

Análisis Cualitativo Elemental de las Variedades de Café Arábica Maragogipe y Robusta Castillo (Pergamino, Almendra, Tostado y Molido) de la Región Caribe Colombiana mediante Espectroscopia de Plasma Inducida por Láser (LIBS).

Mauricio Andrés Pérez Rodríguez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Físico

Director

Rafael Cabanzo Hernández

Magíster en Física

Codirectora

Sandra Liliana Herrera Celis

Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2021

Agradecimientos

A Dios nuestro Señor, *sumo bien, sumo verdad y sumo conocimiento*, a quien debe ser referido todo estudio de la naturaleza, y por su divina providencia a todos quienes han sido mis benefactores.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos.....	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivo Específico.....	16
2. Cuerpo del Trabajo	17
2.1 Marco Teórico.....	17
2.1.1 Generalidades del Café	17
2.1.2 Café de Colombia	18
2.1.3 Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS).....	18
2.2 Metodología	24
2.3 Resultados.....	27
2.3.1 Determinación de los Parámetros de Trabajo	27
2.3.2 Cálculos Preliminares	29
2.3.2.1 Generación de la Ablación Láser	29
2.3.2.2 Superación del Umbral de Ruptura.....	29
2.3.3 Elementos encontrados y Espectros seleccionados.....	29
2.3.4 Intensidad de las Bandas Moleculares observadas bajo Atmósfera de Ar.....	31
2.3.5 Caracterización del Plasma	32
2.3.5.1 Densidad del Plasma	32
2.3.5.2 Temperatura del Plasma.....	33
2.3.5.3 Temperatura del Plasma bajo Atmósfera de Ar	36

2.4 Discusión.....	37
2.4.1 Reproducibilidad del Plasma	37
2.4.2 Análisis y Discriminación Cualitativa del Café Arábica MAR y Robusta CAS	37
2.4.3 Relaciones Estequiométricas	41
2.4.4 Clasificación del Plasma	43
2.4.5 Efecto de la Atmósfera (Aire o Ar) en la Temperatura del Plasma y en la Intensidad de las Bandas Moleculares observadas	43
3. Conclusiones	44
4. Recomendaciones	45
Referencias Bibliográficas	46
Apéndices.....	52

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Parámetros experimentales e instrumentales óptimos de trabajo	28
Tabla 2. Elementos químicos encontrados en el café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano.....	30
Tabla 3. Sistemas y grupos de bandas de las especies moleculares encontradas en el café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano bajo atmósfera de Ar.....	31
Tabla 4. Densidad electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración.....	33
Tabla 5. Parámetros espectroscópicos de las líneas de transición del Ca I usadas para determinar la temperatura electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración	34
Tabla 6. Temperatura electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración	35
Tabla 7. Parámetros espectroscópicos de las líneas de transición del Mg I y del Al I usadas para determinar la temperatura electrónica del plasma del café Arábica MAR TOS bajo atmósfera de Ar	36
Tabla 8. Relaciones de intensidad de Cu, Si y Zn (micronutrientes) y P (macronutriente) en las variedades de café en consideración	42

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema general de la instrumentación LIBS.....	21
Figura 2. Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma	23
Figura 3. Componentes y equipos de la instrumentación LIBS.....	24
Figura 4. a) Prensa hidráulica de acero 420 templado utilizada en el pretratamiento de las muestras b) Muestras de café almendra, pergamino, tostado y molido	25
Figura 5. Espectros comparativos de los parámetros críticos de trabajo: tiempo de retardo (t_d), distancia lente-muestra (D_f) y ancho de hendidura (A) en la ventana de 280 [nm]	27
Figura 6. Espectros comparativos de las bandas moleculares de CN y de C ₂ de café Arábica MAR TOS con atmósferas de aire y Ar en las ventanas de a) 390 y b) 470 [nm].....	32
Figura 7. Espectros de a) café Arábica MAR y b) café Robusta CAS en la ventanas de 660 [nm].....	33
Figura 8. Representación de Boltzmann para varias líneas atómicas emitidas por el Ca en el a) café Arábica MAR y en el b) café Robusta CAS.....	35
Figura 9. Representación de Boltzmann para un par de líneas atómicas emitidas por el Mg y el Al en el café Arábica MAR TOS y su temperatura electrónica bajo atmósfera de Ar	36

Lista de Apéndices**Pág.**

Apéndice A. Espectros representativos de las variedades de café Arabica MAR y Robusta CAS de la región Caribe Colombiana	52
---	----

Glosario

AES: Espectroscópica de Emisión Atómica.

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada. Detector que se encarga de la conversión de una señal óptica en una señal eléctrica.

Cenicafé: Centro Nacional de Investigaciones del Café.

CGA: Ácidos clorogénicos. Familia de ésteres de polifenol (sustancias químicas caracterizadas por la presencia de más de un grupo fenol por molécula) que incluyen ácidos hidroxicinámicos (compuestos presentes en la pared celular vegetal formados básicamente por un anillo aromático, un grupo alifático y un ácido carboxílico en el extremo como el ácido cafeico, ferúlico, cumárico y sináptico) con ácido quínico. Estos componentes se encuentran presentes en las diferentes partes del fruto del café; poseen actividad antioxidante, antimicrobiana y antiviral.

Ecotopo cafetero: Región agroecológica delimitada geográficamente por las condiciones de clima, suelo y relieve predominantes donde se obtiene una respuesta biológica similar del cultivo del café; y que por tanto, debería tener un sistema específico de uso y manejo.

Efecto Stark: Efectos de desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales producidos por la acción de un campo eléctrico sobre un sistema físico.

ETAAS: Espectroscopia de Absorción con Atomización Electrotérmica.

FAAS: Espectroscopia de Absorción Atómica por Llama.

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

ICCD: Dispositivo Intensificado de Carga Acoplada. Detector que permite no sólo recibir una señal óptica, sino amplificarla, lo que permite procesar y trabajar con señales de menor intensidad.

ICP OES: Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente.

IFOAM: Federación Internacional de Movimientos de Agricultura Orgánica.

INAA: Análisis Instrumental de Activación de Neutrones.

MAR - CAS: Variedades de café colombiano: Maragogipe y Castillo, respectivamente.

Material encalante: Producto con el que se corrige la acidez del suelo.

Material ígneo-volcánico: Material geológico que se forma por la solidificación de lava en la superficie de la corteza terrestre.

Metabolitos secundarios de las plantas: compuestos químicos producidos por las plantas que no están involucrados directamente con funciones o procesos vitales de su organismo (crecimiento, desarrollo o reproducción) como la protección, la competencia y las interacciones entre especies.

NIST: Instituto Nacional de Normas y Tecnología. Agencia de la Administración de Tecnología del Departamento de Comercio de los Estados Unidos.

LTE: Equilibrio Local Termodinámico. Hipótesis bajo la cual las variables termodinámicas de un sistema varían tan lentamente en un punto que puede considerarse que se ha establecido equilibrio termodinámico en una de sus vecindades.

PAS: Espectroscopia Fotoacústica.

PER - ALM - TOS - MOL: Fases de producción o presentaciones de café: pergamino, almendra, tostado y molido, respectivamente.

Reacción de Maillard: Reacción química producida entre un aminoácido y un azúcar reductor que generalmente requiere la adición de calor. Técnicamente es una modificación proteínica que se produce por el cambio químico de los aminoácidos que las constituyen. En el café esta reacción tiene gran influencia en su color y aroma.

SCCA: Asociación Americana de Café Especial.

Resumen

Título: Análisis cualitativo elemental de las variedades de café Arábica Maragogipe y Robusta Castillo (pergamino, almendra, tostado y molido) de la región Caribe Colombiana mediante Espectroscopia de Plasma Inducida por Láser (LIBS).*

Autor: Mauricio Andrés Pérez Rodríguez.**

Palabras Clave: LIBS, café Arábica, café Robusta, café en fase de producción.

Descripción: El café es uno de los productos básicos más valiosos y de mayor demanda comercial a nivel mundial. Anualmente se producen y consumen más de 9,5 millones de toneladas (FNC, 2020). En las últimas décadas se han realizado múltiples estudios de su composición empleando diferentes técnicas analíticas como FAAS, ICP OES y LIBS (Pohl et al., 2013; Zhang et al., 2018). Esta última es una técnica AES que permite analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas, de manera rápida, remota y multielemental, con poca o nula preparación de la muestra, lo que reduce el tiempo de análisis y los costos de equipos y reactivos (Guerrero, 2017). Estos beneficios han incentivado su aplicación en la determinación de la composición elemental y la identificación de descriptores químicos de variedades y especies de café, siendo su principal propósito el mejoramiento de los procesos de calidad del mismo. En consecuencia, en este trabajo de grado empleando la técnica LIBS se realizó un análisis cualitativo-comparativo en el intervalo de 200-700 [nm] de las variedades de café del Caribe Colombiano Arábica Maragogipe y Robusta Castillo en fase de producción: pergamino, almendra, tostado y molido a partir del cual se encontraron diferencias composicionales en las potenciales concentraciones de Fe, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr, Ti y Zn, 12 elementos comunes en todas las fases de producción: C, Ca, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, P, Si y Zn, siendo el Ba, el Cr, el Li y el Ti descriptores químicos del café pergamino y almendra, y la presumible capacidad atenuadora del pergamino del café de especies químicas como el Ca, el Li, el Mg, el Si y el Ti.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Magíster en Física. Codirectora: Sandra Liliana Herrera Celis. Química.

Abstract

Title: Elemental qualitative analysis of the Arabica Maragogipe and Robusta Castillo coffee varieties (parchment, almond, roasted and ground) from the Colombian Caribbean region by means of Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS).*

Author: Mauricio Andrés Pérez Rodríguez **

Key Words: LIBS, Arabica coffee, Robusta coffee, coffee in production phase.

Description: Coffee is one of the most valuable commodities with the highest commercial demand worldwide. More than 9.5 million tons are produced and consumed annually (FNC, 2020). In recent decades, multiple studies of its composition have been carried out using different analytical techniques such as FAAS, ICP OES and LIBS (Pohl et al., 2013; Zhang et al., 2018). The latter is an AES technique that allows to analyze solid, liquid or gaseous samples, quickly, remotely and multielemental, with little or no sample preparation, which reduces the analysis time and the costs of equipment and reagents (Guerrero, 2017). These benefits have encouraged its application in the determination of the elemental composition and the identification of chemical descriptors of varieties and species of coffee, its main purpose being the improvement of its quality processes. Consequently, in this degree work, using the LIBS technique, a qualitative-comparative analysis was carried out in the range of 200-700 [nm] of the Colombian Caribbean coffee varieties Arabica Maragogipe and Robusta Castillo in the production phase: parchment, almond, roasted and ground from which compositional differences were found in the potential concentrations of Fe, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr, Ti and Zn, 12 elements in all production phases: C, Ca, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, P, Si and Zn, with Ba being common, Cr, Li and Ti chemical descriptors of parchment and almond coffee, and the presumable attenuation capacity of the coffee parchment of chemical species such as Ca, Li, Mg, Si and Ti.

* Degree Work.

** Science Faculty. Physics School. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Magister in Physics. Co-director: Sandra Liliana Herrera Celis. Chemistry.

Introducción

De las 25 principales especies de café solo dos son relevantes comercialmente: el café Arábica y el café Robusta (ICO, 2021b). El 58% del mercado mundial corresponde al café Arábica, la especie más costosa y mejor valorada por las cualidades organolépticas de su infusión; el 42% restante corresponde al café Robusta, una especie más económica de producir debido a su resistencia a plagas y enfermedades (ICO, 2020a).

A partir de la década de los noventa se han realizado estudios cualitativos y cuantitativos del café Arábica y del café Robusta usando técnicas analíticas (Pohl et al., 2013). Destacan los análisis elementales de detección y de determinación de la concentración de metales (Al, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn, entre otros) en café en fase de producción o en infusiones (Gure et al., 2018; Stelmach et al., 2015) y de discriminación de especies y variedades aplicando métodos quimiométricos (Bertrand et al., 2008; Zhang et al., 2018).

