



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

APORTE AL ESTUDIO DE LA CALIDAD DEL CAFÉ CON BASE EN SUS
PROPIEDADES QUÍMICO ANALÍTICAS.

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

QUÍMICO GERARDO REYES GARCÍA

TUTOR: DR. OCTAVIO EUGENIO REYES SALAS
FACULTAD DE QUÍMICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
QUÍMICA ANALÍTICA.

Ciudad de México, septiembre 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Manuel Jiménez Estrada

Vocal: Dra. María del Pilar Cañizares Macías

Vocal: Dr. Arturo Navarro Ocaña

Vocal: Dra. Norma Elisa Gascón Orta

Secretario: Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TRABAJO:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
División de estudios de posgrado, Departamento de Química Analítica.
Sótano del edificio B, Laboratorio 114.

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a mi tutor el Dr. Octavio Reyes que me ha brindado sus conocimientos y su guía para este proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. Manuel Jiménez Estrada, Dra. María Del Pilar Cañizares Macías, Dr. Arturo Navarro Ocaña, Dra. Norma Elisa Gascón Orta y el Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillen por brindar parte de su tiempo para mejorar este trabajo.

Al posgrado de Ciencias Químicas de la UNAM, en especial al Coordinador del programa Dr. Emilio Orgaz Baqué y la Secretaria Técnica Q.F.B. Josefina Tenopala García.

Al CONACyT por apoyar el desarrollo de este trabajo a través de la beca otorgada (CVU: 812041; Becario: 622584) durante la duración de mis estudios de posgrado.

A la Unión de Productores Maya Vinic por facilitarnos algunas de las muestras analizadas en este proyecto.

A Ángel Álvarez y Juan Antonio García que me apoyaron de forma directa a lo largo del proyecto.

A mis otros compañeros y amigos del laboratorio 114: Edgar Islas, Eduardo Madrigal, Erick Sánchez y Luis Jacinto quienes han hecho mi estadía más amena.

A mi familia empezando por mis hermanos Ángeles y Erick, mi sobrino Roberto quienes son la razón de mis esfuerzos y en especial a mi madre María Eugenia por su paciencia, apoyo y cariño durante toda mi vida, sin ella esto no sería posible.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) a la que debo mi formación académica.

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”.

Índice

1. INTRODUCCIÓN.	1
2. ANTECEDENTES.	1
<i>2.1 Origen del café</i>	1
<i>2.2 Café en México.</i>	2
<i>2.3 Cómo la ciencia puede crear valor agregado al café.</i>	2
3. OBJETIVOS	3
<i>3.1 Objetivo general</i>	3
<i>3.2 Objetivos particulares:</i>	3
4. METODOLOGÍA	3
<i>4.1 Procesamiento de las muestras de café verde.</i>	3
<i>4.2 Determinación de humedad.</i>	4
<i>4.3 Determinación de ácido clorogénico.</i>	4
<i>4.4 Determinación de cafeína.</i>	4
<i>4.6 Determinación de azúcares reductores y sacarosa.</i>	5
<i>4.7 Determinación de capacidad antioxidante.</i>	7
5. RESULTADOS:	7
<i>5.1 Determinación de humedad</i>	7
<i>5.2 Determinaciones de ácido clorogénico en muestras de café verde.</i>	8
<i>5.3 Determinación de cafeína en muestras de café verde.</i>	10
<i>5.4 Determinación de azúcares reductores y sacarosa en muestras de café verde.</i>	12
<i>5.5 Determinación de acidez total en los extractos de café verde.</i>	13
<i>5.6 Determinación de capacidad antioxidante.</i>	14
6. Conclusiones:	19
7. Perspectivas	20
8. REFERENCIAS:	21



La portadora de café de John Frederick Lewis (1857)

1. INTRODUCCIÓN.

El café es uno de los productos naturales más apreciados en el mundo con un consumo de 9198 toneladas en la temporada 2016-2017. El crecimiento de este mercado ha ido en aumento con un crecimiento de 2.5% a 3.0% anual entre 2007 y 2016 según datos de la SAGARPA; sin embargo, después de su caída entre los años 1997 y 1998 se ha segmentado en distintas calidades de café. Estos cambios han creado consumidores más informados y por tanto más exigentes, lo cual se transmite hasta los productores que ahora deben conocer, qué es lo que el consumidor percibe como calidad para que en respuesta a ello desarrolle los sistemas de producción que satisfagan estas exigencias.

Como es un producto natural, la composición del café no puede ser exacta y constante pero es posible conocer el intervalo de contenido de sus compuestos mayoritarios y asociarlos a sus características organolépticas. Visto de esta forma el conocer la composición química del café verde así como de sus productos (café torrefactado, bebidas) es necesario para mejorar su producción y de esta manera incidir en el etiquetado adecuado que permita a los consumidores tener una información confiable que en el largo plazo tenga como resultado un mejor equilibrio social que armonicen de manera más sana precio y calidad.

En el campo de la determinación de calidad del café se cuenta principalmente con análisis organolépticos y fisiológicos de la bebida y de los granos de café verde o tostado realizados por catadores. También existen algunos ensayos instrumentales con los cuales se han cuantificado los compuestos más importantes del café que las grandes empresas cafecultoras aplican, sobre todo en los países líderes en producción y consumo de café, pero debido al alto costo de equipos y complejidad de los métodos de análisis, estos no son accesibles a los pequeños cafecultores.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Origen del café

Lo más aceptado hasta ahora del origen del café, es que proviene de la provincia de Kaffa en Etiopía. Originalmente los esclavos comían la pulpa carnosa de la cereza del café. Los árabes transportaban café desde Abisinia (actual Etiopía) hacia Yemen a través del mar Rojo y el Golfo de Adén desde el puerto de Moka (Mocha), desde el año 850 d.C. Las primeras exportaciones provenían de Siria hacia Persia, Turquía y finalmente Europa [1].

En 1616 un comerciante holandés llevo el café al jardín botánico de Ámsterdam; ya en Europa se comenzó a popularizar, junto con otras bebidas calientes: el chocolate traído a España desde el nuevo continente en 1528 y el té, que comenzó a comercializarse en 1610. Cuando los holandeses comenzaron a cultivar café lo hicieron en Malabar, India, una de tantas colonias holandesas y años después llevaron el cultivo a Batavia, lo que ahora se conoce como Indonesia. De ahí se propagó a América central y del sur empezando por Surinam en 1718 y después en la Guyana Francesa y en Pará, Brasil. En 1730 los ingleses llevaron el café a Jamaica, en las Mountain blue donde se cultiva uno de los cafés más caros y famosos del mundo [2].

2.2 Café en México.

Siguiendo los pasos de propagación del café en el continente americano, el café llegó a México desde las Antillas en 1790 al puerto de Veracruz donde se comenzó a cultivar y para 1802 se comenzó a exportar. El café llegó a Chiapas desde Cuba y a Michoacán desde Moka en Yemen; y desde aquí se extendería hacia Jalisco, Nayarit y Colima. El café tardó en obtener fama ya que por tradición el chocolate estaba más arraigado; para finales del siglo XIX había cafeterías en todo el país [3].

En México existen zonas ideales para el cultivo de café, zonas montañosas con altitudes mayores a los 900 m sobre el nivel del mar, así como con temperaturas entre 17.5 y 25.3 °C y hoy en día es uno de los sectores de la producción agrícola del país más importantes; El 94.1 % de la producción se ha concentrado en Chiapas (41.3 %), Veracruz (24.4 %), Puebla (15.7 %), Oaxaca (8.2 %) y Guerrero (4.5 %) y entre 2016 y 2018 se produjeron 859 mil toneladas de cereza de café con un rendimiento de entre 1.3 a 2.1 Tm por hectárea de acuerdo a el anuario estadístico de producción agrícola disponible en el servicio de información agroalimentaria y pesquera (SIAP)[4]. De toda la producción de café, el 94.5 % corresponde a la variedad *Arábica* y el 5.5 % de robusta; toda esta producción corresponde al 1.5 % de la producción mundial y ubica a México como el onceavo exportador del mundo. El principal objetivo del esquema actual en México es convertir al productor en proveedor de materia prima para la agroindustria para asegurar un abasto seguro de la materia prima con la calidad, frecuencia y volumen que requiere [5].

2.3 Cómo la ciencia puede crear valor agregado al café.

La cultura cafetera es tanto un arte como una ciencia, ya que mientras los baristas, granjeros y catadores usan sus sentidos y su intuición para crear y explorar, los científicos usan su conocimiento y experiencia para desentrañar la complejidad de la bebida que se ha considerado misteriosa o hasta venenosa y se pregunta ¿por qué distintos orígenes dan cambios al sabor? ¿Por qué al tostar de forma rápida o lenta cambia la acidez, el cuerpo y sabor? y ¿por qué es tan difícil reproducir un sabor?

Por ejemplo, en la industria vinícola los sommeliers guían e instruyen al consumidor para seleccionar un vino de acuerdo a la ocasión, de acuerdo a sus características y origen. Para el caso del café, los productores deben crear un entendimiento de la importancia de la materia prima en el producto terminado así como también enseñar a percibir la calidad para que esta pueda ser preservada [6].

Se invierte mucho en café de calidad, pero se desconocen nociones que deben ser básicas en el manejo de esta materia prima, como las condiciones de almacenamiento para asegurar la frescura del producto, así como también el manejo de los subproductos de la semilla de café como lo es la cáscara y la pulpa de la cereza de café que puede ser usada para vermicomposta (humus de lombriz) y así evitar fertilizantes industrializados. También se puede obtener biocombustibles, aditivos alimenticios, etanol, enzimas, biopesticidas, que al momento solo se han llevado a cabo a pequeña escala y no ha alcanzado una mayor aplicación.

