



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación del perfil aromático de café colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado

María Angélica Díaz Villamizar

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Agrarias, Cundinamarca.
Bogotá, Colombia

2022

Evaluación del perfil aromático de café colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado

María Angélica Díaz Villamizar

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

Directora:

Ph.D., Ingeniera de alimentos. Amanda Consuelo Díaz Moreno

Codirector:

Ph.D., Ingeniero Químico. Carlos Mario Zuluaga Domínguez

Línea de Investigación:

Uso de análisis instrumental en evaluación de propiedades sensoriales

Grupo de Investigación: Bioalimentos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Agrarias, Cundinamarca

Bogotá, Colombia

2022

Dedicatoria

A mis padres

A mi hermana y hermano

Compórtate de manera que el aroma de tus acciones realce la dulzura general del ambiente.

Henry David Thoreau

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

MARIA ANGELICA DIAZ VILLAMIZAR

Fecha 27/04/2022

Agradecimientos

Agradezco a Dios porque todo lo que tengo hoy día se lo debo a Él. Agradezco a mi familia, mi madre, mi padre, hermano y hermana. Gracias a la Universidad Nacional por ser universidad que forja un carácter ético, social, científico y vivo. Agradecimientos a la profesora Consuelo Díaz y al profesor Carlos Zuluaga por sus infinitos aportes a este trabajo. Agradezco también, a todos los profesores con los que pude ver alguna asignatura, ya que ellos sembraron en mí una semilla de ese profundo conocimiento que han adquirido. Agradezco a Don Alberto Franco, a Don Héctor Balceró, a Angie Gerena, al panel de catación de Industria Colombiana de Café y especialmente a Don Eduardo Arango y a Don Luis Enrique Gaitán, por todo lo que aportaron a este trabajo. Agradezco al Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA) y al personal que me acompañó en los laboratorios. A mis compañeros y compañeras de estudio, Rodrigo Galindo, Andrea Sánchez y Marcela Palencia, a todos, mil y mil gracias.

Resumen

Evaluación del perfil aromático de café colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado

Para evaluar cómo el origen y época de cosecha del café afectan los perfiles de compuestos volátiles, en este estudio se empleó de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado para la caracterización de cinco muestras de café colombiano, tostado en grano y tostado molido, recolectadas en distintas épocas de cosecha (junio y diciembre) de tres fincas cafeteras en zonas del país (Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta). Para ello, se estandarizaron los parámetros de operación en una nariz electrónica comercial (10 sensores semiconductores de óxido de metal) para café tostado, variando el tiempo de equilibrio del *headspace* y flujo de gas. Con estos parámetros estandarizados y junto a análisis fisicoquímicos y sensoriales se describieron las muestras. El análisis de datos se efectuó con análisis univariados y bivariados para los resultados fisicoquímicos, análisis no paramétrico y análisis de correspondencia (AC) para los resultados del panel sensorial, análisis multivariado (análisis de componentes principales (PCA), análisis de clústeres jerárquico (HCA), y análisis factorial multivariante (MFA)) para los resultados obtenidos por la nariz electrónica. Las características aromáticas del café tostado por origen sí permitieron una separación por origen, y la influencia de la época de cosecha se encontró significativa para los parámetros fisicoquímicos, pero no permitió una separación por clases con el perfil aromático. Se observó a través de esta exploración, que la nariz electrónica es una alternativa práctica y confiable de valoración y descripción del perfil aromático para café tostado que puede ser empleada para análisis rutinarios a nivel industrial.

Palabras clave: café tostado, época de cosecha, análisis multivariado, nariz electrónica, origen.

Abstract

Evaluation of the aromatic profile of Colombian coffee from different zones and harvest seasons, using electronic nose and multivariate statistical analysis

To evaluate how the origin and harvest time of coffee affect the profiles of volatile compounds, this study used electronic nose and multivariate statistical analysis to characterize five samples of Colombian coffee, roasted beans and ground roasted, collected in different harvest times (June and December) of three coffee farms in areas of the country (Caldas, Huila, and Sierra Nevada de Santa Marta). For this, the operating parameters were standardized in a commercial electronic nose (10 metal oxide semiconductor sensors) for roasted coffee, varying the headspace equilibrium time and gas flow. With these standardized parameters and together with physicochemical and sensory analyses, the samples were described. Data analysis was performed with univariate and bivariate analyzes for the physicochemical results, nonparametric analysis, and correspondence analysis (CA) for the sensory panel results, multivariate analysis (principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA), and multivariate factor analysis (MFA)) for the results obtained by the electronic nose. The aromatic characteristics of roasted coffee by origin did allow a separation by classes, and the influence of the harvest season was found to be significant for the physicochemical parameters, but it did not allow a separation by classes with the aromatic profile. Through this exploration, it was observed that the electronic nose is a practical and reliable alternative for the evaluation and description of the aromatic profile for roasted coffee that can be used for routine analyzes at an industrial level.

Keywords: coffee roasted, harvest season, multivariate analysis, electronic nose, origin.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVII
Introducción	1
1. Marco Teórico	7
1.1 El café	7
1.2 Cosecha del café en Colombia.....	7
1.3 Proceso de transformación a café tostado	11
1.4 El aroma del café	13
1.4.1 Compuestos aromáticos encontrados en café tostado.....	13
1.4.2 Análisis sensorial del aroma en café tostado	17
1.5 Clasificación del café.....	17
1.6 Nariz electrónica	18
1.7 Aplicaciones de nariz electrónica en café.....	21
1.8 Técnicas estadísticas multivariadas empleadas para la evaluación de datos de nariz electrónica.....	24
1.8.1 Métodos no supervisados	25
1.8.2 Métodos supervisados	26
1.8.3 Otros métodos	27
2. Estandarización de parámetros de análisis para evaluar el perfil aromático de café colombiano de distintas zonas, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado	29
2.1 Resumen.....	29
2.2 Introducción.....	29
2.3 Materiales y métodos	31
2.3.1 Muestras de café	31
2.3.2 Estandarización de parámetros de operación en nariz electrónica	32
2.4 Resultados y discusión.....	35
2.4.1 Estandarización de parámetros de operación en nariz electrónica	35
2.5 Conclusiones.....	40
2.6 Referencias	40

3. Perfil aromático de café colombiano tostado en grano de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado	43
3.1 Resumen	43
3.2 Introducción	43
3.3 Materiales y métodos	45
3.3.1 Muestras de café	45
3.3.2 Evaluación del perfil aromático de café tostado en grano mediante nariz electrónica	45
3.3.3 Análisis de datos	45
3.4 Resultados y discusión	46
3.4.1 Evaluación del perfil aromático de café tostado en grano mediante nariz electrónica	46
3.5 Conclusiones	53
3.6 Referencias.....	54
4. Caracterización de café colombiano tostado molido de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica, propiedades fisicoquímicas, y análisis estadístico multivariado	57
4.1 Resumen	57
4.2 Introducción	58
4.3 Materiales y métodos	59
4.3.1 Muestras de café	59
4.3.2 Análisis físico en café verde	59
4.3.3 Análisis fisicoquímico en café tostado y molido	59
4.3.4 Análisis sensorial del café tostado molido	60
4.3.5 Evaluación del perfil aromático de café mediante nariz electrónica	60
4.3.6 Análisis de datos	61
4.4 Resultados y discusión	63
4.4.1 Análisis físico en café verde	63
4.4.2 Análisis fisicoquímico del café tostado y molido	64
4.4.3 Análisis sensorial del café tostado y molido.....	70
4.4.4 Evaluación del perfil aromático de café tostado mediante nariz electrónica..	74
4.5 Conclusiones	80
5. Conclusiones y recomendaciones	83
5.1 Conclusiones	83
5.2 Recomendaciones	84
A. Anexo: <i>mcdv</i> para cada respuesta del sensor en la etapa de estandarización.	85
B. Anexo: Certificado participación congreso internacional	87
C. Anexo: Formato de evaluación sensorial SCA (2017)	88
Bibliografía	89

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Desarrollo del fruto del café. Escala después de la floración.	8
Figura 1-2: Proceso de transformación del café tostado y molido.....	12
Figura 1-3: Compuestos aromáticos encontrados en café tostado	13
Figura 1-4: Perfiles aromáticos del café por etapa.....	14
Figura 1-5: Defectos del aroma del café en las etapas de almacenamiento y tueste	16
Figura 1-6: Esquema de operación nariz electrónica.....	19
Figura 1-7: Mapa bibliométrico basado en concurrencias de palabras en Scopus para nariz electrónica y café	21
Figura 1-8: Técnicas estadísticas multivariadas empleadas para la evaluación de datos obtenidos con nariz electrónica.	25
Figura 2-1: Respuesta típica de los sensores de la nariz electrónica.....	33
Figura 2-2: Análisis de componentes principales en cinco muestras de café tostado en grano de zonas de Colombia para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica.....	39
Figura 3-1: Gráfico Q vs Hotelling T ² - análisis de <i>outliers</i>	46
Figura 3-2: Rango de conductancia en el arreglo de sensores de la nariz electrónica para café tostado en grano de Caldas, Huila y Sierra Nevada.....	47
Figura 3-3: Análisis de componentes principales de cinco muestras de café tostado en grano de zonas de Colombia, para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica.....	48
Figura 3-4: Análisis de componentes principales de cuatro muestras de café tostado en grano (Sierra Nevada y Huila) por época de cosecha para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica	51
Figura 3-5: Análisis de componentes principales de cuatro muestras de café tostado en grano por época de cosecha: junio (Jun) y diciembre (Dic) para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica	51
Figura 3-6: Agrupamiento jerárquico (HCA) en el mapa de factores para muestras de café tostado en grano para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica	53
Figura 4-1: Metodología planteada para caracterización de café tostado molido mediante evaluación del perfil aromático y características fisicoquímicas.....	61
Figura 4-2: Gráfico Q residuales vs Hotelling T ² - análisis de <i>outliers</i>	62
Figura 4-3: Contenido de minerales en café tostado molido según origen.....	68

Figura 4-4: Perfiles sensoriales de muestras de café tostado molido de distintas zonas y épocas de recolección.	71
Figura 4-5: Análisis de correspondencia descriptivos de aroma de la evaluación sensorial para las muestras de café tostado y molido.	72
Figura 4-6: Análisis de componentes principales en cinco muestras de café colombiano tostado molido de diferente origen para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica.....	74
Figura 4-7: Análisis de componentes principales de cinco muestras de café tostado molido colombiano recolectados en junio y diciembre para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica.....	75
Figura 4-8: Análisis de componentes principales de cuatro muestras de café tostado molido por pase de cosecha: junio (Jun) y diciembre (Dic) para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica.....	76
Figura 4-9: Análisis de componentes principales para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica y calificación del panel sensorial por atributo	77
Figura 4-10: Agrupamiento jerárquico (HCA) en el mapa de factores para muestras de café tostado en grano para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica	78
Figura 4-11: Análisis factorial multivariante (MFA). Círculo de correlación para análisis de compuestos volátiles y fisicoquímicos en muestras de café tostado molido colombiano .	79

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Factores naturales generales por zona de cultivos de café	10
Tabla 1-2: Grupos volátiles de impacto en el aroma de café tostado	15
Tabla 1-3: Límites de detección de compuestos aromáticos en café tostado	15
Tabla 1-4: Grupos volátiles de aromas claves y concentración en café tostado.....	16
Tabla 1-5: Descriptores del perfil de aroma de café colombiano con denominación de origen	17
Tabla 1-6: Tipos de sensores empleados en nariz electrónica.....	20
Tabla 1-7: Estado del arte de aplicaciones de nariz electrónica para evaluación del perfil aromático en café.....	22
Tabla 2-1: Especificación de origen de muestras de café verde	31
Tabla 2-2: Grupo de compuestos asociados a los sensores tipo MOS de la nariz electrónica	32
Tabla 2-3: Factores y niveles del diseño para evaluar condiciones óptimas de operación en nariz electrónica	33
Tabla 2-4: Valores p obtenidos para cada respuesta del sensor (mcdv) en la etapa de estandarización.....	35
Tabla 2-5: Promedios y desviaciones estándar de los resultados de conductancia de en los flujos evaluados	36
Tabla 2-6: Análisis de decisión para el factor del tiempo de equilibrio del <i>headspace</i>	37
Tabla 2-7: Análisis estadísticos para evaluación de la repetibilidad de parámetros optimizados.....	38
Tabla 4-1: Evaluación de parámetros fisicoquímicos en café tostado y molido	59
Tabla 4-2: Escala de calidad para evaluación atributos aromáticos según protocolo SCA	60
Tabla 4-3: Humedad y densidad en café verde diferenciando el origen	63
Tabla 4-4: Grado de tueste y humedad en café tostado diferenciando por origen.....	65
Tabla 4-5: Análisis de varianza de dos vías para grado de tueste y humedad en café tostado y molido, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (cosecha-origen)	66
Tabla 4-6: Contenido de cenizas y minerales en café tostado molido diferenciando por origen	66

Tabla 4-7: Análisis de varianza de dos vías (valor p) para contenido de cenizas y minerales en café tostado y molido Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (cosecha-origen)	69
Tabla 4-8: Tamaño de partícula (mV) diferenciando el origen de las muestras de café..	69
Tabla 4-9: Análisis de varianza de dos vías para tamaño de partícula (mV) café tostado molido del Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (cosecha-origen).....	69
Tabla 4-10: Calificaciones promedio por atributo del análisis sensorial de café tostado colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha	70

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
<i>g</i>	Gramo
<i>kg</i>	Kilogramo
<i>m</i>	Metro
<i>mm</i>	Milímetro
<i>mL</i>	Mililitro
<i>min</i>	Minuto
<i>s</i>	Segundo
°C	Grado Celsius
<i>ppb</i>	Partes por billón
<i>rpm</i>	Revolución por minuto

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
μ	Micro
β	Beta

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>ANN</i>	Redes neuronales artificiales
<i>BH</i>	Base Húmeda
<i>CV</i>	Coefficiente de variación
<i>DA</i>	Análisis discriminante
<i>G/G0</i>	Gas de muestra/ gas portador
<i>GC</i>	Cromatografía de gases
<i>MS</i>	Espectrometría de masas
<i>HCA</i>	Análisis de clúster jerárquico
<i>NTC</i>	Norma Técnica Colombiana
<i>HS-SPME-GC</i>	Microextracción en fase líquida de espacio de cabeza combinada con cromatografía de gases y espectrometría de masas
<i>HMF</i>	Hidroximetilfurfural
<i>5-CQA</i>	Ácido 5-cafeoilquínico
<i>ICTA</i>	Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos

Abreviatura	Término
L*	Coordenada acromática (luminosidad)
LDA	Análisis discriminante lineal
<i>mcdv</i>	Coficiente medio del valor diferencial
MFA	Análisis factorial multivariante
msnm	Metros sobre el nivel del mar
MOS	Sensores semiconductores de óxido de metal
<i>mV</i>	Tamaño de partícula
pTr-ToF-MS	Espectrometría de masas de reacción de transferencia de protones
PCA	Análisis de componentes principales
PLS	Regresión de mínimos cuadrados parciales
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo
SCA	Asociación de Cafés Especiales

Introducción

El café colombiano es ampliamente reconocido por su composición química y atributos sensoriales, de los cuales, uno de los más relevantes, es el aroma. De esto, a través de análisis multivariado y utilización de nariz electrónica se ha logrado discriminar cafés por su perfil aromático de acuerdo con su origen (Flambeau et al., 2017), tiempo de tueste (Gardner et al., 1992), y por su calidad en excelsos y pasillas (Rodríguez et al., 2010). La nariz electrónica es un instrumento de medición que clasifica y discrimina el aroma mediante análisis estadísticos relacionados a los valores obtenidos a través de la medición de la resistencia del sensor (Aishima, 1991, Michishita et al., 2010), siendo un instrumento capaz de analizar y reconocer aromas simples o complejos (Gardner & Bartlett, 1994).