Las técnicas analíticas empleadas en la mayoría de estudios (ETAAS, FAAS y ICP OES), así como otras técnicas de vigente y masiva aplicación (INAA, FTIR y HPLC), presentan ciertas limitaciones generales como los largos tiempos de análisis, altos costos de equipos y reactivos, e impedimento de análisis *in situ* y/o en tiempo real debido a los requerimientos de pretratamiento de las muestras. Estas limitaciones han propiciado la aplicación de técnicas como LIBS que reducen el proceso de pretratamiento y permiten la detección multielemental con menores costos, que dan información detallada y precisa a corto o mediano plazo e incluso que pueden ser implementadas para monitoreo online.

Así, en la última década la aplicación de LIBS en el análisis del café ha cobrado relevancia. Los estudios muestran la posibilidad de desarrollar y mejorar métodos de análisis cuantitativos

(Ferreira et al., 2011), de discriminar especies y variedades de café en relación con la calidad del grano (Nufiqurakhmah et al., 2016) y de analizar cualitativamente café en fase de producción (Anggraeni, et al., 2016).

En concordancia, en este trabajo, se determinó mediante la aplicación de la técnica LIBS, la composición elemental y los descriptores químicos de las presentaciones o fases de producción de dos variedades de café Arabica y Robusta de la región Caribe Colombiana, se caracterizaron los plasmas inducidos por el láser y se analizó el efecto de la atmósfera en la temperatura de los mismos y en la intensidad de las bandas moleculares observadas.

Estado del Arte

LIBS es una técnica relativamente reciente. Las primeras publicaciones datan de la década de los sesenta (Archbold *et al.*, 1964; Runge *et al.*, 1964). Sin embargo, fue a partir de la década de los ochenta, cuando su aplicación se popularizó debido a una reducción de costos y mejoramiento de los sistemas láser y al desarrollo tecnológico de los detectores ópticos de imágenes junto con la disminución del tamaño de la instrumentación (Lacarte et al., 2010, p. 180).

Desde entonces, LIBS se ha empleado en un amplio rango de áreas de investigación como la geología, la arqueología, la medicina, la biología y la química. Sus principales aplicaciones están relacionadas con análisis medioambientales y de superficies, de muestras artísticas y arqueológicas, de productos farmacéuticos y diagnósticos médicos y de muestras orgánicas (Fuentes et al., 2018, p. 2).

En particular, la aplicación de LIBS en el análisis de materiales vegetales y muestras de alimentos comenzó a finales de la década de los noventa (Markiewicz-Keszycka et al., 2017; Santos Jr et al., 2012). En estudios de productos agrícolas (frutas, vegetales y tubérculos) se han

realizado análisis del contenido de oligoelementos, detección rápida de metales y discriminación de tejidos según la abundancia de nutrientes (Juvé et al., 2008; Garcimuño y Beruccelli, 2015; Yao et al., 2009). En la instrumentación, descrita en estos, se usó una configuración similar en la que algunos parámetros instrumentales como el tiempo de retardo o el tiempo de los pulsos varían y otros, como la energía del pulso o el tipo de láser, coinciden (Calvo Galván, 2016, p.13).

Respecto al análisis del café se han publicado estudios elementales de interés como la determinación de la composición de variedades de una única especie usando pulsos UV (Gondal et al., 2016), la discriminación de granos verdes de diferentes especies en relación con la calidad del proceso de tostado (Wirani et al., 2016) y la discriminación de especies comerciales y la detección de su adulteración (Guerrero et al., 2017).

De los estudios realizados en el país, sobresalen la determinación de la composición de frutos de café y extracción de nutrientes de la variedad Colombia mediante las metodologías químicas descritas por Carrillo et al. (1994) (Sadeghian et al., 2007), la determinación de la composición molecular (CGA totales, individuales y esteres) de café Arábica y café Robusta según el desarrollo del fruto por HPLC y espectrofotometría (Marín y Puerta, 2008) y el análisis de elementos minerales (As, Ba, Bi, Ca, Cu, Cr, In, K, Li, Mg, Mo, Ni, P, Sc, Sr y Zn, entre otros) en café almendra y tostado por ICP OES y digestión Kjeldahl con relación a altitud y suelos (Puerta et al., 2017). Estos análisis fueron llevados a cabo por Cenicafé.

Otros estudios de relevancia son la discriminación de tipos de café tostado y molido de la variedad Colombia usando PAS de acuerdo a su nivel de calidad, cafeína o condición orgánica (Herrera-Cuartas et al., 2006), la determinación de las propiedades organolépticas del grano de café almendra comercial a partir del análisis de la estructura vibracional de los grupos funcionales presentes por Espectroscopia Raman (Barrera et al., 2013) y la discriminación de cafés de la región

del Huila a partir de FTIR y evaluación sensorial en función de la altura y la calidad final en taza (fragancia, aroma, cuerpo, acidez, sabor y posgusto de la infusión del café) (Barrera et al., 2019).

Realizada una minuciosa revisión bibliográfica no se ha encontrado a la fecha ninguna publicación referente al análisis del café empleando LIBS en Colombia.

Justificación

El café es uno de los productos básicos más valiosos y de mayor demanda comercial a nivel mundial. Anualmente se producen y consumen más de 9,5 millones de toneladas. Colombia es uno de los mayores productores de café en el mundo; aporta más del 8% de la producción mundial (FNC, 2020). El café colombiano goza de gran prestigio debido a su excelente calidad y sabor; es tal su importancia, que es considerado el producto representativo del país.

En este contexto, el mejoramiento de los procesos de calidad del café es un propósito permanente, por lo que el estudio de su composición es necesario. El análisis del café en Colombia requiere del desarrollo e implementación de herramientas y técnicas que permitan a bajos costos, de manera rápida y confiable, la caracterización cualitativa y/o cuantitativa de muestras de café en sus fases de producción: pergamino, almendra, tostado y molido, facilitando la identificación de especies y variedades, y la introducción de elementos contaminantes en dichas fases.

Teniendo en cuenta los beneficios que brinda la técnica LIBS (análisis multielemental, sin pretratamiento y de relativa simplicidad), a partir del análisis cualitativo elemental del café, es posible, en general, dar aportes relevantes a la caracterización del café en fase de producción y a la discriminación entre café Arábica y Robusta, y café orgánico y comercial; proporcionando así a la industria cafetera colombiana una interesante alternativa de identificación y clasificación extensible a otras variedades de café en el territorio nacional.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

- Realizar el análisis cualitativo-comparativo de muestras de café de las variedades de la región Caribe colombiana Arábica Maragogipe orgánica y Robusta Castillo comercial en fase de producción: pergamino, almendra, tostado y molido, mediante la aplicación de la técnica de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS).

1.2 Objetivos Específicos

- Establecer los parámetros de trabajo de la instrumentación LIBS: tiempo de retardo, tiempo de integración, energía y número de pulsos, ancho de hendidura y distancia lente-muestra, que permiten obtener espectros con una alta relación señal/ruido.
- Determinar la composición elemental de las variedades y presentaciones de café Arábica Maragogipe y Robusta Castillo.
- Identificar los descriptores químicos y contaminantes elementales de las presentaciones o fases de producción: pergamino, almendra, tostado y molido de las variedades de café en consideración.
- Caracterizar el plasma inducido por el láser de cada variedad de café en consideración a partir de la densidad y temperatura electrónica mediante el análisis de los espectros LIBS.
- Analizar el efecto de la atmósfera (aire o Ar) en la temperatura de los plasmas y en la intensidad de las bandas moleculares observadas en las variedades de café en consideración.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Marco Teórico

2.1.1 Generalidades del Café

El café Arábica (*Coffea arabica*) y el café Robusta (*Coffea canephora*) difieren entre sí en propiedades biológicas y organolépticas y composición química de sus plantas, granos e infusiones. La planta de café Robusta tiene mayor resistencia a plagas y enfermedades (Roya (*Hemileia vastatrix*), enfermedad del fruto (CBD) y Nemátodos), los granos de café Arábica son achatados y de mayor tamaño, y su infusión tiene menor cuerpo (espesor), es más aromática y suave al paladar (ICO, 2021b). En cuanto a su composición química, la mayoría de componentes, a excepción de algunos metabolitos secundarios como CGA menores y ditirpenos, están presentes en ambas variedades, siendo diferentes sus proporciones relativas (Guerrero, 2017).

En general, el café al igual que todas las plantas superiores (aquellas que se reproducen por semilla) requieren de 16 o más elementos para su crecimiento y desarrollo. De acuerdo a su origen, estos se pueden clasificar en minerales (extraídos del suelo) y no minerales (procedentes de la atmosfera y el agua), siendo los más importantes el C, el H y el O. Asimismo, de acuerdo con la cantidad requerida, estos elementos se clasifican en Macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg y S) y en Micronutrientes (Fe, Cu, Mn, B, Mo, Zn y Cl). La cantidad requerida de nutrientes cambia de acuerdo a las características del cultivo (especie, variedad y nivel de producción), factores climáticos (precipitación, temperatura y luminosidad), propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo y del manejo de la plantación (Khalajabadi, 2008, p 5).

Adicionalmente, la composición del café se puede ver afectada por el manejo posterior a la cosecha. En el proceso de producción pueden introducirse contaminantes.

2.1.2 Café de Colombia

El café Arábica y el café Robusta requieren de condiciones climáticas específicas para su cultivo; las condiciones ideales son, respectivamente: altitud entre 1200 y 1800 e inferiores a 700 [m s. n. m.], temperaturas entre 17 y 23 y entre 24 y 30 [°C], y precipitaciones entre 1500 y 2000 y entre 2000 y 3000 [mm] anuales distribuidas a lo largo del año. Si bien estas condiciones son las más comunes, también es posible producir café de calidad a alturas marginales o con niveles o frecuencias de precipitación diferentes, como sucede en el Caribe Colombiano en áreas cafeteras del Magdalena, César y la Guajira (Leibovich y Llinás, 2013, p. 3).

Dadas las condiciones para el cultivo, el proceso de producción inicia con la germinación de las semillas en bolsas hasta la formación de las plantas, las cuales se ponen en almácigos para exposición solar y luego se plantan en un terreno. Posteriormente, se recolecta a mano el fruto del café y se despulpa mecánicamente conservándose la almendra. Esta última se fermenta, se lava para retirar la parte gelatinosa (mucilago), se seca para remover la humedad y se trilla para retirar el pergamino. Finalmente, el café verde obtenido se selecciona y clasifica cuidadosamente de acuerdo a su forma, tamaño, color y apariencia física para luego tostarse, molerse y quedar listo para preparar. De este proceso son de interés las presentaciones o fases de producción: pergamino (café cuyo grano está cubierto con una capa amarilla llamada pergamino), almendra (café verde obtenido del trillamiento), tostado (café marrón obtenido del proceso físico-químico del tostado del café almendra) y molido (café obtenido de la molienda del café tostado) (FNC, 2021).

2.1.3 Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS)

LIBS es una técnica AES de alto rendimiento con capacidad de análisis multielemental de muestras sólidas, líquidas y gaseosas, en la que la preparación de las muestras es mínima o nula,

lo que permite reducir el tiempo de análisis y los costos de reactivos. El análisis puede ser remoto, en tanto que no sea necesaria la presencia *in situ* en el lugar donde se realizan las pruebas.

Esta técnica se basa en la formación de un plasma que se obtiene mediante la focalización de un pulso láser sobre una muestra. Cuando un pulso láser incide sobre un material parte de la radiación se refleja o se conduce térmicamente mientras que la radiación restante es absorbida y utilizada para superar los calores latentes de fusión y vaporización y generar cambios de fase del sistema (Lacarte et al., 2010, pp. 180-182).

