbutanal ([González S. H., 2011](#)) y el maltol ([Rojas Monroy, 2005](#)), identificados como los responsables directos de ésta propiedad sensorial.

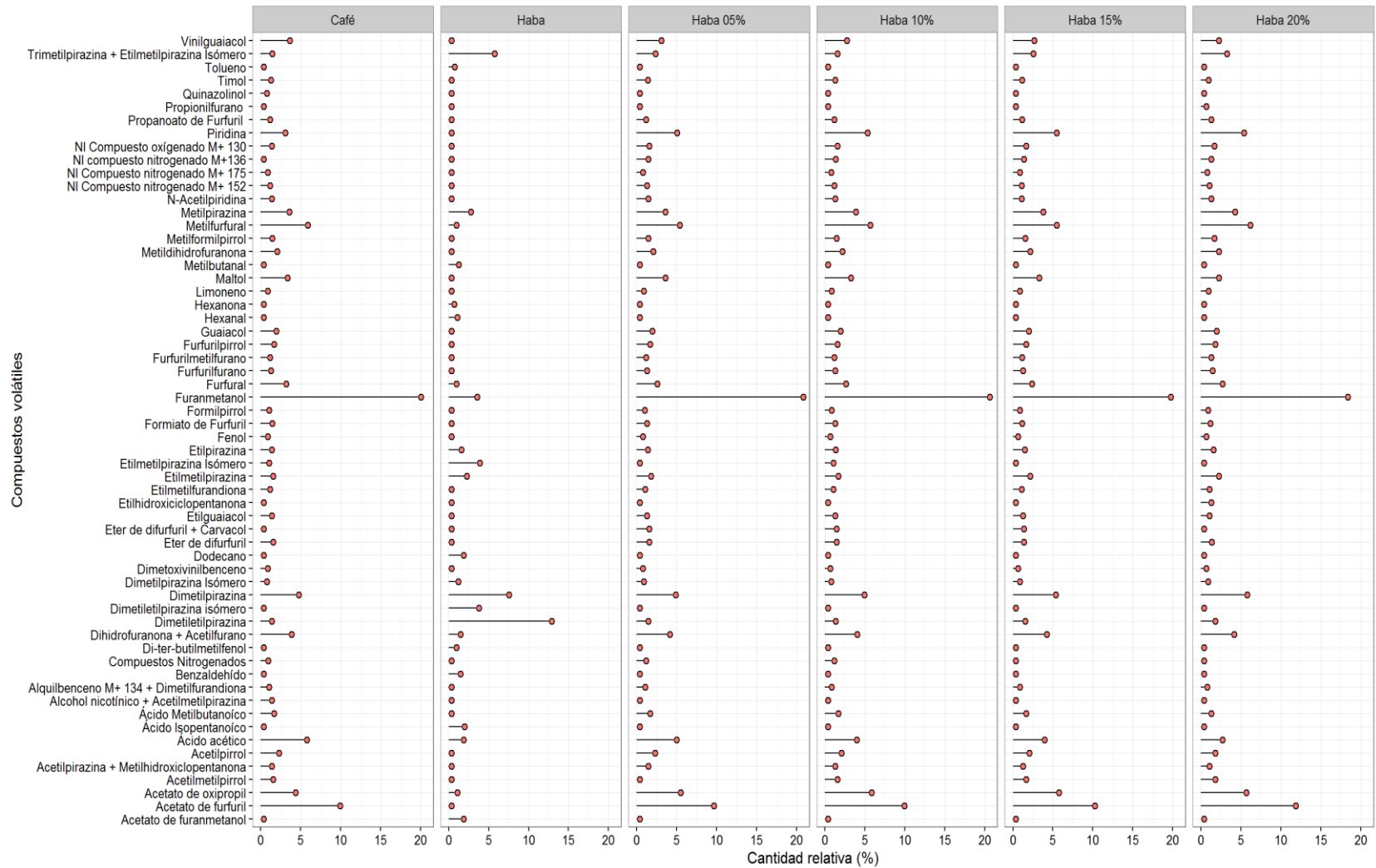


Figura 24. Compuestos volátiles de las muestras de café, haba y café adulterado determinados mediante GC-MS.

Los datos obtenidos por el análisis GCMS fueron filtrados con el fin de eliminar datos perdidos (NA). En este caso, se refiere a la ausencia de un determinado compuesto, ya sea en el café, haba o muestras adulteradas. Fueron seleccionados 12 compuestos volátiles (tabla 16).

**Tabla 17.** Compuestos volátiles detectados en todas las muestras de café, haba, y café adulterado mediante GCMS.

Índice	COMPUESTOS	Café	Haba	Haba 5%	Haba 10%	Haba 15%	Haba 20%
X1	Ácido acético	5.4	1.5	4.6	3.6	3.6	2.3
X2	Metilfurfural	5.5	0.6	5	5.3	5.1	5.8
X3	Furfural	2.8	0.6	2.2	2.3	2	2.3
X4	Furanmetanol	19.7	3.2	20.5	20.3	19.4	18
X5	Dihidrofuranona + Acetilfurano	3.5	1.1	3.8	3.7	3.9	3.8
X6	Dimetilpirazina	4.4	7.2	4.5	4.6	5	5.4
X7	Etilpirazina	1	1.2	1	1	1.1	1.2
X8	Metilpirazina	3.2	2.4	3.2	3.5	3.4	3.9
X9	Dimetilpirazina Isómero	0.4	0.8	0.5	0.4	0.5	0.5
X10	Dimetiletilpirazina	1	12.5	1.1	1	1.2	1.4
X11	Etilmetilpirazina	1.2	1.9	1.4	1.3	1.8	1.9
X12	Trimetilpirazina Isómero + Etilmetilpirazina	1.1	5.4	2	1.2	2.2	2.9

Los compuestos que están correlacionados con el grado de adulteración de forma alta y positiva (tabla 17) son, el furfural ( $r=0.99$ ), el furanmetanol ( $r=0.98$ ) y dihidrofuranona + acetilfurano ( $r=0.96$ ). A medida que el adulterante es incorporado al café, estos compuestos van aumentando en las muestras adulteradas.

**Tabla 18.** Matriz de correlación de los compuestos volátiles del café, haba y café adulterado.

Adulteración	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12
<b>Adulteración</b>												
<b>X1</b>	-0.81	-0.96	0.99	0.98	0.96	0.63	0.71	-0.99	-0.96	-0.96	-0.75	0.95
<b>X2</b>		0.62	-0.70	-0.87	-0.76	-0.85	-0.89	0.74	0.78	0.63	0.23	-0.85
<b>X3</b>			-0.99	-0.90	-0.90	-0.40	-0.52	0.98	0.89	0.98	0.87	-0.86
<b>X4</b>				0.95	0.95	0.51	0.61	-0.99	-0.94	-0.99	-0.84	0.92
<b>X5</b>					0.95	0.75	0.83	-0.97	-0.93	-0.90	-0.64	0.98
<b>X6</b>						0.69	0.71	-0.95	-0.97	-0.94	-0.76	0.98
<b>X7</b>							0.95	-0.57	-0.65	-0.45	-0.09	0.78
<b>X8</b>								-0.68	-0.64	-0.50	-0.14	0.83
<b>X9</b>									0.93	0.97	0.79	-0.94
<b>X10</b>										0.95	0.76	-0.93
<b>X11</b>											0.90	-0.88
<b>X12</b>												-0.63

Con respecto a la correlación negativa, las correlaciones altas entre los compuestos y las muestras adulteradas fue en primer lugar la metilpirazina con  $r = -0.99$  y los compuestos metilurfural, Dimetilpirazina isómero y la dimetiletilpirazina con  $r = -0.96$ , a medida que se incorpora el haba estos compuestos se ven disminuidos.