Entre las ventajas de implementación de nariz electrónica, se encuentra el análisis no destructivo del producto, obtención de resultados en tiempo real (en segundos o minutos), adaptación a diferentes cantidades y variedades de productos, facilidad de uso por parte de personal no cualificado y portabilidad del elemento (Durán, 2005).

Con respecto al aroma del café, en el café tostado se han determinado aproximadamente 1000 compuestos volátiles (Oestreich, 2010) dentro de los que se encuentran ácidos, aldehídos, alcoholes, compuestos de azufre, compuestos fenólicos, pirazinas, pirroles y furanos (Mahmud et al., 2020, Yang et al., 2016). Estos compuestos volátiles, constituyen el aroma del café, y su caracterización ayuda a priorizar los atributos sensoriales de los consumidores (Abdelwareth et al., 2021), clasificar cafés por características únicas, identificar defectos en las muestras y establecer criterios de calidad. Sin embargo, la buena calidad y búsquedas comprensivas que empaten estas propiedades en café para explicar la composición del aroma del café es todavía limitada (Bona & da Silva, 2016, Yeretian et al., 2019). Basados en las anteriores consideraciones y teniendo en cuenta que los métodos actuales para la identificación de compuestos volátiles como la cromatografía de gases y la espectrometría de masas son metodologías costosas y laboriosas (Bona & Da Silva, 2016); se muestra que la utilización de técnicas dinámicas, confiables y de menor

costo, para la detección de compuestos volátiles aromáticos en café, como la nariz electrónica, surgen atractivas y de gran interés para empresarios y caficultores.

Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue realizar a través de la estandarización de variables de operación en nariz electrónica comercial para la evaluación aromática de cinco muestras de café, la segmentación y separación de café (tostado en grano y tostado molido) por sus patrones aromáticos de distintas zonas de Colombia y de distinta época de cosecha, para explorar huellas aromáticas y que potencialice la nariz electrónica como herramienta de calidad y de caracterización.

Planteamiento del problema

En el año 2020, la producción de café verde en Colombia fue de 13,9 millones de sacos de 60 kilos, volumen que confirma la importancia de la producción del café en el país, y su aporte a movilizar la economía en más de 600 municipios cafeteros (Federación Nacional de Cafeteros, 2022b). Sin embargo, dentro de las dificultades que presenta el sector cafetero, particularmente a nivel de la industria de transformación de café tostado y molido, se encuentran la falta de tecnificación y de herramientas sencillas que le permitan, por ejemplo, caracterizar atributos de calidad específicos, generar productos con calidad y confiabilidad comercial, y que eviten sobre costos ante la aparición de defectos.

A nivel industrial, es importante controlar con precisión los procesos de fabricación para lograr atributos sensoriales específicos y satisfacer así la demanda de los consumidores (Bodner et al., 2019), esto indica mantener una cultura de calidad que favorezca la productividad de los procesadores del grano, y se traduzca en menores costos para toda la cadena agroindustrial (Cárdenas, 1993). Es importante decir, que con la tecnología se ayudará a las empresas a rastrear el origen de los granos de café que compran y venden (La República, 2019) así como evaluar los distintos factores que tengan incidencia en la caracterización de sus productos. Estos métodos instrumentales prácticos para valoración de atributos de calidad pueden ser sinérgicos a los métodos de evaluación tradicional, como, por ejemplo, en los métodos de evaluación sensorial, que son actualmente dominados por la sensibilidad del personal entrenado y de las subjetividades del evaluador; aunque se evidencia una escasa implementación de técnicas instrumentales continuas y rápidas que permitan valorar desviaciones en atributos sensoriales, en todas las etapas,

desde la recepción del café verde, etapa de café tostado en grano, tostado molido hasta etapas finales de empaque.

De igual manera, la falta de conocimiento por parte de proveedores e industriales de los atributos aromáticos particulares de café de distintos orígenes (dadas por las condiciones ambientales y sociales), no permite valorar al máximo dichos atributos y ser empleados como argumentos en la toma de decisiones, en procesos comerciales y en la decisión de compra del consumidor. Por otra parte, existe una brecha en conocimiento en la relación que existe entre las condiciones medioambientales, las épocas de cosecha y su influencia en los perfiles volátiles que, no permiten un correcto entendimiento de índices de calidad y diferenciación en los productos del café.

En conclusión, el uso de nariz electrónica es una técnica de análisis sensorial no destructiva, de corto tiempo de análisis que permite monitorear el perfil aromático los productos del café, con posibilidad de validación de origen de las muestras, diferenciación y clasificación de las muestras, control de calidad en procesos de exportación, seguimiento de vida útil, y estandarización de tiempos y modos de producción, fortaleciendo la caracterización de café por perfil aromático y la definición de condiciones de proceso y generación de estrategias comerciales.

Justificación

El uso de nariz electrónica para definir perfil aromático ha demostrado defectos en muestras, identificación de estados de madurez, predicción de acidez, predicción de sólidos solubles, identificación de orígenes, e incluso detección de productos adulterados (Quicazán et al., 2011). De lo anterior; esta investigación cuantitativa propuso evaluar a través de técnicas económicas y rápidas como la nariz electrónica y estadística multivariada, la variabilidad de los compuestos aromáticos de granos de café tostados y tostados molidos de distintas zonas y épocas de cosecha, que permitan emplear técnicas analíticas de calidad prácticas y no destructivas, y que potencialicen decisiones y la caracterización integral de los productos del café. En Colombia, dadas las condiciones climáticas de la zona cafetera, el café tiene una alta variación en la maduración (Arcila, 2007a). Es así, como en una misma rama, los cafetos presentan frutos en diferentes estados de desarrollo clasificados de acuerdo con su tonalidad: verdes, pintones, maduros

(rojos o amarillos según la variedad) y sobre maduros (Giraldo et al., 2010). Esta condición forja a que la cosecha del café en el país sea manual, selectiva y por épocas, que son determinadas por las floraciones en los cafetos (Rendón et al., 2008). Dicha situación permite estimar curvas de desarrollo del fruto, épocas críticas para el ataque de broca, épocas de mayor demanda de agua y nutrientes del cafetal, épocas de ataques de enfermedades e insectos, épocas de recolección y otros factores que, entre otras características, intervendrán directamente en la composición química del café (Builes, 2014), y por defecto, en la presencia de compuestos volátiles del café.

Respecto a la incidencia de la cosecha en las muestras de café, Sadeghian et al., (2006) demostraron la diferencia en la composición de nutrientes por la cosecha de distintas regiones, exponiendo variaciones entre sitios, e indicando, que la cantidad de elementos extraídos y removidos se modifican también, de acuerdo con el volumen de café cosechado. Santinato et al., (2019) evaluaron la influencia morfológica y productiva de acuerdo con la metodología de cosecha en las plantas de café, y Ribeiro et al., (2018) evaluaron el potencial de ácidos orgánicos y compuestos bioactivos presentes en los granos crudos del café de diferentes genotipos, métodos de procesamiento de distintas épocas de cosecha (2010, 2011 y 2012).

Es importante decir que el estudio de los componentes volátiles de impacto en el aroma en el café tostado ha sido un tema ampliamente investigado. Sin embargo, pese a que se han hecho estudios de estos componentes en distintas fases de transformación del café y con distintas técnicas analíticas, no se encuentran estudios de evaluación por zona de distintos cafés colombianos mediante nariz electrónica, así como de utilización de nariz electrónica para determinar la influencia de la época de cosecha con los perfiles de aroma de café tostado.

Con estos argumentos, la evaluación de compuestos volátiles de impacto por época de cosecha y zona en café tostado a través de nariz electrónica podrá mejorar la competitividad de la cadena cafetera por medio del establecimiento de las herramientas tecnológicas y científicas que se requieren para caracterizar sus productos, realizar análisis de calidad y obtener productos de café diferenciados.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el perfil aromático de café arábico tostado en grano y tostado molido, de diferentes épocas de cosecha y zonas cafeteras de Colombia.

Objetivos específicos

1. Estandarizar las variables y condiciones de operación para analizar el perfil aromático de las muestras de café arábica tostado y tostado molido, utilizando nariz electrónica
2. Caracterizar las muestras de café tostado mediante la determinación de parámetros fisicoquímicos y sensoriales por zona cafetera y época de cosecha.
3. Establecer la capacidad discriminante de los resultados de nariz electrónica, parámetros fisicoquímicos y sensoriales para la caracterización de café tostado, tostado molido de acuerdo con su origen, época de cosecha y tipo mediante técnicas de estadística multivariada.

1. Marco Teórico

1.1 El café

El cafeto pertenece a la familia de las Rubiáceas y al género *Coffea*. El fruto del cafeto está compuesto por el exocarpio, el mucílago (mesocarpio), el pergamino (endocarpio) y la piel plateada (tegumento) que rodea las semillas (endospermo) (De Melo Pereira et al., 2019). En Colombia; el café de mayor cultivo es de especie *Coffea Arabica Linneo*. Este café, se caracteriza porque produce infusiones suaves y ligeras en acidez, que, químicamente hablando, contienen una mayor cantidad de lípidos y de sacarosa que *Coifea Canephora Pierre Ex Froehner* (Puerta, 2011). En la composición química del café, las proteínas, los péptidos y los aminoácidos libres representan 10-15% de la materia seca del endospermo, siendo los principales aminoácidos la asparagina, el ácido glutámico, alanina, ácido aspártico y lisina. Así mismo, el café contiene compuestos nitrogenados como la cafeína, trigonelina y ácido nicotínico (Cid & de Peña, 2015). Entre las variedades sembradas en el país, se encuentran: Típica, Borbón, Maragogipe, Tabi, Caturra y la variedad Castillo (Federación Nacional de Cafeteros, 2022a).

1.2 Cosecha del café en Colombia

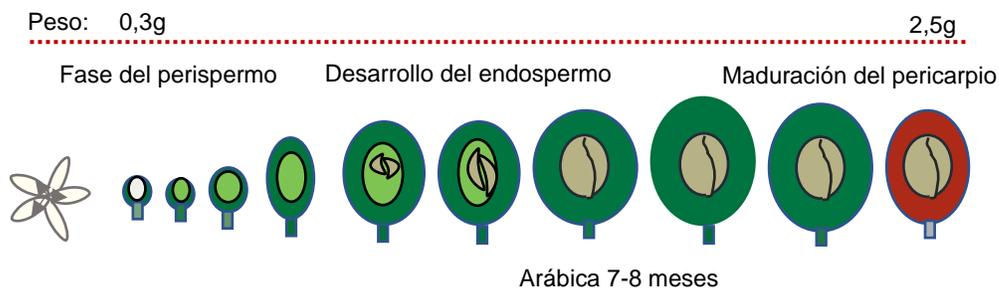
El proceso de recolección del café en Colombia se realiza de manera manual y selectiva, eligiendo los frutos de café cereza maduros. Esto se debe a que, en el país, la cantidad de lluvia y su distribución, determinan los periodos secos y húmedos de las regiones, los cuales condicionan la dinámica del crecimiento vegetativo y reproductivo del cafeto, las épocas del año con mayor o menor crecimiento, la floración, el desarrollo del fruto, y la cosecha de café (Jaramillo, 2016).

Por estas razones, la recolección incluye un proceso de planeación y pronóstico importante, que contiene el control de los registros de floración de los cafetos (anotación de cuando ocurrieron las floraciones de los cafetales y que tan abundantes fueron) y la

espera; desde la floración, hasta la maduración del fruto (7-8 meses aproximadamente) (Arcila, 2007b). La cosecha de los frutos de café se hace habitualmente con el criterio empírico del color de la cereza (Arcila, 2007a) así como otras propiedades físicas relacionadas con los cambios en la maduración del fruto de café, como la fuerza de remoción, la firmeza ecuatorial, firmeza polar, y características químicas, como la cantidad de sólidos solubles (Marín et al., 2003).

A continuación, se detalla la curva de desarrollo del fruto de café, hasta el punto óptimo de su recolección. Se evidencia la madurez del fruto con relación a los días después de la floración, el peso seco del fruto (g), y el color obtenido en la última etapa, que es cuando se considera un fruto de café cereza maduro (figura 1-1).

Figura 1-1: Desarrollo del fruto del café. Escala después de la floración.



Fuente: Adaptado de (Oestreich, 2010). Desarrollo meristemático del fruto hasta la época de cosecha. Se consideran aspectos de color, firmeza, y características químicas.

De lo anterior, el caficultor hace estimaciones para tener la mayor cantidad de fruto maduro en las cosechas principales. En esas estimaciones, se hace la selección de los árboles a partir del muestreo por surcos y a partir de unos parámetros de donde se encuentran la proporción de árboles con flores, el total de flores, el % de floración, y la cantidad de café cereza a recolectar (Rendón et al., 2008). Las fechas de recolección, autores como Arcila (2007) definen el período de mayor cosecha como “cosecha principal” y el de menor volumen “cosecha de mitaca o traviesa”.