El mecanismo físico que conduce a la remoción de materia por interacción láser-materia implica el acoplamiento de energía óptica en un sólido, lo que conlleva a procesos de vaporización, expulsión de especies, iniciación y expansión de un plasma, y un híbrido de estos y otros procesos. Puesto que el fenómeno es complejo y no se ha establecido aún un modelo definitivo, se describen dos procesos generales para la interacción sobre la base de la irradiancia: la vaporización y la ablación. La preponderancia de uno de los dos procesos también depende del tiempo de interacción laser-materia.

El proceso de vaporización es el dominante cuando la duración del pulso láser es del orden de microsegundos o más y la irradiancia menor a 10^9 [W/cm²]. La energía óptica absorbida se transforma rápidamente en calor, su disipación y la vaporización son rápidas en comparación con la duración del pulso; la interacción es predominantemente térmica. La fusión es común y es posible la vaporización fraccionada; elementos de mayor presión de vapor enriquecen el vapor en relación con su concentración en el sólido. Por su parte, el proceso de ablación es el dominante cuando la duración del pulso láser es del orden de nanosegundos o menos y la irradiancia mayor a 10^9 [W/cm²]. La temperatura de la superficie aumenta instantáneamente a través de la absorción de un fotón, absorción de múltiples fotones y otros mecanismos adicionales. La temperatura y

presión del material por debajo de la superficie pueden incrementarse superando los valores críticos, causando que la superficie explote. La presión sobre la superficie irradiada puede alcanzar valores de alrededor de 10^5 [MPa] (Russo, 2002, pp. 14A-15A).

Cuando se tienen altas irradiancias, por efecto termoiónico, el campo eléctrico inducido por el láser es capaz de extraer, inicialmente, un electrón de la capa externa fuera de su órbita. Luego de la salida de este, el plasma es mantenido por la absorción de la energía óptica y la ruptura en cascada (los electrones colisionan con átomos neutros con energía cinética suficiente para ionizarlos, expulsando electrones adicionales desde los átomos neutros). Así, los electrones situados en el campo eléctrico del láser ganan energía por medio de colisiones electrón-átomo, proceso conocido como *bremsstrahlung* inverso. En consecuencia, unos pocos electrones, a pesar de todos los procesos de pérdida de energía (colisiones elásticas e inelásticas, atrapamiento, recombinación y difusión), ganan una energía superior a la de ionización y producen nuevos electrones por colisiones, desencadenando así la cascada y por tanto el crecimiento del número de estos (Osorio, 2012, pp. 14-15).

De ser la ablación láser el proceso dominante, se tiene una pluma de plasma que se expande predominantemente en dirección del láser, alcanzando a presión atmosférica temperaturas de hasta 10^4 [K] con un tamaño del orden de milímetros y un tiempo de vida aproximada del orden de microsegundos. La pluma de plasma formada impide que la energía láser alcance de forma efectiva la superficie mediante un efecto de apantallamiento.

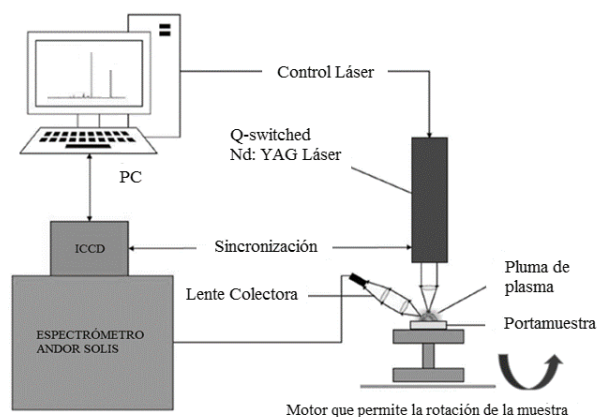
Finalmente, al termina el pulso, el sistema pierde energía rápidamente con lo que se tiene una gran cantidad de átomos excitados. La captura de la radiación emitida por el plasma en este momento, de 1 a 10 [μ s] después, permite la detección de las diferentes especies que componen el plasma (Lacarte et al., 2010, pp. 182).

Los procesos descritos anteriormente no solo dependen de las propiedades del material de las muestras analizadas (absorbancia, fortaleza del enlace y tensión de vaporización) sino también de parámetros experimentales e instrumentales como la longitud de onda, la energía y duración del pulso y la distancia lente-muestra.

En la figura 1 puede observarse el esquema general de la instrumentación LIBS.

Figura 1

Esquema general de la instrumentación LIBS.



Nota. Adaptado de *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review* (p. 82), por Markiewicz-Keszycka et al., 2017.

El tipo de láser empleado comúnmente en LIBS es un láser Nd: YAG de estado sólido, responsable de la acción láser y el bombeo óptico mediante una lámpara flash, en el que el medio activo es un cristal transparente compuesto por Y y Al dopado con una pequeña cantidad del ion neodimio (Nd^{+3}). El sistema óptico está conformado, además, por una cavidad reflectora, un resonador y un interruptor óptico o Q-Switch.

Efectuada la acción láser, la radiación incide directamente sobre la muestra o puede ser guiada mediante espejos, prismas o fibra óptica hasta su superficie. Antes de que la radiación interactúe con la muestra, el pulso láser debe ser focalizado mediante lentes. La distancia de la

muestra a la lente es un parámetro crítico. En LIBS la variación de la distancia focal modifica la intensidad absoluta de las especies de la muestra.

Posteriormente, la radiación emitida por el plasma es colectada mediante una lente y transportada a través de fibra óptica hasta un espectrómetro dotado de un sistema de detección y análisis. Entre los sistemas empleados en la actualidad destacan el sistema Cerny-Turner y el espectrógrafo Echelle. La detección puede realizarse con dispositivos de carga CCD lineal o ICCD, de mayor resolución y sensibilidad. Para la adquisición y exportación de datos se usa un sistema de cómputo procesador de señales (PC) junto a un software de control del sistema de cámara y espectrómetro (Lacarte et al., 2010, pp. 182-183).

Dada su importancia, la caracterización del plasma puede realizarse, entre otras formas, a partir de la determinación de su densidad y temperatura electrónica al medir y analizar el ancho e intensidades de las líneas atómicas observadas.

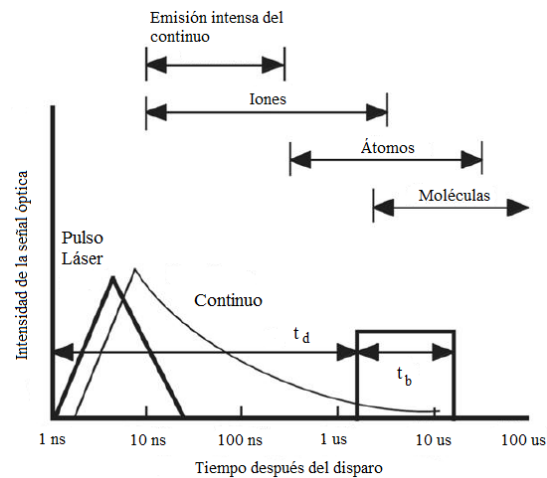
Adicionalmente, en el desarrollo de las pruebas experimentales son de gran importancia otros parámetros como el tiempo de retardo y de tiempo de integración.

El tiempo de retardo t_d es el tiempo que transcurre entre el inicio del pulso láser y el inicio de la observación de la radiación emitida por el plasma; es decir, el intervalo entre la llegada del pulso y la apertura de la rendija del espectrómetro; y el tiempo de integración t_b , es el intervalo durante el cual la radiación incide en el detector y se obtiene el espectro; esto es, el tiempo que transcurre abierta la rendija del espectrómetro. Ambos tiempos son del orden de microsegundos.

En la figura 2 puede observarse que durante el intervalo de tiempo de integración t_b , las emisiones provenientes de las especies atómicas son mucho más intensas, siendo posible la eliminación de la radiación inicial que interfiere en la detección de los elementos presentes en los espectros de la muestra (Guerrero, 2017, p. 26).

Figura 2

Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma.



Nota. Adaptado de *Descubriendo la materia mediante luz láser: La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) como método para determinar la composición elemental de la materia* (p. 18), por Osorio et al., 2012.

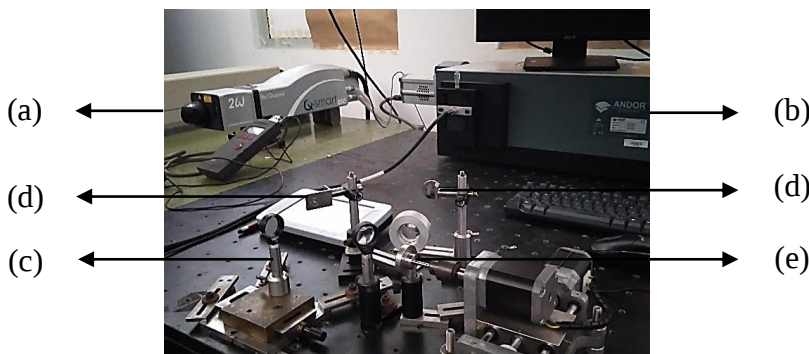
2.2 Metodología

Con el fin de lograr los objetivos propuestos se realizaron las siguientes actividades:

1. Revisión bibliográfica del estudio y aplicación de la técnica LIBS en el análisis cualitativo de las variedades de café Arabica y Robusta.
2. Se identificaron y manipularon los componentes y equipos de la instrumentación LIBS de la figura 3: (a) láser pulsado Nd: YAG Q- Smart 850 (*Quantel*) de operación a 1064 o 532 [nm], energía y duración de pulso de 135-850 [mJ] y ≈ 6 [ns], respectivamente, (b) espectrómetro Cerny-Turner Shamrock SR-500i (*Andor Technology*) de ancho de hendidura variable, 500 [mm] de distancia focal y sistema de recolección de tres rejillas de difracción de 300, 1200 y 2400 [l/mm], sistema de detección de cámara ICCD iStart 720 Gen II de 1024x256 [px] y detectores de 26x26 [μm] y software de captura de imagen y análisis Andor Solis (*Andor Technology*), (c) lente de distancia focal de 20 [cm], (d) fibras ópticas de sílice fundida AF0200-4000CSSM-U20S de 200 [μm] de diámetro y (e) portamuestra de posición ajustable.

Figura 3

Componentes y equipos de la instrumentación LIBS.

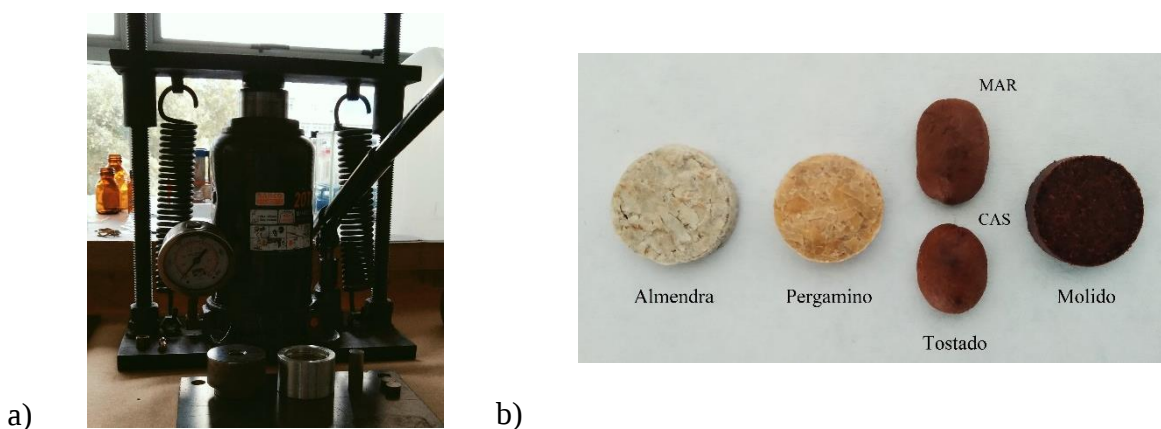


3. Pretratamiento de las muestras: Utilizando la prensa hidráulica de la figura 4a se realizaron 10 pastillas de 14,00 y $4,00 \pm 0,05$ [mm] de diámetro y grosor, respectivamente, y 500 ± 1 [mg]

de masa de las diferentes presentaciones de café. Se usaron presiones de 206, 241-172 y 100 ± 5 [bar], respectivamente, durante dos minutos en cada proceso de compresión, para el que previamente el portamuestras se encontraba completamente limpio. En la elaboración de las pastillas de café ALM fue necesario aplicar sobre los granos una presión de ≈ 241 [bar] para obtener una pasta que bajo presión de ≈ 172 [bar] constituyó propiamente las pastillas. En el caso del café PER, se retiró y cortó el pergamino del café obteniendo láminas del orden de 1 [mm²] con las que se elaboraron las mismas. Por otra parte, no se realizó ningún pretratamiento físico a los granos del café TOS debido a su dureza y poca cohesión; se seleccionaron muestras de grosor similar al de las pastillas de las demás presentaciones (véase la figura 4b).