#### 4.2.1 Análisis de Componentes Principales (PCA) de los volátiles determinados por GCMS

El análisis PCA de los análisis GCMS se realizó con una matriz de 6 x 12, donde la columnas representan los compuestos comunes a todas las muestras obtenidos en todos los cromatogramas de las muestras de café, haba, café adulterado con haba al 5%, 10%, 15% y 20%, mientras .que las filas representan los 12 compuestos presentes en todas las muestras. El resultado del PCA para los dos primeros componentes (tabla 19), indica que éstos explican el 96.8% de la varianza de los datos.

**Tabla 19.** Resumen del análisis de componentes principales de los resultados obtenidos con GCMS

	Varianza	% de varianza	% acumulado de varianza
PC1	9.77	81.416	81.4
PC2	1.84	15.335	96.8
PC3	0.205	1.708	98.5
PC4	0.153	1.275	99.7
PC5	0.032	0.266	100

La contribución relativa (distancia desde cero) de los compuestos químicos detectados por GCMS en la construcción de los componentes 1 y 2 (tabla 19) con su respectiva correlación (tabla 20), fueron para el primer componente en orden de importancia: dimetilpirazina ( $r=0.991$ ), dimetilpirazina Isómero ( $r=0.983$ ), trimetilpirazina + etilmetilpirazina Isómero ( $r=0.982$ ) y dimetiletilpirazina ( $r=0.971$ ). Estos compuestos son los que determinan la ubicación del haba en el componente uno de forma positiva. Con respecto al café, los compuestos que contribuyen al primer componente en forma negativa fueron: Furfural ( $r=-0.966$ ), Metilfurfural ( $r=-0.943$ ) y Dihidrofuranona + Acetilfurano ( $r=-0.928$ ). Lo anterior se evidencia más claramente en el bitplot (figura 23), donde se observa la separación del café y el haba.

**Tabla 20.** Porcentaje de contribución en la construcción de los componentes principales del café, haba y café adulterado

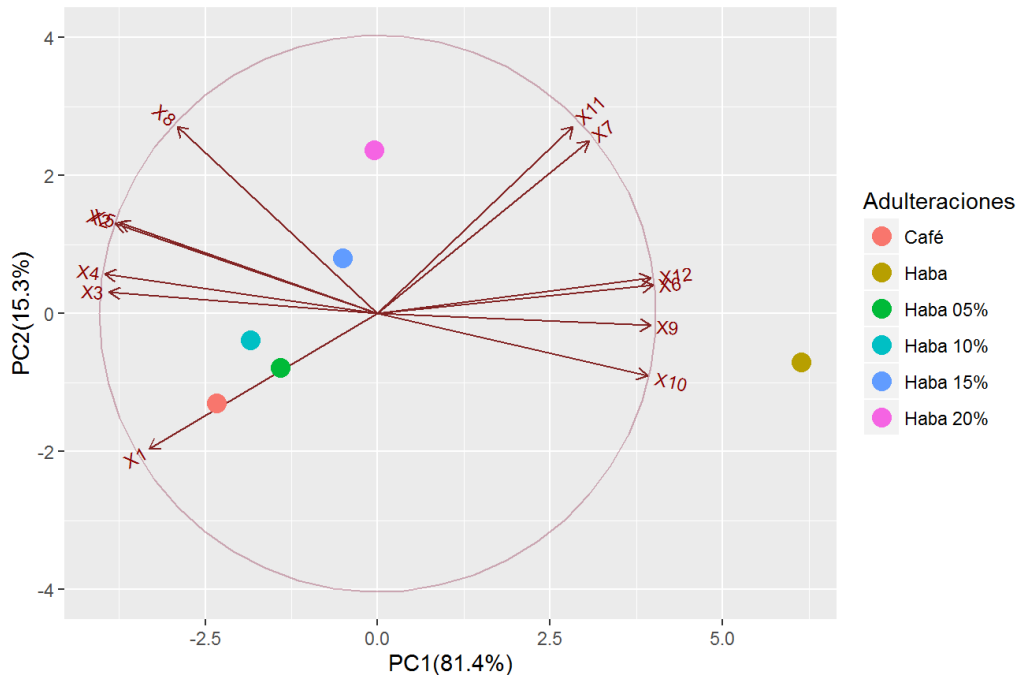
Ind.	Compuesto	% de contribución	
		PC1	PC2
X1	Ácido acético	6.94	12.825
X2	Metilfurfural	9.11	5.7296
X3	Furfural	9.54	0.3112
X4	Furanmetanol	9.84	1.0942
X5	Dihidrofuranona + Acetilfurano	8.82	5.8108
X6	Dimetilpirazina	10.05	0.5554
X7	Etilpirazina	5.92	20.8595
X8	Metilpirazina	5.33	24.6121

Ind.	Compuesto	% de contribución	
		PC1	PC2
X9	Dimetilpirazina Isómero	9.89	0.0998
X10	Dimetiletilpirazina	9.65	2.7396
X11	Etilmetilpirazina	5.04	24.4712
X12	Trimetilpirazina + Etilmetilpirazina Isómero	9.87	0.8917

**Tabla 21.** Resumen del análisis de correlación de los resultados obtenidos con GCMS.

Ind.	Compuesto	Correlación	
		PC1	PC2
X1	Ácido acético	-0.824	-0.4858
X2	Metilfurfural	-0.943	0.3247
X3	Furfural	-0.966	0.0757
X4	Furanmetanol	-0.981	0.1419
X5	Dihidrofuranona + Acetilfurano	-0.928	0.327
X6	Dimetilpirazina	0.991	0.1011
X7	Etilpirazina	0.76	0.6196
X8	Metilpirazina	-0.722	0.673
X9	Dimetilpirazina Isómero	0.983	-0.0429
X10	Dimetiletilpirazina	0.971	-0.2245
X11	Etilmetilpirazina	0.702	0.6711
X12	Trimetilpirazina + Etilmetilpirazina Isómero	0.982	0.1281

Para el segundo componente, la contribución de los compuestos: metilpirazina ( $r=0.673$ ), etilmetilpirazina ( $r=0.6711$ ) y etilpirazina ( $r=0.6196$ ), fueron los más representativos de forma positiva (tablas 19, 20). En este componente es donde se evidencia la separación de las muestras de café adulterado y el café, en el biplot (figura 23), se observa que la separación aumenta cuando se incrementa la adulteración.



**Figura 25.** Biplot de análisis de componentes principales de las muestras de café, haba y café adulterado mediante GCMS.

El análisis PCA de las muestras de café, haba y café adulterado por GC-MS, el segundo componente principal determina la diferencia entre el café y las muestras adulteradas. La técnica pudo establecer la adulteración del café con haba tostada y molida.

