

USO DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CAFÉ PROVENIENTE DEL EJE CAFETERO COLOMBIANO

por

Hernando Ariza Calderón¹ & Fernando Gordillo Delgado²

Resumen

Ariza Calderón, H. & F. Gordillo Delgado: Uso de la técnica fotoacústica para la caracterización de café proveniente del eje cafetero colombiano. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31** (119): 217-234, 2007. ISSN 0370-3908.

La producción de café en almendra así como tostado y molido requiere actualmente de criterios científicos de certificación que permitan el acceso a mercados especializados con precios más justos para el productor. En esta dirección, es muy importante la caracterización básica que se haga del material. En este trabajo se presentan resultados del estudio de la difusividad térmica del café verde, así como de la pigmentación del mismo luego de ser tostado y molido usando la técnica fotoacústica (FA), los cuales muestran una estrecha relación entre los parámetros correspondientes y variables como: la humedad del grano, variedad y condiciones de cultivo.

Palabras clave: Café, fotoacústica, difusividad térmica, espectroscopía.

Abstract

Nowadays the production of green beans and roasting and ground coffee in Colombia request of a scientific certification criteria that allows the access to specialized markets with prices more fair for the producer. In this way, is very important the basic characterization that it makes over the material. In this work the results of the study of green coffee thermal diffusivity, as well as its pigmentation after roasting and ground using the photoacoustic (PA) technique are shown. The analysis of these results indicates a narrow relation between the respective parameters and variables as: bean moisture, variety of the plant and grown conditions.

Key words: Coffee, photoacoustic, thermal diffusivity, spectroscopy.

¹ Laboratorio de optoelectrónica. Universidad del Quindío Apdo. Postal **2639** Armenia, Quindío, Colombia. Correo electrónico: heariza@uniquindio.edu.co.

² Laboratorio de optoelectrónica. Universidad del Quindío Apdo. Postal **2639** Armenia, Quindío, Colombia. Correo electrónico: fgordillo@uniquindio.edu.co.

Introducción

La difusividad térmica es una importante propiedad de transporte necesaria para el modelaje y cálculos de transferencia adyacente de calor en las operaciones básicas del procesado de alimentos, tales como secado, tostión, enfriamiento o congelación; ya que está relacionada con la velocidad con la cual se propaga el calor en un material. La difusividad térmica, α , de un material se define como la razón entre el calor transportado por conducción y la capacidad térmica de una masa unitaria. En el caso del café en almendra, es obvia la importancia de conocer este parámetro pues la calidad de la bebida depende de las condiciones en el tostado del grano, como: temperatura y tiempo. Por ello es necesario conocer si existen o no diferencias en este parámetro, relacionadas con determinadas variables que permitan una clasificación del café para ser tostado bajo condiciones óptimas.

De igual manera, es importante conocer el contenido de pigmentos del café producido en la región, pues está relacionado con el sabor y las propiedades alimenticias del mismo; en el caso particular de carotenos y flavonoides, estos proveen de características antioxidantes y de vitaminas al café, respectivamente^{1,2}. Y el suministro de esta información al consumidor puede dar lugar a una mejor comercialización del producto.

Por otro lado ha comenzado a darse un aumento en los cultivos orgánicos debido a su aparición como alternativa a la crisis del sector agrícola y ecológico³⁻⁵, pues estos productos favorecen el medio ambiente, la salud del consumidor y tienen un precio más favorable para el productor. Sin embargo, los procesos de certificación para este tipo de café, así como para cualquier otro tipo de café especial, son generalmente costosos y dispendiosos.

La difusividad térmica, estrechamente relacionada con las características químicas del material, así como espectros relacionados directamente con la absorción de materiales opacos en formas sólidas o en polvo, pueden ser medidos usando el efecto fotoacústico. En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la difusividad térmica del café verde, así como de la pigmentación del mismo luego de ser tostado y molido usando la técnica FA, los cuales muestran una estrecha relación entre los parámetros correspondientes y variables como: la humedad del grano, variedad y condiciones de cultivo.

Materiales, métodos y experimentación

El efecto fotoacústico se presenta al radiar con luz, de manera periódica, una muestra que puede ser sólida, líquida

o gaseosa, ópticamente transparente u opaca. La luz periódica es absorbida y el proceso de desexcitación no radiativa da lugar a calentamiento periódico en la muestra, este calor puede ser transmitido a una delgada capa de aire que se encuentre en contacto con ella, causando cambios periódicos muy leves en la temperatura de la capa de aire y por lo tanto en su presión, creándose una onda sonora que puede ser detectada. Este efecto fue descubierto por primera vez en 1880 por Alexander Graham Bell, pero no fue hasta que Rosencwaig y Gersho argumentaron sólidamente su teoría⁶, que comenzó a usarse con mucha eficiencia como técnica de caracterización óptica⁷⁻⁹ y térmica^{10,11}. En espectroscopía, este efecto ha permitido medir de manera muy exacta la absorbancia de materiales en diferentes estados, ya que la señal que se detecta, emana directamente de la muestra, evitando los problemas de dispersión de luz que se tienen en los espectrofotómetros¹².

La técnica de espectroscopía FA en el rango visible del espectro electromagnético aplicada a muestras orgánicas vegetales, da información acerca de los pigmentos que contienen, lo cual no es posible hacer usando el principio del espectrofotómetro, debido a que regularmente estas muestras son opacas. La pigmentación de un material orgánico está estrechamente relacionada con su color; ya que los pigmentos absorben selectivamente las diferentes longitudes de onda que conforman la luz visible.

Las muestras de café orgánico en cereza de diferentes variedades a las cuales se les hizo un estudio espectroscópico (caturre, Colombia y arábigo), fueron recolectadas desde diferentes alturas geográficas-entre 1400 y 1962 m sobre el nivel del mar- de diferentes fincas ubicadas en los departamentos del Quindío y Risaralda. Esta recolección de muestras de café orgánico garantizó el aislamiento de las variables que tienen que ver con el tratamiento del cultivo (abonos, fertilizantes, desyerba, etc.), ya que los cultivos de este tipo se hacen sin ayuda de agentes químicos. Además este tipo de café es de gran importancia, pues su valor comercial es más alto y principalmente los países europeos están demandando hoy en día productos agrícolas orgánicos, más saludables y con un proceso de cultivo que proteja el ecosistema¹³. Actualmente algunos productores del departamento del Quindío están comenzando a hacer exportaciones de café orgánico, razón por la cual la acreditación de este producto es muy valiosa en este momento.

Una vez recogidas las muestras de café en fruto se les hizo un proceso de beneficio húmedo convencional¹⁴ que consistió en descerezado manual, desprendimiento de mucílago por fermentación durante 16 horas, lavado con agua, y secado al sol hasta alcanzar una humedad de

aproximadamente 11%, la cual fue medida usando un medidor UNIMETER DIGITAL XL. Luego del proceso de beneficio, se procedió a realizar el tostado de una parte de la muestra trillada usando una mufla¹⁵. El tostado se hizo a una temperatura de $210 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 10 minutos en un horno con silo giratorio, hasta alcanzar una pérdida de peso entre 14 y 17%. Para seleccionar el tamaño de grano entre 250 y 315 μm se usaron tamices metálicos. En la figura 1 se muestran los diferentes estados en el proceso para obtener el café en polvo.

En el equipo de espectroscopía FA se usa una lámpara de arco de Xenón de 1000 W, con un sistema adaptado de filtro de agua, que además de dirigir la luz con alta eficiencia al interior de un monocromador SPEX 270M, filtra el infrarrojo, de tal forma que se obtiene, a la salida del monocromador, luz fría; lo cual garantiza que al trabajar con alta potencia (entre 500 y 700 W) la muestra no sea calentada por un fenómeno distinto al de absorción óptica. También a la salida del monocromador están ubicados dos filtros, uno infrarrojo y uno ultravioleta que garantizan la eliminación de armónicos. La luz de diferente longitud de onda que sale del monocromador (en el rango de 480 a 800 nm), luego de ser modulada (chopeada) a una frecuencia de 17 Hz, es conducida por una fibra óptica de sílica fundida (260-2200 nm) hasta una celda FA cerrada fabricada en nuestro laboratorio.

La muestra es colocada herméticamente dentro de la celda que está conectada a un micrófono de condensador. La señal FA se produce debido al calentamiento periódico de la muestra a causa de las desexcitaciones no radiativas. Esta señal es llevada a un amplificador lock-in SR830, el cual toma como referencia la frecuencia de modulación, garantizando la ausencia de ruido proveniente de otras fuentes. El montaje experimental usado se ilustra en la figura 2.

Las propiedades termofísicas influyen directamente en el diseño de cualquier proceso térmico ya que están involucradas en la transferencia de masa y energía térmica, y tienen una estrecha relación con la estructura celular y química de los materiales. Normalmente se utilizan modelos basados en la composición básica de los materiales (alimentos, proteínas, aceites, agua, etc.) para calcular indirectamente estas propiedades¹⁶, una de estas es la difusividad térmica, propiedad clave para el análisis del transporte de calor por conducción en los materiales.

Desde hace unos veinte años, la técnica FA ha atraído considerable atención, llegando a ser hoy en día una herramienta muy importante para la investigación en el área

de ciencias de materiales y usada extensamente en muchos otros aspectos de la ciencia y la tecnología^{17,18}. En particular, con esta herramienta no destructiva, es posible estimar de manera directa la difusividad térmica, a, de materiales ópticamente opacos o transparentes, en estado sólido, líquido o gaseoso¹⁹. La difusividad térmica de un material, indica la razón a la que el calor se distribuye en un material. Dicha razón depende no solamente de la conductividad térmica del material, sino también de la razón a la cual puede almacenar la energía. Este parámetro de transporte térmico, único para cada material y por ende relacionado con su microestructura y composición química^{20,21}, es de especial interés para la optimización de procesos de almacenamiento, congelación y tostado de alimentos²². En el caso del café en almendra es obvia la importancia de conocer este parámetro físico, pues la calidad de la bebida depende de las condiciones en el tostado del grano. Por ello es necesario medir de manera eficiente la difusividad térmica, posiblemente relacionada con determinadas variables en las condiciones de cultivo, como tipo de suelo, piso térmico, variedad, etc., lo cual puede dar lugar a una clasificación del café para ser tostado bajo condiciones óptimas.