Figura 4

a) Prensa hidráulica de acero 420 templado utilizada en el pretratamiento de las muestras. b) De izquierda a derecha, muestras de café almendra, pergamino, tostado y molido.



Nota. En la parte inferior de a) pueden observarse las cuatro piezas metálicas del portamuestras: un molde y su base, un cilindro delgado y un disco pequeño.

4. Determinación de los parámetros de trabajo LIBS: A partir de la adquisición y análisis de 15 espectros de café ALM, bajo diversas condiciones experimentales, en las ventanas de 250 y 280 [nm], se establecieron los parámetros experimentales e instrumentales óptimos con los que

se obtuvo una alta relación señal/ruido (SNR) (calculada como el cociente de la señal y el promedio del ruido a derecha e izquierda (diferencia de ruido máximo y mínimo) de la misma) y por tanto una considerable intensidad relativa de las líneas espectrales.

5. Cálculos preliminares: Se realizó la corroboración de la generación de ablación láser en la interacción laser-materia de las muestras y de la superación del umbral de ruptura del café.
6. Análisis cualitativo-comparativo: Irradiando láser de longitud de onda de 1064 [nm] sobre las muestras de café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano (Pueblo bello, César. Ecotopo 402 (Alvarado et al., 2005)): PER, ALM, TOS y MOL en el intervalo de 200-700 [nm], en atmósfera de aire y Ar, se tomaron 412 espectros en total. Para eliminar las señales de elementos de segundo orden se usaron filtros de 400 y 420 [nm]. Los espectros obtenidos en la práctica experimental fueron tratados con suavizado de Savitzky-Golay de polinomio de grado 2 y 7 puntos de ventana, traslación de la línea de base y normalización de la intensidad respecto a la línea persistente del C de 193,090 [nm]. Luego empleando estos espectros, se identificaron las líneas de emisión de los elementos y moléculas presentes en las muestras de café usando la base de datos online del NIST (NIST, 2021). Como criterio general se estableció la presencia de un elemento cuando se identificó por lo menos tres de sus líneas persistentes siendo una de ellas la de mayor intensidad relativa de longitud de onda λ . En base a la detección de los elementos, se realizó la comparación de la composición elemental y la identificación de descriptores químicos de las presentaciones y variedades de café en consideración.
7. Caracterización del plasma: Se determinaron las densidades y las temperaturas electrónicas, con atmósfera de aire de las presentaciones de café Arábica MAR y Robusta CAS, y del café Arábica MAR TOS con atmósfera de Ar, a partir del ancho de la línea H_{α} (656,285 [nm]) y a la intensidad de líneas y bandas espectrales de Ca I, Mg I y Al I y de CN y C₂, respectivamente.

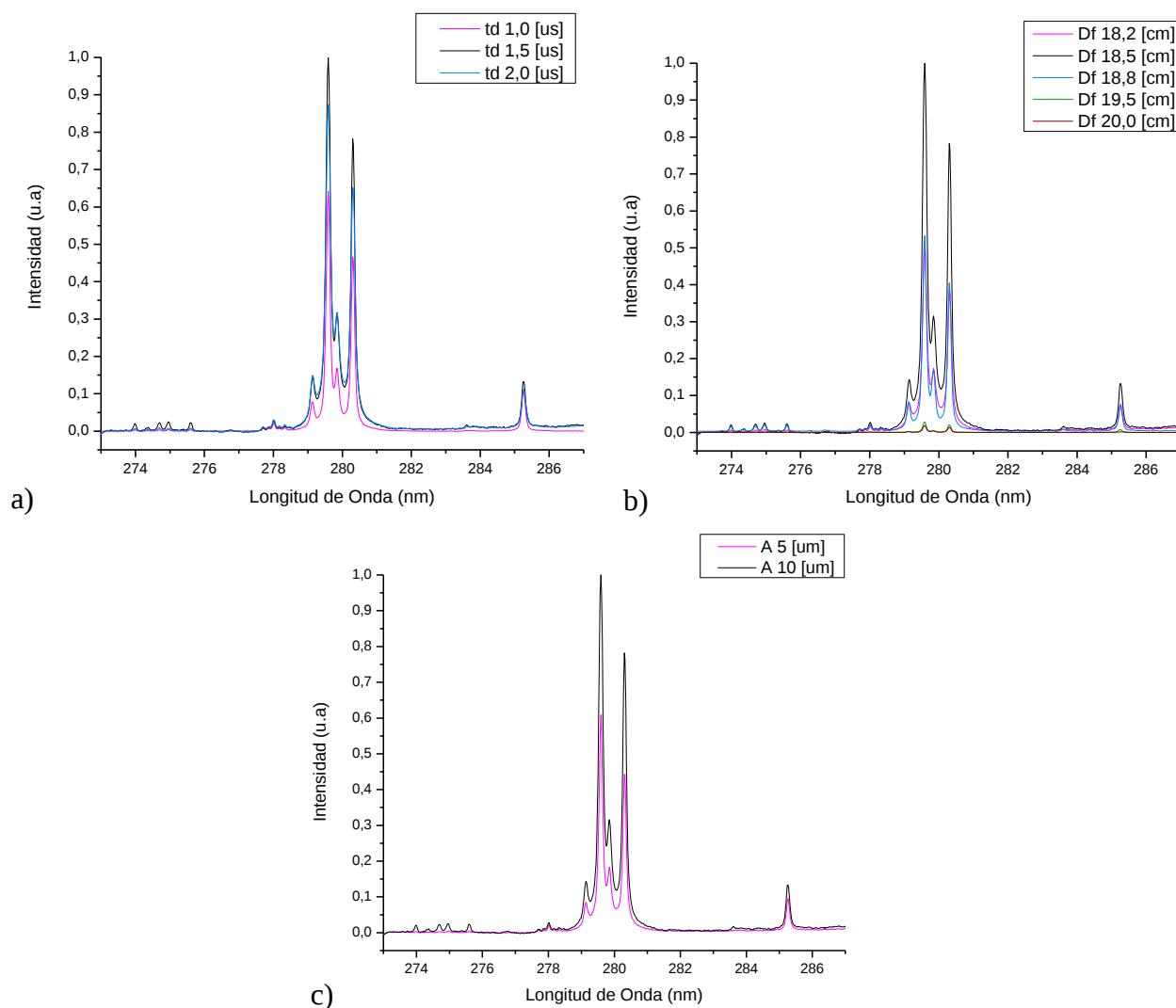
2.3 Resultados

2.3.1 Determinación de los Parámetros de Trabajo

Los espectros comparativos de la figura 5 corroboran los valores óptimos de los principales parámetros experimentales e instrumentales LIBS: tiempo de retardo, distancia lente-muestra y ancho de hendidura presentados en la tabla 1.

Figura 5

Espectros comparativos de los parámetros críticos de trabajo: tiempo de retardo (t_d), distancia lente-muestra (D_f) y ancho de hendidura (A) en la ventana de 280 [nm].



Nota. Se emplearon en a) siendo el intervalo común de 1-3 [μs], los tiempos de 1, 1,5 y 2 [μs], en b) observando la formación del plasma respecto a la sección transversal de la muestra siendo la distancia focal de 20 [cm], las distancias de 18,2, 18,5, 18,8, 19,2 y 19,5 [cm], y en c) las longitudes de 5 y 10 [μm]. Adviértase que a pesar de que el aumento del ancho de hendidura puede incrementar el ancho de las líneas espectrales no se evidencio tal comportamiento.

Tabla 1

Parámetros experimentales e instrumentales óptimos de trabajo.

Componente/ Equipo	Parámetro	Valor
Láser	Tiempo de retardo (t_d)	1,5 [μs]
	Tiempo de integración (t_b)	5 [μs]
	Energía de pulso	≈ 500 [mJ]
	Número de pulsos	10
Espectrómetro	Ancho de hendidura (A)	10 [μm]
	Rejilla	2400 [planos/mm]
Lente de enfoque	Distancia lente-muestra (D_f)	18,5 [cm]

Los espectros individuales de los seis espectros comparativos obtenidos fueron tomados en el modo de operación *Accumulate*. En este modo, la intensidad relativa final aumenta con el número de pulsos al adicionarse progresivamente sus valores. En concordancia, se seleccionó una cantidad de 10 pulsos; cantidad suficiente para obtener una alta intensidad relativa y disminuir las alteraciones de las muestras por desgaste (se desplazaron pulso a pulso perpendicularmente a la dirección del láser con el propósito de evitar impactar las mismas regiones; las muestras de mayor resistencia a la ablación fueron, en orden decreciente, las de café ALM, TOS, PER y MOL). Para otros parámetros como el tiempo de integración, la longitud de onda y la rejilla del espectrómetro se seleccionaron valores estándar: el intervalo común t_b es de 1-10 [μs], las longitudes de onda infrarroja favorecen la ruptura en cascada y la ablación laser (Osorio et al., 2012) y la rejilla de 2400 [planos/mm] permite tener el mayor poder de resolución del espectrómetro utilizado (5500).

2.3.2 Cálculos Preliminares

2.3.2.1 Generación de la Ablación Láser. Siendo la energía E y la duración t del pulso láser de ≈ 500 [mJ] y 6 [ns], respectivamente, considerando el radio r del perfil de la distribución de energía del pulso de modo transversal electromagnético TE_{00} de 0,25 [mm], conforme a la expresión: $I = E/(t \cdot \pi r^2)$ la irradiancia I del láser es de $\approx 4,24 \times 10^{14}$ [W/cm²], cantidad superior a 10^9 [W/cm²], por lo que el mecanismo a considerar es la ablación láser.

2.3.2.2 Superación del Umbral de Ruptura. Considerando inicialmente al C como el único elemento constituyente del café, siendo su calor latente de vaporización L_v de $29,65 \times 10^6$ [J/Kg] y su difusividad térmica α de $2,24 \times 10^{-4}$ [m²/s] tomando la densidad volumétrica ρ de las muestras de $\approx 812,08$ [Kg/m³], conforme a la expresión (Osorio et al., 2012, p. 19):

$$F_{th} = \rho L_v \alpha^{1/2} t^{1/2} \quad (1)$$

El umbral de ruptura F_{th} es de $\approx 2,79$ [J/cm²]. Ahora bien, puesto que el N, el K y el Ca son también componentes principales del café, siendo sus calores latentes de vaporización inferiores en un orden de por lo menos 10 [J/Kg] al del C, se establece que el umbral de ruptura del café es menor a $\approx 2,79$ [J/cm²]. Así, siendo la fluencia láser de $\approx 15,92$ [J/cm²] se corrobora la superación del umbral de ruptura del café.

2.3.3 Elementos Encontrados y Espectros Seleccionados

Analizados 51 espectros comparativos de cada variedad de café en consideración, con base en el comportamiento de las líneas espectrales, en la información nutricional de la planta del café y principalmente en la base de datos del NIST (NIST, 2021), se identificaron líneas espectrales de 19 elementos y dos especies moleculares en las presentaciones de café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano (véanse las tablas 2 y 3).

Tabla 2

Elementos químicos encontrados en el café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano.