Con lo anterior, la distribución de la cosecha en el país, durante el año varía según la localización geográfica; así en la región del sur del país (1 a 3° latitud norte) un 90% de la cosecha se recolecta entre abril y junio. En la región central, menos húmeda (3 a 4° latitud norte), la maduración ocurre en un 40 % entre abril y junio, y un 60 % entre septiembre y

diciembre; y en la región central más húmeda (4 a 7° latitud norte), entre un 75-85 % de la cosecha, madura entre septiembre y diciembre, y un 15-25 % entre abril y junio (Arcila, 2007a). Los periodos pico de cosecha, determinan la “administración de la cosecha del café” manejando aspectos de importancia en el proceso: pronóstico de la cosecha, bases para determinar número de pases, costo de la recolección, seguimiento de los aspectos fisiológicos y la gestión del propietario en la exitosa planeación de la cosecha (Vélez et al., 1999).

Dentro de las decisiones importantes a partir de los registros de floración se encuentran las épocas de fertilización de acuerdo con los patrones de distribución de la cosecha, la proyección de cosecha de la finca, la identificación de los períodos críticos de déficit hídrico, la identificación de los períodos críticos de ataque de broca y la identificación de los períodos críticos de defoliación (Builes, 2014), cuyas variables, son vitales a controlar tanto en la cosecha principal como en cosecha mitaca, para el resultado de los atributos sensoriales del café. Se ha comprobado, que las épocas de cosecha determinan tendencias epidemiológicas (Daba et al., 2019), estudios espaciales del rendimiento de grano y porcentajes de corteza en variedades de café arábica (De Assis Silva et al., 2010), y diferencias de rendimiento entre temporadas de cultivo (Carvalho et al., 2017).

Dentro de las recomendaciones de cosecha, se tienen algunas prácticas agronómicas, como el manejo de enfermedades, donde el caficultor no debe adicionar fungicidas ni insecticidas durante los pases de cosecha y debe respetar los periodos de carencia y reingreso a los lotes. Es importante que primero coseche el café y después aplique el fungicida. De otro modo, para el manejo de roya, es importante el registro de las floraciones, de donde el manejo químico se realiza entre los 60 y 180 días después de ocurrida la floración principal, para proteger la cosecha del segundo semestre. Y en cuanto al manejo de plagas, para el manejo de broca se debe realizar aspersión de insecticidas químicos o biológicos (hongo *Beauveria bassiana*), con certificado de control de calidad (Cenicafé, 2021).

También es importante decir que las cantidades de los fertilizantes deben distribuirse en dos aplicaciones semestrales, dos meses antes de la cosecha principal y dos meses antes de la mitaca o “traviesa”, y siempre teniendo en cuenta la iniciación de los períodos lluviosos, pues de lo contrario, se disminuye la efectividad de esta práctica por la baja disponibilidad de los nutrientes para la planta (Sadeghian, 2008).

El personal recolector, al momento de efectuar la recolección, debe estar atento de recoger también granos defectuosos, para evitar frutos hospedantes de broca. Los defectos recurrentes son granos decolorados, que producen tazas con defectos a reposo y terroso, brocados y vinagres (Puerta, 2016). Una buena recolección debe contener en su mayoría frutos maduros y menos del 2,5 % de frutos verdes, y es importante connotar que el café recolectado de diferentes tiempos, no se debe mezclar, ya que la calidad inicial puede cambiar entre diferentes lotes de café (Cenicafé, 2012).

Es importante decir que, para este trabajo de investigación, las unidades de estudio que se escogieron corresponden a muestras de distintos ecotopos de la geografía colombiana del Caldas, Huila y Magdalena con características distintas; que puede verse por la predominancia de determinados tipos de suelos (material parental, erosión, condiciones físicas), y en la longitud de los periodos de crecimiento normal del cultivo a través de los balances hídricos (Gómez et al., 1991). En la Tabla 1-1 se especifican algunos factores naturales de los cultivos de café por zona.

Tabla 1-1: Factores naturales generales por zona de cultivos de café

Origen	Balace Hídrico	Luminosidad	Temperatura media (°C)	Suelos	Observación	Referencia
Sierra Nevada	Varía entre 1228 y 2708 milímetros del lluvia al año	Alta luminosidad durante diciembre y febrero. Varía entre 1453 y 2379 horas de sol al año	20 y 22	De naturaleza arcillosa con contenidos bajos de nutrientes para el cultivo	Requerimiento de sombrío para el cultivo de café.	Resolución 2484 de 30 de enero de 2017
Huila	Varía entre 1300 a 1640 milímetros de lluvia al año	1200 y 1250 horas de sol al año	18-19	Cenizas volcánicas y áreas de materiales ígneos consolidados de naturaleza en su mayoría granítica	Por los factores naturales puede ser un café más ácido.	Resolución 17989 de 16 de abril de 2013
Caldas	Varía entre 2000 a 3000 milímetros de lluvia al año	1235 y 1250 horas de sol al año	18-20	Cenizas volcánicas	Por los factores naturales puede ser un café más ácido.	(IGAC, 2003)

1.3 Proceso de transformación a café tostado

El proceso de transformación del café tostado y tostado molido en Colombia incluye una recolección manual de los frutos maduros (*handpicking*), beneficio generalmente por vía húmeda, secado, trilla, tueste y molido (Rodríguez et al., 2015).

El procesamiento húmedo, implica una serie compleja de pasos, incluida la eliminación mecánica de la piel y la pulpa del café, la degradación microbiana (fermentación) de la capa de mucílago y, finalmente, remoción de agua por secado al sol (De Melo Pereira et al., 2019). De lo anterior, se ha comprobado que aspectos como la fermentación, realizan una variación importante en los compuestos volátiles (Puerta, 2000). A continuación, en la trilla del café, se separa el pergamino o película, y surge lo que es conocido como café verde o café almendra.

En el tueste, los granos de café verde son sometidos a temperaturas promedio entre 180 °C y 250 °C de acuerdo con el perfil de tueste deseado, y al equipo de tostión empleado. En esta etapa, el café verde es calentado uniformemente; los granos de café cambian de color y es donde sucede la mayor generación de compuestos volátiles a través de las distintas reacciones que allí suceden, como reacciones de Maillard, reacciones de pirólisis, degradación de *Strecker*, entre otras. Al final del tuestado, los granos estallan debido al aumento de la presión interna, y el estallido de los granos de café indica que el tuestado debe detenerse por enfriamiento (*quenching*) (Cid & de Peña, 2015). Un tueste muy ligero, no permite el desarrollo de compuestos volátiles; un proceso de tueste medio conduce a un sabor y aroma más equilibrados a menudo con notas de sabor cítrico; y un tueste oscuro, desarrolla compuestos altamente volátiles, es decir, ácidos y furanos cobrando mayor importancia al aporte de compuestos menos volátiles, como, por ejemplo, la pirazina y la piridina (Bodner et al., 2019).

Finalmente, el proceso de transformación culmina, para el caso del café tostado molido, con la molienda del café, de donde se controlan las propiedades físicas del grano tostado (densidad, humedad, temperatura) con el fin de reducir el tamaño de partícula. Según la Norma Técnica Colombiana 2441:2011 se pueden tener moliendas gruesas (700-900µm), medias (500-700 µm) y finas (300-500 µm).

En la figura 1-2 se muestran las etapas principales del proceso de transformación del café tostado y molido.

Figura 1-2: Proceso de transformación del café tostado y molido



Fuente: Adaptado de (Wang et al., 2022). Factores que influyen en los compuestos volátiles/aromáticos del café

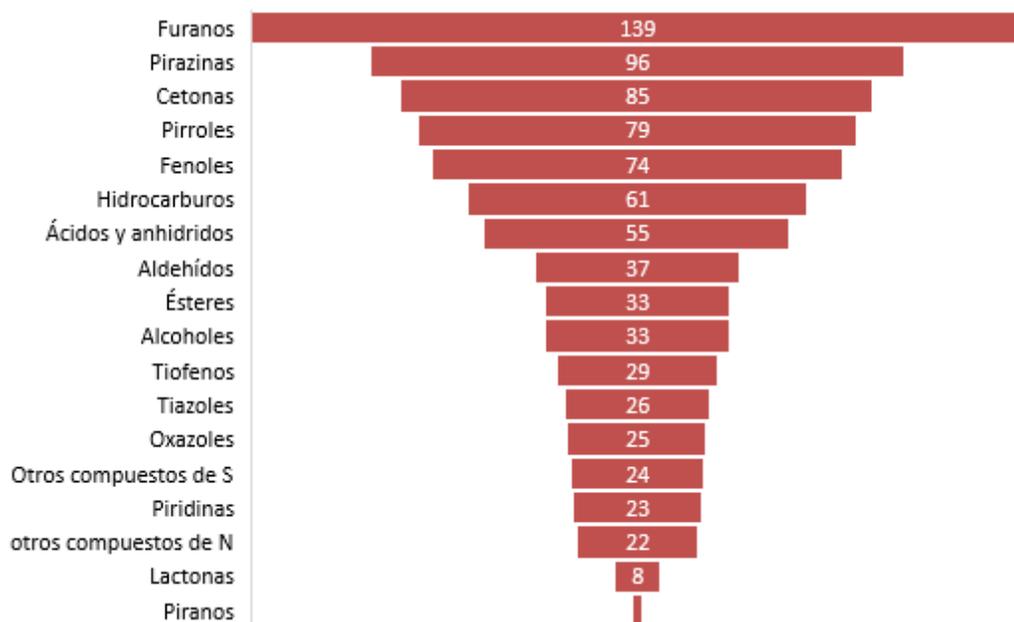
1.4 El aroma del café

1.4.1 Compuestos aromáticos encontrados en café tostado

Los compuestos volátiles característicos del aroma han sido estudiados tanto en café verde como en café tostado. Los compuestos volátiles, a pesar de su proporción marginal de solamente un 0,1% del peso del café tostado, hacen que el café sea considerado uno de los productos más aromáticos.

Aunque algunos compuestos sólo están presentes en concentraciones mínimas, son capaces de dar al café toques amargos, ácidos o dulces distintivos (Puerta & Rojas, 2017). En la figura 1-3 se muestran algunos componentes aromáticos encontrados en el café tostado.

Figura 1-3: Compuestos aromáticos encontrados en café tostado



Fuente: Adaptado de (Puerta, 2011)

La presencia de furanos se asocia a aroma caramelo, paja, césped, azúcar quemado, almendra, ahumado, astringente, frutal; la presencia de pirazinas, a aroma chocolate, tierra, moho, nuez, tostado, graso, maíz, alquitrán, pimentón, maní, rancio; la presencia de fenoles un aroma característico a tabaco, ahumado, clavo, fenólico, quemado, caucho astringente, amargo, picante, ferroso. Por su parte, la presencia de ésteres y alcoholes,

otorgan notas olorosas a floral, dulce, frutal, mohoso, tierra, tostado, verde, herbal, rancio. La presencia de piridinas otorga notas aromáticas amargas, mantequillas, y la presencia de aldehídos, aromas vinosos, de miel, malta, ácido, fermentado, herbal, vainilla, tostado, rancio (Puerta, 2011).

Se señala que la cantidad de compuestos volátiles aromáticos del café verde es muy diferente a la del café tostado. El café verde no contiene ninguno de los importantes aromas del café, aunque se pueden observar grupos similares de compuestos. De hecho, la mayoría de los compuestos importantes del aroma del café se forman durante el tratamiento térmico (tostado) y su contenido depende fundamentalmente del perfil de tueste a temperatura temporal y del grado de tueste (Yeretian et al., 2019). Los grupos que no están presentes en el café verde, pero que son importantes para el aroma del café tostado, son las furanonas, fenoles y compuestos que contienen azufre. En la figura 1-4 se muestra un esquema práctico de los compuestos volátiles en el café según las distintas etapas de transformación.

Figura 1-4: Perfiles aromáticos del café por etapa



Fuente: (Yeretian et al., 2019). Perfiles aromáticos a través de espectrometría de masas de reacción de transferencia de protones (pTr-ToF-MS) en café como granos enteros verdes, granos enteros tostados, granos tostados y molidos y café en bebida. Los volátiles de café molido muestran intensidades más fuertes.

Se identifica que la mayor intensidad de compuestos volátiles aromáticos se encuentra en el café tostado y molido, y que muchos de estos compuestos, siguen remanentes en el café como bebida, aunque en menor proporción. Es importante decir, que estos grupos volátiles se encuentran como resultado de la acción de precursores que son los compuestos que necesitan ser liberados para percibir el aroma y se producen por ejemplo

ante efectos de degradación y reacciones Maillard por acción del tueste. En la Tabla 1-2 se muestran algunos grupos volátiles de impacto en el aroma del café tostado y sus precursores.

Tabla 1-2: Grupos volátiles de impacto en el aroma de café tostado

Grupo volátil	Precusores	Ejemplo
Pirroles/alquilpirroles	Aminoácidos+ carbohidratos Hidroxiaminoácidos	N-metilpirrol
Furanonas	Sacarosa	Dihidro-2-metil-3(2H)- Furanona
Furaldehídos	Sacarosa Arabinogalactanos	2-furaldehido
Alquifuranos	Arabinogalactanos	5-metil-2-vinilfuranol
Pirazinas/alquilpirazinas	Aminoácidos + carbohidratos Hidroxiaminoácidos	Metilpirazina
Alquilpirroles	Aminoácidos+ carbohidratos	2-Acetil-1-metilpirrol
Compuestos carbocíclicos	Sacarosa	3-Metil-1,2-Ciclopentanodiona
Piridinas	Trigonelina	Piridina
Fenol	Hidroxiaminoácidos Ácidos clorogénicos	Fenol

Fuente: (Bona & Da Silva, 2016)

Estos compuestos volátiles tienen distintos umbrales de detección, algunos de los cuales se presentan en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3: Límites de detección de compuestos aromáticos en café tostado

Compuesto	Concentración (ppb)	Aroma	Límite de detección (ppb)
2-Metoxi-3-isopropilpirazina	2,4	Terrosa, guisante, haba	0,002
1-octeno-eno	-	Herbal, hongos, terroso, mohoso, sucio	0,0036
Linalool	-	Floral, cítrico, naranja, ceroso, rosa	0,17
2-metoxi-4-vinilfenol	8000–64800	Especiado, madera seca, ámbar fresco, cedro, maní tostado	0,75
Furfural	5850-19370	Dulce, chocolate	200
Ácido 3-metilbutírico	18060-32180	Queso, leche, ácido,	700
2,3-dimetilpirazina	2580-6100	Mantequilla de maní, nutela,	800

Fuente: (Yeretzian et al., 2019)

Como se evidencia, los límites de detección de algunos compuestos volátiles de presencia en café tostado se encuentran en concentraciones mínimas como el caso de 1-octeno-eno y 2-metoxi-3-isopropilpirazina, razones por las cuales se ratifica que el café tostado es considerado uno de los alimentos más aromáticos. Es importante decir, que, entre las sustancias aromáticas, se presta especial atención a aquellos compuestos que proporcionan un aroma característico, los cuales son llamados odorantes claves de

impacto o de carácter (Belitz et al., 2009). En la Tabla 1-4 se muestran algunos aromas claves en granos de café tostado, su concentración e impresión.