De las mismas muestras de café descritas anteriormente, previamente beneficiadas, fueron seleccionados los granos de café verde en almendra para medir difusividad. Con este objetivo se les hizo un proceso de adelgazamiento hasta alcanzar espesores de capa externa de aproximadamente 600 μm , conservando la forma superficial convexa del grano como se observa en la figura 3.

Para las medidas de difusividad térmica, se usó un haz de luz proveniente de un láser de Argón Modu-Láser, línea de emisión 488 nm; a una potencia de 10 mW. Este haz de luz monocromática se conduce hasta la muestra; que es colocada en una celda FA abierta²³, directamente encima del orificio del caparazón de un micrófono común de electro, sellando la unión herméticamente con ayuda de grasa, de tal manera que queda un pequeño espacio con aire entre la muestra y la membrana del micrófono. Antes de hacer incidir este haz sobre la muestra, la luz se pulsó a través de un chopper mecánico de bajas frecuencias el cual funciona a pasos de hasta 0.01 Hz en un rango que va desde 0.15 a 4.5 Hz. Cuando esta luz modulada es absorbida por la muestra, su superficie se calienta periódicamente y este calor se transporta a través de ella mediante el fenómeno de conducción, cuando el calor se propaga hasta el aire que hay entre la muestra y la membrana del micrófono, causa cambios de presión en esta región, lo cual es detectado como sonido













Tipo café	Pergamino	Almendra	Tostado	Molido
Café bueno orgánico				
Café bueno tecnificado				
Café malo naranja				

Figura 1. Muestra de café tostado y molido.

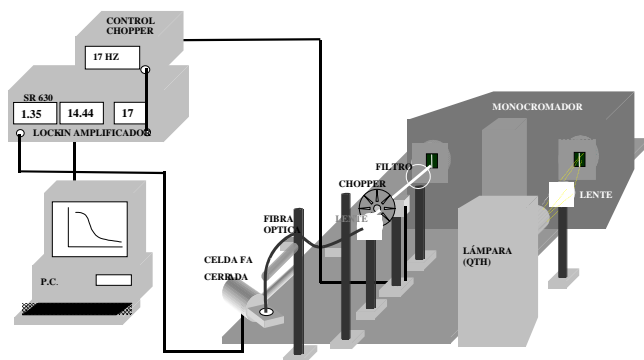


Figura 2. Montaje experimental inicial del sistema de espectroscopia FA.



Figura 3. a) Muestra de café pergamino. b) Muestra de café verde (en almendra) adelgazada conservando la forma convexa del grano. En la parte inferior se muestra la capa exterior estudiada con un espesor de aproximadamente 600 μm .

por el micrófono. El montaje experimental se muestra en la figura 4. La señal de voltaje alterno que arroja el micrófono es analizada de acuerdo con la teoría FA para obtener, por ajuste, la difusividad térmica²⁴.

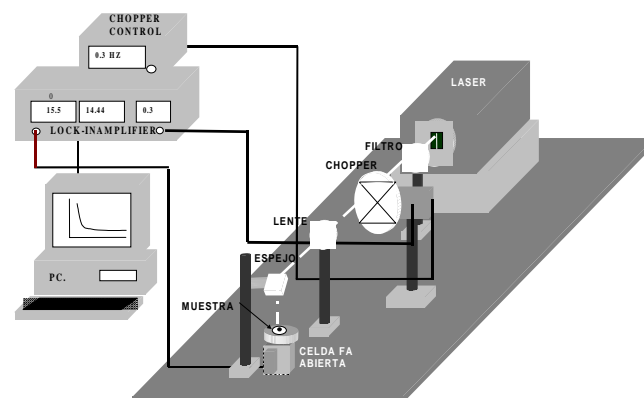


Figura 4. Montaje experimental del sistema de FA de celda abierta.

Resultados y discusión

1. Espectroscopia

Las muestras de café en polvo colocadas formando una capa compacta en la cavidad cilíndrica de la celda FA,

son ópticamente opacas y por lo tanto en ellas la profundidad de penetración óptica μ_β , es mucho menor que su espesor l ($\mu_\beta \ll l$). Además, por tratarse de una muestra orgánica su difusividad, α , es baja ($< 0.003 \text{ cm}^2/\text{s}$) y su coeficiente de extinción es alto ($10^4 \leq \epsilon \leq 5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), así que es posible estimar los valores de $\mu_\beta = l/\beta$ y de $\mu_s = \sqrt{\alpha/\pi f}$, donde β es el coeficiente de absorción óptica, α es la difusividad térmica y f es la frecuencia de modulación usada, que en este caso fue de 17 Hz. De tal manera que para todas las medidas se cumple que la longitud de difusión térmica de la muestra es menor que su espesor, pero mayor que la longitud de absorción óptica, $\mu_s < l$, $\mu_s < \mu_\beta$. Así que las medidas realizadas se hicieron en el régimen de muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa, y por lo tanto de acuerdo con el modelo de Rosencwaig-Gersho la señal FA compleja es directamente proporcional al coeficiente de absorción óptico, β , y por ende a la absorbancia de la muestra. Lo cual se puede expresar de la siguiente manera:

$$Q = \frac{j\beta\mu_s\mu_g}{2} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y, \quad (1)$$

donde Q es la envolvente compleja de la variación de presión sinusoidal producida por efecto FA, los subíndices, s y g , se refieren a la muestra sólida y al gas usado en la celda (regularmente es aire); k , la conductividad térmica del material y Y , un factor constante. La amplitud y la fase de esta cantidad compleja son proporcionales al coeficiente de absorción óptico y están dadas por:

$$S = \sqrt{Q_{real}^2 + Q_{imag}^2} \quad (2)$$

$$\phi = \arctan(Q_{imag}/Q_{real}) \quad (3)$$

Estas dos cantidades fueron leídas desde el amplificador Lock-in de manera separada en función de la longitud de onda, obteniéndose dos espectros relacionados con la absorbancia de cada muestra, lo cual ayudó a solucionar el problema de saturación esperado para polvos de pigmentos orgánicos que tienen un coeficiente de absorción alto, pues se tienen dos puntos de referencia para hacer el análisis cualitativo de los espectros, y a su vez, existen reportes de que la fase es menos influenciada por este problema²⁵. No obstante, también es frecuente el uso del método de dilución con polvos blancos estándar como Al_2O_3 , TiO_2 y MgO , que da la oportunidad de investigar especies absorbidas sobre estas superficies de óxidos básicos o ácidos, evitando la saturación de la señal^{26, 27}. En este trabajo para algunos casos se mezcló con una proporción de 0.3 gr. de MgO

por gramo de café en polvo. Los espectros obtenidos para las muestras usando la técnica FA, son mostrados en las figuras 5 y 6. El uso del método de dilución, empleando MgO , no redujo significativamente el problema de saturación, así que los espectros de amplitud fotoacústica son curvas que decaen de manera diferente, definiéndose con mucha claridad una banda ancha en el inicio del espectro, centrada alrededor de 500 nm la cual puede ser relacionada con la absorción de carotenos²⁸. No obstante, el espectro de fase no fue afectado por esta saturación, y muestra claramente algunos centros de absorción de estos y de otros pigmentos, especialmente clorofila. Comparando estos resultados para las diferentes muestras es posible ver que en la muestra M4 es más notoria la absorción del pigmento capsorubina y clorofila a ubicados alrededor de 510 nm y 666 nm, respectivamente. Las demás muestras además contienen pigmentos que absorben a bajas energías como zeaxantina (493 nm), aunque en una pequeña proporción. También es posible ver que existen otras bandas particulares de cada muestra entre 510 y 660 nm, estos pueden estar relacionados con la absorción de otro tipo de componentes del café como óxidos metálicos, cenizas, etc.

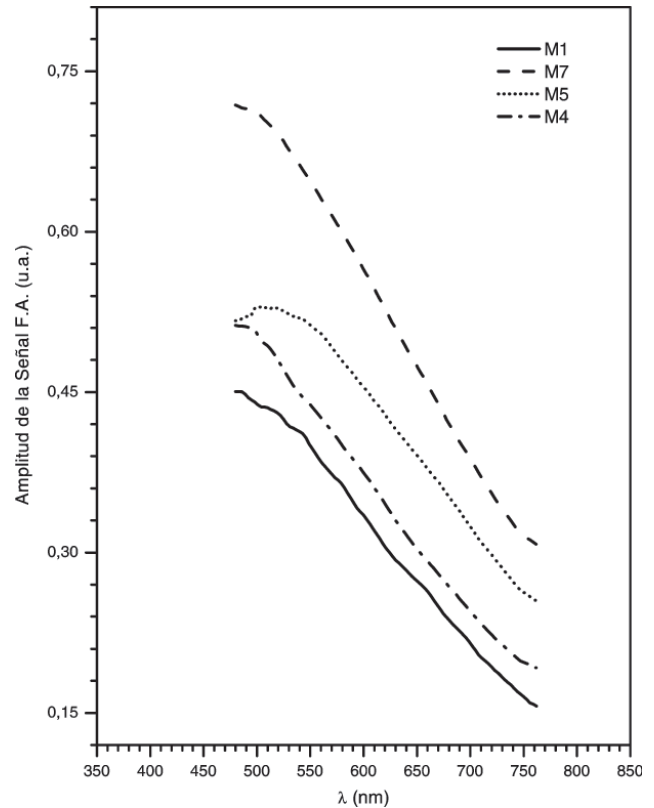


Figura 5. Amplitud de la señal fotoacústica para las muestras: M1(1700 m), M4 (1605 m), M5(1600 m), y M7 (1485 m), luego de ser tostadas y molidas. a) diluidas en un 30% de su peso en MgO .