	Especie	λ [nm]	Arábica MAR				Robusta CAS			
			PER	ALM	TOS	MOL	PER	ALM	TOS	MOL
1	C I	193,090	x	x	x	x	x	x	x	x
	C II	283,671	x	x	x	x	x	x	x	x
2	H I	656,285	x	x	x	x	x	x	x	x
3	Ca I	422,673	x	x	x	x	x	x	x	x
	Ca II	393,366	x	x	x	x	x	x	x	x
4	K I	404,414	x	x	x	x	x	x	x	x
5	Mg I	285,213	x	x	x	x	x	x	x	x
	Mg II	279,553	x	x	x	x	x	x	x	x
6	N II	399,500	x	x	x	x	x	x		
7	P I	253,560	x	x	x	x	x	x	x	x
8	Cu I	324,754	x	x	x	x	x	x	x	x
9	Fe I	248,323	x	x	x	x	x	x	x	x
	Fe II	238,203	x	x	x	x	x	x	x	x
10	Mn I	403,075	x	x	x	x	x	x	x	x
	Mn II	257,610	x	x	x	x	x	x	x	x
11	Na I	388,995	x	x	x	x	x	x	x	x
12	Si I	288,157	x	x	x	x	x	x	x	x
13	Zn I	213,857	x	x	x	x	x	x	x	x
	Zn II	202,582	x	x	x	x	x	x	x	x
14	Al I	393,152	x	x	x	x	x	x	x	x
15	Ba I	553,548	x	x			x	x		
	Ba II	455,403	x	x	x	x	x	x	x	x
16	Cr I	357,858	x	x	x	x	x	x		
	Cr II	205,559	x	x			x	x		
17	Sr I	460,733	x	x	x	x	x	x		
	Sr II	407,771	x	x	x	x	x	x	x	x
18	Ti I	399,857	x				x	x		
	Ti II	334,940	x	x	x	x	x	x	x	x
19	Li I	670,792	x	x	x		x	x		

Nota. Los elementos sombreados con gris claro (1-2), medio (3-7) y oscuro (8-13) corresponden, respectivamente, a elementos procedentes del aire (CO₂) o del agua (H₂O), a macroelementos y microelementos extraídos del suelo de cultivo, en el que se encuentran también los elementos que no están sombreados (14-19) y que no hacen parte de los nutrientes comunes de la planta del café.

Tabla 3

Sistemas y grupos de bandas de las especies moleculares encontradas en el café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano bajo atmósfera de Aire.

CN - Sistema Violeta $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$						C ₂ - Sistema Swan $d^3\Pi_g \rightleftharpoons a^3\Pi_u$					
1		2		3		1		2		3	
v', v''	λ [nm]	v', v''	λ [nm]	v', v''	λ [nm]	v', v''	λ [nm]	v', v''	λ [nm]	v', v''	λ [nm]
3,2	358,39	4,4	385,10	7,8	414,30	5,4	467,86	1,1	512,97	1,2	558,55
2,1	358,59	3,3	385,47	5,6	415,24	6,5	468,02	0,0	516,52	0,1	563,55
1,0	359,04	2,2	386,19	4,5	415,81	4,3	468,49				
		1,1	387,14	3,4	416,78	3,2	469,76				
		0,0	388,34	2,3	418,10	2,1	471,53				
				1,2	419,72	1,0	473,71				

Nota. Los niveles inferior y superior de la transición vibracional están desinados por v' y v''.

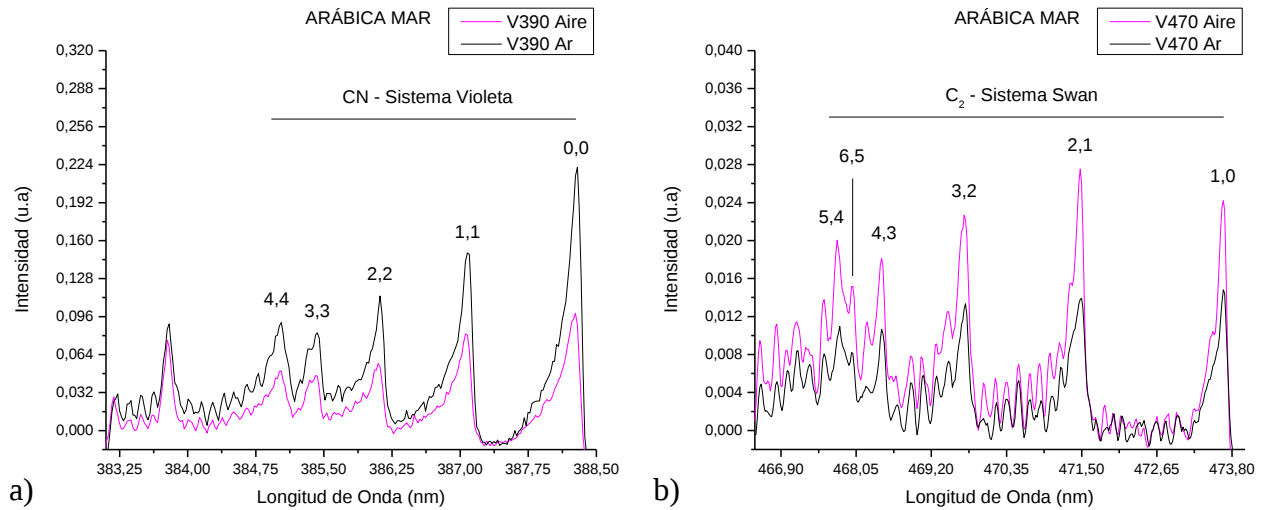
Realizada la identificación de líneas atómicas y bandas moleculares, se seleccionaron los espectros representativos de las variedades de café Arábica MAR y café Robusta CAS en función de la presencia de por lo menos una línea persistente de los elementos encontrados en el conjunto final. De esta manera, se seleccionaron 14 espectros comparativos por variedad. En algunos de estos hay líneas persistentes que no pueden apreciarse de manera notoria debido a la relación de intensidades relativas con otras líneas mucho más intensas pertenecientes a la misma ventana (V); es el caso de las líneas de K I, Mn I, N II y Ti I. En el Apéndice A (p.52) pueden apreciarse estos espectros.

2.3.4 Intensidad de las Bandas Moleculares observadas bajo Atmósfera de Ar

Como es de esperar, dado que las muestras de café y las especies moleculares encontradas poseen C, las bandas correspondientes persistieron al cambio de atmósfera de aire a Ar. En los espectros comparativos de las figuras 6a y 6b puede observarse un aumento y una disminución de la intensidad de las bandas moleculares de CN y C₂, respectivamente.

Figura 6

Espectros comparativos de las bandas moleculares de CN y de C₂ de café Arábica MAR TOS con atmósferas de aire y Ar en las ventanas de a) 390 y b) 470 [nm].



2.3.5 Caracterización del Plasma

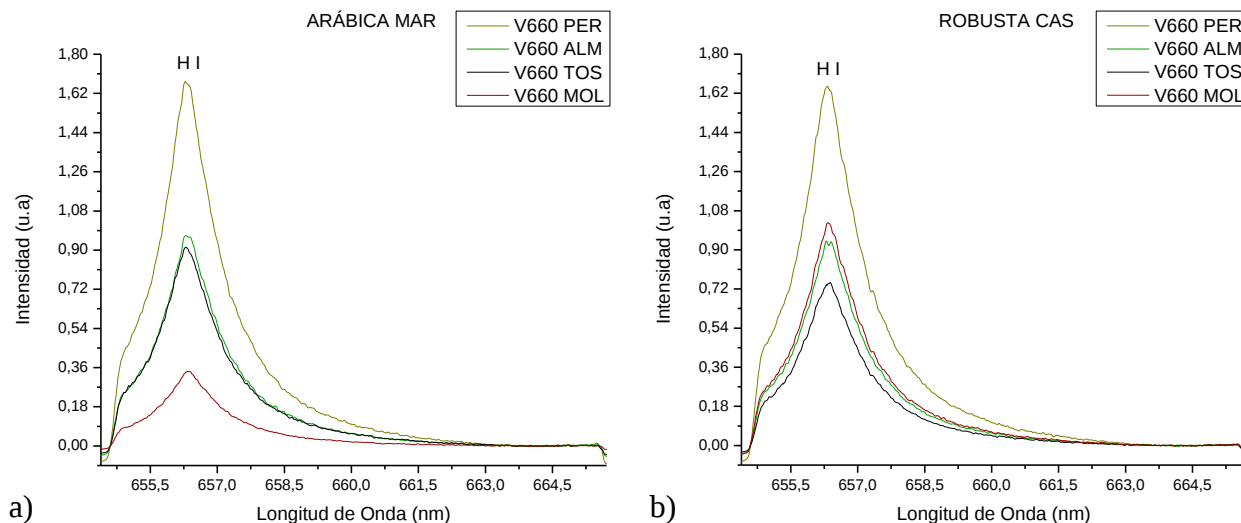
2.3.5.1 Densidad del Plasma. Puesto que la degeneración de los niveles energéticos del átomo de H produce un intenso efecto Stark lineal en el ensanchamiento de sus líneas espectrales, el cual depende de la densidad electrónica del entorno de los átomos, considerando a estos como sistemas estáticos, ignorando, por tanto, el efecto de la temperatura sobre el ensanchamiento y tomando el ancho $\Delta\lambda_H$ a altura media (FWHM) de la líneas H_α de 656,285 [nm] de la figura 6, conforme a la expresión (Estrada, 2017, p. 41):

$$n_e = (\Delta\lambda_H / 0,529 \cdot 10^{-9})^{1,4713} \times 10^{17} [cm^{-3}] \quad (2)$$

La densidad electrónica de los plasmas n_e de las variedades de café en consideración se presenta en la tabla 3. Nótese que las densidades electrónicas son similares entre presentaciones de la misma variedad y ligeramente mayores en el café Arabica MAR que en el Robusta CAS. Los promedios de las densidades son de $4,446 \pm 0,099$ y $4,606 \pm 0,100 \times 10^{17} [cm^{-3}]$, respectivamente.

Figura 7

Espectros de a) café Arábica MAR y b) café Robusta CAS en la ventanas de 660 [nm].

**Tabla 4**

Densidad electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración.

Variedad	Presentación	$\Delta\lambda_H$ [nm]	$n_e \times 10^{17}$ [cm ⁻³]
Arábica MAR	PER	1,502	$4,396 \pm 0,098$
	ALM	2,502	$4,392 \pm 0,098$
	TOS	3,502	$4,605 \pm 0,100$
	MOL	4,502	$4,392 \pm 0,098$
Robusta CAS	PER	5,502	$4,750 \pm 0,101$
	ALM	6,502	$4,461 \pm 0,099$
	TOS	7,502	$4,679 \pm 0,101$
	MOL	8,502	$4,535 \pm 0,099$

Nota. La resolución espectral, utilizando la rejilla de 2400 [1/mm], es de 0,0217 [nm].

2.3.5.2 Temperatura del Plasma. Siendo la densidad electrónica de los plasmas del orden de 10^{17} [cm⁻³] se satisface el criterio de McWhirter: $n_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E^3)$ (donde T es la temperatura electrónica y ΔE la diferencia de energía entre dos niveles adyacentes), en el que se asume que un plasma requiere una densidad mínima para que la población de estados excitados de los elementos de este sea provocada predominantemente por colisiones electrónicas, por lo que

puede considerarse que los plasmas se encuentran en LTE. Siendo así, conforme al ajuste de Boltzmann para átomos neutros (Estrada, 2017, pp. 37-39):

$$\ln\left(\frac{I_\lambda}{A_{ki}g_k}\right) = -\frac{1}{kT}E_k + \ln\left(\frac{C_s F}{Z_s(T)}\right) \quad (3)$$

(donde I_λ es la intensidad de la línea de emisión, A_{ki} es el coeficiente de Einstein, g_k es el peso estadístico del nivel superior de la transición, k es la constante de Boltzmann, E_k la energía del nivel excitado, C_s es la concentración de especies, F es un factor experimental y $Z_s(T)$ es la función de partición de las especies) asociándole con la ecuación lineal: $y = -ax + b$ donde:

$$y = \ln\left(\frac{I_\lambda}{A_{ki}g_k}\right), x = E_k, a = \frac{1}{kT} \wedge b = \ln\left(\frac{C_s F}{Z_s(T)}\right) \quad (4)$$

Con base en los parámetros espectroscópicos de cinco líneas del Ca I en el intervalo de 422-445 [nm] (para el que la respuesta del detector y la rejilla puede considerarse constante) reportados en la base de datos del NIST, al graficar y vs x (véase la tabla 4 y la figura 5), a partir de la pendiente de cada una de las ecuaciones lineales, se obtiene la temperatura electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración. En la tabla 5 se presentan estas temperaturas.