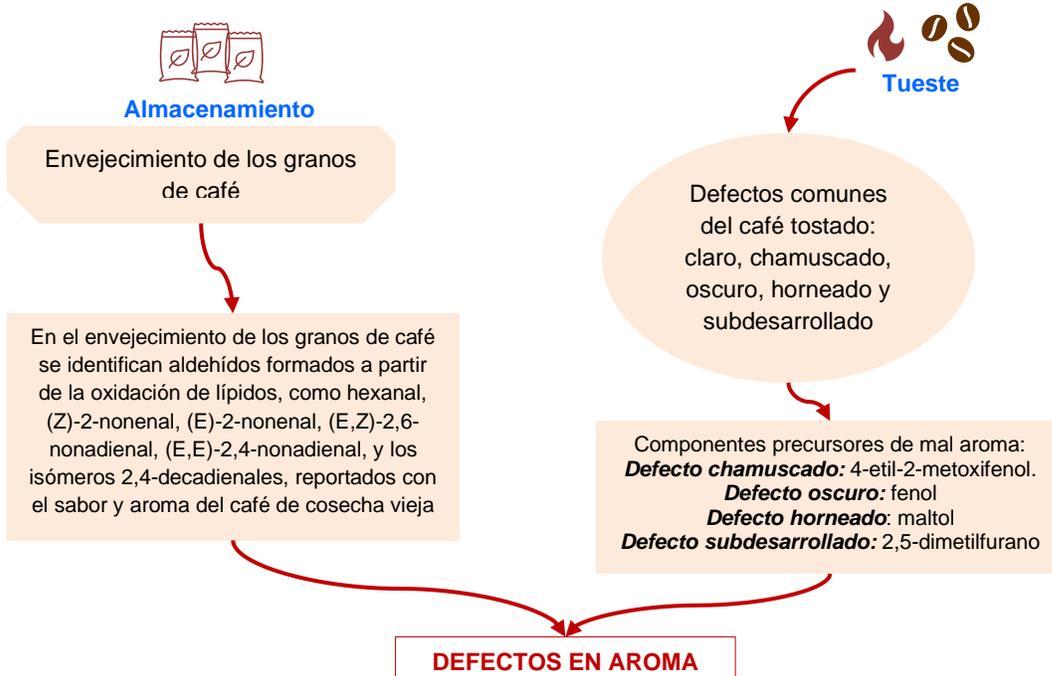
Tabla 1-4: Grupos volátiles de aromas claves y concentración en café tostado.

Odorante	Concentración en café tostado $\mu\text{g kg}^{-1}$	Impresión
3-isobutil-2-metoxipirazina	97	Como un guisante
2-metoxi-3,5-dimetilpirazina	1,1	Tierra
2-metoxi-3-isopropilpirazina	2,4	Como un guisante
4-vinilguayacol	39000	Picante, fenólico
4-etilguayacol	4060	Picante, fenólico
(E)- β -damascenona	255	Frutal, como miel

Fuente: (Oestreich, 2010)

Finalmente, los defectos en el aroma en café tostado se pueden originar por deficiencias del manejo en postcosecha, en las etapas de secado o almacenamiento, o en el proceso de tueste. En la figura 1-5 se presentan algunos defectos del aroma del café en las etapas de almacenamiento y tueste.

Figura 1-5: Defectos del aroma del café en las etapas de almacenamiento y tueste



Fuente: Adaptado de (Yang et al., 2016; Toci & Farah, 2014)

1.4.2 Análisis sensorial del aroma en café tostado

Para el entrenamiento en el reconocimiento de olores del café tostado y molido en un panel sensorial, se emplea típicamente la nariz del café “*le nez du café*”, herramienta conformada por 36 aromas dispuestos en botellas de ámbar, en donde los panelistas perciben atentamente los aromas, y a través de un recuerdo o una similitud establecen el aroma y su nombre. Está conformada por cuatro grupos aromáticos: enzimáticos, de caramelización, destilación seca, y contaminación aromática. Cada grupo incluye nueve aromas positivos y negativos. Esto permite que el panelista pueda detectar, memorizar y reconocer olores, para apreciar la calidad del café (Virtualpro, 2022). Estos grupos aromáticos se encuentran referenciados en la rueda de sabores y aromas de la Asociación de Cafés Especiales (SCA).

1.5 Clasificación del café

Las muestras de café se pueden clasificar en función de muchos criterios, como por ejemplo la relación con la zona geográfica de origen, lo que significa que cada muestra puede tener características sensoriales propias. Se conoce café con denominación de origen, a los cafés que provienen de una región o finca con cualidades únicas, los cuales son preferidos por sus atributos en sabor y aroma, considerándose con sellos de calidad. El Café de Colombia está protegido con denominación de origen, y dentro del país; son reconocidos como cafés de origen el café de Nariño, Cauca, Huila, Santander y Sierra Nevada. Un acercamiento a las características aromáticas por denominación se muestra a continuación (Tabla 1-5).

Tabla 1-5: Descriptores del perfil de aroma de café colombiano con denominación de origen

Denominación	Resolución	Descriptores en aroma
Café de Colombia	Resolución 4819 de 4 de marzo de 2005	Aroma pronunciado y completo.
Café de Nariño	Resolución 6093 de 11 de febrero de 2011	Aroma muy pronunciado.
Café de Cauca	Resolución 41788 de 10 de agosto de 2011	Fragancia y aromas muy fuertes y acaramelados.
Café del Huila	Resolución 17989 de 16 de abril de 2013	Fragancia/aroma intenso con sensaciones frutales y acarameladas
Café de la Sierra Nevada	Resolución 2484 de 30 de enero de 2017	En su fragancia y aroma se perciben notas dulces y anueizadas.

El café también es posible clasificarlo según su análisis sensorial, de donde es evaluado por sus atributos según los criterios dados por la SCA. En concordancia con el puntaje total de la taza por un panel catador entrenado (*Q grader*) se encuentran que para puntajes totales <80 se consideran cafés por debajo de calidad especial, de 80-84,99 muy bueno con calidad especial, 85-89,99 excelente con calidad especial y de 90-100, categoría sobresaliente especial.

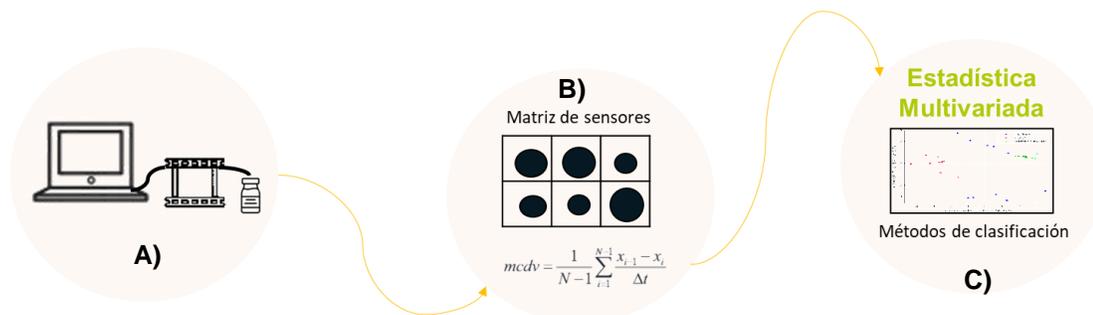
Esta evaluación, se realiza en 10 atributos, 7 que evalúan la calidad del café y 3 que evalúan los lotes de café defectuoso. La fragancia/aroma es uno de los atributos, de donde la fragancia hace relación a los componentes volátiles del café molido en seco, y el aroma, el olor después de la adición de agua caliente o "café en taza". En este trabajo de investigación se abordará el aroma como la composición de volátiles en granos de café tostado y tostado molido secos.

1.6 Nariz electrónica

La nariz humana sigue siendo el "instrumento" principal que se utiliza para evaluar el olor o el sabor de varios productos industriales. Las moléculas de olor producidas por el alimento se extraen hacia la cavidad nasal y a través del área olfativa (epitelio) debajo del bulbo olfatorio son percibidos por los cilios de las células olfativas y actúan como receptores quimio sensoriales (Gardner et al., 1992). Sin embargo, el problema es que las sensaciones olfatorias son efímeras y no son fáciles de describir, cada persona presenta diferente sensibilidad ante la intensidad de los olores (Puerta, 2011), por lo cual buscar dispositivos como la nariz electrónica que ayudan en la evaluación de aromas se ha vuelto de mayor utilidad.

Básicamente, la nariz electrónica identifica compuestos de aroma a través de 3 etapas principales dentro del equipo que le permiten operar: una etapa de concentración de los componentes volátiles de la muestra, una etapa de identificación en el arreglo de los sensores y finalmente una etapa de análisis estadístico. Estas tres etapas principales, se muestran en la figura 1-6.

Figura 1-6: Esquema de operación nariz electrónica.



Fuente: Adaptado de: (Yeretzian et al., 2019). Esquema de operación de nariz electrónica. A) Etapa de concentración de volátiles B) Identificación de los compuestos volátiles en el arreglo de sensores C) Análisis de datos por estadística multivariada.

En la primera etapa se busca ofrecer en la muestra condiciones (temperatura, presión, flujo de gas) que permitan una extracción y reconocimiento aromático óptimo. Las características principales de la constitución de la cámara de concentración, es que sea en materiales apropiados y contenga sistemas de inyección milimétricos. En esta etapa, la técnica de “espacio de cabeza” o *headspace*, es uno de los métodos más utilizados. Esta técnica se basa en la generación de una fase de volátiles, en equilibrio con la muestra, ya sea sólida o líquida. El *headspace* estará formado por componentes volátiles propios de la muestra original, por lo que puede considerarse como una representación fidedigna de la composición aromática de la sustancia a analizar (Busto, 2002). Es importante la adecuación de la muestra o el analito para la medición (Maekawa et al., 2001), y conceder tiempo suficiente para acumular una gran concentración de volátiles y obtener una buena intensidad en la respuesta de los sensores (Durán et al., 2014).

En la segunda etapa, la señal llega al arreglo de sensores. El método de convertir la naturaleza de la señal generada en el sensor a otra forma de señal adecuada (generalmente eléctrica) depende esencialmente del sensor. Por ejemplo, los circuitos electrónicos finalmente producen señales eléctricas en forma de voltaje o corriente en rangos específicos, y de otro modo, los elementos de conversión variables son necesarios cuando la variable de salida de un transductor primario está en una forma inconveniente y tiene que convertirse en una forma más conveniente (Patel, 2014). Finalmente, la tercera etapa, implica el procesamiento de datos por estadística multivariada.

El arreglo de sensores consiste en un número de sensores que son construidos con una variedad de materiales químicos o biológicos sensibles al aroma. La determinación del tipo

de sensor a utilizar dependerá de la condición aromática a evaluar y la disponibilidad. Los sensores pueden ser clasificados como se presenta a continuación (Tabla 1-6).

Tabla 1-6: Tipos de sensores empleados en nariz electrónica

Principio	Medida	Tipo de Sensor
Conductimetría	Conductancia	MOS*
Capacitivo	Quimio resistores	Polímero conductor
	Capacitancia	Polímeros
Potenciometría	Quimio capacitor	Diodos
Calorimetría	Voltaje	
Gravimétrica	Temperatura	Piroeléctricos
	Quimio sensores térmicos	Termocuplas
Óptica	Piezoeléctrica	QCM*
Amperométrica	Refractiva	Fluorescencias
		Quimio-fluorescencias
		Electrocatalizadores

Fuente: Adaptado de: (Pearce et al., 2003)

*MOS: semiconductores de óxido de metal.

*QCM: Biosensores basados en microbalanza de Cristal de Cuarzo

Estos sensores no son específicos, es decir, no están diseñados para identificar compuestos determinados, sino que reaccionan ante un amplio espectro de ellos, lo que permite que, al tener varios sensores en conjunto, se obtenga un patrón de señales afines a un olor (Guzmán, 2012). Los sensores comúnmente utilizados, están los semiconductores de óxido de metal (MOS), que son de bajo costo, duraderos, y de buena sensibilidad para gases (Tiggemann et al., 2017). Se basan en la conductividad eléctrica modulada como consecuencia de la reacción producida entre el semiconductor y los gases presentes en la atmósfera, mediante la detección de las variaciones de conductividad eléctrica en las películas sólidas por el fenómeno de adsorción (Castañeda, 2018).

Para los arreglos de sensores, Fraden (2010) indica que la combinación de diferentes tipos de sensores químicos (desde 2 hasta 10 de estos dispositivos), así como el uso de gran cantidad de sensores permite que se complementen los solapamientos de las gamas respectivas de detección, produciendo así una detección con más calidad. Flores & Ku, (2011) ratifican también que, a mayor número de sensores, se disminuyen los errores de interferencia, pero pueden generar problemas en costos, ya que se aumenta la complejidad computacional, es decir; se puede aumentar el tiempo de procesamiento de los datos, como, por ejemplo, cuando se usan redes neuronales artificiales.