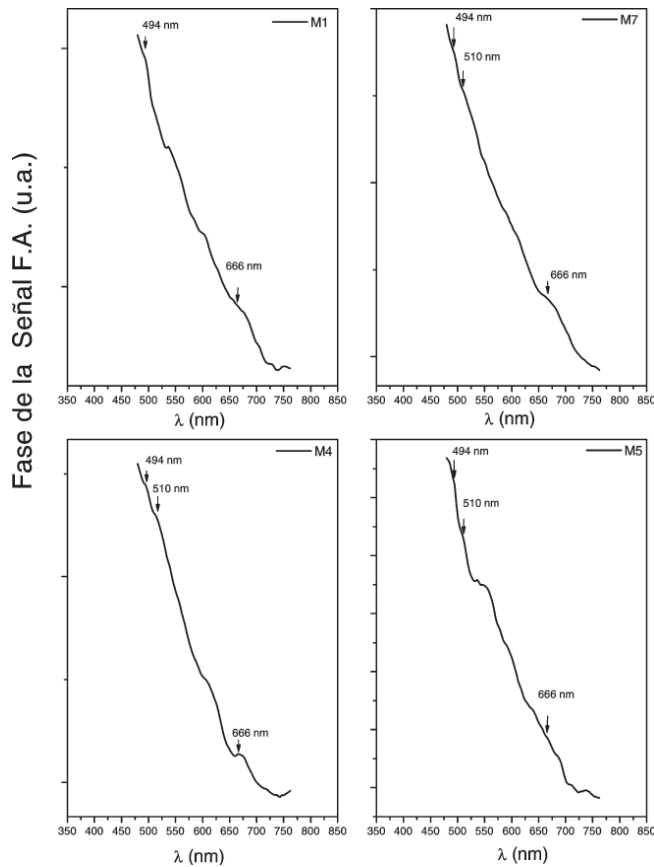


Figura 6. Fase de la señal fotoacústica para las muestras: M1(1700 m), M4(1605 m), M5(1600 m), y M7(1485 m) y luego de ser tostadas y molidas, diluidas en un 30% de su peso en MgO.

La humedad inicial es otro parámetro fundamental tanto para los compradores de café como para los tostadores, regularmente debe estar entre 11 y 13% para evitar la aparición de hongos durante el almacenamiento y transporte del café verde, y sirve para establecer un tiempo aproximado de tosti6n.

En la figura 7, se muestra el comportamiento de la fase de la se1al fotoacústica para la muestra M1 tostada y molida con contenidos iniciales de humedad diferentes. En los espectros obtenidos se puede ver que para la humedad m1s alta es escasa la presencia de carotenos, la cual va creciendo cuando aumenta la humedad, lo contrario sucede para la clorofila *b*, observ1ndose la aparici6n de clorofila *a* para la muestra con menor humedad. As1 que es posible decir, que el proceso de tostado con humedades iniciales bajas separa en mayor proporci6n a los pigmentos y brinda al producto mayor riqueza de nutrientes y posiblemente mejores propiedades organol6pticas.

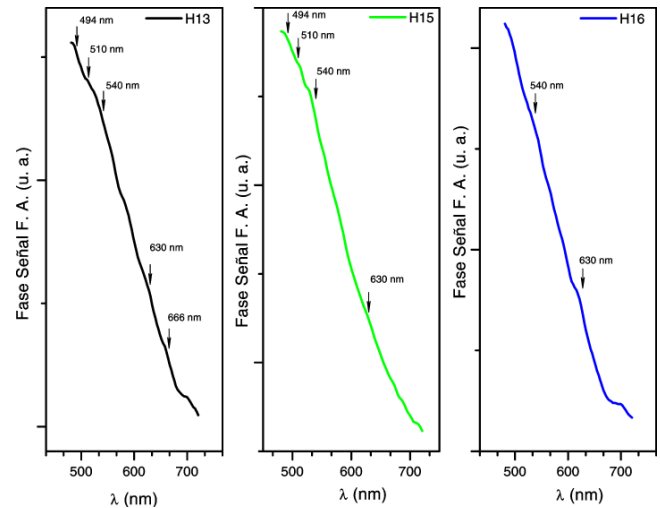


Figura 7. Fase de la se1al fotoacústica para las muestras con humedad inicial: 13,15 y 16 % las cuales fueron tostadas y molidas, se comparan con los espectros de las muestras diluidas en un 30% de su peso en MgO.

El espectro de un material es como su huella, la cual lo identifica y sirve para diferenciarlo de otros. Es muy com1n el uso de medidas de transmisi6n de luz para obtener espectros de absorbancia, sobretodo en el infrarrojo con el uso del an1lisis discriminante factorial, pero dichas medidas est1n restringidas a muestras transparentes y adem1s presentan un alto grado de error debido a los problemas de dispersi6n de luz. La t6cnica fotoacústica ha mostrado ser una soluci6n a este problema pues permite analizar muestras opacas, con una superficie no homog6nea en cualquier estado. En la industria del caf6 se necesita constantemente de procedimientos que permitan evaluar la procedencia y calidad del producto final²⁹: caf6 tostado y molido, ya que existen en el mercado muchos tipos de caf6 especial: de altura, suave, amargo, org1nico, descafeinado, etc., los cuales presentan caracter1sticas organol6pticas y de composici6n diferentes y por tanto tienen un valor agregado. Con el fin de observar la reproducibilidad de los espectros que se van a comparar, se realiz6 un estudio estad1stico en el cual se escogi6 de manera aleatoria uno de los espectros obtenidos de cada tipo de caf6, para efectuar la divisi6n entre 6ste y cada uno de los espectros correspondientes al mismo tipo, luego se observ6 la desviaci6n promedio de los puntos respecto a uno (1), que ser1a el resultado de la divisi6n si los espectros fueran id6nticos. En la tabla 1 se muestra el resultado de estas operaciones, en donde se observa que la desviaci6n promedio es muy cercana a cero, lo que indica que el m6todo de preparaci6n de las muestras fue similar en todas las ocasiones, y que fueron aisladas variables como la p6rdida de humedad, la temperatura de tostado etc. As1 que es posible afirmar que las variaciones

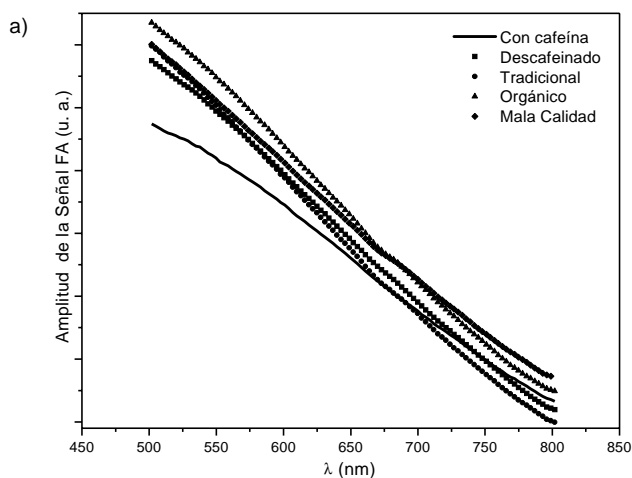
Tabla 1. Desviación de las medidas con respecto a un espectro patrón.

Característica	Muestra	Desviación
Tradicional	T1	0
	T2	0.02242
	T3	0.06821
	T4	0.05231
Orgánico	O1	0
	O2	0.21014
	O3	0.10478
	O4	0.1658
Café de mala calidad	M1	0
	M2	0.01677
	M3	0.05919
	M4	0.01231
	M5	0.02928
Cafeína	C1	0
	C2	0.05602
	C3	0.06498
Descafeinado	D1	0
	D2	0.05063
	D3	0.02513

en las condiciones ambientales que pueden ocurrir en el tiempo, no contribuyeron significativamente en las medidas.

Después de obtener varios espectros de la amplitud de la señal FA para las diferentes muestras de café relacionadas en la tabla 1, se procedió a promediar los correspondientes a cada tipo de café (cafeína, descafeinado, tradicional, y de mala calidad) con el fin de tener un espectro de absorción óptica de cada uno y poder determinar diferencias entre ellos. En la figura 8 se observan diferencias en la forma de los espectros de absorción y por lo tanto en la pigmentación del café.

En las figuras 9a y 9b se muestran los espectros de café normalizados en los cuales se puede apreciar que en la región entre 650 y 800 nm, el espectro correspondiente a la muestra de mala calidad decae en forma más lenta que el de orgánico, el cual a su vez decae más lentamente que el de café tradicional. En la figura 9c se observa también que el espectro de la muestra con Cafeína decae más lentamente que el correspondiente a la descafeinada. Esto indica que es posible con base en la diferencia de forma de los espectros, discriminar el tipo del café tostado y molido. También se observa que a medida que aumenta la longitud de onda se puede tener una mejor resolución para discriminar cada tipo, lo cual sugiere tratar de desplazar el rango de medida hacia longitudes de onda más altas.

**Figura 8.** Amplitud de la señal FA para las diferentes muestras de café.

En la figuras 10 a) y 10 b) se muestran los espectros de absorción tomados con espectrofotómetro a la bebida de café, utilizando una proporción de un gramo por cada 10 mililitros de agua destilada a 100°C. Se observa un leve corrimiento del centro de absorción correspondiente al café de mala calidad con respecto al del café orgánico, lo que permite concluir que no hay diferencia notoria entre la pigmentación de una bebida preparada con café orgánico y una preparada con café tradicional.

Sin embargo, esta diferencia es más grande cuando se comparan los espectros correspondientes a café de baja y de alta calidad. Por este método no fue posible observar otro tipo de diferencia relevante entre los diferentes tipos de muestra.