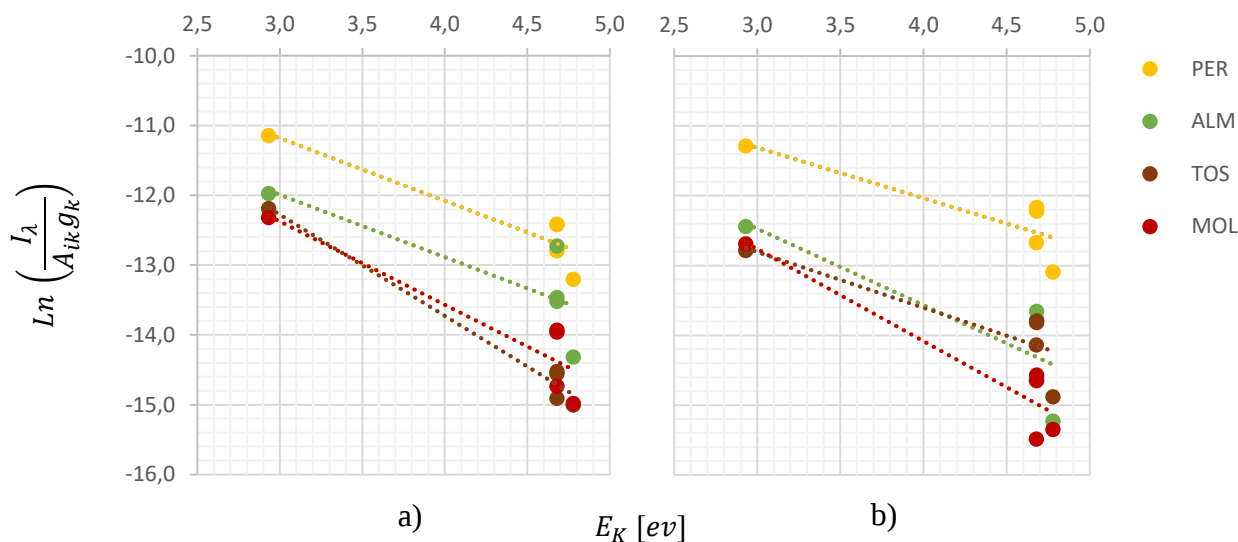
Tabla 5

Parámetros espectroscópicos de las líneas de transición del Ca I usadas para determinar la temperatura electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración.

λ [nm]	E_k [ev]	$A_{ki}g_k$ 10^8 [s ⁻¹]	$\ln(I_\lambda/A_{ki}g_k)$							
			ARÁBICA MAR				ROBUSTA CAS			
			PER	ALM	TOS	MOL	PER	ALM	TOS	MOL
422,673	2,9324	6,54	11,14	11,98	12,19	12,32	11,29	12,44	12,79	12,69
430,253	4,7797	6,80	13,20	14,32	15,01	14,98	13,09	15,23	14,88	15,35
442,544	4,6801	1,49	12,80	12,73	14,91	14,74	12,67	14,65	14,14	15,49
443,496	4,6805	3,40	12,42	13,52	14,52	13,96	12,22	13,77	13,82	14,65
445,478	4,6812	6,10	12,42	13,47	14,56	13,93	12,17	13,66	13,80	14,57

Figura 8

Representación de Boltzmann para varias líneas atómicas emitidas por el Ca en el a) café Arábica MAR y en el b) café Robusta CAS.

**Tabla 6**

Temperatura electrónica de los plasmas de las variedades de café en consideración.

Variedad	Presentación	$-1/kT$ [J ⁻¹]	R ²	T [K]
Arábica MAR	PER	$0,90 \pm 0,21$	0,86	$12895,39 \pm 3036,85$
	ALM	$0,89 \pm 0,39$	0,64	$12983,41 \pm 5615,62$
	TOS	$1,45 \pm 0,13$	0,98	$8006,67 \pm 701,63$
	MOL	$1,12 \pm 0,32$	0,83	$10365,99 \pm 2547,88$
Robusta CAS	PER	$0,72 \pm 0,25$	0,73	$16008,93 \pm 5630,56$
	ALM	$1,10 \pm 0,44$	0,67	$10588,86 \pm 4291,94$
	TOS	$0,80 \pm 0,30$	0,71	$14531,34 \pm 5388,21$
	MOL	$1,32 \pm 0,28$	0,88	$8791,69 \pm 1868,21$

Nótese que el promedio de las temperaturas asociadas a los R-cuadrado (R²) más cercanos a uno de ambas variedades es de ≈ 8400 [K]; las temperaturas cuya diferencia con este valor es grande están asociadas a R² relativamente bajos y altas desviaciones estándar (el modelo de regresión lineal no explica completamente la variabilidad de los datos en cada uno de estos casos).

2.3.5.3 Temperatura del Plasma bajo Atmósfera de Ar. Análogamente a la sección anterior, siendo la temperatura del café Arábica MAR TOS la de R^2 asociado más cercano a uno y menor desviación estándar bajo una atmósfera de aire, conforme a las expresiones (3) y (4), con base en los parámetros de dos líneas del Mg I y del Al I (suponiendo estos como de la misma especie siendo las E_k respectivamente iguales), en el intervalo de 383-397 [nm] (para el que, asimismo, la respuesta del detector y la rejilla puede considerarse constante), a partir de la pendiente de la gráfica correspondiente y vs x (véase la tabla 6 y la figura 7), se obtiene, en concordancia, la temperatura electrónica del café Arábica MAR TOS bajo atmósfera de Ar.

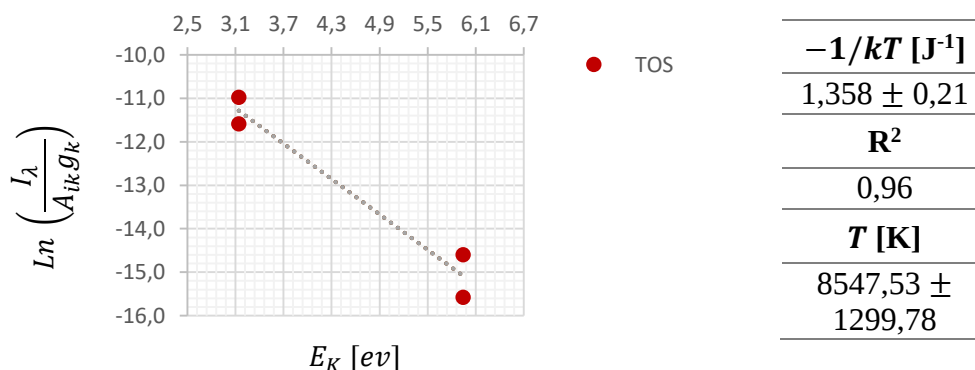
Tabla 7

Parámetros espectroscópicos de las líneas de transición del Mg I y del Al I usadas para determinar la temperatura electrónica del plasma del café Arábica MAR TOS bajo atmósfera de Ar.

Especie	λ [nm]	E_k [ev]	$A_{ki}g_k \cdot 10^8$ [s ⁻¹]	$\ln(I_\lambda/A_{ki}g_k)$
Mg I	383,230	5,9458	6,05	-15,58
Mg I	383,829	5,9458	11,3	-16,66
Al I	394,401	3,1426	0,99	-13,75
Al I	396,152	3,1426	1,97	-13,24

Figura 9

Representación de Boltzmann para un par de líneas atómicas emitidas por el Mg y el Al en el café Arábica MAR TOS y su temperatura electrónica bajo atmosfera de Ar.



2.4. Discusión

2.4.1 Reproducibilidad del Plasma

Verificado el fenómeno de ablación láser en las muestras, dados los procesos de ruptura en cascada y bremsstrahlung inverso en la formación de los plasmas y superado el umbral de ruptura del café, la precisión de la reproducibilidad de los plasmas es mayor al 5%; una menor variación de energía entre pulsos, mejorada la SNR con los parámetros de trabajo, permite establecer un incremento respecto al valor de precisión típico. A pesar de que las muestras no son completamente homogéneas (la superficie de las pastillas de café ALM y PER presentan rugosidad), los espectros del Apéndice A (p.52) corroboran la reproducibilidad de los plasmas; por ejemplo, el promedio de los SNR de la línea de C I de 193,090 [nm] en café PER es de ≈ 447 .

2.4.2 Análisis y Discriminación Cualitativa del Café Arábica MAR y Robusta CAS

Como puede apreciarse en la Tabla 2, en general no existen diferencias elementales entre las variedades de café Arábica MAR y Robusta CAS del Caribe Colombiano. Al pertenecer a la misma región geográfica (área de influencia perteneciente a los departamentos del Magdalena, Cesar, la Guajira y Norte de Santander (Alvarado et al., 2005)), los elementos presentes en el entorno de las plantaciones de café son en principio los mismos. En el café en fase de producción de dichas variedades se encontraron 12 elementos comunes: C, Ca, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, P, Si y Zn. Estos elementos, exceptuando el Si, fueron también hallados por Sadeghian et al. (2007) en las diferentes partes del fruto del café (almendra, pergamino, pulpa y mucílago) en base seca de la variedad Arábica Colombia de 14 departamentos del país, excluyendo la Guajira.

Es destacable la no detección de S y de B en la composición de las muestras. Es posible que las plantaciones seleccionadas tengan bajos niveles de concentración en sus suelos o que no

respondan positivamente al suministro eventual de estos elementos debido a factores como la fertilidad del suelo, las condiciones climáticas, la densidad de siembra y el nivel de sombra (Khalajabadi, 2008). Téngase en cuenta que la detección de S con LIBS es compleja; pese a que el S es un macronutriente del café, en ningún artículo LIBS se ha reportado su detección.

Por el contrario, si se identifica exclusivamente al café con el café MOL, como sucede habitualmente en la relación producto-consumidor, pueden considerarse como diferenciadores de las variedades en consideración el N II, el Cr I y el Sr I, presentes únicamente en el café Arábica MAR. Bajo esta condición se ignora la acción físico-química del tostado en las concentraciones de los descriptores identificados. Aun así, la intensidad de las líneas de N II y Cr I respecto a las de los macro y micronutrientes en las mismas ventanas espectrales, así como la presencia de Sr II en todas las fases de producción impide descartar su presencia en el café Robusta CAS MOL.

La mayoría de las especies elementales que no son nutrientes comunes en el crecimiento de la planta del café son descriptores químicos de algunas presentaciones. Hay Ba I, Cr II y Li I en el café PER y ALM y Ti I en el café PER de ambas variedades. Según la bibliografía citada tampoco se ha detectado Li, P, Si, Ti o Zn empleando LIBS; estos elementos han sido detectados con métodos y técnicas analíticas como INAA, FAAS, ICP OES y digestión de Kjeldahl.

La detección de Li I y Ti I en ciertas presentaciones se debe a la baja intensidad de las líneas identificadas y, por tanto, de su posible baja concentración en las muestras. La presencia de Ti I está asociada al proceso físico del trillamiento y la del Li I al proceso físico-químico del tostado, esto sugiere una función de filtración química del pergamino del grano, y, siendo el grado del tueste y las reacciones químicas del mismo (descomposición de carbohidratos y formación de melanoides (reacción de Maillard), caramelización de azúcares y producción de compuestos volátiles) iguales en ambas variedades, la presencia de Li I en todas las fases de producción; puesto

que algunas líneas de Li I se solaparon con las de otras especies como el Ca I, se identificó solamente la línea de 670,793 [nm] cuyos SNR de $\approx 2,5$ y $\approx 10,7$ para el café PER de ambas variedades, respectivamente, son deficientes.