Patel (2014), indica que existen algunas otras características importantes a evaluar en un sensor, y que sirven como medida para estandarizar como son: exactitud del sensor, condición ambiental, limitaciones para temperatura y humedad del sensor, rangos y

Se encuentra que, dentro de las palabras recurrentes en el mapa bibliométrico, denotan el uso de la nariz electrónica para café como herramienta de control de calidad, reconocimiento de patrones, clasificación de muestras, y utilizada en café verde, café tostado y café en bebida. Se evidencia su utilización en combinación con otros equipos instrumentales como lenguas electrónicas, espectrómetros de masas, y cromatógrafos de gases.

En el análisis en Scopus de los países con publicaciones sobre utilización de nariz electrónica y café, se identifican que entre los países con mayores publicaciones se encuentran Italia, China, Japón y Estados Unidos. Al año 2022 Colombia presenta una publicación de uso de nariz electrónica en café para diferencias dadas por la calidad del café (Rodríguez, 2010) y un estudio de la fragancia y aroma en un prototipo de nariz electrónica (Ceballos et al., 2020).

En la Tabla 1-7 se detallan algunos de los estudios realizados, las líneas de investigación, y las técnicas estadísticas multivariadas empleadas en el uso de nariz electrónica en café, a nivel nacional e internacional.

Tabla 1-7: Estado del arte de aplicaciones de nariz electrónica para evaluación del perfil aromático en café

Línea de investigación	Autor (es)	Tipo de estudio	Algoritmo procesamiento de datos
	(Rodríguez et al., 2010)	Analizaron y compararon diferentes tipos de cafés: excelsos (tipo exportación) y pasillas (con mayor probabilidad de granos defectuosos), en café almendra variedad Arábica. Para tal fin, utilizaron una matriz de 8 sensores de gases de óxido de metal.	PCA ANN
Calidad del café verde y tostado	(Toci & Farah, 2014)	Caracterizaron perfiles volátiles de café defectuoso proveniente de Brasil, examinando granos verdes y tostados identificando un total de 159 compuestos aromáticos en las muestras. En general, café defectuoso mostró un mayor número y concentración de compuestos volátiles en comparación con café control, especialmente pirazinas, pirrol y fenoles.	PCA
	(Liberto et al., 2019)	Estudiaron el potencial y límites de la técnica de nariz electrónica y espectrometría de masas (HS-SPME-MS o MS-EN) combinada con quimiometría para su uso como técnica objetiva, para predecir la calidad sensorial del café en la taza de los granos crudos entrantes.	PCA PLS-DA

Línea de investigación	Autor (es)	Tipo de estudio	Algoritmo procesamiento de datos
Origen y especie	(Sberveglieri et al., 2011)	Realizaron la distinción de compuestos volátiles de café de diferentes orígenes, Guatemala, San Salvador y el Salvador.	PCA
	(Flambeau et al., 2017)	Realizaron la discriminación de variedades de cafés tipo Bourbon lavados de Ruanda, de acuerdo con su origen y procedencia, de diferentes zonas por su perfil aromático. En las condiciones de operación en la nariz electrónica, el <i>headspace</i> fue generado por un muestreador automático durante 15 minutos a 60 °C con agitación a 500 rpm.	PCA DFA
	(Knysak, 2017)	Analizaron perfiles de compuestos volátiles en granos de <i>Coffea arábica</i> y <i>Coffea canephora</i> sin tostar de diferentes países. Con las estadísticas multivariadas se permitió la identificación y asignación inequívoca de muestras a una especie de café en particular.	PCA
Métodos de procesamiento	(Michishita et al., 2010)	Aplicación de la nariz electrónica para evaluar el efecto de la temperatura en cafés espressos. Para la validación de los datos, correlacionaron con los datos obtenidos de la cromatografía de gases, análisis sensorial y nariz electrónica. Los sensores empleados fueron tipo MOS.	LDA ANN
	(Buratti et al., 2017)	Aplicaron sentidos electrónicos para evaluar el efecto de la temperatura de preparación en las propiedades sensoriales de los cafés espresso producidos por una máquina de barras de última generación. De acuerdo con estos resultados, los sentidos electrónicos se pueden aplicar para evaluar la influencia de los parámetros de percolación en los atributos sensoriales de este café.	PCA
	(Dong et al., 2019)	Al café secado por distintas metodologías (secado a temperatura ambiente, por secado solar, secado con bomba de calor, con aire caliente y secado por congelación) le investigaron los perfiles volátiles de los granos de café tostados mediante el uso de nariz electrónica. Los hallazgos encontrados pueden ser utilizados para procesos de deshidratación.	PCA
Cafés comerciales	(Gardner et al., 1992)	A través de la utilización de 12 sensores tipo MOS, lograron identificar tres cafés comerciales, determinando la composición aromática de la mezcla del café, y los distintos niveles de tueste en las muestras.	DFA
	(Pardo et al., 2000)	Distinción entre cuatro mezclas comerciales de café, que contienen hasta 12 tipos de cafés. Se utilizaron sensores tipo MOS.	PCA ANN
	(Thepudom et al., 2013)	Aplicación de nariz electrónica para distinguir diferentes marcas de productos de café instantáneo y clasificar los aromas de café en diferentes	PCA

Línea de investigación	Autor (es)	Tipo de estudio	Algoritmo procesamiento de datos
		mezclas. Se utilizaron sensores tipo MOS. Los resultados revelan que las concentraciones y temperaturas pueden afectar el aroma de la calidad del café.	
	(Makimori & Bona, 2019)	Utilizaron una nariz electrónica, con siete sensores MOS, para analizar y diferenciar 53 muestras de seis cafés instantáneos comerciales diferentes, producidos por la misma industria.	ComDim LDA

PCA: Análisis de componentes principales

ANN: Redes neuronales

DFA: Análisis factorial discriminante

ComDim: Análisis de dimensiones comunes

LDA: Análisis discriminante lineal

PLS-DA: Regresión parcial de mínimos cuadrados con validación cruzada

Este estado de arte permite ver que el impacto del uso de la nariz electrónica se encuentra enfocado en la evaluación de la calidad del café, en la discriminación según su origen y evaluación del comportamiento de los aromas en café por método de procesamiento; así como descripción aromática de cafés comerciales.

El tipo de sensor más empleado fue tipo MOS con materiales como SnO₂, TiO₂, ZnO, ZrO₂, y las técnicas estadísticas multivariadas más empleadas fueron PCA y DFA, pero también se encuentra que ha sido utilizada ANN para la clasificación de las muestras.

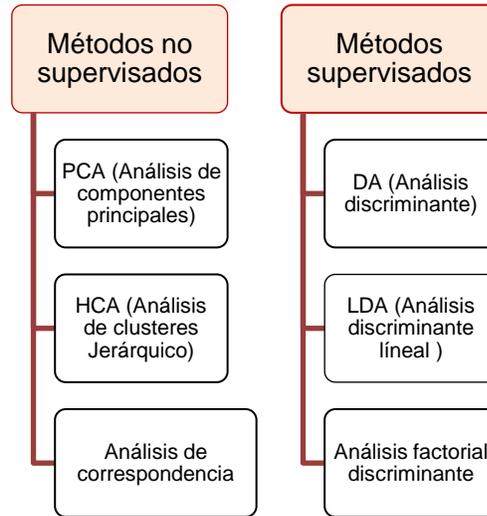
A nivel industrial se visualiza el impacto de la nariz electrónica como una herramienta práctica para valoración aromática de líneas de producto, siendo capaz de distinguir entre mezclas de café, tipos de cafés: cafés tostados molidos, solubles, liofilizados entre otros; validación de origen y trazabilidad, que permitan estandarizar perfiles aromáticos y que contribuyan en la toma de decisiones.

1.8 Técnicas estadísticas multivariadas empleadas para la evaluación de datos de nariz electrónica

Después de la adquisición de la señal, la categorización o clasificación se puede hacer en función de ciertas características, con métodos supervisados o no supervisados, basados en modelos o libres de modelos, cualitativas o cuantitativas (Pearce et al., 2003). A

continuación, se muestran las técnicas estadísticas multivariadas empleadas para la evaluación de datos obtenidos por nariz electrónica (figura 1-8).

Figura 1-8: Técnicas estadísticas multivariadas empleadas para la evaluación de datos obtenidos con nariz electrónica.



1.8.1 Métodos no supervisados

Análisis de componentes principales (PCA)

Es utilizada para describir un conjunto de datos en términos de nuevas variables no correlacionadas. PCA considera todas las variables y acomoda la estructura total de datos; siendo un método para el análisis exploratorio de datos, que se puede aplicar en la práctica a cualquier matriz (Varmuza & Filzmoser, 2009). Es un método capaz de reducir la información dimensional a través de alta agrupación correlacionando información dentro de un nuevo sistema y encontrando grupos de ejemplos. Este análisis matemático transforma la información del sensor en componentes ortogonales, conocidos como componentes principales (Zhang et al., 2018).

El procedimiento matemático para calcular los componentes principales consiste en establecer los eigenvalores y eigenvectores de la matriz de correlación C - o de la matriz de covarianza S - obtenidos a partir de la matriz de datos X . Para obtener este resultado, la matriz de correlación o la de covarianza- es diagonalizada, consiguiéndose una nueva

matriz llamada matriz de eigenvalores Λ . (Frank & Todeschini, 1994). En síntesis, PCA está dividido en 3 grandes parámetros:

1. Los eigenvalores deciden cuantos componentes se retienen para el análisis.
2. Los eigenvectores analizan las variables
3. Los scores que analizan las muestras

El análisis se realiza gráficamente en la matriz de *Loadings L* y *scores T*.

Análisis de clústeres jerárquico (HCA)

El objetivo es obtener grupos de objetos de forma que, por un lado, los objetos pertenecientes a un mismo grupo sean muy semejantes entre sí, y por el otro, los objetos pertenecientes a grupos diferentes tengan un comportamiento distinto entre si con respecto a las variables analizadas. Los resultados obtenidos son representados en forma de un gráfico bidimensional llamado “dendograma” (Beebe et al., 1998).

Análisis de correspondencia (AC)

Es una técnica estadística que se aplica al análisis de tablas de contingencia y que construye un diagrama cartesiano basado en la asociación entre las variables analizadas (Clarke & Greenacre, 1985).

1.8.2 Métodos supervisados

Análisis discriminante (DA)

Técnica de clasificación paramétrica probabilística, que maximiza la varianza entre categorías y minimiza la varianza dentro de las categorías.

Análisis discriminante lineal (LDA)

Se utiliza para encontrar una combinación lineal de rasgos que caracterizan o separan dos o más clases de objetos o eventos. El LDA calcula las funciones de discriminantes, de manera similar al PCA en un gráfico bi o tridimensional de los datos generados, sin embargo, este último valora la distribución entre clases y su distancia la una de otra, siendo capaz de recolectar información de todos los sensores para mejorar la resolución de las clases.

Análisis factorial discriminante (DFA)

A diferencia del PCA, que puede considerarse un método de rotación de bases, el análisis factorial se basa en un modelo estadístico con ciertos supuestos del modelo. Al igual que el PCA, el análisis factorial también da como resultado una reducción de la dimensión, pero mientras que los principales componentes simplemente se derivan (Varmuza & Filzmoser, 2009).

1.8.3 Otros métodos

Análisis factorial múltiple (MFA)

Es una técnica multivariante que se utiliza para describir las relaciones entre diferentes variables en estudio (variables observables) con nuevas variables denominadas factores, donde el número de factores es menor que el número de variables originales (Alkarkhi & Alqaraghuli, 2019). Para que sea adecuada para el análisis factorial, la correlación debe tener ciertas propiedades; principalmente debe haber suficiente interrelación (correlación) entre las variables. En otras palabras: no todas las matrices de correlación son adecuadas para el análisis factorial (Backhaus et al., 2021).

2. Estandarización de parámetros de análisis para evaluar el perfil aromático de café colombiano de distintas zonas, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado

2.1 Resumen

En este estudio, el perfil aromático utilizando nariz electrónica fue usado para caracterizar cinco clases de cafés colombianos tostados con origen en diferentes zonas de Colombia: Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (Magdalena). Para esto, se realizó la estandarización de determinados parámetros de operación en nariz electrónica comercial con 10 sensores de óxido metálico (MOS), utilizando diseño factorial 3^2 , variando el flujo de gas y el tiempo de equilibrio del *headspace*, obteniendo un flujo de gas de 150 mL/min y tiempo de equilibrio del *headspace* de 10 min. Se evaluó la repetibilidad de la técnica a través de los coeficientes de variación (CV) considerando como resultado confiable un valor inferior al 10% para cada sensor. Con los parámetros estandarizados se analizaron las muestras de café por origen, las cuales se lograron caracterizar por su perfil aromático a través de análisis de componentes principales (PCA). Los resultados presentan a la nariz electrónica como una herramienta útil para valorar café por orígenes.

2.2 Introducción

La nariz electrónica ha demostrado ser una buena alternativa a las técnicas tradicionales en el análisis de alimentos para la determinación del perfil olfativo (Hong et al., 2014). Una nariz electrónica es un arreglo de sensores de gas que dan una respuesta de huella dactilar a volátiles específicos, que luego se pueden evaluar por patrón algoritmos de reconocimiento o técnicas estadísticas multivariadas (Tan & Xu, 2020). La estandarización del método consiste en encontrar aquellos parámetros operacionales y de preparación de

la muestra que garanticen una respuesta adecuada y reproducible por parte del equipo (Zuluaga et al., 2014).

De lo anterior, los sensores de la nariz electrónica tienen cierta especificidad a un grupo de compuestos. Patel (2014) indica que se debe evaluar la exactitud del sensor, la condición ambiental, limitaciones para temperatura y humedad del sensor, rangos y medidas límites del sensor. También la preparación adecuada de la muestra permite optimizar el intervalo de concentración y la respuesta transitoria de un sensor ante un cambio controlado en la concentración de los analitos. Diferentes métodos de análisis tienen diferentes intervalos de concentración y, en la mayoría de los casos, el intervalo es específico del analito, donde existirá un intervalo dentro del cual los resultados tendrán mayor precisión y exactitud (Moreno et al., 2009). Para obtener una respuesta fiable por parte de la nariz electrónica, se deben considerar algunas condiciones, las cuales están ligadas a factores propios de la muestra, como temperatura, cantidad de muestra y volatilidad de las sustancias presentes en la matriz, así como factores del equipo, como tiempo de limpieza de los sensores, tiempo de muestreo, flujo de gas hacia los sensores y factores externos, como la calidad del aire circundante (Zuluaga et al., 2014).