#### 4.2.2 Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA) de los volátiles determinados por GCMS

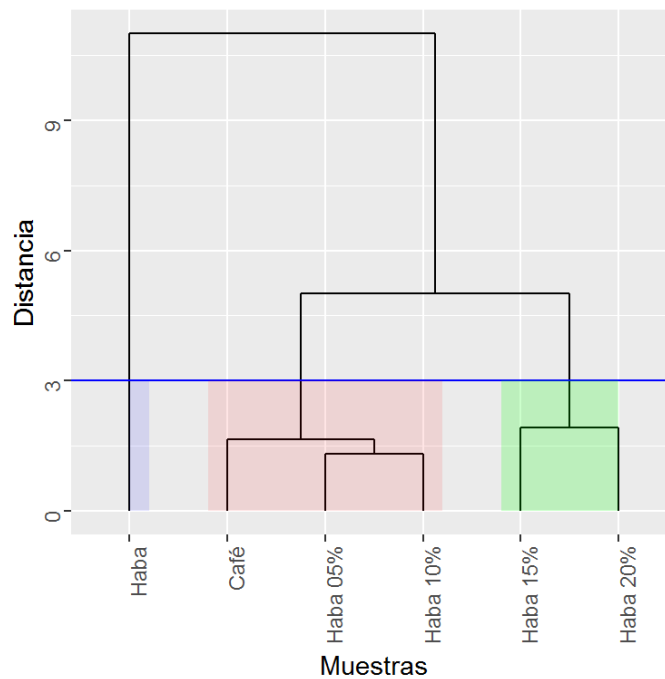
Los datos filtrados (tabla 16) se normalizaron y se calcularon para obtener la matriz de distancia euclidiana (tabla 21). Esta matriz revela que las muestras con mayor similitud son las adulteradas al 5% y 10%.

**Tabla 22.** Matriz de distancia euclidiana entre las muestras de café, haba y café adulterado para los volátiles determinados por GCMS<sup>a</sup>.

	Café	Haba	Haba 5%	Haba 10%	Haba 15%	Haba 20%
Café						
Haba	8.521866					
Haba 05%	1.514531	7.587511				
Haba 10%	1.60486	8.025976	1.313828			
Haba 15%	2.983106	6.857679	1.899065	2.182089		
Haba 20%	4.345484	6.921124	3.540183	3.396226	1.910125	

<sup>a</sup>: El color rojo indica menor distancia; el color verde mayor distancia.

El dendrograma obtenido del análisis HCA de los volátiles muestra tres conglomerados (figura 24).



**Figura 26.** Dendrograma de aplicado en el HCA de las muestras de café, haba y café adulterado para los volátiles determinados por GCMS.

El haba aparece como un solo grupo (azul), aislada de las demás muestras. Otro grupo compuesto por las adulteraciones del 15% y 20% (verde), y el grupo que



muestra la mayor similitud fue entre el café adulterado con 5% y 10% de haba; el café pertenece a este grupo (rojo). Lo cual indica que la técnica GC-MS detecta adulteraciones en concentraciones más altas de adulterante es decir entre 15 y 20%

### 4.3 DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE ADULTERANTE EN EL CAFÉ CON NARIZ ELECTRÓNICA

La matriz de los sensores que componen a la B-Nose se observan en la tabla 22. Los sensores de gases utilizados en el prototipo fueron de tipo semiconductor, concretamente de óxido de estaño, Los sensores semiconductores basan su funcionamiento en la variación de la resistencia que presenta su capa activa ante diferentes compuestos volátiles.

**Tabla 23** Lista de sensores empleados en la Matriz de la B-NOSE

Sensor de gas Figaro Serie-8	Aplicación	Tipo de gas sensible	Cantidad	Número sensor
TGS 826	Detección de olores	Amoniaco y aminas	2	S1, S4
TGS 831	Detección de gas halocarburos (gases refrigerantes)	R-22 ,Monoclorodifluorometano	2	S2,S15
TGS 821	Detección de gas combustible	Hidrógeno	2	S3, S12
TGS 842	Detección de gas combustible	Metano y gas natural	2	S5, S14
TGS 880	Control de cocción	humo de los alimentos (Alcohol, olor)	2	S6, S10
TGS 825	Detección de gas toxico	sulfuro de hidrógeno	2	S7
TGS 813	Detección de gas combustible	Hidrocarburos en general	1	S8
TGS 800	Control de calidad del aire	contaminantes del aire en general	1	S9
TGHS 822	Detección de vapores de disolventes	Alcohol y disolventes orgánicos	1	S11
TGS 832	Detección de gas halocarburos (gases refrigerantes)	R-134 <sup>a</sup> 1,1,1,2-Tetrafluoroethane	1	S13
TGS 830	Detección de gas halocarburos (gases refrigerantes)	R-22 Monoclorodifluoro-metano	1	S16

#### 4.3.1 Análisis de Componentes Principales (PCA) de los volátiles determinados por la nariz B-Nose

El PCA de los análisis de la nariz B-Nose se realizó con una matriz de 6 x 16, donde las columnas representan los sensores, mientras que las filas representan las respuestas para las muestras de café, haba, café adulterado con haba al 5%, 10%, 15% y 20%. El resultado del PCA para los dos primeros componentes (tabla 23), indica que éstos explican el 97.61% de la varianza de los datos.

**Tabla 24.** Resumen del análisis de componentes principales de los resultados obtenidos con la nariz electrónica B-Nose.

Componentes	Varianza	% de varianza	% acumulado de varianza
PC1	11.8	73.77	73.77
PC2	3.81	23.84	97.61
PC3	0.229	1.43	99.04
PC4	0.136	0.850	99.89
PC5	0.0174	0.108	100

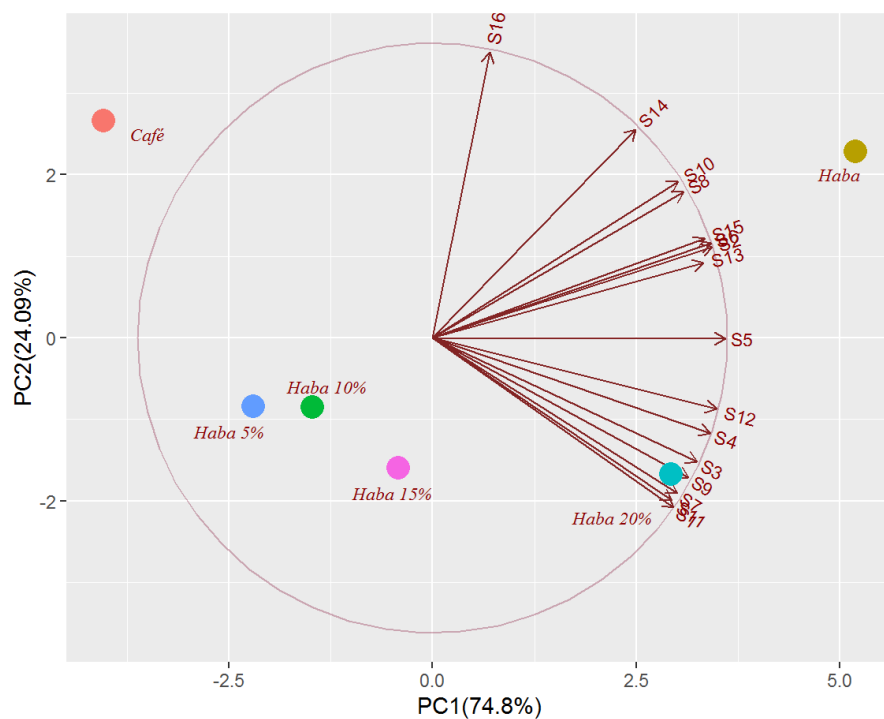
Los sensores que más contribuyen a la construcción del primer componente principal (CP1) son TGS 842, TGS 831, TGS 880, TGS 826, TGS 831, TGS 832 y TGS 821, cuyas contribuciones se detallan en la tabla 24. Todos estos sensores presentan correlaciones altas y positivas con el primer componente principal (tabla 25). De acuerdo con esta información, estos sensores son los que determinan la separación de las muestras de café y haba.