Respecto a la capacidad atenuadora del pergamino, en los espectros del Apéndice A (p.52) puede constatar que las intensidades relativas más altas de las líneas espectrales de los 19 elementos encontrados corresponden precisamente al café pergamino; solo esta fase de producción contiene el total de especies químicas detectadas (31). En las ventanas de 260, 280, 290, 400, 420 y 610 [nm] se observa una diferencia notoria en las intensidades de Ba II, Ca I, Fe II, Mg I y II, Mn II, y Si I. Análogamente, en el intervalo de 310-340 [nm] se observan varias líneas de Ti II únicamente en café PER. De acuerdo con Sadeghian et al. (2007), el pergamino contiene la menor cantidad de macro y micronutrientes y los niveles relativos más altos de Ca y Mg en el fruto del café. Al comparar las cantidades de los nutrientes de las partes que envuelven al pergamino (pulpa y mucilago) y las que envuelve este (almendra) se aprecia la disminución de las concentraciones de Ca, K y Cu por acción en mayor grado del pergamino.

Ahora bien, en las etapas de cultivo los insumos recomendados por Cenicafé y usados para el caso en el café comercial como abonos orgánicos, fertilizantes, materiales encalantes, herbicidas, pesticidas y fungicidas: urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), fosfato diamónico (DAP), KCl, cal agrícola (CaCO_3) o caliza dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), glifosato ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) y clorpirifos ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$), teniendo en cuenta que el café Robusta CAS posee resistencia a la roya del cafeto y probable tolerancia al CBD y una alta exigencia nutricional de N, fósforo asimilable (P_2O_5) y potasio soluble (K_2O) (Campo Vargas, 2018), no contienen ninguna de las especies señaladas como no nutrientes comunes o descriptores químicos. De hecho, la aplicación apropiada de cal reduce la cantidad de aluminio intercambiable (Al^{+3}) en el suelo y con ello su toxicidad (Khalajabadi, 2008). De esta manera, la

presencia del Ba y del Sr puede deberse a la composición de los suelos con materiales ígneos-volcánicos del Caribe Colombiano destinados al cultivo del café, mientras que la del Cr, del Li y del Ti a aguas y suelos contaminados (desechos y residuos sólidos flotantes) y a actividades mineras, industriales y agrícolas (en las que se ha hecho uso extensivo de plaguicidas para el control de plagas en la producción de algodón, arroz, flores y caña de azúcar) cercanas a las cuencas hidrográficas y a las zonas de producción (Puerta, 2017). Entiéndase que la concentración reducida de estos elementos y sus especies iónicas es fundamental para asegurar la inocuidad del café.

Finalmente, al no hallar elementos contaminantes entre las presentaciones de las variedades de café en consideración, se deduce un aparente manejo idóneo del café a lo largo del proceso de producción; los materiales de fabricación de las maquinarias agrícolas (aleaciones férricas, no férricas y ligeras) no tienen relación alguna con la composición atómica de las muestras. Siendo así, la denominación de café orgánico del café Arabica MAR es en principio correcta. El uso de productos agroquímicos en las etapas de cultivo del café Robusta CAS evidencia que solo habría diferencias significativas en las posibles concentraciones de los elementos constituyentes respecto a este (hay N II, Cr I y Sr I por lo menos en el café ALM); teóricamente las diferencias deben corresponder a su composición molecular: presencia de compuestos propios de tales productos (las especies moleculares encontradas no aportan información a la caracterización y discriminación cualitativa de las variedades o presentaciones de café; las moléculas de CN y de C₂ se forman a partir de las reacciones de átomos de N del aire con átomos de C de las muestras y entre los átomos de C al producirse la ablación láser, lo que podría indicar parcialmente, por otra parte, el tipo de muestra analizada y la atmósfera del plasma generado). Sin embargo, no se puede garantizar a cabalidad que el café haya sido cultivado conservando la diversidad biológica de los ecosistemas,

así como la fomentación de los ciclos básicos dentro de los sistemas cafeteros y el mantenimiento y aumento de la fertilidad de los suelos (Valencia, 2006).

La calidad del producto depende de los cuidados y prácticas que tienen y siguen los caficultores; el valor nutricional (considerando aceptables los valores de concentración de metales pesados y elementos tóxicos: Cr, Cu, Li y Zn), el estado sanitario (manipulación y almacenamiento en las fases de producción, especialmente en el trillamiento) y las características organolépticas de los granos y sus infusiones (calidad de la bebida homogénea en relación a las variedades tradicionales: Borbón, Caturra, Colombia, Tabí y Típica (Campo Vargas, 2018)) son aspectos generales que hacen del café Robusta CAS propicio para su fin comercial: el consumo local. Por su parte, el café Arabica MAR destinado para la exportación requeriría debido a su composición atómica de una certificación de calidad que satisfaga los estándares establecidos por entes rectores como la SCAA y la IFOAM que adopta la FNC (Certified Organic/ Colombian Specialty Coffees).

2.4.3 Relaciones Estequiométricas

Manteniendo la hipótesis del LTE, siendo que las condiciones experimentales para el intervalo de 213-223 [nm] no varían, la relación estequiométrica de elementos N_1/N_0 puede simplificarse a un cociente de las intensidades de sus líneas de emisión I_1/I_0 , en la que la constante de proporcionalidad de estas cantidades (cociente de las constantes propias de los elementos K_1 y K_0 que dependen de múltiples variables como la longitud de onda central, las energías de los niveles inferior y superior de la transición, la temperatura electrónica del plasma y la respectiva función de partición) es tomada como unidad. Así, en la tabla 6, seleccionadas las líneas persistentes de 222,570, 221,089, 213,857 y 213,618 [nm], se presentan, respectivamente, los cocientes de las intensidades del Cu I, del Si I y del Zn I en relación a la P I (especie base).

Tabla 8

Relaciones de intensidad de Cu, Si y Zn (micronutrientes) y P (macronutriente) en las variedades de café en consideración.

Variedad	Presentación	Relaciones de Intensidad		
		Cu I/ P I	Si I/ P I	Zn I/ P I
Arábica MAR	PER	$0,0366 \pm 0,0003$	$2,8634 \pm 0,0088$	$1,7268 \pm 0,0004$
	ALM	$0,0703 \pm 0,0125$	$0,1978 \pm 0,0547$	$0,2319 \pm 0,0721$
	TOS	$0,0335 \pm 0,0112$	$0,1192 \pm 0,0264$	$0,3008 \pm 0,0700$
	MOL	$0,0476 \pm 0,0243$	$0,1860 \pm 0,0607$	$0,2191 \pm 0,0780$
Robusta CAS	PER	$0,1033 \pm 0,0001$	$2,5254 \pm 0,0100$	$0,1033 \pm 0,0060$
	ALM	$0,0359 \pm 0,0002$	$0,1571 \pm 0,0007$	$0,2075 \pm 0,0008$
	TOS	$0,0438 \pm 0,0001$	$0,1052 \pm 0,0004$	$0,2239 \pm 0,0010$
	MOL	$0,0698 \pm 0,0002$	$0,1743 \pm 0,0006$	$0,2240 \pm 0,0008$

Nota. El porcentaje de error relativo %E general de las intensidades registradas en los espectros, conforme al promedio de 4 mediciones de la línea de mayor intensidad del Mg I (285,213 [nm]), es de 0,174 %.

Véase que la cantidad de Si I es más del doble que la del P I en el café PER de ambas variedades lo que es consecuente con la presumible función de filtración química o capacidad atenuadora del pergamino de la concentración de ciertas especies como el Ti I, y que para el café ALM, TOS y MOL el porcentaje del mismo varía entre un 10 y 20%, lo que, por su parte, no permite establecer un patrón de variación de cantidad entre otras fases de producción.

Asimismo, la cantidad de Zn I es mayor a la de P I en el café Arabica MAR PER; este resultado puede considerarse como una diferencia semi cuantitativa entre variedades de café. Sin embargo, la desigualdad de los resultados del café TOS y del MOL de 1,4-8,2 % implica una limitación de la simplificación física empleada; la relación Zn I/ P I en estas presentaciones en el café Robusta CAS es una clara excepción, la cantidad de Zn permanece naturalmente constante realizado el proceso físico de molienda.

2.4.4 Clasificación del Plasma

De acuerdo al promedio de las densidades y temperaturas electrónicas, de alrededor de 10^{17} [cm^{-3}] y de 8400 [K] (cantidades propias de etapas intermedias de formación de los plasmas), entendiendo a esta última como una medida de la distribución de probabilidad de especies a lo largo de los estados electrónicos que determina el porcentaje de átomos ionizados, los plasmas de del café TOS y MOL de las variedades Arabica MAR y Robusta CAS, se clasifican como débilmente ionizados; esto es, el cociente de sus electrones comparado con otras especies (átomos e iones) es menor al 10% (Osorio et al., 2012).

2.4.5 Efecto de la Atmósfera (Aire o Ar) en la Temperatura del Plasma y en la Intensidad de las Bandas Moleculares observadas

Siendo la energía de ionización del Ar (1520,6 [kJ/mol]) mayor a la del aire (N: 1402,3 [kJ/mol] y O: 1313,9 [kJ/mol]), dada la interacción de las atmósferas con el plasma, hay una mayor cantidad de electrones libres bajo la atmósfera de Ar, lo que genera un leve incremento de la densidad y de la temperatura electrónica (reforzando el LTE) y de la intensidad de emisión.

Comparándose las temperaturas de los plasmas del café Arabica MAR TOS (presentación representativa) en las atmósferas de aire y Ar, la diferencia de los valores absolutos de 540,86 [K] es menor al intervalo de la mínima desviación estándar de las mismas de $\pm 701,63$ [K], por tanto, el efecto del cambio de atmosfera no es significativo para esta propiedad.

Por su parte, el aumento y la disminución respectiva de las intensidad relativa de las bandas moleculares de CN y C₂ (véase la figura 6) pueden justificarse, además, por la formación de CN en momentos tempranos justo después de la formación del plasma y por el rápido consumo de C₂ en el mismo debido a la interacción de sus moléculas con átomos de N (Zhao et al., 2020).

3. Conclusiones

1. Bajo los parámetros de trabajo LIBS adoptados se obtuvo una reproducibilidad sobresaliente de los plasmas de las muestras analizadas con una precisión mayor al 5%.
2. Las variedades de café Arabica MAR y Robusta CAS de la región Caribe Colombiana poseen la misma composición elemental. Su cultivo se realiza en las mismas condiciones climáticas (precipitación y temperatura), geográficas (altitud), geológicas (propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo) y del manejo de las plantaciones (mismo proceso de producción).
3. Las diferencias composicionales se deben a la probable mayor concentración de Fe II, Mg II, Mn II, Si I, Sr I y Zn II, y Li I en el café PER de ambas variedades; de Fe I y Mg I, y Na I y Ti II en el café Arabica MAR PER y ALM, respectivamente. Para especies como el Ca I y II, el Ba II y el Ti II, el análisis no es concluyente.
4. Hay 12 elementos comunes en todas las fases de producción de las variedades en consideración (C, Ca, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, P, Si y Zn). El Ba I, el Cr II y el Li I son descriptores químicos del café PER y ALM y el Ti I del café PER en ambas variedades.
5. El pergamino del grano de café posee una presumible función de filtrado químico o capacidad atenuadora de las especies químicas: Al I, Ba II, Ca I y II, Li I, Fe II, Mg I y II, Mn II, Si I, Sr I y II y Ti II.
6. Las especies moleculares encontradas (CN y C₂) no aportan información a la caracterización y discriminación cualitativa de las variedades o presentaciones de café en consideración.
7. Los plasmas de ambas variedades de café pueden clasificarse como débilmente ionizados y caracterizarse a partir de las densidades y temperaturas electrónicas de $4,446 \pm 0,515$ y $4,606 \pm 0,521 \cdot 10^{17} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$, y $8006,67 \pm 701,63$ y $8791,69 \pm 1868,21 \text{ [K]}$, respectivamente.