Con estas consideraciones, se reconoce la importancia de tener procesos de medición estandarizados que permitan tener confiabilidad en el análisis del perfil aromático de muestras en nariz electrónica. Vale decir, que el uso de nariz electrónica en café tostado se ha utilizado en la discriminación de cafés comerciales (Gardner et al., 1992), caracterización de café espresso con distintos perfiles térmicos (Buratti et al., 2017), clasificación de cafés instantáneos para control de calidad (Thepudom et al., 2013) y clasificación de cafés comerciales producidos en una misma industria (Makimori & Bona, 2019).

Por eso, con base en los anteriores comedimientos, y buscando consolidar el uso de la nariz electrónica como herramienta de calidad para identificación de huellas aromáticas en matrices de café, este estudio tuvo como objetivo estandarizar y validar las condiciones de determinados parámetros de operación de nariz electrónica comercial para evaluación de cinco muestras de café tostado variando el tiempo de equilibrio del *headspace* y el flujo de gas hacia el arreglo de sensores, que permitieran la separación de las muestras de distintas zonas de Colombia.

2.3 Materiales y métodos

2.3.1 Muestras de café

Para la estandarización de parámetros de operación en nariz electrónica se empleó café arábico (mallas 16-18), variedad Típica proveniente de la zona de Caldas. En los granos de café cereza recolectados se realizaron los procedimientos de beneficio, despulpado por vía húmeda, desmucilaginado por fermentación y secado solar. Los procedimientos de trilla fueron efectuados desde el centro de Racafé y enviados como muestra a la ciudad de Bogotá donde se realizaron todas las determinaciones analíticas en Industria Colombiana de Café y Universidad Nacional. El café verde (100 g) fue tostado en tostador especializado marca Probat BRZ2 con una temperatura de 200°C durante 10 min, obteniendo tueste claro en escala de colorimetría triestímulo CIE L*a*b* coordenada acromática valor L* = 30 y evaluado en grano.

La prueba final del proceso de estandarización de parámetros en nariz electrónica se realizó con la evaluación aromática de cinco clases de café de origen, las cuales se recibieron como café verde, en bolsa plástica hermética, y fueron almacenadas en ambiente seco, oscuro y libre de aromas, y tostadas bajo las mismas condiciones previamente mencionadas. La especificación de origen de las muestras se presenta en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Especificación de origen de muestras de café verde

Región cafetera	Origen	Municipio/Distrito	Pase de cosecha	Mes	# de muestras	Cantidad (kg)
Centro sur	Huila	Timaná	Cosecha principal	Junio	1	2
	Huila	Timaná	Cosecha Mitaca	Diciembre	1	2
Norte oeste	Magdalena	Sierra Nevada	Recolección tardía	Junio	1	2
	Magdalena	Sierra Nevada	Recolección principal	Diciembre	1	2
Centro occidente	Caldas	Sin especificación	Cosecha Mitaca	Junio	1	2

2.3.2 Estandarización de parámetros de operación en nariz electrónica

En el análisis se empleó nariz electrónica comercial marca *Airsense Analytics GmbH PEN3* (Schwerin, Alemania) con 10 sensores tipo MOS. El grupo de compuestos asociados a la nariz electrónica se muestra en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2: Grupo de compuestos asociados a los sensores tipo MOS de la nariz electrónica

Sensor	Grupo de compuestos
W1C	Compuestos aromáticos
W5S	Amplio rango de compuestos, especialmente nitrogenados
W3C	Compuestos aromáticos
W6S	Principalmente hidrógeno
W5C	Compuestos aromáticos y alifáticos
W1S	Hidrocarburos de cadena corta
W1W	Compuestos azufrados
W2S	Alcoholes
W2W	Compuestos azufrados y clorados
W3S	Compuestos alifáticos de cadena corta.

Fuente: (Zuluaga et al., 2014)

Ensayos de medición en nariz electrónica

Una cantidad equivalente a 0,5 g de café tostado fue ubicada en viales de vidrio de 10 mL. Sobre la muestra se ubicaron láminas de gasa estéril en el interior para evitar el taponamiento de la manguera que lleva los compuestos volátiles con fracciones sólidas de muestra y posteriormente los viales fueron sellados con septas de silicona.

Los parámetros de operación óptimos fueron evaluados con las respuestas obtenidas de los sensores a través del software Win Muster (Airsense, Alemania) expresadas cuantitativamente como un valor de conductancia o coeficiente medio del valor diferencial (mcdv) calculado mediante la ecuación (2.1).

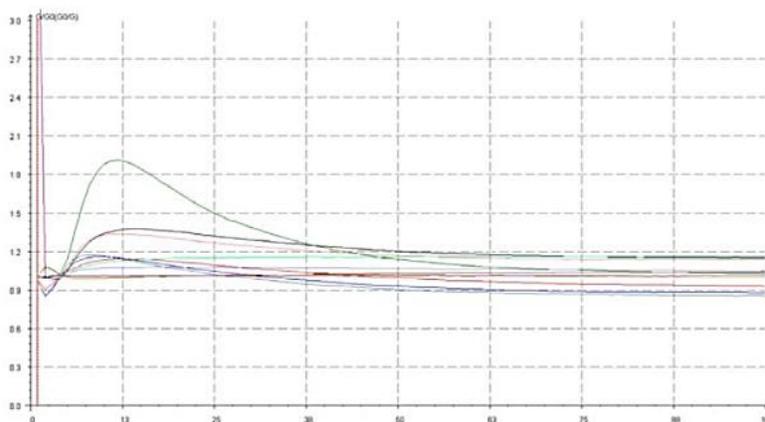
$$mcdv = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{x_{i-1} - x_i}{\Delta t}$$

(2.1)

Donde mcdv es el resultado del valor característico para cada perfil de sensor de cada muestra, N es el número de intervalos de tiempo analizados, X_i y X_{i+1} resultado de

conductancia en los tiempos i e $i + 1$, respectivamente; Δt es el intervalo de tiempo entre los datos de conductancia, que por defecto es 1 s. Los valores obtenidos reflejan la velocidad promedio de respuesta de los sensores y representan sus principales características (Zuluaga et al., 2014). Los gráficos típicos de PEN3 para la evaluación del perfil de compuestos volátiles, se muestran como la relación G/G_0 ; como respuesta de la conductividad eléctrica de los sensores al gas de muestra (G) en relación con la del gas portador (G_0) (eje Y) en el tiempo (s) (eje X) (figura 2-1).

Figura 2-1: Respuesta típica de los sensores de la nariz electrónica



Fuente: (Zuluaga et al., 2014)

Evaluación de condiciones óptimas para medición de compuestos volátiles de café

Diseño Experimental

Se empleó Diseño factorial 3^2 con dos factores (tiempo de equilibrio del *headspace* y flujo de gas hacia el arreglo de sensores), tres niveles y 45 ensayos (5 repeticiones por nivel), la variable de respuesta fue la conductividad de cada uno de los diez sensores de la nariz electrónica (Tabla 2-3).

Tabla 2-3: Factores y niveles del diseño para evaluar condiciones óptimas de operación en nariz electrónica

Tiempo de equilibrio del <i>Headspace</i> (min)	Flujo de gas (mL/min)
5	50
10	150
15	250

Análisis de decisión a través de prueba de ranqueo total

Se efectuó análisis de decisión a través de prueba de ranqueo total mediante el programa estadístico DART (software de uso libre de la Comisión Europea) a partir de la determinación de las funciones de utilidad y conveniencia considerando una asignación de peso del 10% para cada uno de los sensores involucrados, con función sigmoidea y valorando el tiempo de equilibrio del *headspace* como el factor dominante en el análisis. Las funciones de utilidad y conveniencia se calcularon mediante el promedio ponderado a través de la ecuación (2.2), y el promedio geométrico presentado en la ecuación (2.3).

$$U_i = \sum_{j=1}^p w_j \times t_{ij} \quad (2.2)$$

$$D_i = \sqrt[p]{t_{i1} \times t_{i2} \dots t_{ip}} \quad (2.3)$$

Donde U es la utilidad, D es la conveniencia, p es el número de variables, w es el peso asignado a la variable j , t es el valor obtenido de la función de transformación y el subíndice i representa el i -ésimo tratamiento.

Repetibilidad

Para evaluar la repetibilidad de la técnica con los parámetros estandarizados, se utilizó como elemento de criterio el valor obtenido del coeficiente de variación (CV), como la relación del promedio (\bar{X}) y la desviación estándar de acuerdo con la ecuación (2.4). Se consideraron respuestas estables por los sensores cuando el CV fue menor al 10%.

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2.4)$$

Evaluación de café tostado con parámetros optimizados

Con la estandarización de los parámetros de operación en nariz electrónica, cinco muestras de café tostado de tres zonas de Colombia fueron analizadas, efectuando 10 réplicas por cada tipo de muestra. La evaluación de agrupaciones según el origen o el

tiempo de cosecha de café se realizó a través de análisis de componentes principales (PCA). El PCA se realizó en el programa estadístico Matlab R2020b.

2.4 Resultados y discusión

La matriz de datos de los valores de conductancia (mcdv) para las respuestas de cada sensor obtenidas para perfil aromático en café tostado mediante nariz electrónica para la etapa de estandarización se presenta en el anexo A.

2.4.1 Estandarización de parámetros de operación en nariz electrónica

Evaluación de condiciones óptimas para medición de compuestos volátiles de café

En la Tabla 2-4 se muestran los resultados del análisis de varianza realizado sobre los factores, reportados como valores de conductancia dados por cada sensor de la nariz electrónica.

Tabla 2-4: Valores p obtenidos para cada respuesta del sensor (mcdv) en la etapa de estandarización.

Factor	'W1C'	'W5S'	'W3C'	'W6S'	'W5C'	'W1S'	'W1W'	'W2S'	'W2W'	'W3S'
Flujo de gas (mL/min)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0568	0,00000
Tiempo de equilibrio del <i>headspace</i> (min)	0,8527	0,0001	0,7274	0,3802	0,6853	0,1086	0,0209	0,0322	0,8089	0,0001

Valores $p < 0,05$ representaron una diferencia estadísticamente significativa, indicando que el factor o factores forjaron cambios en los resultados de conductancia obtenidas por los sensores. Con los resultados de la tabla 2-4, se encontró que el factor del flujo de gas hacia el arreglo de sensores tuvo efecto en las respuestas del 90% de los sensores de la nariz electrónica. Para los sensores W5S y W2S que tienen sensibilidad para amplio rango de compuestos aromáticos nitrogenados y alcoholes, tanto el flujo de gas como el tiempo de equilibrio del *headspace* tuvieron influencia en la conductancia, así como para los sensores W2S y W3S. El único sensor que no presentó cambios significativos en sus respuestas ante los factores evaluados fue el sensor W2W sensible a compuestos azufrados y clorados.

A través del diseño factorial 3² se encontró que el sensor W1C tuvo una mayor interacción para el valor de conductancia a flujo de 150 mL/min y las respuestas más bajas a 50 mL/min, en los distintos tiempos medidos. De igual manera, para los sensores W5S, W3C, W5C, W1W, el flujo de gas de 150 mL/min fue el que tuvo una mejor interacción con la variable respuesta. El flujo de 50 mL/min tuvo un efecto positivo en el valor de la conductancia en los sensores W6S, W1S, W2W, W3S, en tiempos de estabilización del *headspace* de 15 min. En el análisis, se evidenció que el flujo de gas de 200 mL/min no presentó mayores valores de conductancia respecto a los otros flujos evaluados por sensor. En la tabla 2-5 se presentan los valores promedios y las desviaciones estándar de los resultados de conductancia de los sensores en los flujos evaluados.

Tabla 2-5: Promedios y desviaciones estándar de los resultados de conductancia de en los flujos evaluados

Flujo de gas	W1C'	W5S'	W3C'	W6S'	W5C'	W1S'	W1W'	W2S'	W2W'	W3S'
50 mL	0,9107	0,6374	0,8780	1,0053	0,8729	1,2569	1,0040	1,4028	1,0331	1,0663
Desviación	0,1025	0,0963	0,1159	0,0073	0,1077	0,1833	0,0051	0,1476	0,0511	0,0074
150 mL	1,0305	0,9713	1,0498	0,9837	1,0669	0,7567	1,0103	0,8213	1,0207	0,9443
Desviación	0,0463	0,0821	0,0774	0,0033	0,0742	0,0679	0,0011	0,0750	0,0085	0,0060
200 mL	1,0158	0,8931	1,0308	0,9956	1,0293	0,8986	1,0039	0,9639	1,0095	0,9920
Desviación	0,0156	0,0525	0,0189	0,0021	0,0182	0,0549	0,0015	0,0741	0,0057	0,0170

Se encontró que adecuar el flujo de gas permite una respuesta fidedigna en los sensores, y de acorde al diseño factorial realizado, la respuesta más estable y con menor variabilidad en los sensores, fue el flujo de gas de 150 mL/min. Es importante señalar, que, aunque el flujo de gas puede no ser un factor muy determinante para las respuestas de los sensores, un flujo alto diluye el *headspace* llevando a pobres respuestas. Si la tasa de flujo es muy baja, los compuestos volátiles llegan gradualmente a la cámara de sensores en un largo periodo de tiempo (Zuluaga et al., 2014). También, un flujo alto podría omitir la respuesta de los componentes volátiles de menor peso que pueden ser generalmente los odorantes claves para la diferenciación de muestras de café, esto es importante, dadas las altas tasas de generación de volátiles que presenta el café tostado, por ejemplo, aquellos que difieren notablemente entre café Arábica y Robusta.

Análisis de decisión a través de prueba de ranqueo total

A través del análisis de decisión por prueba de Ranqueo total para el tiempo de equilibrio del *headspace* se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 2-6).