Por otro lado, las muestras adulteradas se ubican a lo largo del CP1 de acuerdo al porcentaje de haba presente en las muestras (figura 25). Por lo tanto, el CP1 caracteriza las muestras adulteradas y las diferencia del café, es decir, a mayor grado de adulteración mayor diferencia con el café, mientras se acercan más al haba.

**Tabla 25.** Porcentaje de contribución en la construcción de los componentes principales del café, haba y café adulterado.

Ind.	Sensor	% contribución	
		PC1	PC2
S1	TGS 826	5.67	8.63
S2	TGS 831	7.63	2.50
S3	TGS 821	6.84	4.63
S4	TGS 826	7.51	2.73
S5	TGS 842	8.35	0.00
S6	TGS 880	7.56	2.70
S7	TGS 825	5.84	7.28
S8	TGS 813	6.15	6.43
S9	TGS 800	6.38	5.88
S10	TGS 880	5.88	7.39
S11	TGHS 800	5.59	7.96
S12	TGS 821	7.87	1.52
S13	TGS 832	7.16	1.70
S14	TGS 842	4.02	13.09
S15	TGS 831	7.23	2.96
S16	TGS 830	0.32	24.59

El segundo componente principal (PC2) se encuentra caracterizado por las contribuciones de los sensores TGS 830 y TGS 842 (tabla 24) y sus correlaciones son 0.97 y 0.71, respectivamente (tabla 25). Estos sensores son los que determinan la separación del café y haba de las muestras adulteradas. Sin embargo, las muestras adulteradas no están muy distantes a la largo del PC2, es decir son similares (figura 26).



**Figura 27.** Biplot de análisis de componentes principales de la muestras de café, haba y café adulterado mediante el análisis con la nariz electrónica B-Nose.

**Tabla 26.** Resumen del análisis de correlación de los resultados obtenidos con la nariz B-Nose.

Ind.	Sensor	Correlación	
		PC1	PC2
S1	TGS 826	0.818	-0.574
S2	TGS 831	0.949	0.309
S3	TGS 821	0.898	-0.420
S4	TGS 826	0.942	-0.323
S5	TGS 842	0.993	-0.002
S6	TGS 880	0.945	0.321
S7	TGS 825	0.830	-0.527
S8	TGS 813	0.852	0.495
S9	TGS 800	0.868	-0.473
S10	TGS 880	0.833	0.531
S11	TGHS 800	0.812	-0.551
S12	TGS 821	0.964	-0.241

Ind.	Sensor	Correlación	
		PC1	PC2
S13	TGS 832	0.919	0.255
S14	TGS 842	0.689	0.707
S15	TGS 831	0.924	0.336
S16	TGS 830	0.194	0.968

Según lo anterior, en el análisis de PCA realizado a las muestras de café, haba y café adulterado, el PC2 diferencia las muestras entre café y café adulterado. Por otro lado, el PC1 diferencia las adulteraciones de acuerdo al porcentaje de haba en ellas.

#### 4.3.2 Análisis de Conglomerados Jerárquicos (HCA) de los volátiles determinados por la nariz B-Nose

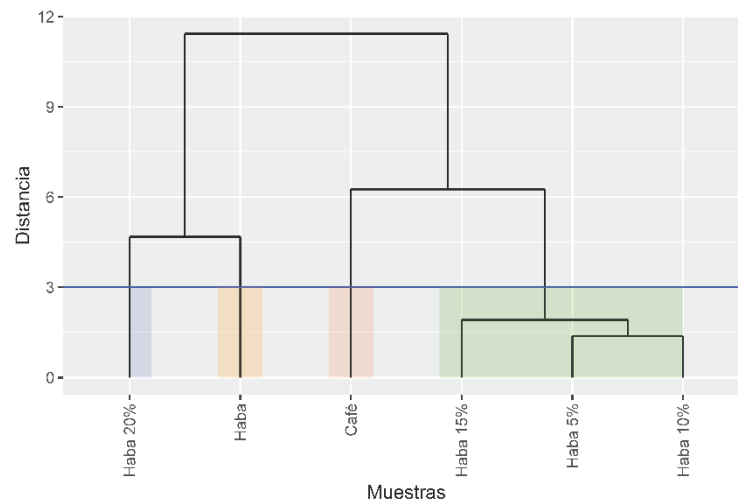
La matriz de distancia euclidiana de la respuesta de los sensores de la B-Nose (tabla 26), indica que las muestras más similares son las muestras adulterada del 5% y el 10% (1.5031). Sin embargo, las muestras adulterada del 15 % y 10% son muy similares entre sí (1.6525). Por otro lado, el café y la adulteración al 20% mostraron ser diferentes (9.2115).

**Tabla 27.** Matriz de distancia euclidiana entre las muestras de café, haba y café adulterado para la respuesta de los sensores de la nariz B-Nose<sup>a</sup>

	Café	Haba 5%	Haba 10%	Haba 15%	Haba 20%	Haba
<b>Café</b>						
<b>Haba 5%</b>	4.581665					
<b>Haba 10%</b>	4.999572	1.503072				
<b>Haba 15%</b>	6.223236	2.249884	1.652542			
<b>Haba 20%</b>	9.211546	5.927967	5.204513	3.920973		
<b>Haba</b>	10.588615	9.033344	8.346397	7.752752	5.223978	

<sup>a</sup>: El color rojo indica menor distancia; el color verde mayor distancia.

El HCA muestra cuatro conglomerados (figura 28), la adulteración al 20% (azul), el haba (naranja) y el café (rojo), forman grupos independientes lo que muestra su disimilitud. El último grupo (verde), está formado por las adulteraciones del 15%, y el subgrupo de 5% y 10% estos últimos, son las muestras más similares.



**Figura 28.** Dendrograma de aplicado en el HCA de las muestras de café, haba y café adulterado para la respuesta de los sensores de la nariz B-Nose.

La técnica mediante la NE, fue más sensible ya que logró separar las muestras adulteradas del café, además identificó como un grupo a parte la adulteración más alta que fue del 20%.

## CONCLUSIONES

Se identificó adulteración en el café (*Coffea arábica*) tostado y molido empleando las técnicas de cromatografía de gases acoplada a masas y la nariz electrónica B-Nose, estas herramientas fueron eficaces para dicha evaluación.