La rica composición química del café esta poco explorada a través de toda la cadena de calidad, lo cual es necesario para llevar todas las bondades del café y aplicarlas en la realidad, asunto prioritario para la industria del café. Para poder seguir la calidad durante toda la cadena de producción de café, es indispensable una visión completa de sus procesos.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Establecer parámetros químicos analíticos que puedan servir como discriminante decisivo y objetivo para determinar la calidad en granos verdes de café.

3.2 Objetivos particulares:

- Proponer una metodología basada en electroquímica analítica para determinar las concentraciones de distintos componentes importantes en el café verde como contenido de ácidos clorogénicos, cafeína, azúcares reductores, sacarosa, acidez total, capacidad antioxidante y humedad.
- Proponer un criterio para establecer la calidad de distintas muestras de café verde basado en los resultados obtenidos y la literatura consultada.

4. METODOLOGÍA

4.1 Procesamiento de las muestras de café verde.

Se estudiaron 4 muestras de granos verdes de café (café verde), una proveniente de la huasteca hidalguense, otra de Coatepec, Veracruz y 2 de Acteal, Chiapas (Maya Vinic). De estas muestras se pesaron aproximadamente 10 g de grano sin cáscara, que fueron molidas hasta obtener un polvo fino; la muestra pulverizada se empaquetó en un cartucho de algodón para después colocarse dentro de un equipo Soxhlet donde se realizó la extracción exhaustiva con agua desionizada, lo cual requirió 25 ciclos de reflujo (aproximadamente 6 horas).

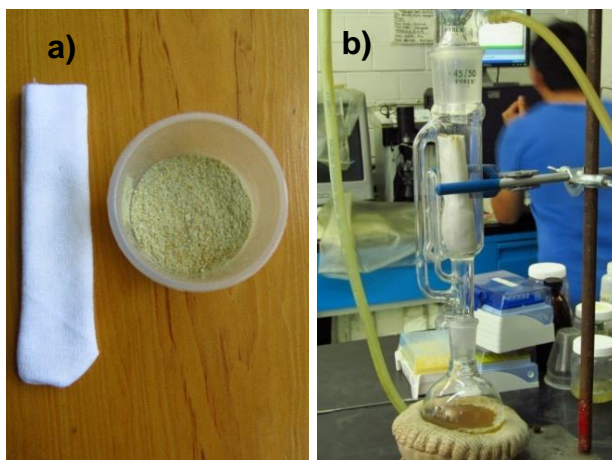


Figura 1.- a) muestra pulverizada y cartucho de algodón; b) equipo Soxhlet usado para la extracción exhaustiva.

El extracto obtenido fue puesto en una centrifugadora por 30 minutos a una velocidad de 3000 rpm para separar la materia sólida; el líquido resultante fue llevado a un aforo de 100.0 mL con agua desionizada y de este extracto se tomaron las alícuotas para las pruebas posteriores.

4.2 Determinación de humedad.

La determinación de humedad se realizó por diferencia de peso después de un proceso de secado, usando una balanza analítica OHAUS con sensibilidad de 0.0001 g; se pesaron aproximadamente 3 gramos de cada muestra en cajas Petri para después colocarlas dentro de un horno a 120 °C durante 1 hora, al término de ese tiempo se dejaron enfriar dentro de un desecador a vacío y temperatura ambiente hasta tener un peso constante, la humedad se reporta en por ciento con respecto al peso de la muestra antes de secar.

4.3 Determinación de ácido clorogénico.

Para la determinación del ácido clorogénico primero se realizó el análisis electroquímico fundamental del compuesto estándar por polarografía clásica y polarografía diferencial de impulsos usando un potencióstato Voltalab 150 combinado con el estand MDE 150 de la marca Radiometer, que posee un arreglo de electrodo goteante de mercurio como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl en KCl 3.5 mol/L como referencia y un electrodo auxiliar de platino. Las curvas se obtuvieron a través del programa Tracemaster 5. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Intervalo de barrido 400 mV a -1600 mV
- Velocidad de barrido 5 mV/s
- Velocidad de goteo 1 gota/s
- Velocidad de agitación 400 rpm
- Amplitud de impulso 25 mV (para polarografía diferencial de impulsos)
- Duración de impulso 40 ms (para polarografía diferencial de impulsos)

Todas las curvas polarográficas se realizaron usando como medio agua desionizada; se probaron como electrolitos soporte los siguientes compuestos en grado reactivo analítico los cuales fueron elegidos por su utilización en literatura consultada [7,8]:

- CH₃COOH
- KNO₃
- KH₂PO₄
- LiClO₄
- LiNO₃

Para el caso del ácido clorogénico se seleccionó el CH₃COOH en concentración 0.5 mol/L ya que en este medio se observaron las mejores curvas; la determinación se realizó por el método de adiciones patrón.

4.4 Determinación de cafeína.

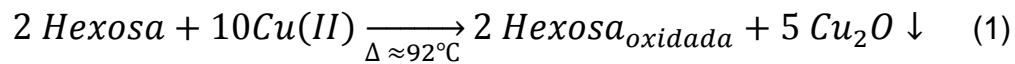
La determinación de cafeína también comenzó con el estudio electroquímico fundamental del compuesto estándar. Las condiciones de trabajo fueron las mismas usadas en la determinación de ácido clorogénico excepto por el electrolito soporte elegido, que fue K₃PO₄ en concentración 0.5 mol/L, así también la determinación cuantitativa se realizó por el método de adiciones patrón.

4.5 Determinación de pH y acidez.

La determinación de pH y acidez de las muestras se realizó usando un potenciómetro Metrohm pHLab y un electrodo combinado de membrana de vidrio sensible a H⁺. La acidez se determinó por titulación de las muestras con una disolución valorada de NaOH 0.05 mol/L y los puntos de equivalencia se determinaron a través de las curvas obtenidas por el método de primera derivada.

4.6 Determinación de azúcares reductores y sacarosa.

La determinación de azúcares reductores se realizó por potenciometría midiendo la diferencia del gasto de una disolución valorada de glucosa 0.1 mol/L como titulante, entre una alícuota de 5.0 mL de disolución valorada de CuSO₄ aproximadamente 0.35 mol/L y otra que además del CuSO₄ contenía una alícuota de 5.0 mL del extracto de café verde en un medio de Tartrato de sodio y potasio 2.4 mol/L con NaOH 1.2 mol/L. La reacción se lleva a cabo calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura entre 90 °C y 95 °C hasta que el indicador se vuelve incoloro y la disolución toma un color rojo ladrillo debido a la presencia de Cu₂O precipitado.



Sin embargo, para mayor seguridad en la determinación del punto a la equivalencia la valoración se monitorea por potenciometría usando un electrodo indicador selectivo a iones Cu combinado con un electrodo de referencia que en este caso es un electrodo de Ag/AgCl con KCl 3.5 mol/L. Usando las curvas obtenidas, se calculan los puntos a la equivalencia usando la siguiente ecuación

$$E_{\text{equivalencia}} = \frac{(1)(E^{\circ'}_{\text{Cu(II)}}) + (5)(E^{\circ'}_{\text{Az.red}})}{1+5} \quad (2)$$

Que es la suma ponderada de los potenciales condicionales de equilibrio de la especie Cu(II) y el azúcar reductor.

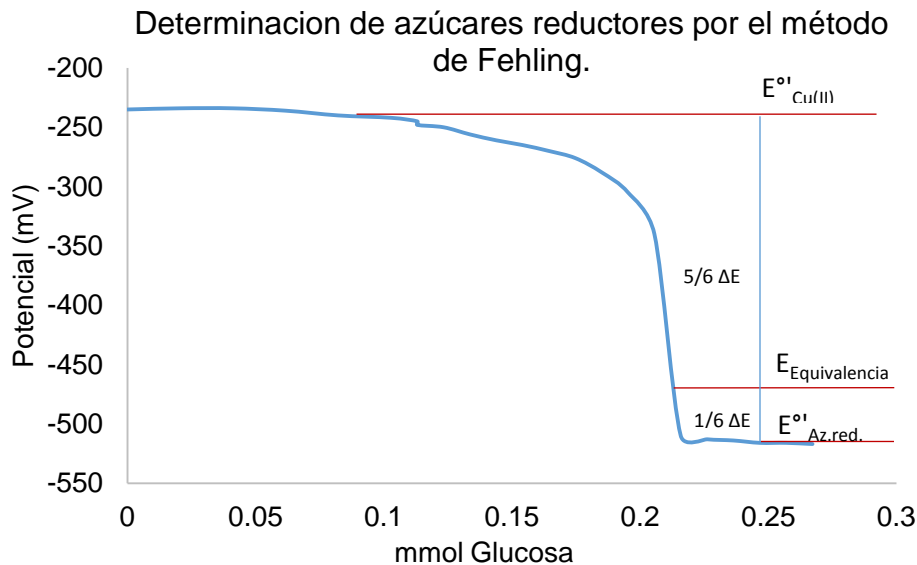


Figura 2.- Ejemplo de curva de titulación de Fehling con Glucosa como titulante.

El procedimiento para el cálculo de azúcares reductores consiste en realizar una primera valoración con la alícuota de CuSO_4 hasta agregar un exceso, después se realiza una segunda valoración con una alícuota de CuSO_4 igual a la anterior a la que se le agrega una alícuota de 5.0 mL de extracto de café verde en el momento en que se llega a la temperatura de trabajo ($\approx 92^\circ\text{C}$) y se completa la valoración con el titulante de glucosa, la diferencia de titulante gastado es la cantidad de equivalentes de azúcares reductores como glucosa que contenía la alícuota.