Ya que los espectros de absorción FA muestran diferencias en su forma para los diferentes tipos de café, se realizó la resta selectiva entre ellos con el objetivo de determinar posibles centros de absorción para cada muestra, en otras palabras, para separar las componentes que tienen en común. La figura 11 permite observar los resultados de este proceso. La línea OM resulta de restar al espectro de café orgánico patrón de alta calidad, el correspondiente de mala calidad. El resultado de esta resta muestra un centro de absorción alrededor de 550 nm (visible), propio de la primera muestra, lo cual indica una tendencia del café de alta calidad a absorber más en la región de alta energía, donde los carotenos absorben. La diferencia entre los espectros patrón correspondientes a café tradicional y orgánico, representada en la figura como TO, muestra una tendencia a aumentar debido a la presencia de componentes propias del café orgánico a partir de

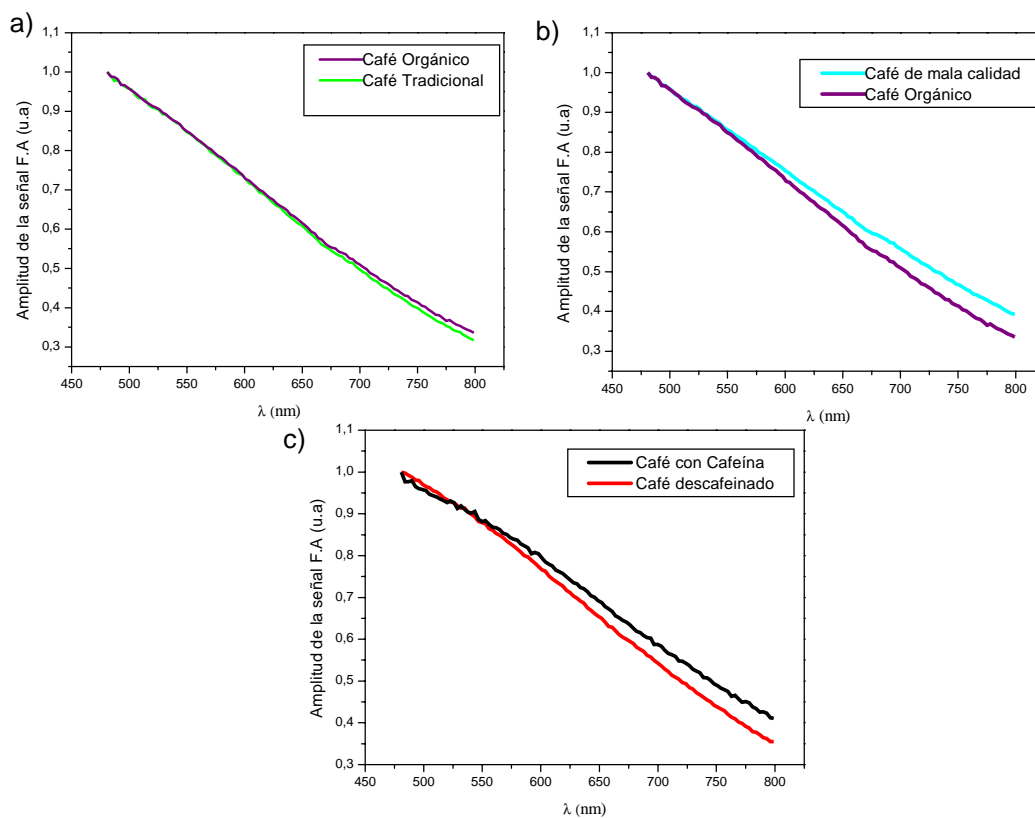


Figura 9. a) amplitud de la señal FA comparando café orgánico con café tradicional b) Amplitud de la señal FA comparando café de mala calidad con café orgánico, c) amplitud de la señal FA comparando café con y sin cafeína.

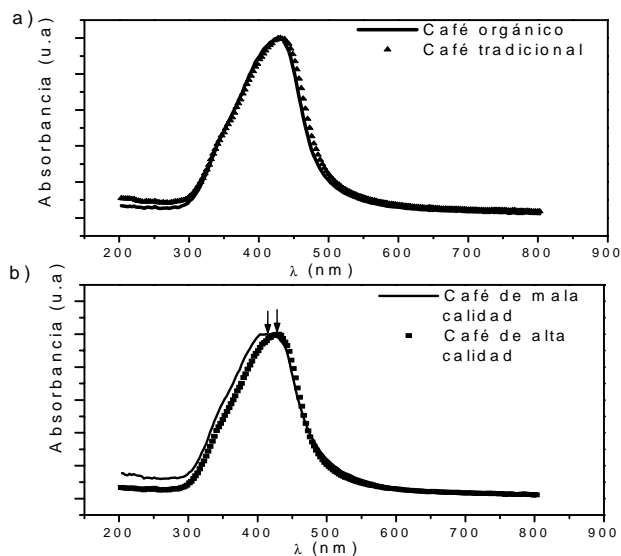


Figura 10. Medidas tomadas a muestras en infusión de café, con espectrofotómetro: a) para café orgánico y tradicional y b) para café de buena y mala calidad.

500 nm respecto al café cultivado tradicionalmente, este resultado indica que es posible que la diferencia en la absorción sea mas notoria en el rango del infrarrojo.

De igual manera la línea CD, resultado de la resta entre los espectros de las muestras de café con cafeína y descafeinado, refleja la existencia de una componente particular del café con cafeína que absorbe alrededor de 660 nm y presenta una tendencia a aumentar para bajas energías como en el caso anterior, resultado que está de acuerdo con lo reportado, ya que según estos, la cafeína tiene sus principales centros de absorción en el rango del infrarrojo cercano, por lo cual se tiene la posibilidad de diferenciar entre estos dos tipos de café.

Debido a que la variedad del café es de gran importancia, se analizó el comportamiento en los espectros de fotoacústica para las tres variedades que principalmente son cultivadas en Colombia: arábigo, caturra y variedad Colombia. Como es posible ver en la figura 12, existe una gran diferencia en la forma de los espectros, y debido a

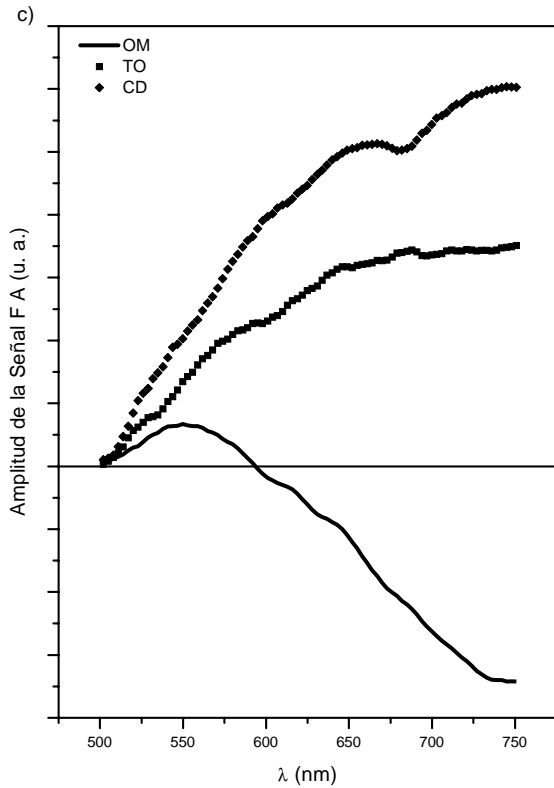


Figura 11. Resta entre las amplitudes de la señal FA para café: orgánico-mala calidad (OM), orgánico-tradicional (TO), con cafeína-descafeinado (CD).

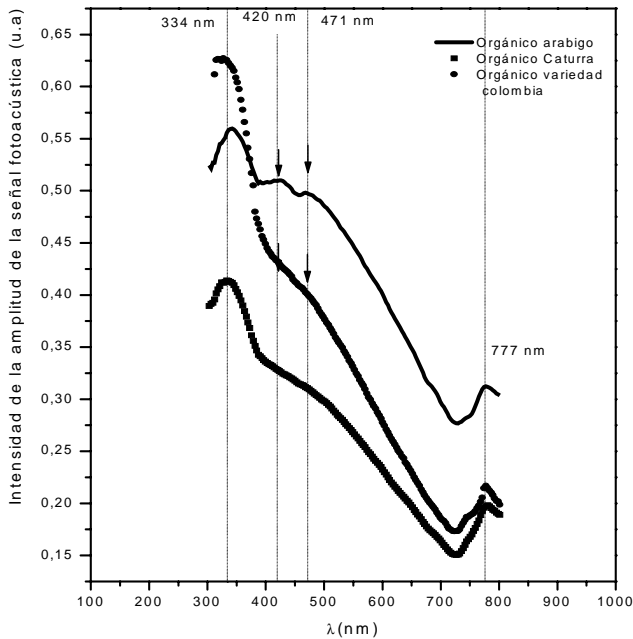


Figura 12. Espectro de absorción fotoacústica para muestras de café tostadas y molidas utilizando frutos de plantas de diferente variedad.

que el rango de medida pudo ser expandido, se detecta en la amplitud de la señal FA de todas las muestras una banda centrada en 334 nm que puede ser atribuida a la absorción del pigmento capsaicina³⁰ y es más pronunciada para la muestra de café variedad Colombia. Así mismo se puede ver que para la muestra correspondiente a café variedad arabigo, se marcan dos bandas más: una situada alrededor de 420 nm relacionada con la absorción sobrelapada de luteína, clorofila *a* y violaxantina; y la otra en 471 nm, relacionada con la absorción de luteína, neoxantina y β-caroteno³¹.

Teniendo en cuenta la teoría de correlación se encontraron los diferentes coeficientes al comparar los espectros de intensidad de la señal FA para muestras de las variedades: arábigo, variedad Colombia y caturra (ver tabla 2). Se puede ver que con un umbral de 0.999 se pueden comparar los espectros correspondientes a café de la misma variedad.

Tabla 2. Valores de correlación entre los espectros promedio correspondientes a diferentes variedades de café.

	Arabigo	Variedad colombia	caturra
Arabigo	0.9992	0.9511	0.9782
Variedad colombia		0.9991	0.9929
Caturra			0.9984

Con el objetivo de encontrar una relación entre los espectros medidos y pruebas de taza de la bebida preparada con estas muestras, se realizó un estudio simple de catación con un panel de 3 catadores. Los resultados para las muestras relacionadas en la figura 12, se muestran en la tabla 3. En esta tabla se puede ver una diferencia entre las propiedades organolépticas del café orgánico y el tradicional, así como entre café de variedad caturra y variedad Colombia. Sin embargo, estas diferencias no son tan fuertes como para poder establecer un criterio de comparación sencillo, y hacer mayor número de pruebas para hacer un análisis estadístico, es una tarea difícil pues se necesita gran cantidad de muestra preparada y de un gran número de personas entrenadas para tal fin.