Las características físicas de diámetro de partícula y la coordenada cromática  $a^*$ , mostraron diferencias entre las muestras de café, haba y mezclas adulteradas, bajo las condiciones empleadas de tostación y molienda, pero los parámetros de porcentaje de sólidos solubles y de extracción no son suficientes para determinar dicha adulteración.

El análisis jerárquico de conglomerados (HCA) para las características físico-químicas de las muestras, indicó que no es posible diferenciar café adulterado de café puro.

La identificación presuntiva de la composición química de los volátiles del café, analizados por análisis de componentes principales (PCA) y análisis de conglomerados jerárquico (HCA), demostraron que el haba, el café y las muestras adulteradas contenían marcadores propios del aroma del café, pero se diferenciaron en la cantidad. Los furanos y derivados, fueron los marcadores mayoritarios responsables del aroma en el café, y en el haba fueron, las pirazinas y sus derivados.

Los compuestos volátiles de todas las muestras (café, haba y café adulterado) fueron diferenciados por la nariz electrónica (B-Nose) en cuatro grupos, identificando las muestras adulteradas respecto al café puro.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda, realizar más entrenamientos con la B-Nose, para que llegue a cuantificar adulterante en concentraciones desde el 5% de adulteración en el café con haba tostada y molida.

Se recomienda realizar otras investigaciones con otros tipos de adulterantes, teniendo en cuenta el grado de tostación, lo cual se deben realizar más estudios para determinar el tiempo y la temperatura más adecuada para alcanzar tonalidades claras, medias y oscuras tal como se mencionan en la NTC 3435.

Se recomienda continuar con estudios calorimétricos empleando otras variedades de café, otras variables de proceso y otros tipos de adulterantes.

Se recomienda realizar más estudios con la nariz electrónica (B-Nose) para grados de adulteraciones con haba menores al 5%, además se puede ampliar su uso para diferentes adulterantes del café, ya que los cereales y leguminosas abundan en esta región, como: semillas de mamón, maíz, cebada, achicoria entre otros.



## BIBLIOGRAFIA

- Alessandrini, Laura, Romani, Santina, Pinnavaia, Giangaetano y Rosa, Marco Dalla. (2008). Near infrared spectroscopy: An analytical tool to predict coffee roasting degree. *Analytica Chimica Acta*, 625(1), 95-102. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.013>
- Alvarado, G, & Puerta, G. (2002). La variedad Colombia y sus características de calidad física y en taza. *Avances Técnicos Cenicafé*, 303(1), 1-4.
- Alvarez G, J. (1991). Despulpado de café sin agua. *Avances Técnicos Cenicafé*(164).
- Anderson, Brent A., Shimoni, Eyal Liardon, Rémy Labuza y Theodore P. (2003). The diffusion kinetics of carbon dioxide in fresh roasted and ground coffee. *Journal of Food Engineering*, 59(1), 71-78. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00432-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00432-6)
- Arias, Aristizábal , & Duque Orrego, H. (2005). Caracterización del proceso de beneficio de café en cinco departamentos cafeteros de Colombia. *Cenicafé (Colombia)*, 56(4), 299-318.
- Arvanitoyannis, IS, Chalhoub, C, Gotsiou, P, Lydakis-Simantiris, N, & Kefalas, P. (2005). Novel quality control methods in conjunction with chemometrics (multivariate analysis) for detecting honey authenticity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(3), 193-203.
- Balasubramaniana, S., Panigrahib, S., Kottapalli, B., Wolf-Hall, C.E. (2006). Evaluation of an artificial olfactory system for grain quality discrimination. *LWT*, 40(10), 1815–1825.
- Baldwin, Elizabeth A., Bai, Jinhe., Plotto, Anne Dea, Sharon. (2011). Electronic

noses and tongues: applications for the food and pharmaceutical industries. *Sensors*, 11(5), 4744-4766.

Baltes, Werner, & Bochmann, Gloria. (1987). Model reactions on roast aroma formation. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 184(6), 485-493.

Bicchi, Carlo P, Panero, Ombretta M, Pellegrino, Gloria M, & Vanni, Alfredo C. (1997). Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction-gas chromatography and principal component analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(12), 4680-4686.

Bjarnason, J. , & Carpenter, K. J. . (1970). *Br. J. Nutr*, 23, 859.

Blasioli, S., Biondi, E., Braschi, I., Mazzucchi, U., Bazzi, C and Gessa, CE. (2010). Electronic nose as an innovative tool for the diagnosis of grapevine crown gall. *Analytica chimica acta*, 672(1), 20-24.

Breijo, Eduardo Garcia, Guarrasi, Valeria, Peris, Rafael Masot, Fillol, Miguel Alcañiz, & Pinatti, Cristian Olguin. (2013). Odour sampling system with modifiable parameters applied to fruit classification. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 277-285. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.11.033>

Buffo, Roberto A., & Cardelli-Freire, Claudio. (2004). Coffee flavour: an overview. *Flavour and Fragrance Journal*, 19(2), 99-104. doi: 10.1002/ffj.1325

Burdan, Franciszek. (2015). Chapter 22 - Caffeine in Coffee A2 - Preedy, Victor R *Coffee in Health and Disease Prevention* (pp. 201-207). San Diego: Academic Press.

Carrera, F, León-Camacho, M, Pablos, F, & González, AG. (1998). Authentication

of green coffee varieties according to their sterolic profile. *Analytica chimica acta*, 370(2), 131-139.

Carvajal Ferrer, Adrian Alberto. (2013a). *Implementación de un método estocástico de búsqueda acoplando técnicas de clasificación, Máquinas de Vectores de Soporte (SVM) para la selección de variables en sistemas Multisensoriales*. (Magister), Universidad de Pamplona.

Carvajal Ferrer, Adrian Alberto. (2013b). *Implementación de un método estocástico de búsqueda acoplando técnicas de clasificación, Máquinas de Vectores de Soporte (SVM) para la selección de variables en sistemas Multisensoriales*. (Magister), Universidad de Pamplona.

Carvajal, L., Cucaita, G., and Zuluaga, C. (2012). Uso de una Nariz Electronica y Panel Sensorial para la Evaluación de la Calidad de Mora. *Vitae*, 19(1), 60-62.

Castaño-Castrillón, José Jaime, Quintero, Gloria Patricia, & Vargas, Ricardo León. (2000). Caracterización del rendimiento de extracción y del contenido de sólidos solubles de la bebida de café. *Cenicafé*, 51(3), 185-195.

Clarke, R. J. (2003). Coffe Roast and Ground. In C. Editor-in-Chief: Benjamin (Ed.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)* (pp. 1487-1493). Oxford: Academic Press.

Cordella, Christophe, Moussa, Issam, Martel, Anne-Claire, Sbirrazzuoli, Nicolas, & Lizzani-Cuvelier, Louisette. (2002). Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique-oriented perspectives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(7), 1751-1764.

Cuéllar Soares, Paula Cristina, & Castaño Castrillón, José Jaime. (2001). Influencia

de la materia prima, del grado de tuestión y de molienda en la densidad de café tostado y molido y en algunas propiedades del extracto obtenido. *Cenicafé*, 52(2), 127-140.

Czerny, M, Mayer, F, & Grosch, W. (1999). Sensory study on the character impact odorants of roasted Arabica coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(2), 695-699.