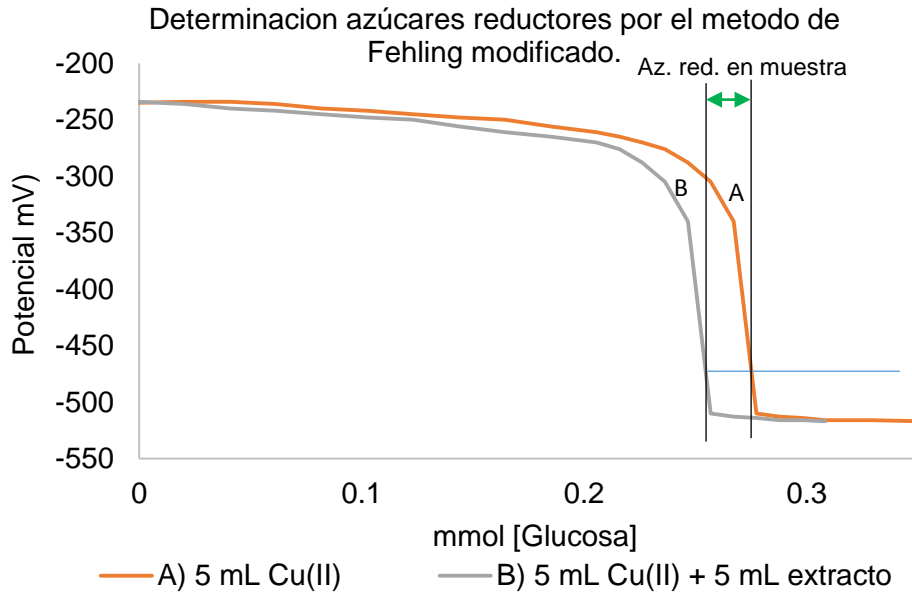


Figura 3.- Ejemplo de determinación de azúcares reductores en extracto de café verde por el método de Fehling con Glucosa como titulante.

El contenido de sacarosa se determina en una tercera titulación donde a la alícuota de CuSO_4 se le añade 5.0 ml del extracto de café hidrolizado con HCl. Al comparar la curva de titulación obtenida con la anterior, se observa una diferencia en el gasto de titulante; esta diferencia representa el contenido de sacarosa y oligosacáridos hidrolizados a azúcares reductores en la muestra.

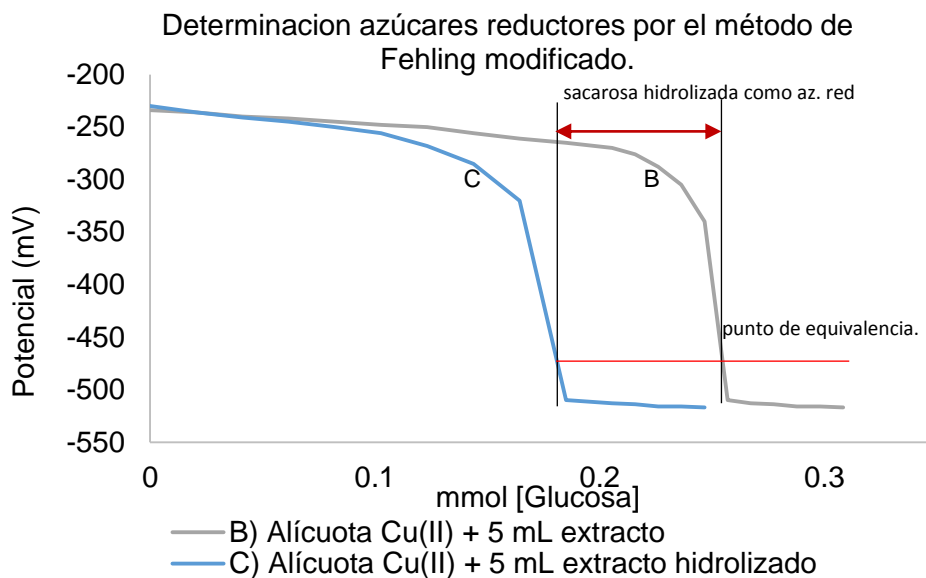


Figura 4.- Ejemplo de determinación del contenido de sacarosa en un extracto de café verde.

4.7 Determinación de capacidad antioxidante.

La determinación de capacidad antioxidante se realizó por yodometría usando las curvas voltamperométricas obtenidas con el potenciostato Voltalab PTS050 y el estand MDE150 usando un electrodo de disco giratorio de Pt° con un depósito de Au° electrolítico a 300 rpm como electrodo de trabajo, una referencia de Ag/AgCl con KCl 3.5 mol/L y un electrodo auxiliar de Pt°; como electrolito soporte se utilizó LiNO₃ 0.5 mol/L, la capacidad antioxidante se determina por medio de las proporciones molares y se reporta en función de los antioxidantes de referencia en este caso ácido gálico, ácido ascórbico, quercetina y ácido clorogénico.

Este trabajo busca determinar la capacidad antioxidante de extractos de distintas muestras de café por métodos electroquímicos; la determinación se realiza por yodometría; donde se utiliza el anión I₃⁻ como agente oxidante ya que posee un potencial redox relativamente alto.



Este compuesto reacciona con los antioxidantes de la siguiente manera:



La capacidad antioxidante se determinara midiendo los cambios a la señal de reducción de una alícuota I₃⁻, al hacer adiciones de los extractos de granos verdes de café y compararlo con los agentes antioxidantes (reductores) elegidos. Esta metodología ha sido usada en trabajos previos [9] y puede ser considerada una buena alternativa que reduce tiempo y costos de análisis.

5. RESULTADOS:

5.1 Determinación de humedad

Se tomaron aproximadamente 3 g de cada una de las muestras y se colocaron en cajas Petri; después del proceso de secado se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabal 1.- Determinación de humedad en granos verdes de café.

Muestra	Peso caja Petri (g)	Peso inicial caja Petri + muestra (g)	Peso final (g)	Diferencia de peso (g)	% Humedad
Coatepec Veracruz	82.0657	85.1337	84.7790	0.3547	11.56 ± 0.17 %
Maya Vinic org.	90.4687	93.7755	93.3866	0.3889	11.76 ± 0.16 %
Maya Vinic trad.	88.1682	91.1650	90.8048	0.3602	12.02 ± 0.17 %
Hidalgo	85.6875	88.7943	88.3326	0.4617	14.86 ± 0.14 %

Se observa que la muestra de Coatepec tiene el menor contenido de humedad, seguido de las muestras de Maya Vinic, mientras que la muestra de la huasteca hidalguense tiene la mayor cantidad de humedad con casi 15%. Se ha reportado que usualmente los granos de café verde deben contener entre 10% y 12% humedad, esto es importante ya que un mayor contenido de humedad implica un menor tiempo de almacenaje porque la humedad acelera la degradación el grano y por tanto la disminución de su calidad ya que se pierden componentes que contribuyen a los cualidades de la bebida [10].

5.2 Determinaciones de ácido clorogénico en muestras de café verde.

En el estudio electroquímico fundamental del ácido clorogénico se observaron 2 señales: una oxidación con un $E_{1/2} = 272$ mV y una reducción con $E_{1/2} = -1220$ mV; estas señales mostraron aumentos proporcionales a su concentración en celda y se consideraron adecuadas para la cuantificación.

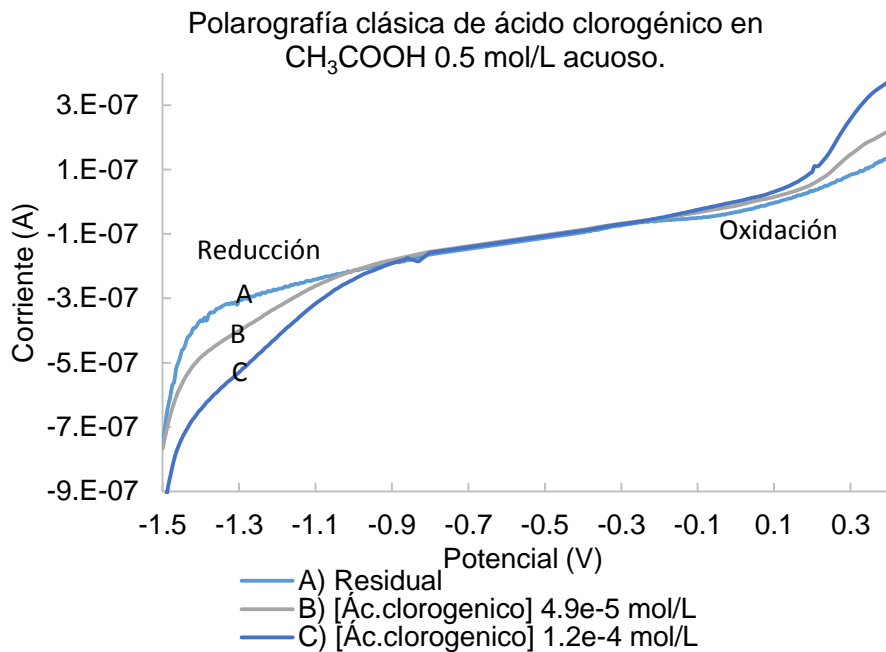


Figura 5.- Polarografía clásica de ácido clorogénico en CH_3COOH 0.5 mol/L acuoso como electrolito soporte.