2. Difusividad térmica

La difusividad térmica α , de un material se define como la razón entre el calor transportado por conducción y la capacidad térmica de una masa unitaria, y puede ser estimada por:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (\text{m}^2/\text{s}). \quad (4)$$

Tabla 3. Resultados de valoración organoléptica dados por un panel de 3 catadores. La escala que fue tomada en cuenta es la siguiente, (9): buena, equilibrada. (8,7,6): buena. (5): verde, astringente. insípida. (4): baja. (3): reposo, quemado, muy amargo. (2): fermento, metálico, sucio. (1): fenol.

Variedad	Tipo cultivo	Aroma	Acidez	Amargor	Cuerpo	Impresión global
caturro	orgánico	5.5	3.83	4.5	5.33	4.75
v. colombia	orgánico	6.25	5.16	5.5	5.83	5.25
caturro	tecnificado	6.25	5.33	6.16	6.16	6.25
v. colombia	tecnificado	6	6.66	4.66	5.83	6

Donde λ es la conductividad térmica (W/mK), ρ es la densidad (kg/m³), y C_p es el calor específico (J/kg K). La difusividad térmica puede ser determinada experimentalmente de manera directa, o indirectamente de la ecuación anterior. En el caso de la técnica FA, el calentamiento es producido por iluminación óptica modulada periódicamente y la señal obtenida sobre la cara opuesta de la muestra de espesor l es dada por una fórmula general del tipo:

$$S = S_o(\omega) e^{(-\sigma l + j\omega t)}. \quad (5)$$

La cual se puede expresar de acuerdo con el modelo de difusión térmica unidimensional de Rosencwaig-Gersho^{32, 33} como:

$$S = S_o(\omega) e^{j \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{\tan \left(\frac{f}{f_c} \right)}{\tanh \left(\frac{f}{f_c} \right)} \right) \right]} \quad (6)$$

Donde la amplitud de la señal FA, $S_o(\omega)$, es dada por la siguiente expresión [34]:

$$S_o(\omega) = C_0 \frac{1}{f \sqrt{\cosh \left(2 \sqrt{\frac{f}{f_c}} \right) - \cos \left(2 \sqrt{\frac{f}{f_c}} \right)}}, \quad (7)$$

siendo C_0 una constante relacionada con las propiedades térmicas del aire, la intensidad de la luz y las características geométricas de la celda, f es la frecuencia de modulación y $f_c = \alpha/\pi l^2$ es un parámetro denominado frecuencia de corte y representa el valor de la frecuencia de modulación para la cual la longitud de difusión térmica $\mu = \sqrt{\alpha/\pi f}$, es igual al espesor de la muestra, l .

Como es posible ver de la ecuación (6) existen discontinuidades en el comportamiento de la fase debidas a la presencia de la función tangente. Entonces, de la fase de la señal FA en función de la frecuencia es posible obtener también f_c y por lo tanto el valor de α .

En el régimen de muestras ópticamente opacas (longitud de penetración óptica $<$ espesor de la muestra) y térmicamente gruesas ($l \gg \mu$), de acuerdo con la ecuación (7), la amplitud de la señal FA se comporta como $(1/f) \exp(-\sqrt{f/f_c})$.

La difusividad térmica de las muestras de café de la especie caturra en grano, seleccionadas por procedencia geográfica y adelgazadas alrededor de 600 μ m, fue medida de manera indirecta ajustando la amplitud de la señal FA en el régimen térmicamente grueso (ver Figura 13)³⁵. Este valor es comparado con el obtenido de la fase de la misma señal, usando el criterio de retardo en la fase FA. Los valores de difusividad hallados se reportan en la tabla 4.

De los valores dados en la tabla 4, se puede ver que no existen cambios importantes en la difusividad térmica obtenida a partir del ajuste de la amplitud FA para muestras de café en grano verde con la variación de la altura geográfica del cultivo, y no es posible hacer comparaciones cuantitativas, debido a la dimensión de los errores experimentales, fundamentalmente debidos al error en el instrumento de medida de espesor que fue usado inicialmente en el estudio. Sin embargo, se puede decir que el valor de la difusividad térmica se mantiene alrededor de 0.002 cm²/s, lo cual está en buen acuerdo con las medidas para café verde reportadas en otros trabajos de aproximadamente 0.0016 cm²/s. Aunque la difusividad presenta poca variación con la altura del piso térmico de cultivo, en la muestra M9, se nota un comportamiento levemente diferente. Esto puede ser debido al tipo de suelo del cultivo de donde fue recogida, pues según el estudio de suelos realizado por la Federación de Cafeteros de Colombia, el suelo de cultivo de donde se recogió esta muestra es clasificado como Montenegro, mientras que el tipo de suelo de cultivo para la M5 es Chinchiná y para las demás muestras es Quindío. Es necesario hacer un estudio particular, para verificar si existe una relación entre difusividad térmica y tipo de suelo.

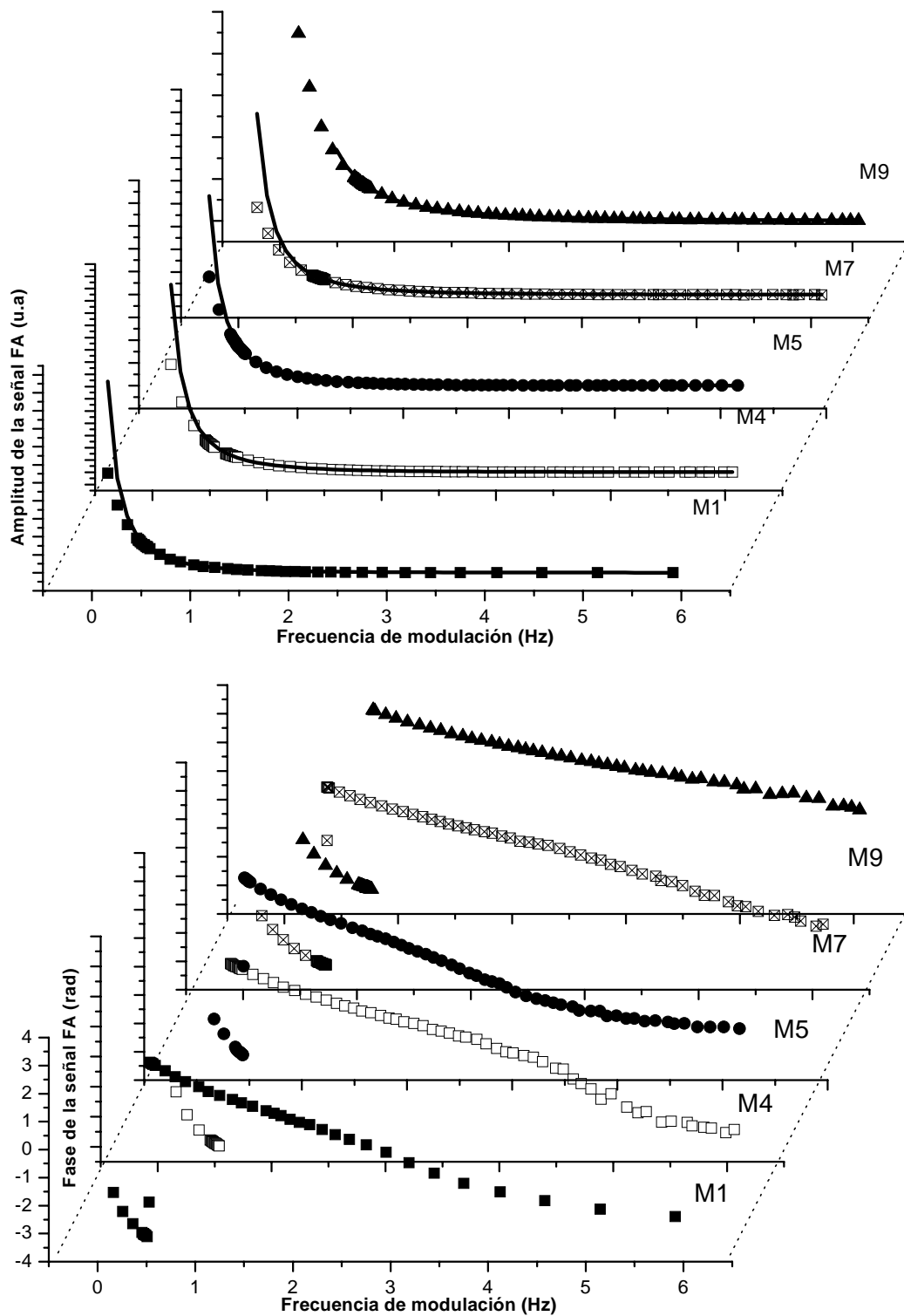


Figura 13. Señal FA obtenida por celda abierta de las diferentes muestras a) Amplitud de la señal FA en función de la frecuencia de modulación, los puntos indican los resultados experimentales y la línea corresponde al ajuste hecho con la ecuación 7. b) Fase de la señal FA en función de la frecuencia de modulación. Es posible apreciar el atraso para la fase en cada caso, este valor fue calculado tomando el promedio en los puntos de la discontinuidad.

Tabla 4 Lista de las muestras usadas en este trabajo. Se muestra la difusividad obtenida para cada muestra, usando el ajuste de la amplitud (columna 4) y el criterio de retardo en la fase (columna 5). Los errores son altos debido a que como instrumento de medida de espesor se usó un tornillo micrométrico con un error instrumental de $\pm 10\mu\text{m}$.

Muestra	Altura geográfica (m)	Espesor (μm)	Difusividad térmica (amplitud) (cm^2/s)	Difusividad térmica (fase) (cm^2/s)
M1	1700	577	0.0021 \pm 0.0002	0.0022 \pm 0.0002
M4	1605	616	0.0023 \pm 0.0002	0.0029 \pm 0.0002
M5	1600	586	0.0022 \pm 0.0002	0.0019 \pm 0.0002
M7	1485	551	0.0022 \pm 0.0002	0.0028 \pm 0.0002
M9	1325	501	0.0027 \pm 0.0002	0.0024 \pm 0.0002

Con el fin de comparar, se revisó el comportamiento de la amplitud de la señal FA para algunas muestras recolectadas de diferentes alturas geográficas de la región de Apía Risaralda, cuya descripción detallada se da en la tabla 5. En las curvas de amplitud de la señal FA en función de la frecuencia se observó un buen ajuste con el modelo teórico en el régimen térmicamente grueso, y se detectó el mismo comportamiento en la fase de la señal FA, cuando la frecuencia de choqueo llega al límite del mismo régimen.