Czerny, Michael, & Grosch, Werner. (2000). Potent odorants of raw Arabica coffee. Their changes during roasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(3), 868-872.

Chen, Shyh-Hung, Huang, Tzou-Chi, Ho, Chi-Tang, & Tsai, Pi-Jen. (1998). Extraction, analysis, and study on the volatiles in roselle tea. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3), 1101-1105.

Cheong, Mun Wai, Tong, Kau Hin, Ong, Jeremy Jian Ming, Liu, Shao Quan, Curran, Phillip, & Yu, Bin. (2013). Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. *Food Research International*, 51(1), 388-396. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.12.058>

Dart, SK, & Nursten, HE. (1985). *Em Coffee-Chemistry*; Clarke, RJ; Macrae, R., eds: Elsevier Applied Science Publisher: London.

De Maria, C. A. B., Trugo, L. C., Moreira, R. F. A., & Werneck, C. C. (1994). Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting. *Food Chemistry*, 50(2), 141-145. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)90111-2](http://dx.doi.org/10.1016/0308-8146(94)90111-2)

Defilippi, BG, Juan, W San, Valdés, H, Moya-León, MA, Infante, R, & Campos-Vargas, R. (2009). The aroma development during storage of Castlebrite

apricots as evaluated by gas chromatography, electronic nose, and sensory analysis. *Postharvest Biology and Technology*, 51(2), 212-219.

Díaz, Luís G. (2002). Estadística multivariada: inferencia y métodos. *Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia*, 972-980.

Domingues, Diego S, Pauli, Elis D, de Abreu, Julia EM, Massura, Francys W, Cristiano, Valderi, Santos, Maria J, & Nixdorf, Suzana L. (2014). Detection of roasted and ground coffee adulteration by HPLC by amperometric and by post-column derivatization UV–Vis detection. *Food chemistry*, 146, 353-362.

Duarte Ruiz, Alvaro, Suárez, Margoth, & Moreno, Edgar. (1995). Volátiles de maíz (*Zea mays*), cebada (*Hordeum vulgare*) y café (*Coffea arábica*) tostados. influencia de la adición de estos cereales en el aroma del café. *Revista Colombiana de Química*, 24(2), 13-23.

Durán Acevedo, Cristhian Manuel. (2005). *Diseño y optimización de los subsistemas de un sistema de olfato electrónico para aplicaciones agroalimentarias e industriales*. Universitat Rovira I Virgili, Escola Tècnica Superior D' Enginyeria.

Ebrahimi-Najafabadi, Heshmatollah, Leardi, Riccardo, Oliveri, Paolo, Chiara Casolino, Maria, Jalali-Heravi, Mehdi, & Lanteri, Silvia. (2012). Detection of addition of barley to coffee using near infrared spectroscopy and chemometric techniques. *Talanta*, 99, 175-179. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.036>

FAO/WHO. (1989). Food and Agriculture Organization of the United Nations-World Health Organization. CODEX STAN 171-1989 (Rev. 1-1995).

Farah, Adriana, & Ferreira dos Santos, Thiago. (2015). Chapter 1 - The Coffee Plant

and Beans: An Introduction A2 - Preedy, Victor R *Coffee in Health and Disease Prevention* (pp. 5-10). San Diego: Academic Press.

Federación Nacional de Cafeteros. (2005). *Aspectos de Calidad del café para la Industria Torrefactora Nacional. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia*

Ferrari, M, Ravera, F, De Angelis, E, Liverani, F Suggi, & Navarini, L. (2010). Interfacial properties of coffee oils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 365(1), 79-82.

Fonseca, Luz Amparo. (2013). Colombia: escenario social, económico e institucional de la actual crisis cafetera. Oficina CEPAL en Colombia. Retrieved 05 Mayo 2013, from <http://www.cepal.org/colombia/noticias/documentosdetrabajo/2/14772/CAF-G-ES.pdf>

Forero Bolivar , Claudia Patricia. (2009). *Monografía sobre el galactomanano del grano de café y su importancia en el procesamiento para la obtención de café soluble.* ( Programa Química Industrial), Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira.

Franca, Mendonça, Juliana. , & Oliveira, Sami. (2005). Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. *LWT-Food Science and Technology*, 38(7), 709-715.

Franca, A., Oliveira, Leandro S., Mendonça, Juliana C. F., & Silva, Xênia A. (2005). Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, 90(1–2), 89-94. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.028>

- Franca, A. S., Oliveira, L. S., Oliveira, R. C. S., Agresti, P. C. M., & Augusti, R. (2009). A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. *Journal of Food Engineering*, 92(3), 345-352. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.12.012>
- Franca, Adriana S, Oliveira, Leandro S, Oliveira, Rafael CS, Agresti, Pamela C Mancha, & Augusti, Rodinei. (2009). A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. *Journal of Food Engineering*, 92(3), 345-352.
- Frega, Natale G., Pacetti, Deborah, Mozzon, Massimo, & Balzano, Michele. (2015). Chapter 12 - Authentication of Coffee Blends A2 - Preedy, Victor R *Coffee in Health and Disease Prevention* (pp. 107-115). San Diego: Academic Press.
- Games, Paul A, & Howell, John F. (1976). Pairwise multiple comparison procedures with unequal n's and/or variances: a Monte Carlo study. *Journal of Educational and Behavioral Statistics*, 1(2), 113-125.
- García Cáceres, Rafael Guillermo , & Olaya Escobar, Érika Sofía (2006). Caracterización de las cadenas de valor y abastecimiento del sector agroindustrial del café. *Cuadernos de administración*, 19(031), 197-217.
- García Salcedo, A. J. , Gordillo Delgado., F. , & Zárata Rincón, F. (2012). Determinación de adulterantes en café tostado molido utilizando la técnica foto-acústica. *Revista Colombiana de Física*, 44(3), 278-282.
- Ghasemi-Varnamkhasti, Mahdi, Mohtasebi, Seyed Saeid, Siadat, Maryam, Lozano, Jesus, Ahmadi, Hojat, Razavi, Seyed Hadi, & Dicko, Amadou. (2011). Aging fingerprint characterization of beer using electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 159(1), 51-59.

- Gilbert, J, Shepherd, MJ, Wallwork, MA, & Harris, RG. (1981). Determination of the geographical origin of honeys by multivariate analysis of gas chromatographic data on their free amino acid content. *Journal of Apicultural Research*, 20(2), 125-135.
- González S. H., González P. S., and Rosales R. T. . (2011). Café (*Coffea arabica* L.): compuestos volátiles relacionados con el aroma y sabor. *UNACAR Tecnociencia*, 5 (2), 35 - 45.
- Gordillo-Delgado, Fernando, Salcedo, Ángela J García, & Morales, Claudia Mejía. (2012). Identificación de adulterantes soya, fríjol y cebada en café tostado y molido utilizando EFA-IRTF. *Temas agrarios*, 17(1), 52-59.
- Gordillo Delgado, Fernando, García Salcedo, Ángela J., & Mejía Morales, Claudia. (2012). IDENTIFICACIÓN DE ADULTERANTES SOYA, FRÍJOL Y CEBADA EN CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO UTILIZANDO EFA-IRTF. *TEMAS AGRARIOS*, 17(1), 52 - 59.
- Grosch, W. (2008). Chemistry III: Volatile Compounds *Coffee* (pp. 68-89): Blackwell Science Ltd.
- Guevara-Barreto, Ricardo Alonso, & Castaño-Castrillón, José Jaime. (2005). Caracterización granulométrica del café colombiano tostado y molido. *Cenicafé*, 56(1), 5-18.2005.
- Guevara Barreto, Ricardo Alonso, Castaño Castrillón, José Jaime, Castaño Castrillón, JJ, Mayorga, IM, Rodríguez, D, & Lozano, A. (2005). Caracterización granulométrica del café colombiano tostado y molido. *Cenicafé (Colombia)*.(Ene-Mar, 56(1), 5-18.
- Gursoy, Oguz, Somervuo, Panu, & Alatosava, Tapani. (2009). Preliminary study of



ion mobility based electronic nose MGD-1 for discrimination of hard cheeses. *Journal of Food Engineering*, 92(2), 202-207.