De estas señales se obtuvieron curvas patrón a partir de los polarogramas diferenciales de impulsos para evaluar los límites de detección y cuantificación usando las regresiones lineales correspondientes:

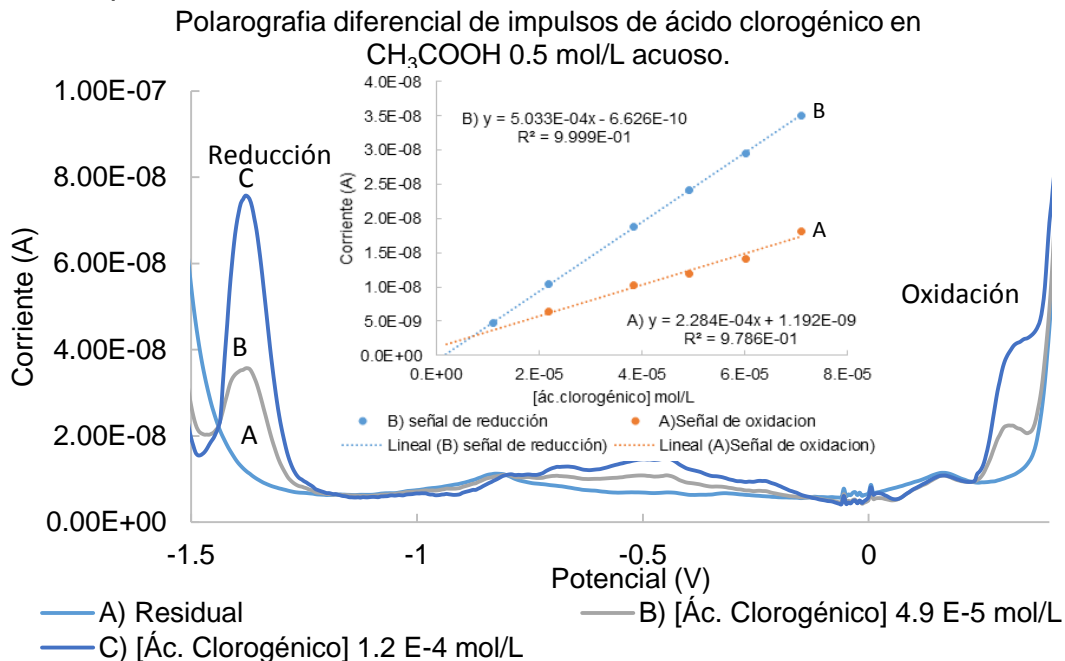


Figura 6.- Polarografía diferencial de impulsos de ácido clorogénico en medio CH_3COOH 0.5 acuoso y curvas patrón de las señales de oxidación y reducción del ácido clorogénico.

Tabla 2.- Límites de detección y cuantificación del ácido clorogénico por polarografía en medio CH_3COOH 0.5 mol/L.

Señal	LDD (mol/L) del ácido clorogénico.	LDC (mol/L) del ácido clorogénico.
Oxidación ($E_{1/2} = 272$ mV)	3.29×10^{-6}	2.31×10^{-5}
Reducción ($E_{1/2} = -1220$ mV)	1.87×10^{-6}	3.18×10^{-6}

De los extractos obtenidos de las muestras se tomaron alícuotas que se analizaron en la celda polarográfica, el análisis se llevó a cabo usando los mismos parámetros del estudio electroquímico fundamental del ácido clorogénico. En las curvas polarográficas de los extractos solo se observa la señal que corresponde a la oxidación del ácido clorogénico, mientras que la señal cercana a la barrera de reducción se pierde; esto es debido a que el extracto provoca que la barrera de reducción se desplace a mayores potenciales y la señal de reducción termina por traslaparse con la barrera, por esta razón las determinaciones se realizarán midiendo la i_{pico} de la señal de oxidación del ácido clorogénico y el intervalo de barrido será de 200 mV a 400 mV. A continuación se muestran las curvas polarográficas de las adiciones patrón de ácido clorogénico a una de las muestras de café verde, en polarografía clásica. De estas curvas se midió la i_{lim} a un potencial de 320 mV y con estos valores se trazó la curva de adiciones patrón para la determinación del contenido de ácido clorogénico en el extracto de café verde como el siguiente.

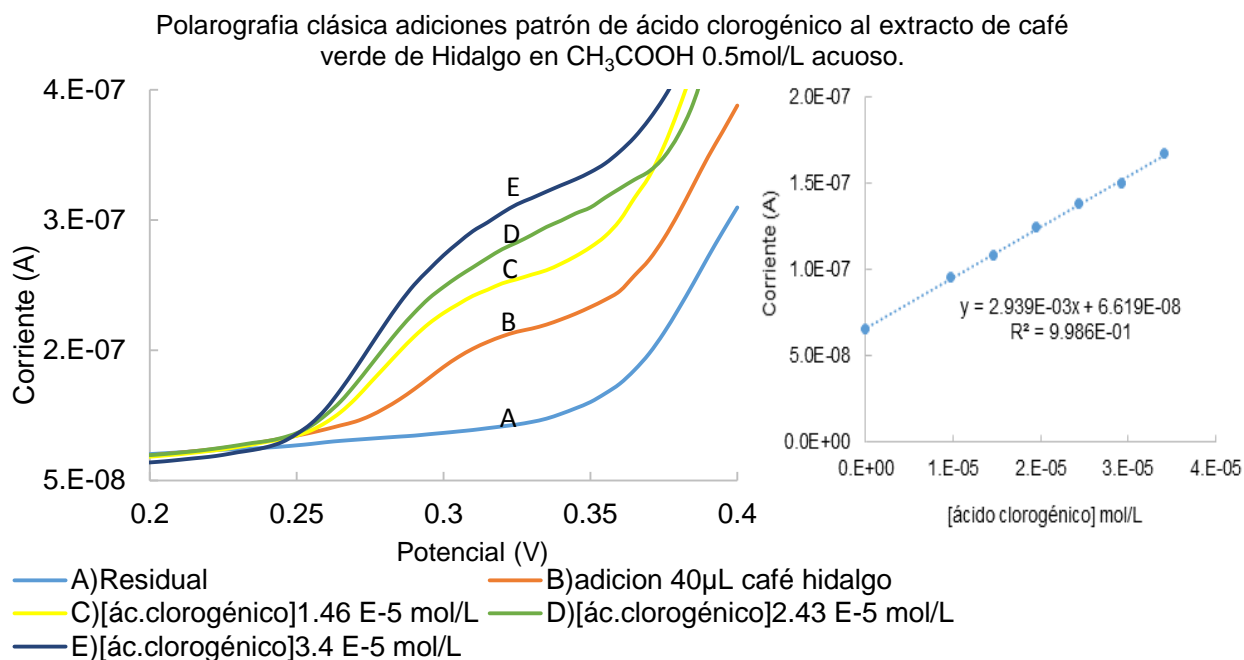


Figura 7.- Polarogramas diferenciales de impulso de una adición de extracto de café verde y ácido clorogénico en CH_3COOH 0.5 mol/L como electrolito soporte y curva de adiciones patrón de ácido clorogénico sobre extracto de café verde de Hidalgo.

Este proceso se realizó también para las demás muestras y se obtuvieron curvas similares y con los datos obtenidos de la regresión lineal se calcularon los contenidos de clorogénico en los granos. En la siguiente tabla se muestran los contenidos de ácido clorogénico para cada muestra en por ciento de masa seca de los granos verdes.

Tabla 3.- Contenido en porcentaje (p/p) a masa seca de ácido clorogénico en muestras de café.

Muestras

	Maya Vinic Orgánico	Maya Vinic Tradicional	Hidalgo	Coatepec Veracruz
Cantidad de muestra (g)	9.3569	10.0361	9.9990	10.4785
Ácido clorogénico en muestra (mmol)	1.0	1.1	0.6	1.5
Ácido clorogénico en muestra (g)	0.3631	0.3735	0.1999	0.5331
% Ácido clorogénico en muestra seca	4.40% ± 0.073%	4.23% ± 0.069%	2.35% ± 0.042%	5.75% ± 0.093%

En muchos otros estudios se ha tratado de correlacionar el contenido de ácido clorogénico y la calidad del café pero aún no se han obtenido resultados satisfactorios que indiquen que el contenido de ácido clorogénico por sí solo sea un factor determinante en la calidad del café.

5.3 Determinación de cafeína en muestras de café verde.

El estudio electroquímico fundamental de la cafeína mostro una señal de reducción con E_{pico} (potencial de pico) de -1075 mV proporcional a su concentración. A continuación se muestran algunos polarogramas de la cafeína a distintas concentraciones junto con la curva patrón y su correspondiente regresión lineal.

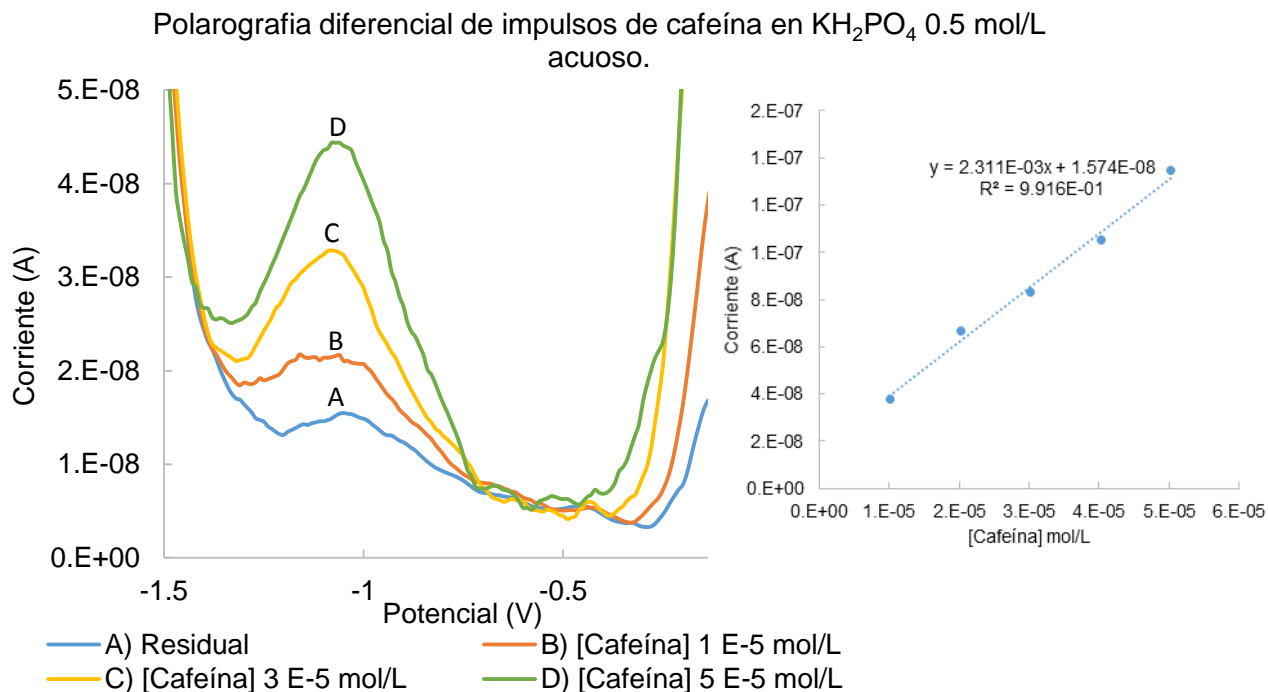


Figura 8.- Polarografía diferencial de impulsos de cafeína en medio KH_2PO_4 0.5 mol/L y curva patrón de cafeína.