Tabla 2-6: Análisis de decisión para el factor del tiempo de equilibrio del *headspace*

Ranking	Objeto	Conveniencia	Utilidad
1	10 min	0,312	0,566
2	5 min	0,000	0,600
3	15 min	0,000	0,400

Se encontró que la opción más adecuada entre las combinaciones de conveniencia y utilidad para el tiempo de equilibrio de *headspace* fue de 10 min. Flambeau et al., (2017) establecieron condiciones de operación en nariz electrónica, con tiempos de generación de *headspace* de 15 minutos para bebida de café. Otros autores, han considerado tiempos de *headspace* de 30 min, con flujos de gas de 400 mL/min⁻¹ en infusiones de café, aunque estas mediciones fueron realizadas con el calentamiento de las muestras a 50°C (Makimori & Bona, 2019). Un tiempo muy prolongado, interfiere en una posible saturación en la concentración lo cual incide en la respuesta que otorgan los sensores, además de la influencia que se genera en la estabilidad de los compuestos volátiles de la muestra. Así también, en términos de estandarización, métodos analíticos buscan condiciones sencillas en las muestras, así como métodos prácticos y eficientes respecto al tiempo, que permitan la medición de múltiples muestras con resultados confiables.

Este análisis de decisión por prueba de ranqueo total brinda información útil, y permite tener gran flexibilidad en el análisis y aplicar los conocimientos del significado de los datos (Manganaro et al., 2008).

Finalmente, la cantidad de muestra empleada para la estandarización de los parámetros de operación de la nariz electrónica fue mínima, de donde solo 0,5 g de muestra permitieron tener un *headspace* estable. Se consideraron de forma estática las variables de acondicionamiento de la muestra, como la temperatura en que se efectuaron las mediciones, esto a razón de que en forma natural el café tostado en grano presenta un aroma pronunciado sin necesidad alguna de calentamiento, lo que experimentalmente se comprobó porque todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (20°C±4°C).

El tiempo de medición o adquisición de la señal, se dejó estático con un tiempo de 120 s. Se plantea para futuros estudios, que se puede contemplar una optimización en el tiempo de medición en nariz electrónica, sin embargo, se encuentra que este tiempo establecido, es suficiente para obtener respuestas confiables en los sensores. Entre cada una de las mediciones, se establecieron ciclos de limpieza de los sensores de 360 s con el fin de garantizar resultados repetibles.

Repetibilidad

La evaluación de la repetibilidad para el mejor tratamiento en las condiciones indicadas dados por el diseño experimental, el análisis de conveniencia y utilidad del análisis de decisión por técnica de ranqueo con los resultados del mcdv se presentan en la Tabla 2-7.

Tabla 2-7: Análisis estadísticos para evaluación de la repetibilidad de parámetros optimizados

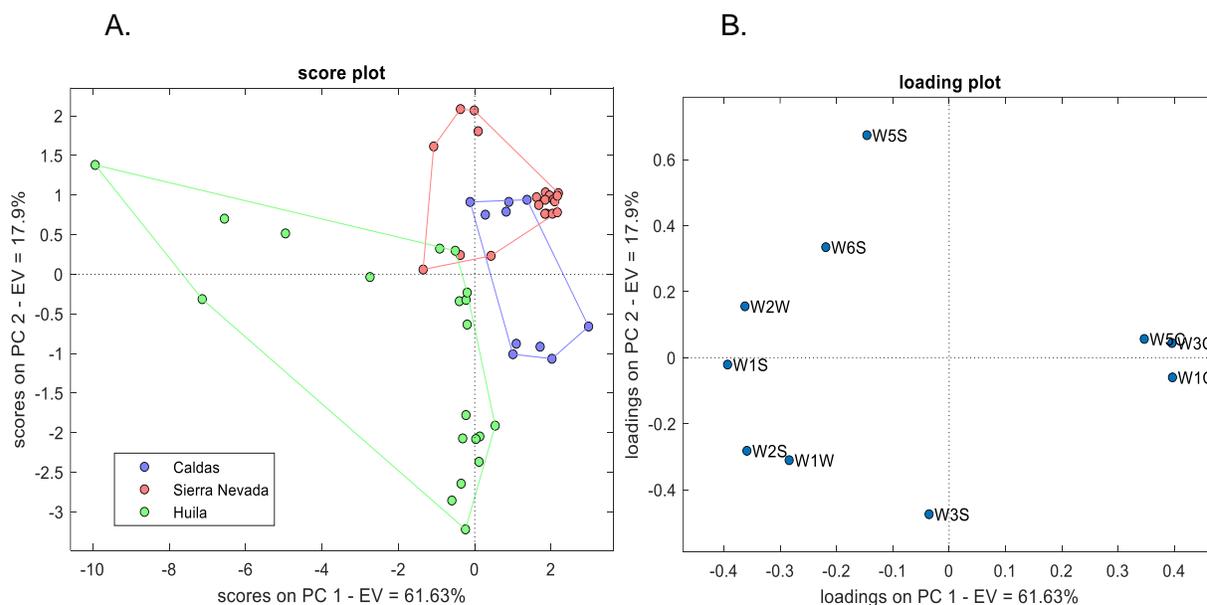
Parámetro estadístico	'W1C'	'W5S'	'W3C'	'W6S'	'W5C'	'W1S'	'W1W'	'W2S'	'W2W'	'W3S'
Valor Mínimo	1,0237	0,8492	1,0340	0,9809	1,0492	0,6805	1,0097	0,7504	1,0060	0,9370
Valor máximo	1,0920	1,0013	1,1017	0,9875	1,1589	0,7606	1,0151	0,8273	1,0244	0,9582
Desviación Estándar	0,0275	0,0623	0,0290	0,0026	0,0429	0,0307	0,0022	0,0295	0,0075	0,0083
Promedio	1,0534	0,9153	1,0617	0,9830	1,0931	0,7276	1,0134	0,7992	1,0164	0,9446
CV (%)	2,6140	6,8120	2,7345	0,2640	3,9216	4,2213	0,2148	3,6891	0,7377	0,8768

Con lo anterior, se tuvieron CV entre 0,21% y 6,81% de donde $CV < 10\%$ se consideraron confiables para los sensores. El sensor que reacciona ante la presencia de compuestos nitrogenados (W5S), y el sensor W1S (hidrocarburos de cadena corta) mostraron los mayores CV con valores del 6,8% y 4,2% respectivamente. La variación del sensor W1S puede verse determinada por la respuesta del material del sensor, que, para este estudio, eran sensores tipo MOS. Se ha informado que los sensores tipo MOS son sensibles al hidrógeno e hidrocarburos insaturados, así como vapores de disolventes que contengan átomos de hidrógeno (Dey, 2018). Los sensores de menor variabilidad fueron W1W (compuestos azufrados) y W6S (principalmente hidrógeno).

Caracterización del café tostado con parámetros optimizados

Con los parámetros estandarizados se logró el análisis del perfil aromático de cinco muestras de café tostado en grano provenientes de Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta logrando a través de PCA una separación de los cafés según su origen geográfico, alcanzando una varianza explicada cercana al 82% para los dos primeros componentes principales (figura 2-2). También, con los resultados de este trabajo final de maestría, se participó en el congreso internacional “V Congreso Internacional en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Alimentos- IICTA” con la ponencia oral titulada “Estandarización de parámetros de análisis para evaluar el perfil aromático de café colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado” (ver anexo B), que identifica a este tipo de investigación como un apoyo para la evaluación aromática del café tostado colombiano y a la nariz electrónica como una técnica valiosa a nivel industrial para validación de origen y realización de análisis rutinarios de calidad.

Figura 2-2: Análisis de componentes principales en cinco muestras de café tostado en grano de zonas de Colombia para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



Variables en *loading plot*. **W1C**: Compuestos aromáticos, **W5S**: Amplio rango de compuestos especialmente nitrogenados, **W3C**: Compuestos aromáticos. **W6S**: Principalmente hidrógeno. **W5C**: Compuestos aromáticos y alifáticos. **W1S**: Hidrocarburos de cadena corta. **W1W**: Compuestos azufrados. **W2S**: Alcoholes. **W2W**: Compuestos azufrados y clorados. **W3S**: Compuestos alifáticos de cadena corta.

2.5 Conclusiones

La estandarización y validación de los parámetros en nariz electrónica consideró 0,5 g de muestra de café tostado en grano, tiempo de equilibrio del *headspace* de 10 min, temperatura de medición en las muestras de $20\pm 4^{\circ}\text{C}$, flujo de gas hacia el arreglo de sensores de 150 mL/min, con un tiempo de inyección de 120 s y tiempos de limpieza de 320 s, comprobando respuestas repetibles para todos los sensores. Se concluye que estas condiciones permitieron la evaluación del perfil aromático de tres muestras de café tostado en grano confirmando que esta metodología es una alternativa rápida a los métodos tradicionales para evaluación del perfil aromático, de fácil de ejecución y apta para mediciones rutinarias.

2.6 Referencias

- Buratti, S., Benedetti, S., & Giovanelli, G. (2017). Application of electronic senses to characterize espresso coffees brewed with different thermal profiles. *European Food Research and Technology*, 243(3), 511–520. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2769-y>
- Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 206–217. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2017.12.036>
- Flambeau, K. J., Lee, W. J., & Yoon, J. (2017). Discrimination and geographical origin prediction of washed specialty Bourbon coffee from different coffee growing areas in Rwanda by using electronic nose and electronic tongue. *Food Science and Biotechnology*, 26(5), 1245–1254. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0168-1>
- Gardner, J. W., Shurmer, H. v., & Tan, T. T. (1992). Application of an electronic nose to the discrimination of coffees. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 6(1–3), 71–75. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80033-T](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80033-T)
- Hong, X., Wang, J., & Qiu, S. (2014). Authenticating cherry tomato juices—Discussion of different data standardization and fusion approaches based on electronic nose and tongue. *Food Research International*, 60, 173–179. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2013.10.039>

- Makimori, G. Y. F., & Bona, E. (2019). Commercial Instant Coffee Classification Using an Electronic Nose in Tandem with the ComDim-LDA Approach. *Food Analytical Methods*, 12(5), 1067–1076. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01443-5>
- Manganaro, A., Ballabio, D., Consonni, V., Mauri, A., Pavan, M., & Todeschini, R. (2008). Chapter 9 The DART (Decision Analysis by Ranking Techniques) Software. *Data Handling in Science and Technology*, 27, 193–207. [https://doi.org/10.1016/S0922-3487\(08\)10009-0](https://doi.org/10.1016/S0922-3487(08)10009-0)
- Moreno, I., Caballero, R., Galán, R., Matía, F., & Jiménez, A. (2009). La Nariz Electrónica: Estado del Arte. *RIAI - Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*, 6(3), 76–91. [https://doi.org/10.1016/s1697-7912\(09\)70267-5](https://doi.org/10.1016/s1697-7912(09)70267-5)
- Patel, H. K. (2014). The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology. In *Biological and Medical Physics*. <http://www.springer.com/series/3740>
- Tan, J., & Xu, J. (2020). Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review. *Artificial Intelligence in Agriculture*, 4, 104–115. <https://doi.org/10.1016/J.AIIA.2020.06.003>
- Thepudom, T., Sricharoenchai, N., & Kerdcharoen, T. (2013). Classification of instant coffee odors by electronic nose toward quality control of production. *2013 10th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications, and Information Technology, ECTI-CON 2013*. <https://doi.org/10.1109/ECTICon.2013.6559482>
- Zuluaga, C. M. D., Díaz Moreno, A. C., & Quicazán de Cuenca, M. C. (2014). *Nariz Electrónica Fundamentos, Manejo de Datos y Aplicación en Productos Apícolas*.

3. Perfil aromático de café colombiano tostado en grano de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica y análisis estadístico multivariado

3.1 Resumen

Se empleó una nariz electrónica para explorar el perfil aromático de cinco muestras de cafés colombianos tostados en grano de fincas cafeteras de zonas de Colombia ubicadas en Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta. Los compuestos volátiles fueron detectados y los resultados se analizaron mediante análisis de componentes principales (PCA) y análisis jerárquico de clústeres (HCA). Los resultados de la nariz electrónica permitieron el análisis del perfil aromático por PCA con una varianza explicada del 92,1% de las muestras por origen y 93,3% por cosecha. A través de HCA se encontraron tres clústeres, agrupando las muestras de café de la Sierra Nevada en el clúster principal, y Caldas y Huila cosecha junio en el clúster dos, y la muestra del café del Huila de diciembre en el clúster tres. Las muestras del café de Caldas estimularon de manera marcada los sensores sensibles a amplio rango de compuestos aromáticos, las muestras del café del Huila aromas con compuestos alifáticos y azufrados, y el café de la Sierra Nevada se identificó con compuestos aromáticos nitrogenados y alifáticos. Este estudio podría proporcionar una mejor comprensión del aroma de muestras de café colombiano producido en distintas zonas y épocas del país.

3.2 Introducción

El aroma del café es uno de los atributos sensoriales evaluados por los consumidores y es una característica para diferenciar la calidad del café tostado. La composición final de los volátiles de impacto en el aroma en el café tostado depende de una serie de factores,

incluida la especie, la variedad, aspectos climáticos, condiciones del suelo durante el crecimiento, almacenamiento después de la cosecha, tiempo y temperatura de tostado, así como el equipo de tostador utilizado (Gardner et al., 1992), de donde el café colombiano es reconocido internacionalmente por su calidad y sabor, reflejado en su acidez natural, y aroma intenso (Buitrago et al., 2022). Se conoce que las diferencias volátiles por etapa de proceso en café son evaluadas generalmente con técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS), evaluando desde la influencia de madurez de los frutos (Velásquez et al., 2019), hasta la calidad regular del grano de café para preparación como bebida en frío y en caliente (Córdoba et al., 2021). Sin embargo, estos métodos instrumentales resultan que son laboriosos y costosos. De igual manera, otra forma y quizás la más popular para evaluación aromática de café es mediante panel sensorial, de donde los panelistas o catadores evalúan el aroma de la muestra de café en seco (fragancia), y también lo hacen como bebida, aunque esta evaluación depende del entrenamiento y de las subjetividades personales del evaluador (Yeretzian et al., 2019).

En años recientes, se han intentado desarrollar instrumentos y metodologías que superan las limitaciones de las técnicas mencionadas previamente, siendo uno de los desarrollos emergentes, la nariz electrónica. Con lo anterior, la nariz electrónica es un instrumento que consta de una serie de sensores químicos con especificidad parcial y un sistema de reconocimiento de patrones adecuado, capaz de reconocer olores simples o complejos (Zhang et al., 2018), siendo una alternativa simple de clasificación, y para obtención de resultados en tiempo muy corto, lo que la hace una técnica importante para utilizar.