Hemminger, W, & Sarge, S. M. (1998). Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice. Definitions, nomenclature, terms and literature. 1, 1-73.

Hernando, Eva Cristina Correa. (2003). *Desarrollo de una aplicación a la detección de aromas para una nariz electrónica del tipo microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) para su adaptación a la determinación de calidad de frutas*. Universidad Politécnica de Madrid, Doctor Ingeniería Agrónoma.

Illy, Andrea, & Viani, Rinantonio. (1995). *Espresso coffee: the chemistry of quality* (Academic Press ed.). London.

Instituto Colombiano de Normalización y Certificación. (1996). Industrias agrícolas. Café tostado y molido. Método para la determinación del tamaño de partícula (Vol. NTC-2441, pp. 7). Bogotá D.C. .

Instituto Colombiano de Normalización y Certificación. (1999). Determinación del rendimiento de la extracción y de los sólidos solubles en la bebida del café. Parte 1. Método por goteo directo (Vol. NTC-4602-1, pp. 8). Bogotá D.C.

Instituto Colombiano de Normalización y Certificación. (2000). Café tostado y molido. Determinación del contenido de Humedad. Método por determinación de la pérdida en masa a 103 °C (método de rutina) (Vol. NTC-2558, pp. 8). Bogotá D.C.

Instituto Colombiano de Normalización y Certificación. (2004). Café tostado en grano y/o molido. Determinación del grado de tuestión (Vol. NTC-2442 pp. 10). Bogotá D.C. .

- Instituto Colombiano de Normalización y Certificación. (2007). Café Tostado, en Grano o Molido. (Vol. NTC-3534, pp. 13). Bogotá D.C.
- Jham, Gulab N, Berhow, Mark A, Manthey, Linda K, Palmquist, Deborah A, & Vaughn, Steven F. (2008). The use of fatty acid profile as a potential marker for Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) for corn adulteration. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(8), 1462-1467.
- Jham, Gulab N, Winkler, Jill K, Berhow, Mark A, & Vaughn, Steven F. (2007).  $\gamma$ -Tocopherol as a marker of Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) adulteration by corn. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(15), 5995-5999.
- Klancinik, G, Medved, J, & Mrvar, P. (2010). Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *Materials and Geoenvironment*, 57(1), 127–142.
- König, Th, & Schreier, P. (1999). Application of multivariate statistical methods to extend the authenticity control of flavour constituents of apple juice. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 208(2), 130-133.
- Liberto, Erica, Ruosi, Manuela R, Cordero, Chiara, Rubiolo, Patrizia, Bicchi, Carlo, & Sgorbini, Barbara. (2012). Non-separative headspace solid phase microextraction–mass spectrometry profile as a marker to monitor coffee roasting degree. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(8), 1652-1660.
- Maffei, M, Mucciarelli, M, & Scannerini, S. (1994). Essential oils from *Achillea* species of different geographic origin. *Biochemical Systematics and Ecology*, 22(7), 679-687.
- Mancha Agresti, Pamela D. C., Franca, Adriana S., Oliveira, Leandro S., & Augusti, Rodinei. (2008). Discrimination between defective and non-defective

Brazilian coffee beans by their volatile profile. *Food Chemistry*, 106(2), 787-796. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.06.019>

Marín López, Sandra M, Arcila Pulgarín, Jaime, Montoya Restrepo, Esther C, & Oliveros Tascón, Carlos E. (2003). Relación entre el estado de madurez del fruto del café y las características de beneficio, rendimiento y calidad de la bebida. *Cenicafé*, 54(4), 297-315.

Martínez, A, Argamentoría, A, & Roza, B. (2000). Maize-soya association to obtain an equilibrated forage in crude protein and energy. *Pastagens e Forragens*, 21, 493-498.

Mayorga, Irma Milena. (2005). Aspectos de Calidad del café para la Industria Torrefactora Nacional. *Federación Nacional de Cafeteros de Colombia*.

Mendes, Luciane C.de Menezes, Hilary C.Aparecida, M. Da Silva, A.P. (2001). Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora conillon*) using acceptability tests and RSM. *Food quality and preference*, 12(2), 153-162.

Modercay Lina, Bermudez Ana Silvia (1994). Preparación y determinación de propiedades funcionales de Concentrados proteicos de haba (*Vicia faba*). *Revista Colombiana de Química*, 23(1), 73-86.

Mondello, Luigi, Casilli, Alessandro, Tranchida, Peter Quinto, Dugo, Paola, Costa, Rosaria, Festa, Saverio, & Dugo, Giovanni. (2004). Comprehensive multidimensional GC for the characterization of roasted coffee beans. *Journal of separation science*, 27(5-6), 442-450.

Montgomery, DC. (2005). Diseño y análisis de experimentos, 2ª edición, México Limusa Wiley: ISBN.

- Montilla, J, Arcila, J, Aristizábal, M, MONTTOYA, EC, PUERTA, GI, OLIVEROS, CE, & Cadena, G. (2008). Caracterización de algunas propiedades físicas y factores de conversión del café durante el proceso de beneficio húmedo tradicional.
- Nogueira, JMF, & Nascimento, AMD. (1999). Analytical characterization of Madeira wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(2), 566-575.
- Oliveira, Rafael CS, Oliveira, Leandro S, Franca, Adriana S, & Augusti, Rodinei. (2009). Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of food composition and analysis*, 22(3), 257-261.
- Oliveira, Rafael, Oliveira, Leandro S, Franca, Adriana S, & Augusti, Rodinei. (2009). Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(3), 257-261.
- Oliveros Tascón, C. E., & Sanz Uribe, J. R. (2011). Ingeniería y café en Colombia. *revista de ingeniería. Universidad de los Andes.*, 33(Enero - junio), 99-114.
- Ongo, E., Falasconi, M., Sberveglieri, G., Antonelli, A., Montevecchi, G., Sberveglieri, V., . . . Sevilla, F. (2012). Chemometric Discrimination of Philippine Civet Coffee Using Electronic Nose and Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Procedia Engineering*, 47, 977 – 980.
- Organización Internacional del café. (2016). Retrieved 31 de Marzo, from [http://www.ico.org/es/new\\_historical\\_c.asp](http://www.ico.org/es/new_historical_c.asp)
- Ortega, Ariel G., Borges, Pedro, & Roncal, Elda. (2007). Caracterización de componentes volátiles en extractos de Café. *Ciencia y Tecnología de*

*Alimentos*, 17(2), 54-59.