Usando estos datos se calcularon los correspondientes límites de detección y cuantificación para cafeína

Tabla 4.- Límites de detección de cafeína por polarografía en medio KH_2PO_4 0.5 mol/L acuoso.

Señal	LDD (mol/L) Cafeína	LDC (mol/L) Cafeína
Reducción ($E_p = -1075$ mV)	5.63×10^{-6}	1.59×10^{-5}

Las determinaciones de cafeína en los extractos de café verde se realizaron usando los mismos parámetros del estudio electroquímico fundamental por el método de adiciones patrón con una disolución de cafeína 0.01 mol/L y se obtuvieron curvas como las siguientes.

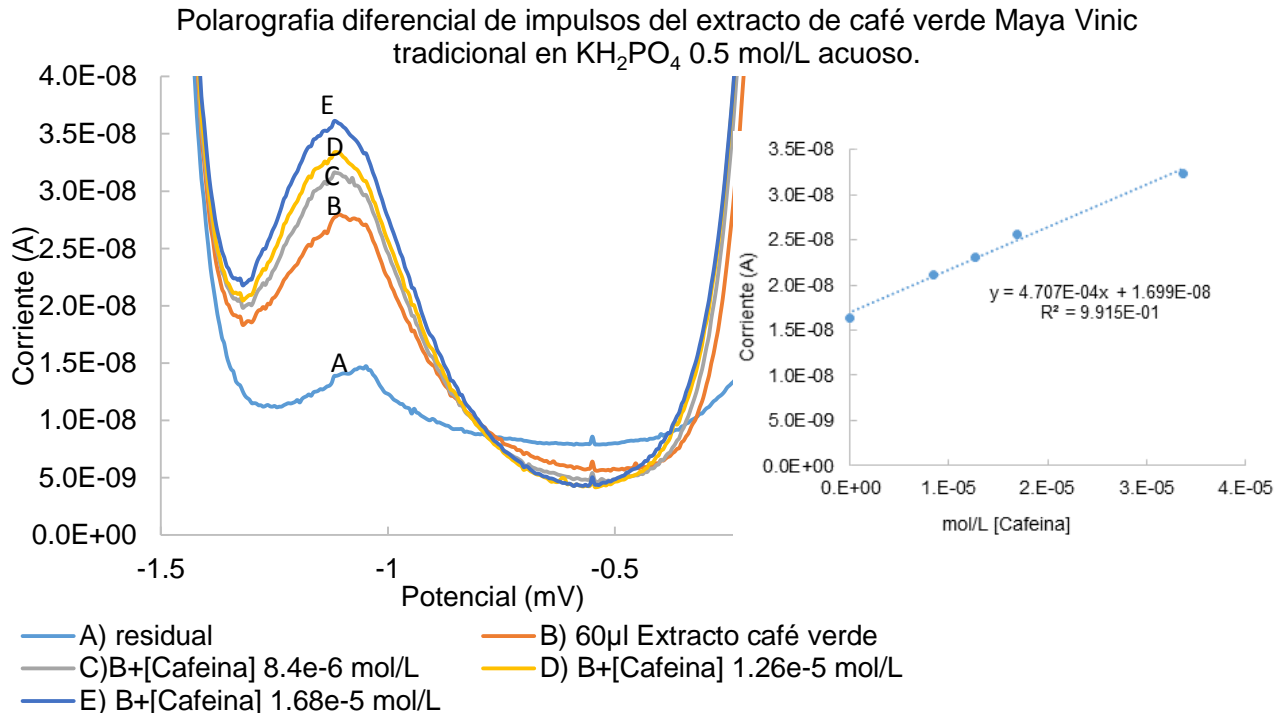


Figura 9.- Polarogramas diferenciales de impulsos de un extracto de café verde Maya Vinic Tradicional con adiciones de cafeína patrón.

De estos polarogramas se obtuvieron los valores de i_{pico} para la determinación del contenido de cafeína en los extractos de café verde por el método de adiciones patrón y en la figura 9 se muestra la curva correspondiente a la muestra Maya Vinic tradicional.

En la siguiente tabla se muestran los contenidos de cafeína determinados por este método para cada muestra.

Tabla 5.- Contenido de ácido clorogénico en muestras de café.

Muestra de café	Cafeína (% por g de muestra seca)
Coatepec Veracruz	1.51 ± 0.030 %
Hidalgo	1.84 ± 0.053 %
Maya Vinic Tradicional	1.33 ± 0.053 %
Maya Vinic orgánico	1.19 ± 0.047 %

Con respecto a los resultados de contenido de ácido clorogénico y cafeína en café, Jeon J.S[11] ha relacionado el cociente del contenido de ácido clorogénico/cafeína con la calidad del café, mencionando que la mayor calidad se asocia a valores altos de este

cociente; teniendo esto en cuenta, se ha calculado este cociente, para las muestras analizadas y se han encontrado los siguientes valores.

Tabla 6.- Cociente ácido clorogénico/cafeína en muestras de café.

Muestra de café	Ácido clorogénico /Cafeína
Coatepec Veracruz	3.9
Maya Vinic orgánico	3.7
Maya Vinic Tradicional	3.2
Hidalgo	1.3

Basados en el criterio antes mencionado podemos decir que las muestras de Coatepec y Maya Vinic orgánico son probablemente de mayor calidad que la muestra de Hidalgo ya que presentan los cocientes Cafeína /ácido clorogénico menores (los mayores de Ácido clorogénico /Cafeína) , pero hay que mencionar que en su estudio, Jeon analiza muestras de café ya tostado por lo cual los contenidos de clorogénico son menores, así es que para confirmar la calidad de estas muestras con el criterio de Jeon se deberán evaluar estas muestras después de los proceso de fermentación y tostado.

5.4 Determinación de azúcares reductores y sacarosa en muestras de café verde.

La determinación de azúcares reductores se realizó con el método de Fehling modificado como se explicó en la sección de metodología. Se usó una disolución de CuSO_4 0.2734 mol/L (disolución A) y una mezcla de tartrato de sodio y potasio con NaOH (disolución B), en este estudio tienen una concentración de 1.2 mol/L y 2.4 mol/L respectivamente; a continuación se muestra el conjunto de curvas de titulación para una de las muestras.

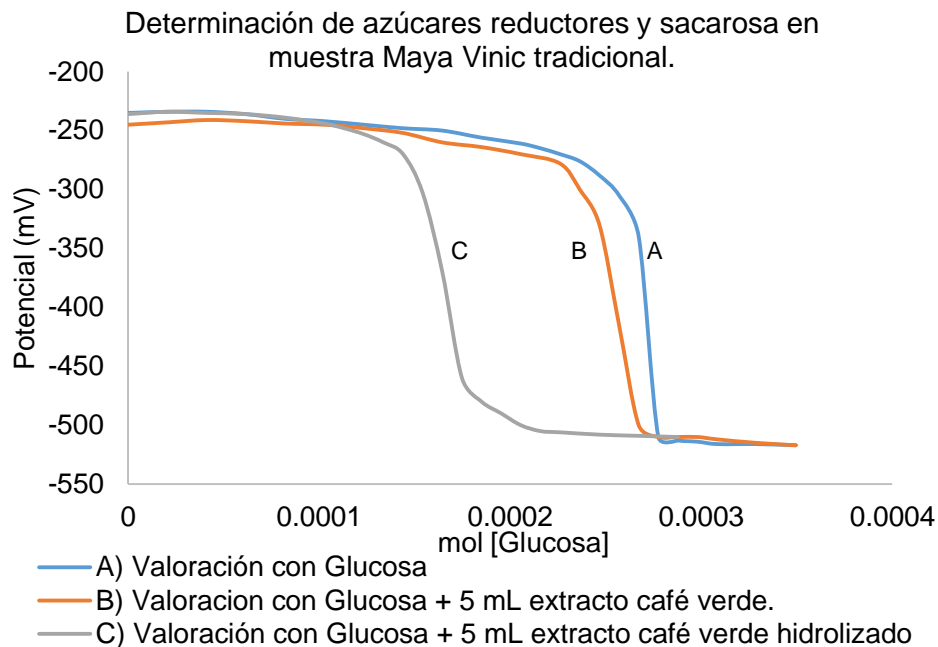


Figura 10.- Curvas de titulación del contenido de azúcares reductores y sacarosa a un extracto de granos verdes de café Maya Vinic tradicional.

Con este método se encontraron los siguientes contenidos de azúcares reductores que se componen principalmente de glucosa y fructosa. También con este método se determinó sacarosa en las muestras de granos verdes de café seleccionados, pero esta

determinación al realizarse después de una hidrólisis catalizada por ácido, puede incluir otros oligosacáridos hidrolizables presentes en los granos de café [12].