Los valores de la difusividad térmica de todas las muestras de café, medidos de manera indirecta ajustando la amplitud de la señal FA, son comparados en la tabla 5 con los obtenidos de la fase de la misma señal, usando el criterio de retardo en la fase de la señal FA; discontinuidad justificada por el mismo modelo físico citado anteriormente (ecuación 7).

El valor promedio de la difusividad térmica para cada muestra, clasificada por altura geográfica del cultivo, se

Tabla 5 Se tabuló la difusividad obtenida para cada muestra, usando el ajuste en la amplitud (columna 4) y el criterio de retardo en la fase (columna 5).

Muestra	Unidad de suelo	Altura geográfica (m)	Espesor (μm)	difusividad térmica (amplitud) (cm^2/s)	difusividad térmica (fase) (cm^2/s)
M1675A	Chinchiná	1675	607	2.22x10 ⁻³	2.36x10 ⁻³
M1675B	“	1675	607	2.44x10 ⁻³	2.35x10 ⁻³
M1675C	“	1675	612	2.43x10 ⁻³	2.47x10 ⁻³
M1700A	Catarina	1700	633	2.27x10 ⁻³	2.59x10 ⁻³
M1700B	“	1700	619	2.22x10 ⁻³	2.41x10 ⁻³
M1700C	“	1700	627	2.15x10 ⁻³	2x10 ⁻³
M1760A	Chinchiná	1760	635	2.27x10 ⁻³	2.11x10 ⁻³
M1760B	“	1760	637	2.1x10 ⁻³	2.19x10 ⁻³
M1760C	“	1760	623	2.18x10 ⁻³	2.15x10 ⁻³
M1830A	Chinchiná	1830	562	2.24x10 ⁻³	2.28x10 ⁻³
M1830B	“	1830	594	2.42x10 ⁻³	2.17x10 ⁻³
M1830C	“	1830	562	2.46x10 ⁻³	2.49x10 ⁻³
M1962A	Catarina	1962	643	2.15 x10 ⁻³	2.1 x10 ⁻³
M1962B	“	1962	607	2.43 x10 ⁻³	2.35 x10 ⁻³
M1962C	“	1962	619	2.39x10 ⁻³	2.1x10 ⁻³

presenta en la tabla 6 considerando las medidas realizadas usando el ajuste de la amplitud y el criterio de retardo en la fase de la señal FA para tres granos por muestra. De estos valores promedio se puede ver que existen leves variaciones en la difusividad térmica para las muestras de café verde con el cambio de la altura geográfica del cultivo como se muestra en la figura 14. El valor de la difusividad térmica se mantiene alrededor de 0.002 cm²/s, igual que para las muestras provenientes del Quindío³⁶. Aunque la difusividad presenta poca variación con la altura del piso térmico de cultivo, la muestra proveniente de menor altura M1675, tiene una difusividad térmica mayor a las demás muestras. Esto puede ser un buen indicativo de la tendencia al aumento en la difusividad térmica con la altura geográfica, de acuerdo con lo obtenido para muestras provenientes de la región del Quindío³⁷.

En la figura 15 se muestra el comportamiento de la amplitud de la señal FA para la muestra de café orgánico tomada de una altura de 1700 m sobre el nivel del mar con diferente contenido de humedad (8-16%). En la tabla 7 se

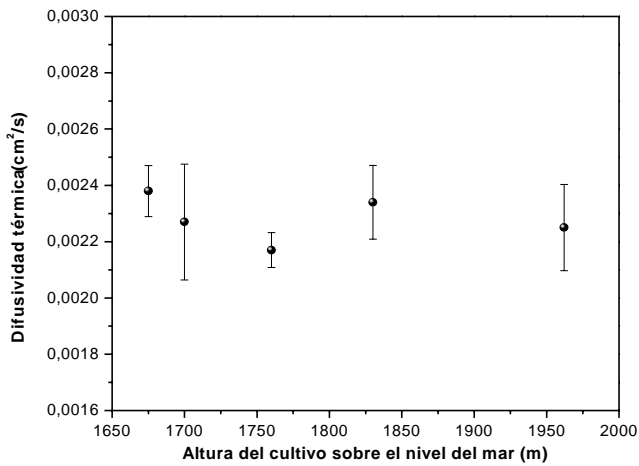


Figura 14. Difusividad térmica promedio de las muestras provenientes de diferentes alturas geográficas.

reportan los valores de las difusividades obtenidas por ajuste de la amplitud y del retardo observado en la fase de la señal FA de acuerdo con el modelo usado en el análisis anterior (ecuación 7).

En la figura 16, igual que para las muestras antes analizadas, es posible observar el retardo en la fase de la misma señal para las muestras con diferente grado de humedad, lo que también está de acuerdo con el modelo teórico.

En la tabla 7 se puede notar que los valores obtenidos utilizando el criterio del retardo en la fase, corroboran

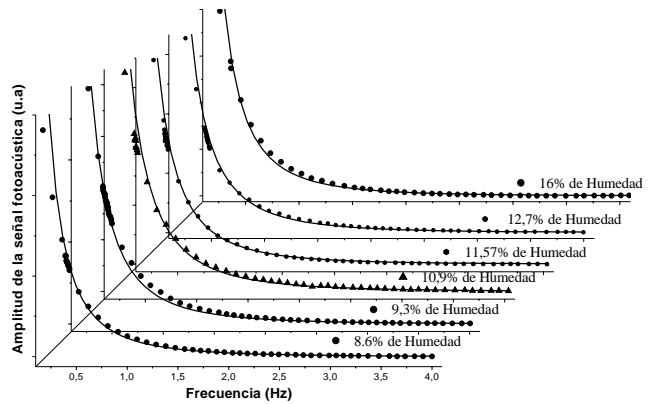


Figura 15. Amplitud de la señal FA en función de la frecuencia de modulación, para muestras de café orgánico con diferentes porcentajes de humedad, los puntos indican los resultados experimentales y la línea corresponde al ajuste hecho con el modelo de Rosenzweig-Gersho.

Tabla 6. Difusividad térmica promedio obtenida para cada muestra, usando los valores hallados del ajuste en la amplitud y del criterio de retardo en la fase de la señal FA.

Muestra	difusividad térmica (cm ² /s)	Error (cm ² /s)
M1675	0.0024	±0.0001
M1700	0.0023	±0.0002
M1760	0.0022	±0.0001
M1830	0.0023	±0.0001
M1962	0.0023	±0.0002

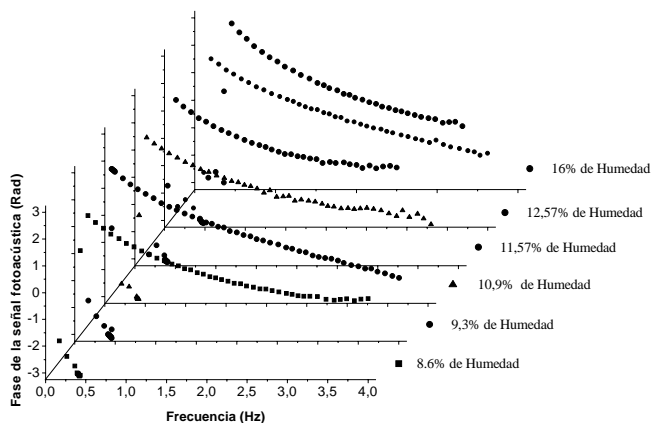


Figura 16. Fase de la señal FA en función de la frecuencia de modulación, para muestras de café orgánico con diferentes porcentajes de humedad, los puntos indican los resultados experimentales; es posible apreciar el atraso en la fase para cada una de las medidas, este valor fue calculado tomando el promedio en los puntos de la discontinuidad.

Tabla. 7. Lista de difusividades térmicas ajustando la amplitud (columna 3) y la fase (columna 4), variando el porcentaje de humedad del grano.

Humedad %	Espesor (μm)	difusividad térmica (amplitud) cm^2/s	difusividad térmica (fase) (cm^2/s)
8,6	607	0.0019 ± 0.0001	0.00210 ± 0.00002
9,3	732	0.0019 ± 0.0002	0.00185 ± 0.00002
10,9	606	0.0022 ± 0.0001	0.00221 ± 0.00002
11,6	588	0.0021 ± 0.0001	0.00214 ± 0.00002
12,7	563	0.0023 ± 0.0002	0.00234 ± 0.00002
16	587	0.0029 ± 0.0003	0.00279 ± 0.00004

coherentemente los encontrados ajustando la amplitud; también se detecta una dependencia lineal de la difusividad térmica con el porcentaje de humedad de las muestras como se observa en las figuras 17 y 18. Ya que los valores obtenidos del criterio del retardo en la fase presentan menos error, se puede considerar que la dependencia entre difusividad térmica y porcentaje de humedad en el grano de café, H, se puede representar por la función obtenida del ajuste lineal en la figura 18:

$$\alpha = mH + b = 1.09953 \times 10^{-4} H + 9.71601 \times 10^{-4}, \quad (8)$$

Debido a que la estructura celular del grano se puede ver seriamente afectada por el uso de químicos, se analizó la relación entre esta y la difusividad térmica, para muestras cultivadas con y sin el uso de químicos. En las imágenes obtenidas por medio del microscopio óptico para el café

tradicional presentadas en la figura 19 se observan manchas que pueden estar relacionadas con la presencia de agroquímicos, como también tejidos con células de formas irregulares, ausencia de pared celular, cambios bruscos en los espacios intercelulares, de tal forma que las células se encuentran dispersas por todo el tejido con muy poco orden, lo cual es confirmado por el histograma, donde se nota poca uniformidad del área celular. En el café orgánico estas manchas no se encontraron y en todas ellas se observaron células con tejidos y paredes muy bien definidas, con espacios intercelulares en promedio de $3.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$ y áreas de $25.2 \pm 0.2 \mu\text{m}^2$ como se muestra en la figura 20. El análisis detallado de la estructura celular de café orgánico y tradicional por medio de microfotografías se muestra en la tabla 8.