Pardo, M., Niederjaufner, G., Benussi, G., & Comini, E. (2000). Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 69, 397–403.

Parra, Espinosa Germán. . (1988). *Evaluación de algunos aspectos físicos y químicos del café, con fines normativos de control de calidad para Colombia.*, Universidad Nacional de Colombia, Química farmacéutica.

Peris, Miguel, & Escuder-Gilabert, Laura. (2009). A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica chimica acta*, 638(1), 1-15.

Polo Murgueitio, Yenny Melissa. (2013). *Análisis de factibilidad técnica, ambiental y financiera para la producción y comercialización de café sostenible por el grupo asociativo Robles del Macizo-corregimiento de Bruselas (municipio de Pitalito, Huila)*. Universidad Tecnológica de Pereira, Administrador Ambiental

Prieto Duarte, Yenni Alexandra. (2002). *Caracterización física de café semitostado*. Fundación Universidad de América, Ingeniería Química.

Prokopiuk, Dante Basilio. (2004). *Sucedáneo del Café a Partir de Algarroba (Prosopis alba Griseb)*. ((Tesis Doctoral)), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.

Puerta, Gl. (2013). Especificaciones de origen y buena calidad del café de Colombia.

Puerta Quintero, Gloria Inés. (1999). Influencia del proceso de beneficio en la calidad del café. *Cenicafé*, 50(1), 78-88.

- Puerta Quintero, Gloria Inés. (2006). La humedad controlada del grano preserva la calidad del café. *Avance Técnicos. Cenicafé*, 1(352), 1-8.
- Quicazán, Martha, Díaz, Amanda, & Zuluaga, Carlos. (2011). La nariz electrónica, una novedosa herramienta para el control de procesos y calidad en la industria agroalimentaria. *Vitae, Revista de la facultad de Química Farmacéutica*, 18(2), 209-217.
- R Core Team. (2015). R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from <http://www.R-project.org/>
- Rahman, Saifur, Usmani, T, & Saeed, SH. (2013). Review of Electronic Nose and Applications. *International Journal of Computing and Corporate Research*, 3 (2).
- Ramirez, Ovalle Lourdez María. (2008). *Evaluación del rendimiento de extracción y caracterización del aceite fijo de café tostado tipo genuino antigua obtenido por el proceso de prensado*. Universidad de San Carlos de Guatemala, Ingeniera Química.
- Rees, RO, Richards, R, & Faris, F. (2000). World and regional trade: quantity versus quality *Linking Research and Marketing Opportunities for Pulses in the 21st Century* (pp. 143-153): Springer.
- Reis, Nádia, Franca, Adriana S, & Oliveira, Leandro S. (2013). Quantitative evaluation of multiple adulterants in roasted coffee by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and chemometrics. *Talanta*, 115, 563-568.
- Rivera, Wayner, Velasco, Ximena, Gálvez, Cristian, Rincón, Carlos, Rosales,

- Andrés, & Arango, Pedro. (2011). Effect of the roasting process on glass transition and phase transition of Colombian Arabic coffee beans. *Procedia Food Science*, 1, 385-390.
- Rocha, Sílvia, Maeztu, Laura, Barros, António, Cid, Concepción, & Coimbra, Manuel A. (2004). Screening and distinction of coffee brews based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography/principal component analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(1), 43-51. doi: 10.1002/jsfa.1607
- Rodríguez-Gamboa, Juan C, Albarracín-Estrada, E Susana, & Delgado-Trejos, Edilson. (2011). *Quality Control Through Electronic Nose System*: INTECH Open Access Publisher.
- Rodríguez, Juan, Durán, Cristhian, & Reyes, Adriana. (2009). Electronic nose for quality control of Colombian coffee through the detection of defects in “Cup Tests”. *Sensors*, 10(1), 36-46.
- Rojas Monroy, Gina María Ericka. (2005). *Caracterización del aroma del café molido de puerto rico mediante la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) y cromatografía de gas acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)*. Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayagüez, Maestro en Ciencias En Ciencia y Tecnología de Alimentos.
- Ruiz, Alvaro Duarte, Suárez, Margoth, Moreno, Edgar, & Bautista, Edgar. (1995). Volátiles de Maíz (*Iea mays*), Cebada (*Hordeum vulgare*) y Café (*Coffea arabica*) Tostados. Influencia de la adición de éstos cereales en el aroma del café. *Revista Colombiana de química, BOGOTÁ (COLOMBIA)*, 24(2), 13-23.
- Sanchez R., Anaya S., Vizcarra M., Gutierrez L., & T., Pineda. (2007). Hydrodynamics study of coffee beans (*Coffea arabica* L.) roasted in fluidized

bed. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 6(2), 185-192.

Schaller, Emmanuelle, Bosset, Jacques O, & Escher, Felix. (1998). 'Electronic noses' and their application to food. *LWT-Food Science and Technology*, 31(4), 305-316.

Shilbayeh, Nidal F, & Iskandarani, Mahmoud Z. (2004). Quality control of coffee using an electronic nose system. *American Journal of Applied Sciences*, 1(2), 129.

Sivertsen, Hanne K, Holen, Borge, Nicolaysen, Frithjof, & Risvik, Einar. (1999). Classification of French red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(1), 107-115.

Soto A., M.A., Zarate, M. (1992). *Influencia de la humedad inicial y el tiempo de crepitación sobre las características químicas, físicas y organolépticas del Café tostado*. Universidad Jorge Tadeo Lozano, Ingeniería de Alimentos.

Toci, Aline T, & Farah, Adriana. (2008). Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. *Food Chemistry*, 108(3), 1133-1141.

Tressl, R. (1989). Formation of flavor components in roasted coffee. *Thermal generation of aromas*, 409, 285-301.

Vasconcelos, Anna Luiza S, Franca, Adriana S, Glória, Maria Beatriz A, & Mendonça, Juliana CF. (2007). A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, 101(1), 26-32.

Villarreal, Amparo Elizabeth Andrade. (2013). *Obtención de un sucedáneo del Café*



*a partir de Haba y Fréjol Tostado.* ((Tesis de Pregrado)), Universidad Central del Ecuador, Quito.

Villarreal Andrade, Amparo Elizabeth. (2013). Obtención de un sucedáneo del café a partir de haba y fréjol tostados.

Wei, Feifei, & Tanokura, Masaru. (2015). Chapter 10 - Chemical Changes in the Components of Coffee Beans during Roasting A2 - Preedy, Victor R *Coffee in Health and Disease Prevention* (pp. 83-91). San Diego: Academic Press.

Welch, BL. (1951). On the comparison of several mean values: an alternative approach. *Biometrika*, 38(3/4), 330-336.

Zambonin, Carlo G, Balest, Lydia, De Benedetto, Giuseppe E, & Palmisano, Francesco. (2005). Solid-phase microextraction–gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis for the characterization of roasted coffees. *Talanta*, 66(1), 261-265.

Zambrano, Franco D., & Zuluaga, Vasco J. (1993). Balance de materia en un proceso de beneficio húmedo del café. *Cenicafé (Colombia)*.