Tabla 7.- Contenido de azúcares reductores y sacarosa % de muestra seca.

Muestra	azúcares reductores	sacarosa
Coatepec Veracruz	0.94% ± 0.012%	3.54% ± 0.06%
Hidalgo	0.70% ± 0.009%	4.18% ± 0.06%
Maya Vinic Tradicional	0.42% ± 0.005%	3.63% ± 0.05%
Maya Vinic Orgánico	1.05% ± 0.014%	4.94% ± 0.07%

Estos carbohidratos que junto con otros polisacáridos de mayor peso molecular son importantes ya que son de precursores de los componentes que aportan sabor, aroma y color de la bebida que se generan durante el tostado por la reacción de Maillard y la caramelización [13].

5.5 Determinación de acidez total en los extractos de café verde.

Para la determinación de acidez total en los extractos se tomaron alícuotas de 5 mL de cada extracto y se valoraron con una disolución de NaOH 0.048 mol/L; la valoración se realizó con un electrodo combinado de vidrio conectado a un potenciómetro Metrohm 827 pH Lab con el cual se obtuvieron curvas como la siguiente.

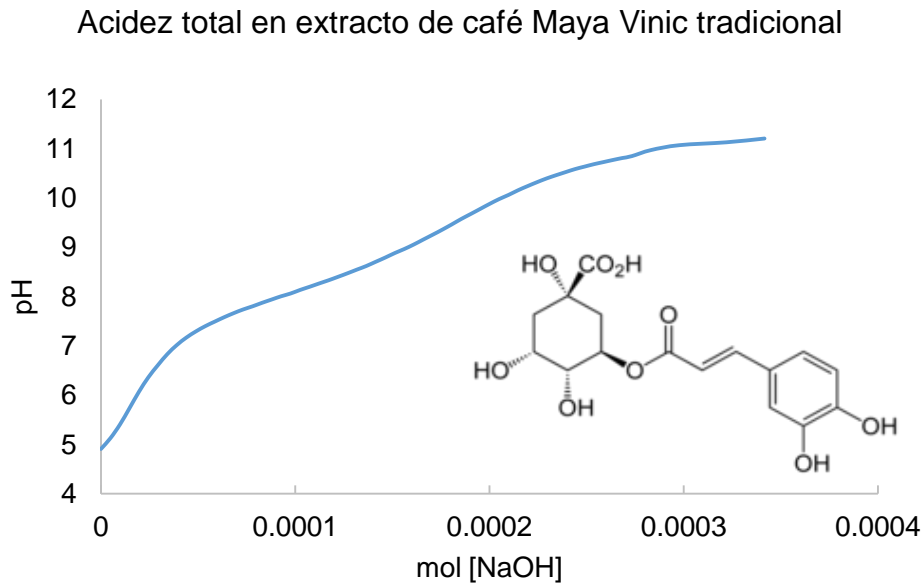


Figura 11.- Curva de valoración ácido-base de un extracto de granos verdes de café Maya Vinic tradicional.

En la curva se pueden observar 2 puntos de equivalencia; el extracto presenta un pH cercano a 5 y el primer punto a la equivalencia se alcanza casi de inmediato y el segundo punto de equivalencia se asemeja mucho en su forma al visto en el ácido clorogénico; esto podría interpretarse como un indicio del contenido de compuestos polifenólicos. Algo a tomar en cuenta es que la acidez del café proviene de una mezcla de distintos ácidos, no solo el ácido clorogénico sino ácido quínico, cafeico, etc. por lo que una cuantificación

de polifenoles a través de una valoración potenciométrica no es viable. A través de estas curvas se determinó la acidez total para los extractos de café verde.

Tabla 8.- pH, Acidez libre y total de los extractos de café verde expresada como miliequivalentes por kg de muestra seca.

Muestra de café	pH	Acidez libre (meq./kg)	Acidez total (meq./kg)
Coatepec Veracruz	6.02	41.8 ± 0.9	376.0 ± 8.3
Hidalgo	5.20	45.9 ± 1.0	458.6 ± 10.1
Maya Vinic Tradicional	4.91	44.2 ± 0.9	453.2 ± 9.9
Maya Vinic Orgánico	4.89	71.1 ± 1.5	462.3 ± 10.1

Usualmente el pH relacionado a una “buena taza de café” se encuentra entre 4.9 y 5.2 [14] y la norma mexicana NMX-F-139-SCFI-2010 indica un intervalo de pH recomendado de entre 4.4 y 5.5 [15] esto en cafés tostados e instantáneos, mientras que usualmente el café verde presenta pH entre 6.0-5.7.

Se ha reportado que granos verdes de café de mayor calidad muestran los valores de pH cercanos a un pH neutro y acidez menores a los que presentan granos de café de menor calidad; sin embargo, esto no es definitivo, ya que puede cambiar dependiendo de la maduración del grano y modificarse durante los procesos de fermentación y tostado de los granos. Se ha encontrado que el fruto del café presenta una acidez promedio entre 5 y 12 miliequivalentes por kilogramo de muestra hasta antes de alcanzar la madurez y a partir de este punto muestra una acidez de 20 meq/kg y comienza a variar debido a los procesos de degradación (procesos fermentativos y ataques microbianos) que aumentan la acidez [13].

5.6 Determinación de capacidad antioxidante.

El intervalo de potenciales donde se realizaron los barridos de potencial va desde 0 a +600 mV con una rapidez de 5 mV/s. Se utilizó una disolución de I_3^- con una concentración de 0.011 mol/L; de esta disolución se tomaron alícuotas de 500 μ L para cada uno de los antioxidantes. A modo de comparación se utilizaron antioxidantes de tipo polifenólicos como el ácido gálico, la quercetina y el ácido clorogénico, además del ácido ascórbico que es un reductor de fuerza moderada que reacciona normalmente con especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés). A continuación se muestran curvas voltamperométricas del I_3^- y su comportamiento al adicionar los antioxidantes ya mencionados.

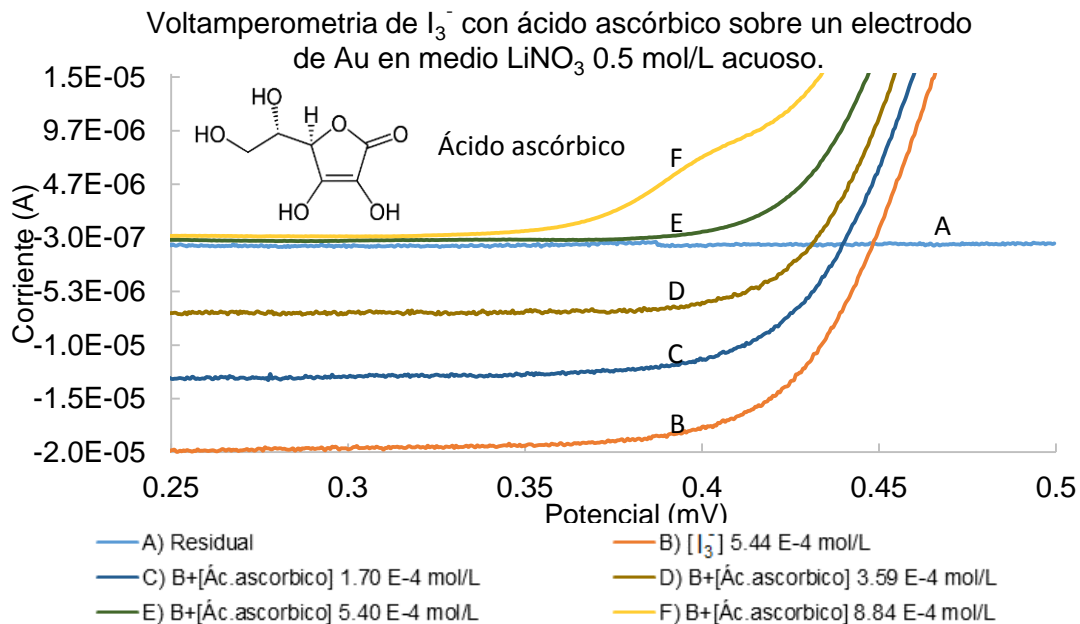


Figura 12.- A) Voltamperogramas lineales de I_3^- valorado con ácido ascórbico sobre un electrodo de platino recubierto de oro.

Se puede observar cómo la corriente límite de la reducción del I_3^- disminuye con cada nueva adición del antioxidante hasta que todo el I_3^- ha reaccionado; con los otros antioxidantes patrón se obtuvieron curvas similares. De los voltamperogramas obtenidos se tomaron los valores de corriente límite a un potencial de 300 mV, con estos se graficaron las curvas de valoración correspondientes y al usar el método de proporciones molares se determinó la estequiometría de estas reacciones; a continuación se muestran las curvas de valoración de cada antioxidante.