En la figura 21 se muestran los histogramas realizados con las medidas de difusividad térmica, hechas a muestras de café caturra tradicional y orgánico (ver tabla 9),

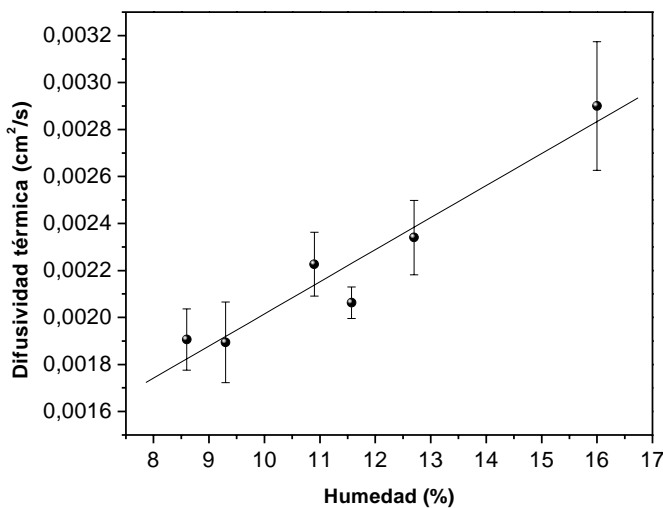


Figura 17. Difusividad térmica obtenida ajustando la amplitud de la señal FA en función del porcentaje de humedad del grano.

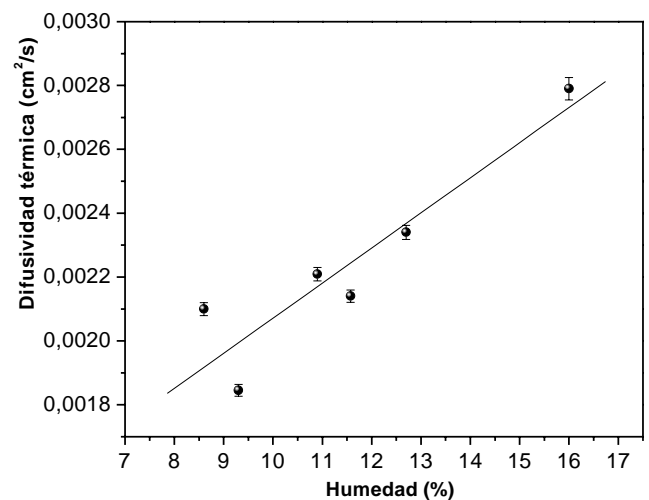


Figura 18. Difusividad térmica obtenida del retardo observado en la fase de la señal FA en función del porcentaje de humedad del grano.

Tabla 8. Análisis detallado de la estructura celular de café orgánico y tradicional por medio de microfotografías

	CAFÉ ORGÁNICO		CAFÉ TRADICIONAL	
ESPACIOS INTERCELULARES	3.9µm ² ± 0.1		No presenta espacios intercelulares uniformes	
ÁREA MANCHADA ACEITE	9.2µm ² ± 0.1		5.2µm ² ± 0.1	
COLOR ÁREA MANCHADA ACEITE	ROJO	204.7±0.45	ROJO	206.7 ± 0.3
	VERDE	167.1±1.52	VERDE	167.1 ± 1.8
	AZUL	128.1±1.35	AZUL	135.1 ± 1.2
ÁREA MANCHADA AGROQUÍMICOS	No presenta área manchada por agroquímicos		3.14± 0.2/22.38 µm ²	
COLOR MANCHA AGROQUÍMICOS	No presenta área manchada por agroquímicos		ROJO	195.7 ± 1.1
			VERDE	94.3 ± 0.7
			AZUL	14.7 ± 1.7
ÁREA DE ACEITE CAPA EXTERNA	6.2µm ² ± 0.1		2.3 µm ² ± 0.2	
ÁREA DE ACEITE CAPA MEDIA	10.3µm ² ± 0.2		5.6 µm ² ± 0.2	
ÁREA DE ACEITE CAPA INTERNA	20.8µm ² ± 0.2		8.6 µm ² ± 0.3	

Tabla 9. Valores de difusividad térmica encontrados para café orgánico y tradicional

Muestra	Frecuencia de Corte	Espesor (cm)	Difusividad térmica (amplitud) (cm ² /s)	Difusividad térmica (fase) (cm ² /s)	Difusividad promedio (cm ² /s)
Café tradicional	0,17109	0,0568± 0.0002	0,0017± 0.0001	0,00177± 0.00001	0,0018± 0.00004
	0,14952	0,0602± 0.0002	0,0017± 0.0001	0,00170± 0.00001	
	0,18939	0,0599± 0.0001	0,0021± 0.0002	0,00199± 0.00001	
	0,16384	0,0592± 0.0001	0,0018± 0.0001	0,00181± 0.000003	
	0,14906	0,0594± 0.0001	0,0017± 0.0001	0,00166± 0.000004	
	0,17519	0,0596± 0.0001	0,0020± 0.0002	0,00193± 0.000004	
	0,16117	0,0597± 0.0001	0,0018± 0.0001	0,00192± 0.000003	
	0,1444	0,0600± 0.0001	0,0016± 0.0002	0,00163± 0.000003	
	0,13075	0,0591± 0.0001	0,0014± 0.0001	0,00158± 0.000002	
	0,1412	0,0594± 0.0001	0,0016± 0.0001	0,00175± 0.000003	
0,17268	0,0594± 0.0001	0,0019± 0.0001	0,00195± 0.000002		
Café orgánico	0,23855	0,0578± 0.0002	0,0025± 0.0001	0,00262± 0.00002	0,0022± 0.00004
	0,23879	0,0583± 0.0002	0,0026± 0.0001	0,00268± 0.00002	
	0,16688	0,0607± 0.0001	0,0019± 0.0001	0,00193± 0.00001	
	0,18239	0,0605± 0.0002	0,0021± 0.0002	0,00212± 0.00001	
	0,19011	0,0602± 0.0002	0,0022± 0.0002	0,00218± 0.00001	
	0,2028	0,0595± 0.0002	0,0023± 0.0003	0,00232± 0.00001	
	0,18859	0,0598± 0.0002	0,0021± 0.0002	0,00205± 0.00001	
	0,19328	0,0598± 0.0002	0,0022± 0.0003	0,00209± 0.00001	
	0,18224	0,0599± 0.0001	0,0021± 0.0001	0,0022± 0.000001	
	0,19608	0,0589± 0.00002	0,0021± 0.0001	0,00215± 0.000001	
0,18634	0,0592± 0.00004	0,0021± 0.0002	0,00204± 0.000002		

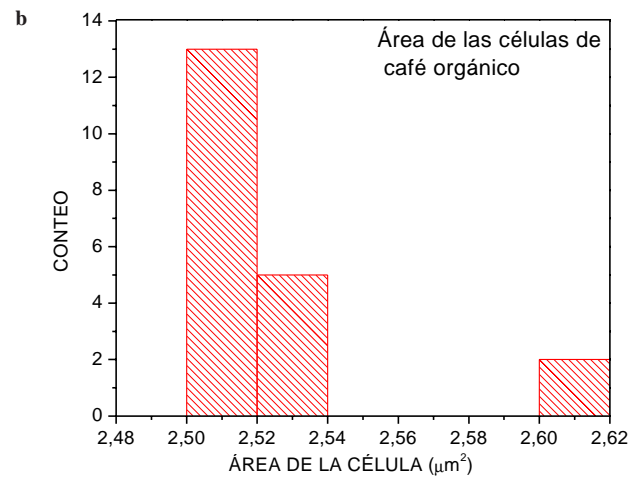
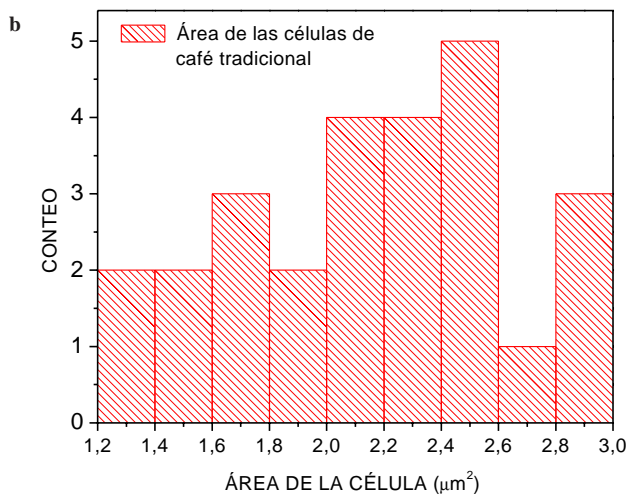
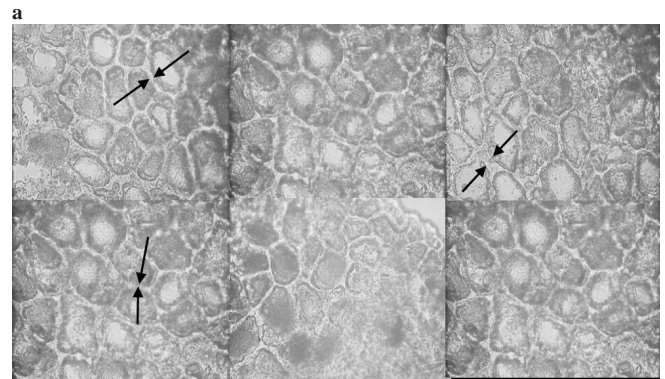
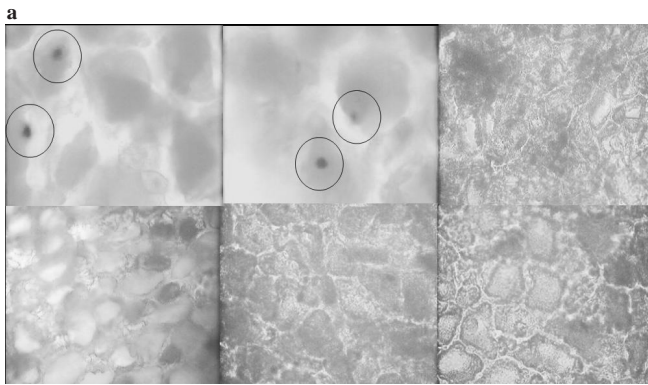


Figura 19. a) Imágenes de la estructura celular del café tradicional, b) histograma que muestra el comportamiento de la distribución del área celular.