8. El cambio de atmósfera de aire a Ar supone una leve variación de la intensidad de las líneas atómicas y bandas moleculares observadas y de la temperatura de los plasmas debido a la diferencia de energía de ionización de las atmósferas.
9. LIBS es una técnica de análisis multielemental de relativa simplicidad con la que se tiene información detallada y precisa a corto o mediano plazo de gran utilidad en la caracterización y discriminación cualitativa del café en fase de producción y de variedades de café Arábica y Robusta, y café orgánico y comercial.

4. Recomendaciones

1. Encontrar un proceso físico con el cual obtener pastillas de café TOS para así asegurar el grosor y el diámetro de las muestras. Asimismo, hallar un tratamiento general que permita obtener pastillas con superficies completamente planas o en su defecto, implementar un sistema de precisión que mantenga constante la distancia lente-muestra empleando directamente los granos de café; en el caso del café PER sería necesario un aditamento que indicase cuando el pulso láser atraviesa la capa de pergamino obteniendo un número máximo de pulsos por grano.
2. Complementar la información elemental suministrada por LIBS con técnicas analíticas como que FTIR o ICP-OES que aporten información molecular con la cual poder llevar a cabo una discriminación cualitativa y cuantitativa formal del café orgánico y comercial.
3. Elaborar y actualizar librerías de la composición elemental de las diferentes variedades de café Colombiano de los ecotopos del territorio nacional que sirvan como referencia para futuros análisis cualitativos-comparativos de las mismas en los que se haga énfasis en el efecto matriz de las muestras.

Referencias Bibliográficas

- Alvarado A., G., Posada S., H. E., Cortina G., H. A., Duque O., H., Baldion R., J. V., y Guzman M., O. (2005). *La variedad Castillo Pueblo Bello para las regiones de Magdalena Cesar La Guajira y Norte de Santander*.
<https://biblioteca.cenicafe.org/handle/10778/342>
- Anggraeni, K., Nasution, A., y Suyanto, H. (2016). Recognition of spectral identifier from green coffee beans of arabica and robusta varieties using laser-induced breakdown spectroscopy. En A. M. Hatta y A. M. T. Nasution (Eds.), *Second International Seminar on Photonics, Optics, and Its Applications (ISPhOA 2016)*. SPIE.
- Archbold, E., Harper, D. W., y Hughes, T. P. (1964). Time-resolved spectroscopy of laser-generated microplasmas. *British Journal of Applied Physics*, 15(11), 1321.
- Barrera, G. S., Losada, J. L., y Vargas-Hernández, C. (2013). Caracterización vibracional por espectroscopia Raman del grano de Café tipo comercial. *Scientia et technica*, 18(1), 275-279.
- Barrera, Ó. M., Gutiérrez, N., y Orozco-Blanco, D. (2019). Caracterización y diferenciación de cafés, a partir de espectroscopia infrarroja. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 22(1).
<https://doi.org/10.31910/rudca.v22.n1.2019.1158>
- Bertrand, B., Villarreal, D., Laffargue, A., Posada, H., Lashermes, P., y Dussert, S. (2008). Comparison of the effectiveness of fatty acids, chlorogenic acids, and elements for the chemometric discrimination of coffee (*Coffea arabica* L.) varieties and growing origins. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(6), 2273-2280.

- Calvo Galván, M. (2016). *Aplicación de la espectroscopia láser de ruptura (LIBS) a la clasificación y análisis de alimentos*. Universidad de Cantabria.
- Campo Vargas, Y. (2018). *Café variedad Castillo frente al reto de aceptación en la caficultura colombiana*.
<https://repository.unad.edu.co/handle/10596/18759>
- Carrillo, I. F., Mejía, B., y Franco, H. F. (1994). Manual de laboratorio para análisis foliares. Editado en: Chinchiná (Colombia), Cenicafé, 1994. 52 p. Notas: 26 Refs. Esp.
- Estrada, S. A. A. (2017). *Determinación de la Concentración Elemental del Plasma de Aire Atmosférico Producido por la Técnica Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Doctoral dissertation, BS Thesis, Universidad Tecnológica de Pereira).
- Federación Nacional de Cafeteros de Colombia (FNC) (2020). Informe del Gerente 2020. Publicaciones,
<https://www.flipsnack.com/federaciondecafeteros/informe-del-gerente-al-88-congreso-nacional-de-cafeteros-virtual.html>
- Federación Nacional de Cafeteros de Colombia (FNC) – Café de Colombia (2021). (11 de marzo de 2021). La tierra del Café de Colombia. De la semilla a la taza.
<https://www.cafedecolombia.com/particulares/de-la-semilla-a-la-taza/>
- Ferreira, E. J., Ferreira, E. C., Delbem, A. C. B., y Milori, D. M. B. P. (2011). Ensemble of predictors and laser induced breakdown spectroscopy for certifying coffee. *Electronics letters*, 47(17), 967-969.
- Fuentes, J. M. P., Rosado, V. L. Q., Rodríguez, J. M., Granados, M. A. A., y González, D. O. (2018). Reseña sobre espectroscopia de rompimiento inducida por láser. *CIENCIA ergosum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva*, 25(2).

- Garcimuño, M., y Beruccelli, G. (2015). Characterization of main constituents in potato (*Solanum tuberosum*) tissues using LIBS. *Optica Pura y Aplicada*, 48(3), 215–224.
- Gondal, M. A., Baig, U., Dastageer, M. A., y Sarwar, M. (2016, June). *Determination of elemental composition of coffee using UV-pulsed laser induced breakdown spectroscopy*. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1742, No. 1, p. 030007). AIP Publishing LLC.
- Guerrero, A. M. D (2017). *Detección de la adulteración del café por medio de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)* [Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional] <https://tesis.ipn.mx/jspui/handle/123456789/26597>
- Guerrero, A. M. D., Cabrera, L. V. P., Reyes, T. F., y Izaguirre, R. O. (2017). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Applied in the Differentiation of Arabica and Robusta Coffee. *Optics and Photonics Journal*, 7(10), 181.
- Gure, A., Chandravanshi, B., y Godeto, T. W. (2018). Assessment of metals in roasted indigenous coffee varieties of Ethiopia. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 32(1), 27-38.
- Herrera-Cuartas, J. A., Garcia-Salcedo, C. A., Gordillo-Delgado, F., y Ariza-Calderon, H. (2006). Discriminación de diferentes tipos de café tostado usando espectroscopia fotoacústica. *Revista Colombiana de Física*, 38(1), 53–56.
- International Coffee Organization (ICO). (2021a). Informe del mercado de café - julio 2021. Informe del mercado de café (2020/21), <https://www.ico.org/documents/cy2020-21/cmr-0721-c.pdf>
- International Coffee Organization (ICO). (19 de febrero de 2021b). Aspectos Botánicos. http://www.ico.org/es/botanical_c.asp

- Juvé, V., Portelli, R., Boueri, M., Baudalet, M., y Yu, J. (2008). Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1047-1053.
- Khalajabadi, S. S. (2008). *Fertilidad del suelo y nutrición del café en Colombia: guía práctica*. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia [Archivo PDF].
<https://www.cenicafe.org/es/publications/bot032.pdf>
- Lacarte, J. A., Lasheras, R. J., y Bello-Gálvez, C. (2010). Espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica. *Ciencia*, 18(3).
<https://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia/article/view/9980>
- Leibovich, J. y Llinás, G. (2013). *La Producción de café robusta en Colombia* [Diapositiva PowerPoint]
<https://www.urosario.edu.co/Home/Principal/Orgullo-Rosarista/Adjuntos/Mision-del-Cafe/Produccion-de-Cafe-Robusta-Jose-Leibovich/>
- NIST: *Atomic spectra database lines form*. (s/f). Nist.gov. Recuperado el 30 de septiembre de 2021, de https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- Nufiqurakhmah, N., Nasution, A., y Suyanto, H. (2016). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for spectral characterization of regular coffee beans and luwak coffee bean. In A. M. Hatta y A. M. T. Nasution (Eds.), *Second International Seminar on Photonics, Optics, and Its Applications (ISPhOA 2016)*. SPIE.
- Marín, C., y Puerta, G. I. (2008). Contenido de ácidos clorogénicos en granos de *Coffea arabica* y *C. canephora* según el desarrollo del fruto. *Cenicafé*.
<https://biblioteca.cenicafe.org/handle/10778/60>

- Markiewicz-Keszycka, M., Cama-Moncunill, X., Casado-Gavaldà, M. P., Dixit, Y., Cama-Moncunill, R., Cullen, P. J., y Sullivan, C. (2017). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review. *Trends in food science & technology*, 65, 80-93.
- Osorio, L. M., Cabrera, L. V. P., y de Posada, E. (2012). *Descubriendo la materia mediante luz láser: La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) como método para determinar la composición elemental de la materia*. Editorial Académica Española, 2012.
- Pohl, P., Stelmach, E., Welna, M., y Szymczycha-Madeja, A. (2013). Determination of the elemental composition of coffee using instrumental methods. *Food analytical methods*, 6(2), 598-613.
- Puerta, G., Bolívar, C., y Gallego, C. (2017). Composición química de elementos minerales en café verde y tostado con relación a suelos y altitud. *Cenicafe*.
<https://biblioteca.cenicafe.org/handle/10778/1083>
- Runge, E. F., Minck, R. W., y Bryan, F. R. (1964). Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. *Spectrochimica acta*, 20(4), 733-736.
- Russo, R. E. (1995). Laser ablation. *Applied Spectroscopy*, 49(9), 14A-28A.
- Sadeghian, S., Mejía, B., y Arcila, J. (2007). Composición elemental de frutos de café y extracción de nutrientes por la cosecha en la zona cafetera de Colombia. *Cenicafe*.
<https://biblioteca.cenicafe.org/handle/10778/117>
- Santos Jr, D., Nunes, L. C., de Carvalho, G. G. A., da Silva Gomes, M., de Souza, P. F., de Oliveira Leme, F.,... y Krug, F. J. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: a review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 71-72, 3-13.

- Stelmach, E., Pohl, P., y Szymczycha-Madeja, A. (2015). The content of Ca, Cu, Fe, Mg and Mn and antioxidant activity of green coffee brews. *Food chemistry*, 182, 302-308.
- Valencia, F. F. (2006). *Cafés especiales*. Cenicafe.Org. Retrieved September 19, 2021, from <https://www.cenicafe.org/es/documents/LibroSistemasProduccionCapitulo10.pdf>
- Wirani, A. P., Nasution, A., y Suyanto, H. (2016). Spectral identifiers from roasting process of Arabica and Robusta green beans using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In A. M. Hatta y A. M. T. Nasution (Eds.), *Second International Seminar on Photonics, Optics, and Its Applications (ISPhOA 2016)*. SPIE.
- Yao, M., Liu, M., Huang, L., y Zhao, J. (2009). Rapid Detection of Heavy Metal Contents in Fruits by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. In *Proceedings. The 2009 International Symposium on Computer Science and Computational Technology (ISCSCI 2009)* (p. 98). Academy Publisher.
- Zhao, Y. L., Li, G. G., Hou, H. M., Shi, J. C., y Luo, S. N. (2020). CN and C2 formation mechanisms in fs-laser induced breakdown of nitromethane in Ar or N2 atmosphere. *Journal of hazardous materials*, 393(122396), 122396.
- Zhang, C., Shen, T., Liu, F., y He, Y. (2018). Identification of coffee varieties using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Sensors*, 18(2), 95.

Apéndices

Apéndice A. Espectros representativos de las variedades de café Arabica MAR y Robusta CAS de la región Caribe Colombiana (columnas izquierda y derecha, respectivamente).

Conjunto de ventanas seleccionadas: 200, 220, 260, 280, 290, 310, 330, 400, 420, 460, 520, 590, 610, 670 [nm].