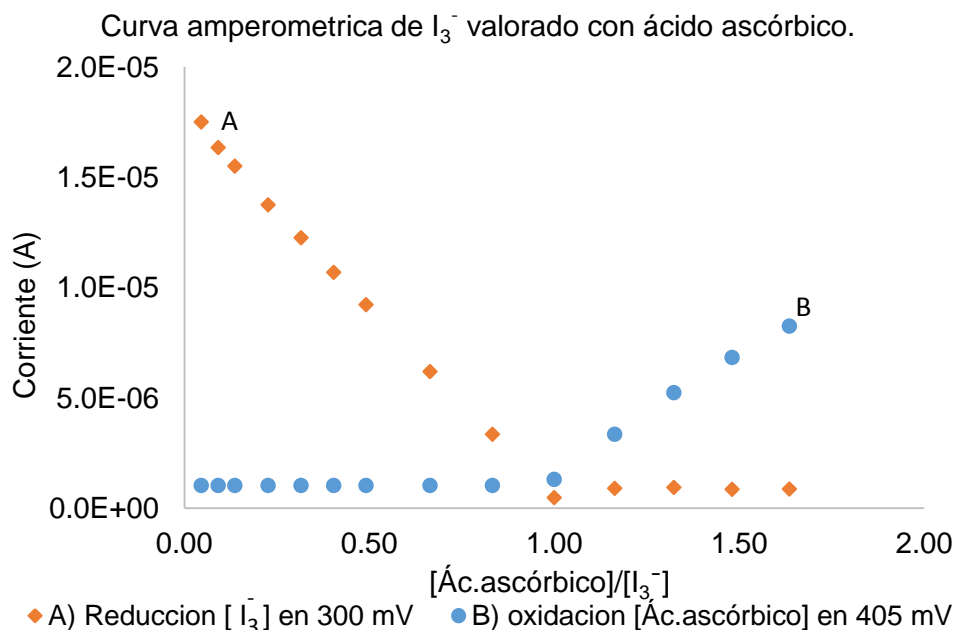


Figura 13.- A) Amperometría de I_3^- a 300 mV B) amperometría a 405 mV con una disolución de ácido ascórbico 0.010 mol/L.

En esta gráfica se muestran las mediciones de corriente límite en 300 mV y los valores de corriente límite de una señal de oxidación medida a 405 mV que corresponden al exceso de ácido ascórbico; en ambos caso observamos un comportamiento lineal y una estequiometría 1:1.

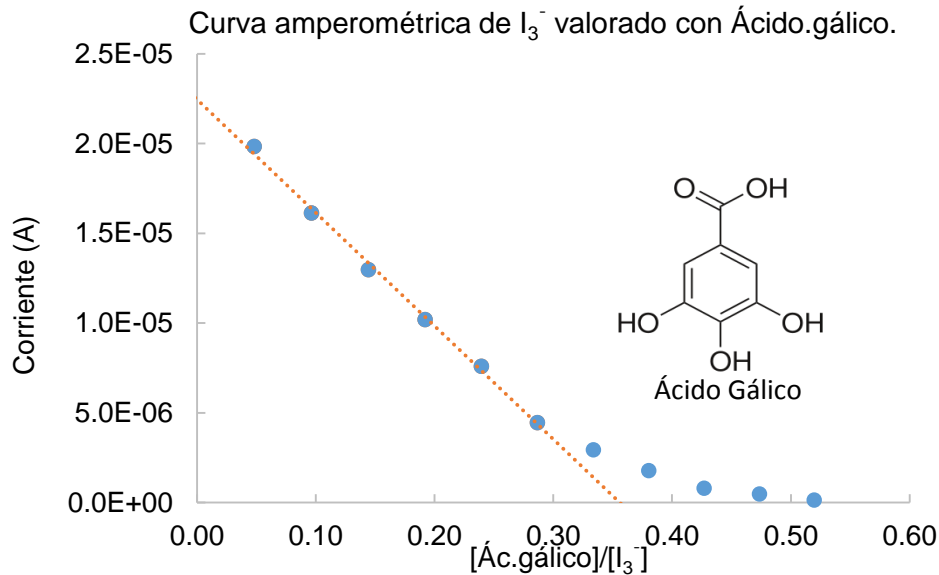


Figura 14.- Curva de valoración amperométrica de I_3^- con una disolución de ácido gálico 0.011 mol/L.

Para el ácido gálico observamos que la reacción redox presenta una estequiometria 3:1 lo que puede indicar que sus 3 grupos fenólicos son oxidados.

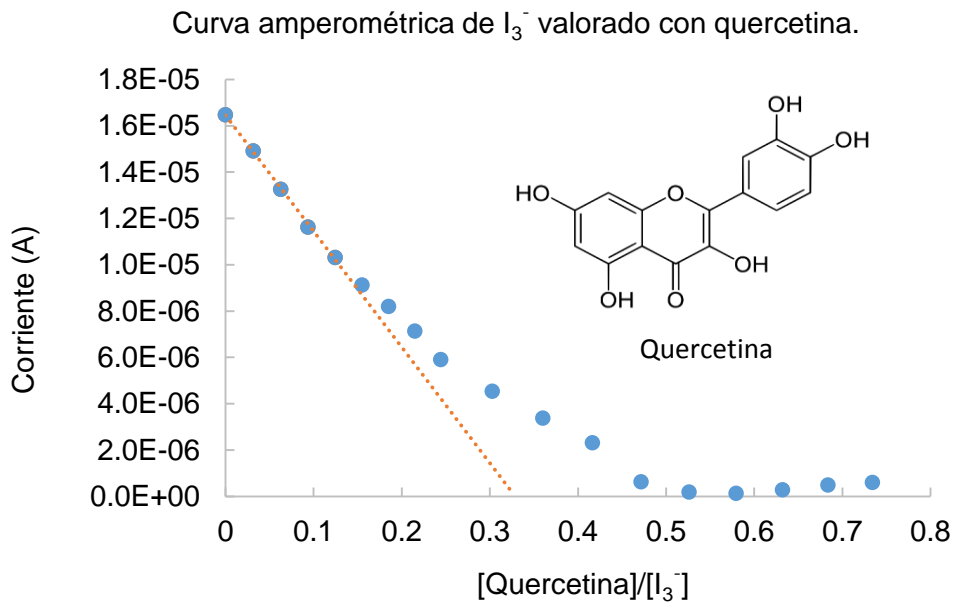


Figura 15.- Valoración amperométrica de I_3^- con una disolución de quercetina 0.0036 mol/L.

En el caso de quercetina la curva apunta a una estequiometría también de 3:1 como el ácido gálico pero su curva no es tan lineal como en el caso del ascórbico o el gálico, lo que nos indica que esta reacción no está del todo gobernada por la difusión sino que además puede haber otros procesos químicos que ocurren a la par de la reacción electroquímica y esto deforma la curva amperométrica. Esta desviación también puede deberse al equilibrio químico, es decir, al valor de la constante de reacción.

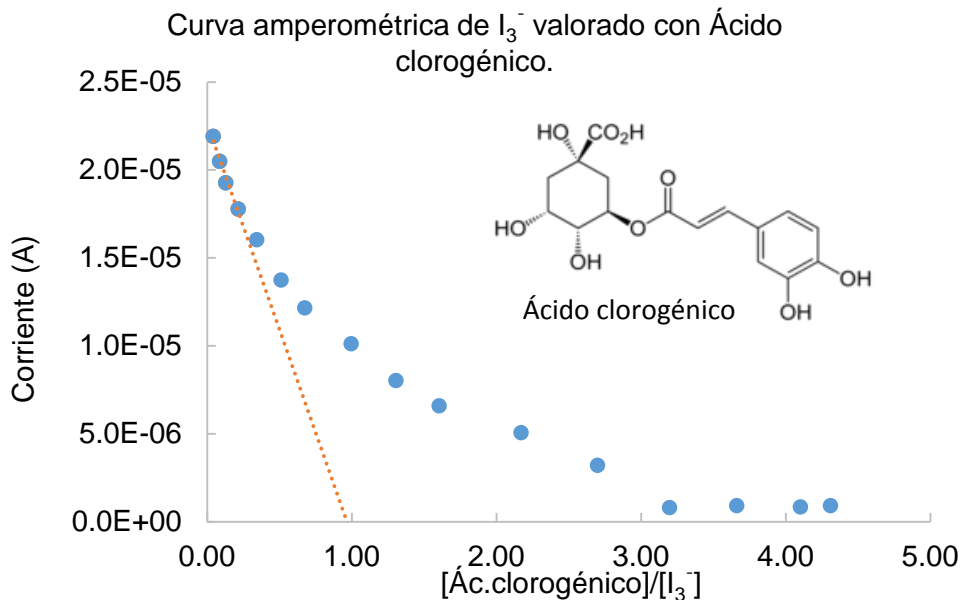


Figura 17.- Valoración amperométrica de I_3^- con una disolución de ácido clorogénico 0.0099 mol/L.

En el caso del ácido clorogénico observamos que no es lineal salvo los primeros puntos de valoración los cuales apuntan a una estequiometría 1:1, pero la curva presenta una mayor desviación de la linealidad que nos indicaría una mayor influencia de otros procesos ajenos a la reacción principal, pero aun así es posible determinar el punto de equivalencia con la reacción principal. Esta desviación de la linealidad también podría deberse a que el ácido clorogénico oxidado contribuya a la corriente total de reducción, es decir, se mediría la suma de corrientes de reducción del I_3^- y el clorogénico oxidado.

Al usar el mismo procedimiento para los extractos de granos verdes de café se obtuvieron curvas de valoración similares a las obtenidas con el ácido gálico o el ascórbico. En todas las determinaciones se utilizó la misma cantidad de oxidante (I_3^-) por esta razón podemos reportar los contenidos en unidades de equivalentes de ácido gálico (EAG) o equivalentes de ácido ascórbico (EAA) ambas unidades por g de muestra seca.