Figura 20. a) Imágenes de la estructura celular del café orgánico, b) histograma que muestra el comportamiento de la distribución del área celular.

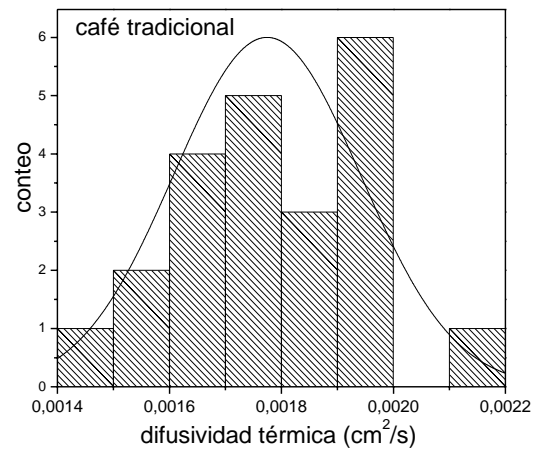
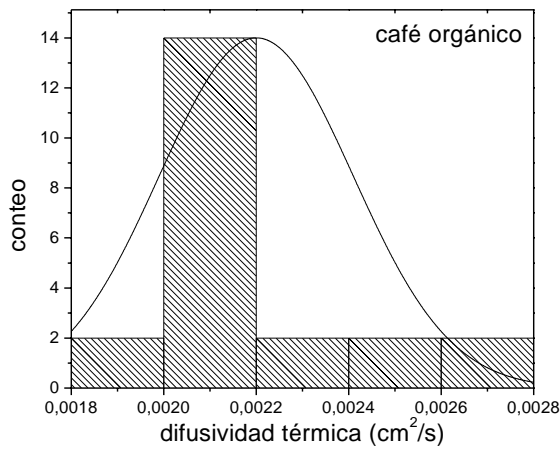


Figura 21. Histograma de los valores obtenidos de difusividad térmica para el café orgánico y tradicional.

para estas últimas se observa homogeneidad en la concentración de los datos en el rango de 0.0020 cm²/s a 0.0022 cm²/s, la cual puede asociarse con el nivel de organización de la estructura celular y la composición química de este tipo de café; a diferencia de estos, los datos obtenidos para muestras de café tradicional tienen un comportamiento muy heterogéneo, asociado posiblemente con irregularidades en el espaciado intercelular y la concentración de sustancias anormales generadas por el uso de abonos y pesticidas químicos, presentada en las microfotografías de la figura 19.

Conclusiones

Por medio de la espectroscopía fotoacústica, considerando en particular la fase de la señal, poco afectada por problemas de saturación, fue posible estudiar la influencia de variables como: altura, humedad inicial de la muestra y condiciones de cultivo; en la pigmentación del café tostado y molido la presencia de otros pigmentos que absorben cerca del ultravioleta.

Adicionalmente, se realizaron medidas de difusividad térmica usando la técnica FA de celda abierta para muestras de café en grano verde usando el criterio relativamente novedoso de retardo en la fase de la señal FA. Este retardo se pudo observar de manera experimental, debido a que se trabajó en un rango de frecuencias de choppeo cercanas a la frecuencia de corte para la muestra (0.16-5 Hz), utilizando un chopper construido en nuestro laboratorio. Los valores obtenidos de difusividad térmica no mostraron una relación bien determinada con la variable altura, pero se pudo determinar un comportamiento casi lineal entre esta y el contenido de humedad del grano; la relación fue más determinante al encontrar una menor dispersión de estos valores para muestras de café orgánico, centrada en 0.0022 cm²/s, comparada con los del café tradicional centrados en 0.0018 cm²/s. En este caso también se logró disminuir el error en la medida con la utilización de un láser de baja potencia, pero situado a una corta distancia de la celda, y de un medidor de espesores con un error instrumental de $\pm 1 \mu\text{m}$.

Finalmente, los resultados muestran, que se tienen evidencias claras basadas en la morfología celular y medidas de difusividad térmica, que pueden llevar a establecer un criterio de certificación de café orgánico; y que la forma de los espectros de muestras de café tostado y molido son diferentes, dependiendo de la calidad, origen y humedad inicial del grano. De tal forma que un estudio de correlación establece, por comparación con una muestra patrón, la identidad del café.

Agradecimientos

Agradecemos muy especialmente al ingeniero Carlos Alberto Zuluaga y a la cooperativa de café orgánico TATAMÁ por su colaboración en la consecución de las muestras, a COLCIENCIAS y la Universidad del Quindío por el soporte económico para la realización de estos estudios.

Bibliografía

1. **C.W. Chen, C.K. Shu, C.T. Ho, J.** 1996. *Agric. Food Chem.* **448**: 2361.
2. **S. Valtueña, D. Del Rio, N. Pellegrini, D. Ardigó, L. Franzini, S. Salvatore, P. M. Piatti, P. Riso, I. Zavaroni and F. Brighenti.** 2006. *European Journal of Clinical Nutrition* advance online publication; 10.1038/sj.ejcn.16024852006 ISSN: 0954-3007.
3. **Puerta G. I.** 1999. *Cenicafé*, **50**(1), 78.
4. **Yilmaz Murat.** 2006. *Development* **49**: 40-44.
5. **Ospina Salazar Orlando, Duque Orrego Hernán, Farfán Valencia Fernando.** 2003. *Cenicafé*, **54** (3): 197-207.
6. **A. Rosencwaig and A. Gersho, J.** 1976. *Appl. Phys.* **47**: 64.
7. **N. Alonso Vante.** 2005. *Electroquímica y electrocatálisis. Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos in situ y ex situ*, El Cid Editor, 175-193.
8. **A. Rosencwaig.** 1980. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. Wiley, New York.
9. **H. Vargas and L.C.M. Miranda.** 1988. *Phys. Rep.*, **161**: 45-101.
10. **M. J. Adams , G. F. Kirkbright.** 1977. *Analyst*, **102**: 678.
11. **N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L.C.M. Miranda. J.** 1987. *Appl. Phys.* **61**: 3025.
12. **F. Gordillo D, J.G. Mendoza A.** 2001. *Rev. Col. Fis.* **33**, 2, 164.
13. **CONSEJO MEXICANO DEL CAFÉ, A.C,** www.sagarpa.gob.mx/Cmc/cafe04sp7.htm
14. **G. I Puerta.** 2000. *Cenicafé*, **51**(1), 5.
15. **J.J Castaño., M. Torres L.** 1999. *Cenicafé*, **50**(4): 259.
16. **Joseph Irudayaraj,** 2001. *Food processing operations Modeling desing and analysis*, New York.
17. **M. Bianchi Méndez.** 2005. *Estudio de la naturaleza y distribución de defectos en obleas de GaAs mediante técnicas de inyección de haces*, Universidad Complutense de Madrid, 33-36.
18. **F. Gordillo D, Mendoza J.G. A.** 2001. *Rev. Col. Fis.* **33**, 2: 164.
19. **H. Vargas, L.C.M. Miranda.** 1987. In *Photoacoustic and Thermal wave phenomena in Semiconductors*, Elsevier, New York.
20. **S.O. Ferreira, C. Ying, I.N. Bandeira, L.C.M. Miranda, H. Vargas.** 1998. *Phys. Rev. B*, **39**,11. 1967-7970.

21. **G. Ziegler, D.P.H. Hasselman. J.** 1981. *Mater. Sci.* **16**: 495.
22. **O. Ochoa, A. Amézquita, F. Chejne.** 2006. Propiedades termofísicas de la carne: revisión del estado del arte. *Red Dyna*, 1-18. (<http://site.ebrary.com/lib/bibliouquindiosp/Doc?id=10125684&ppg=3>)
23. **Balderas J.A., Mandelis A. J.** 2001. *Appl. Phys.* **90** (5): 2273.
24. **F. Gordillo-Delgado, L. F. Marín-Ramírez, J.A. Herrera-Cuartas, H. Ariza-Calderón.** 2004. *Revista Colombiana de Física*, **360** (2): 286.
25. **J.C. Roark, R.A., Palmer.** 1978. *Chem Phys Lett*, **60**: 112.
26. **H.D. Breuer, H. Jacob.** 1980. *Chem Phys Lett*, **73**: 172.
27. **L. W. Burggraf, D.E. Leyden.** 1980. *Appl Phys*, **51**: 4985.
28. **T.W. Goodwin.** 1988. *Plant Pigments*, Academic Press, Londres, 1-60.
29. **G. Downey, J. Bousson. J.** 1996. *Sci Food Agric.* **71**: 41-49.
30. **T. Suzuki, K. Iwai.** 1984. *Alkaloids*. Academia Press. New Cork, 227-299.
31. **Z. Guiwen, C. Hua, L. Siquan, S. Qingde.** 1990. *Springer Series in Optical sciences*. Vol. 62. Photoacoustic and photothermal phenomena 2. Gerermany. 442-444.
32. **Rosencwaig A. and Gersho A. J.** 1976. *Appl. Phys.* **47**: 64.
33. **Marquezini M.V., Cella N., A. Mansanares M., Vargas H. & Miranda L.C.M.** 1991. *Meas. Sci. Technol.* **2**: 396.
34. **Calderón A., Muñoz Hernández R., Sánchez Sinécio F and J.** *App. Phys.* 1998. **84**: 6327-6329.
35. **R. T. Suimm,** 1983. *Appl. Phys. Lett.* **42**: 955.
36. **A. E. Kostaropoulos, G. D. Saravacos.** 1997. *Journal of food engineering*, **33**: 101-109.
37. **F. Gordillo-Delgado, L. F. Marín-Ramírez, J.A. Herrera-Cuartas, H. Ariza-Calderón.** 2004. *Revista Colombiana de Física*, **36(2)**: 485.

Recibido el 31 de mayo de 2007

Aceptado para su publicación el 20 de junio de 2007