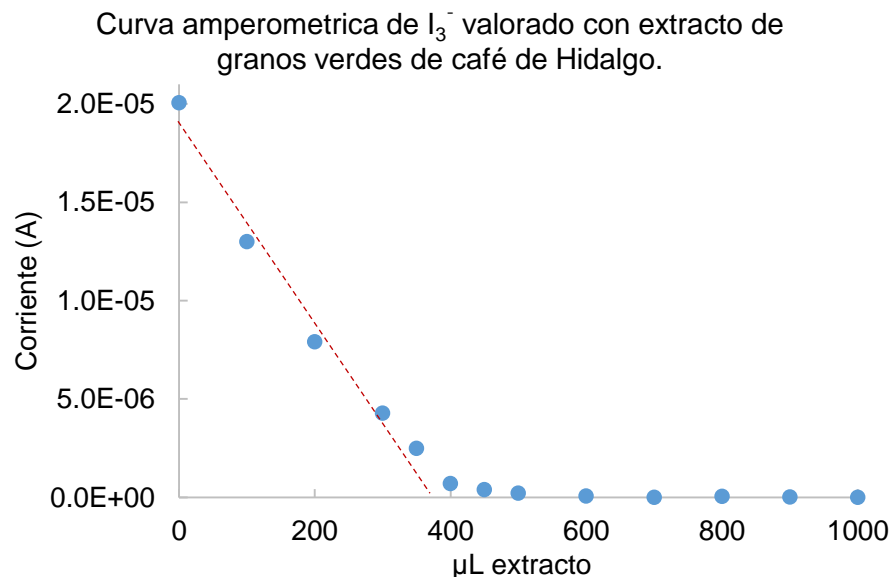


Figura 18.- Valoración amperométrica de I_3^- con un extracto de granos verdes de café provenientes de la Huasteca Hidalguense.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de capacidad antioxidante de cada una de las muestras y se han colocado en orden descendente de capacidad antioxidante y se puede ver como la muestra Maya Vínic tradicional tiene mayor contenido de antioxidantes mientras que la muestra de la huasteca hidalguense tiene los valores más bajos.

Tabla 9.- Capacidad antioxidante total de las muestras de café

MUESTRA	EAG mg/g de muestra seca	EAA mg/g de muestra seca
Maya Vínic Tradicional	13.4 ± 0.7	41.4 ± 2.1
Coatepec Veracruz	10.7 ± 0.5	33.2 ± 1.4
Maya vínic Orgánico	10.4 ± 0.2	32.4 ± 0.6
Huasteca Hidalguense	9.8 ± 0.3	30.3 ± 0.9

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en todas las determinaciones aplicadas a cada muestra

Tabla 10.- Tabla general de resultados de las determinaciones de parámetros del café verde.

Prueba	Muestra de café			
	Coatepec Veracruz	Hidalgo	Maya Vínic Tradicional	Maya Vínic organico
Humedad	11.56 ± 0.17 %	14.86 ± 0.14 %	12.02 ± 0.17 %	11.76 ± 0.16 %
Ácido clorogénico	5.75 ± 0.093%	2.35 ± 0.042%	4.23 ± 0.069 %	4.40 ± 0.073 %
Cafeína	1.51 ± 0.030 %	1.84 ± 0.053 %	1.33 ± 0.053 %	1.19 ± 0.047 %
Azúcares reductores	0.94 ± 0.012 %	0.70 ± 0.009 %	0.42 ± 0.005 %	1.05 ± 0.014 %
Sacarosa	3.54 ± 0.06 %	4.18 ± 0.06 %	3.63 ± 0.05 %	4.94 ± 0.07 %
pH del extracto	6.02	5.2	4.91	4.89
Acidez libre (meq./Kg de muestra)	41.8 ± 0.9	45.9 ± 1.0	44.2 ± 0.9	71.1 ± 1.5
Acidez total (meq./ Kg de muestra)	376.0 ± 8.3	458.6 ± 10.1	453.2 ± 9.9	463.2 ± 10.1
Capacidad reductora EAA mg/g de muestra	33.2 ± 1.4	30.3 ± 0.9	41.4 ± 2.1	32.4 ± 0.6

Debe ser notable que los valores individuales no permiten definir la calidad de cada muestra, no hay una discriminación inequívoca para poder apuntar al café con mayor calidad. Por ello y como la calidad a final de cuentas es un resultado de todos y cada uno de sus cualidades combinadas se propone la siguiente ecuación como forma de determinar la calidad de los granos verdes de café.

$$\frac{(\% \text{ácido clorogenico})(\% \text{Azúcares reductores} + \% \text{sacarosa})(\text{capacidad antioxidante})}{(\% \text{Cafeína})(\text{Acidez total})} \quad (3)$$

La razón de seleccionar este arreglo surge al considerar que los parámetros en el numerador son parámetros que idealmente conviene tenerlos en la mayor concentración posible o en un valor estable, mientras que los parámetros en el denominador es preferible que sean lo más bajos posible, de esta manera se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 9.- Clasificación de la calidad del café usando el criterio unificado propuesto, donde a mayor valor mayor calidad.

Muestra de café verde	$\frac{(\% \text{ácido clorogenico})(\% \text{Azúcares reductores} + \% \text{sacarosa})(\text{capacidad antioxidante})}{(\% \text{Cafeína})(\text{Acidez total})}$
Maya Vinic orgánico	1.54
Coatepec Veracruz	1.49
Maya Vinic Tradicional	1.17
Hidalgo	0.41

Bajo este nuevo criterio podemos observar cómo el café de Maya Vinic orgánico obtiene un mayor valor, seguido de las muestras Coatepec, Veracruz y Maya Vinic tradicional, mientras que el café de Hidalgo obtiene el menor valor con mayor diferencia. Veracruz y Chiapas son dos zonas conocidas como zonas cafetaleras de gran tradición en México gracias a su clima, mientras que Hidalgo no es especialmente conocido por su producción de café.

6. Conclusiones:

Las técnicas electroquímicas nos permiten una mayor versatilidad para la determinación de distintos tipos de analitos (ácidos clorogénicos, cafeína, capacidad antioxidante, azúcares, etc). El estudio electroquímico del ácido clorogénico y cafeína patrón mostró que es posible identificarlos y cuantificarlos por este método, ya que presenta señales proporcionales a la concentración; esto ha permitido la identificación y cuantificación de estos analitos en un extracto natural de granos de café verde de una forma relativamente sencilla, sin tener que recurrir a métodos más laboriosos y que puede ser utilizada para la determinación de los compuestos de una matriz compleja. Sin embargo, es necesario optimizar las condiciones experimentales para mejorarlo y posteriormente validarlo.

Con estas pruebas fue posible determinar y expresar en distintas formas la capacidad antioxidante total de las muestras de granos verdes de café, pero estos valores no se puede decir que sean determinadamente distintos, similar a un estudio donde el contenido de antioxidantes de granos defectuosos no era tan diferente al contenido de antioxidantes en cualquier otro tipo o variedad de café.

Con potenciometrías sencillas fue posible determinar otros parámetros de importancia en las muestras de café verde como el contenido de azúcares reductores, sacarosa, pH, acidez libre y total; esto permitió proponer un criterio que considera el efecto conjunto de cada parámetro medido, para clasificar las muestras analizadas por su calidad de forma definitiva, a diferencia de los resultados individuales que pueden ser poco claros.

7. Perspectivas

Analizar una mayor cantidad de muestras incluyendo también la variedad *Robusta*, así como también aplicar la metodología empleada a las muestras después de ser tostadas. Incluir y correlacionar análisis organolépticos que nos permitan mejorar el criterio propuesto para determinar la calidad en café.

8. REFERENCIAS:

- [1] Herrera, J. C. & Lambot, C. (2017) The Coffee Tree—Genetic Diversity and Origin in *The Craft and Science of Coffee* Editorial Elsevier pp. 1-3.
- [2] Monroig M.F. (2013). Historia del Café. 30 agosto 2017, de Ecos del Café Sitio web: <http://academic.uprm.edu/mmonroig/id62.htm>
- [3] Martínez U. (2016). La historia del café en México. 31 agosto 2017, de Asociación mexicana de cafés y cafeterías de especialidad A.C. Sitio web: <http://www.amcce.org.mx/letras-de-cafe/post/la-historia-del-cafe-en-mexico>
- [4] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Anuario estadístico de la producción agrícola. 30 agosto 2019. <https://www.gob.mx/siap/acciones-y-programas/produccion-agricola-33119>.
- [5] Panorama Agroalimentario Café (2016) Documento elaborado con información disponible a octubre de 2016. Fideicomisos Instituidos en Relación con la Agricultura FIRA Banco de México. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/200636/Panorama_Agroalimentario_Caf_2016.pdf
- [6] Folmer, B. (2014) How can science help to create new value in coffee? *Food Research International*, 63, 477–482.
- [7] Meites L. Zuman P., Scott W., Campbell B., Kardos A., Dubinsky A., Lampugnani L., & Zuman R. (1974). *Electrochemical Data*. New York, USA: John Wiley & Sons.
- [8] Texeira J., Gaspar A., Garrido E.M., Garrido J., Borges F. (2013) Hydroxycinnamic Acid Antioxidants: An Electrochemical Overview. *BioMed Research International* Vol 3. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/251754>.
- [9] Martínez L. (2016) Determinación por métodos analíticos de la calidad de la miel de abejas nativas sin agujón (*Apidae: Meliponini*) en la cuenca del balsas, Michoacán México; Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México, Ciudad de México.
- [10] Marin S., Arcila J., Montoya E., & Oliveros C. (2003). Cambios físicos y químicos durante la maduración del fruto de café.. *Cenicafé*, 54(3), pp. 208-255.
- [11] Jeon J., Kim H., Jeong I., Hong S., Oh M., Yoon M., Shim J., Jeong J., & El-Aty A. (2019, enero 4). Contents of chlorogenic acids and caffeine in various coffee-related products. *Journal of Advanced Research* Vol 17, pp. 85-94.

- [12] Clifford M. (1975). The composition of green and roasted coffee beans. *Process Biochemistry*, 10, pp. 13-16.
- [13] Poisson, L., Blank, I., Dunkel, A. & Hofmann, T. (2017). The Chemistry of Roasting—Decoding Flavor Formation in *The Craft and Science of Coffee*. Editorial Elsevier. Pp. 276–278
- [14] Food-Info. (1999). Acid compounds. 2019, marzo 12, de Food-Info Sitio web: <http://www.food-info.net/uk/products/coffee/acids.htm>
- [15] Clarke R. & Vitzhum O. (2001) COFFEE Recent Developments. Editorial Blackwell Science Ltd.