Por esta razón, y teniendo en cuenta la incidencia de múltiples factores en el aroma del café, en este trabajo se propuso la evaluación y separación de cinco muestras de café colombiano tostado en grano de distintas zonas y épocas de cosecha por su perfil aromático mediante nariz electrónica, con la hipótesis de que café de diferentes zonas y condiciones agroecológicas de cosecha, tiene perfiles aromáticos distintos o similares, y que a través de este estudio se permita potencializar el uso de la nariz electrónica como herramienta de valoración de calidad a nivel industrial. Para el análisis de los datos obtenidos por nariz electrónica se emplearon técnicas de evaluación multivariada, tales como PCA, y HCA.

3.3 Materiales y métodos

3.3.1 Muestras de café

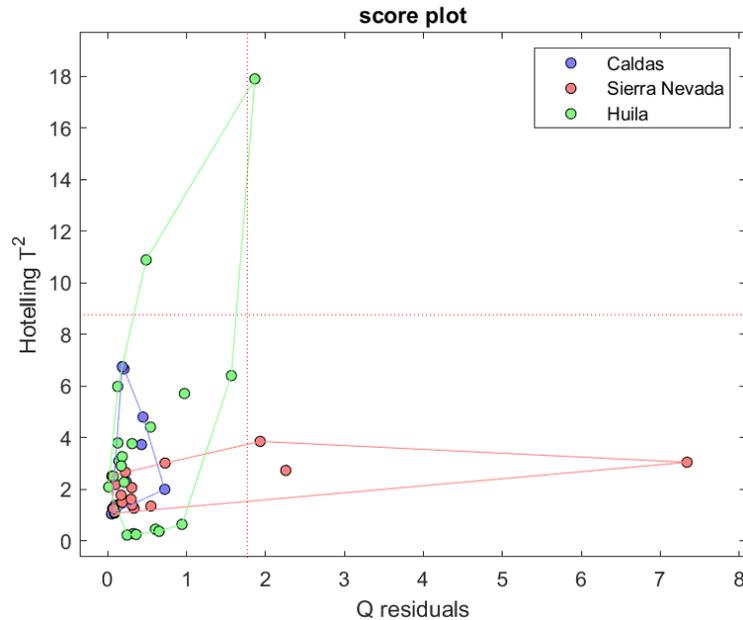
Se emplearon cinco muestras de café arábico (mallas 16-18), variedad Típica proveniente de 3 fincas de zonas de Colombia: Huila, Caldas, y Sierra Nevada de Santa Marta, recolectadas de pases de cosecha de junio y diciembre del año 2020. La especificación de las muestras se presentó previamente en el capítulo 2, ítem 2.3.1 (Tabla 2-1) de este documento, de donde 100 g de cada muestra fue tostada en tostador Probat BRZ2 a una temperatura de 200°C y tiempo de 10 min.

3.3.2 Evaluación del perfil aromático de café tostado en grano mediante nariz electrónica

Los compuestos volátiles fueron analizados por nariz electrónica comercial marca *Airsense Analytics* GmbH PEN3 (Schwerin, Alemania) con 10 sensores tipo MOS de acuerdo con el método estandarizado expuesto en el capítulo 2 de este documento. Las cinco muestras de café tostado en grano fueron evaluadas con 10 repeticiones cada una, distribuidas de la siguiente manera: 2 clases de café de la Sierra Nevada, 2 clases de café del Huila y 1 clase de café de Caldas.

3.3.3 Análisis de datos

Las respuestas obtenidas de la nariz electrónica se emplearon para analizar las diferencias de conductancia de perfiles aromáticos de muestras de café por medio del rango (valor máximo y valor mínimo). El análisis de los datos atípicos en la matriz de datos se efectuó mediante el análisis de gráfico 2D de Q residuales vs Hotelling T^2 (figura 3-1) donde se identificaron atípicos ($n=5$) y se reemplazaron por el promedio de los datos de la clase evaluada.

Figura 3-1: Gráfico Q vs Hotelling T² - análisis de *outliers*

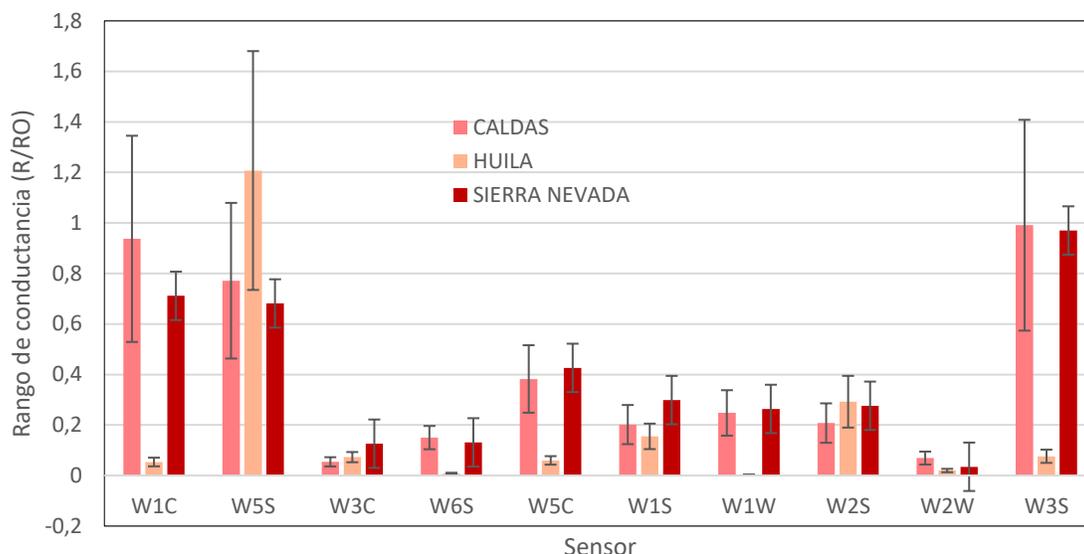
El perfil aromático de las muestras de café tostado fue evaluado por análisis multivariado (PCA) según su origen (muestras de café de Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta) y por cosecha (Huila y Sierra Nevada de Santa Marta) y se realizó la agrupación teniendo en cuenta el método estadístico multivariado HCA utilizando la distancia euclidiana y el método Ward. Los análisis estadísticos se realizaron en los programas estadísticos Matlab R2020b y Rstudio.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Evaluación del perfil aromático de café tostado en grano mediante nariz electrónica

Las respuestas de los sensores de acuerdo con las zonas de origen se presentan en la figura 3-2 como valores de la diferencia de la conductancia. Los valores de conductancia mostraron que el sensor W5S (sensible a compuestos nitrogenados) tuvo la mayor respuesta para café del Huila, lo que puede darse a razón de la importante presencia de pirazinas en café tostado (Puerta, 2011).

Figura 3-2: Rango de conductancia en el arreglo de sensores de la nariz electrónica para café tostado en grano de Caldas, Huila y Sierra Nevada.



Los sensores W1S (hidrocarburos de cadena corta) y W2S (alcoholes), presentaron rangos de conductancia similares para las muestras de café por origen. Hidrocarburos de cadena corta se ha identificado en cafés comerciales (Boo et al., 2021), en evaluaciones de cafés en cápsulas con la presencia de tolueno (Cincotta et al., 2020) y granos de café verde fermentados (De Carvalho et al., 2017). Granos de café verdes y tostado contienen una cantidad apreciable de hidrocarburos alifáticos, probablemente derivados de la oxidación de lípidos de café verde durante el almacenamiento o transporte previo al tueste (Gardner et al., 1992).

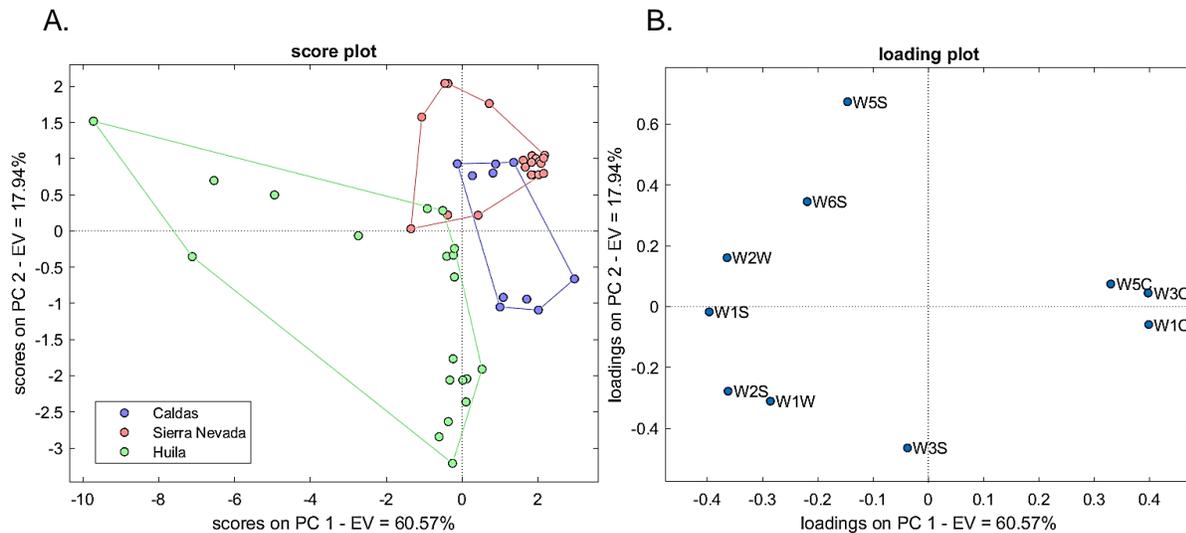
En los sensores W1C (componentes aromáticos), W3S (alifáticos de cadena corta), W5C (aromáticos y alifáticos) y W1W (compuestos azufrados) se evidenció un nivel más alto de conductancia para cafés de la Sierra Nevada y el café de Caldas y muy bajos para las muestras de café del Huila. Es importante decir, que estos valores de conductancia son una aproximación a la traducción de los sensores ante el aroma de las muestras de café, por lo que se hace importante, la evaluación del perfil de aroma mediante técnicas quimiométricas.

Evaluación del perfil aromático según origen por PCA

Con las respuestas de los sensores, a través de PCA se logró una separación de los cafés según su origen geográfico, alcanzando una varianza explicada del 92,1% con 3

eigenvalores y una varianza cercana al 82% para los dos primeros componentes principales (figura 3-3).

Figura 3-3: Análisis de componentes principales de cinco muestras de café tostado en grano de zonas de Colombia, para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



Aunque la varianza entre clases fue pequeña, si es posible separar las muestras de café por su perfil aromático. La distancia entre los puntos dados por una misma clase para el caso de las muestras de café de la Sierra Nevada presentó una baja varianza intraclase. Por la sobreposición de los puntos se puede inferir que las muestras de café evaluadas de la Sierra Nevada compartieron atributos aromáticos con la muestra de café de Caldas. De igual forma, las muestras de café evaluadas del Huila representaron perfiles olfativos distintos a café de Caldas por lo cual se separan en la gráfica de score plot.

Se identificó una estrecha relación entre los sensores W5C, W3C y W1C los cuales no representan un aporte significativo en la evaluación aromática de las muestras por encontrarse muy cercanos al punto cero en el *loading plot*. El café de la Sierra Nevada estuvo agrupado por la presencia de compuestos aromáticos y alifáticos y amplio rango de compuestos nitrogenados. En el café tostado, compuestos nitrogenados, como pirazinas confieren aromas de chocolate, tierra, nuez y tostado (Puerta, 2011). La Resolución 2484 del 30 de enero de 2017, protege con denominación de origen al café colombiano de la

Sierra Nevada, y específica que su aroma en grano presenta notas dulces y anueizadas las cuales generan una taza balanceada, agridulce y con sabores asimilables de chocolate, muy en concordancia con lo encontrado a través de nariz electrónica para las muestras evaluadas.

El café del Huila, también protegido con denominación de origen, se encontró con una alta varianza intraclase de las dos muestras evaluadas, aunque la mayoría de las mediciones se encontraron en los cuadrantes izquierdos del *score plot*. Los sensores W3S (sensible a compuestos alifáticos de cadena corta), W2W (sensible a compuestos azufrados y clorados), y W6S de compuestos aromáticos de principalmente hidrógeno tienen una sensibilidad aromática para estas muestras. La Resolución 17989 de 16 de abril de 2013 específica que el café del Huila presenta una fragancia/aroma intenso con sensaciones frutales y acarameladas, de lo cual, aromas frutales, están asociados por ejemplo a compuestos volátiles como acetato de linalilo, acetato de terpinilo (Abdelwareth et al., 2021), y (E)- β -damascenona, propanal y acetaldehído (Oestreich, 2010). La alta varianza intraclase para café del Huila puede indicar que las muestras evaluadas, aunque pertenecían a la misma zona geográfica del departamento del Huila, no pertenecían al mismo origen, o que probablemente dentro de su proceso de transformación como café verde tuvieron variables que desarrollaron un perfil aromático distinto entre las muestras evaluadas, aunque se agrupan claramente por un perfil de olor distinto a café de Caldas y Sierra Nevada. Este hallazgo exploratorio confirma la utilidad de la nariz electrónica para validación de orígenes, así como una herramienta para evaluar la trazabilidad de las muestras según su origen.

En el caso de la muestra de café de Caldas se identificó sensibilidad por parte de los sensores de amplio rango de compuestos aromáticos y aromáticos alifáticos. Es importante decir, que el café de Caldas desarrolla una taza con notas frutales y herbales. Aromas frutales son asociados típicamente a cetonas y ésteres (Puerta, 2011). Sin embargo, como se observa en el *score plot*, las repeticiones dadas para la misma muestra presentan una varianza intraclase alta, esto indica una posible saturación o inestabilidad de las respuestas de los sensores ante las señales de la muestra, que podría sugerir la implementación de otras medidas de control en la nariz electrónica en la valoración de muestras, como selección de variables, aumento de la sensibilidad mediante sistemas de desorción térmica, y/o evaluar los tiempos de recuperación de la nariz electrónica para efectuar mediciones repetitivas. Con estos resultados, a través de PCA si se demuestra una

separación de las muestras de café por perfil aromático mediante nariz electrónica. Factores naturales como la altitud de cosecha dado por cambios de temperatura, radiación solar y concentración de oxígeno de las zonas en evaluación son influyentes en la composición volátil de las muestras.

La altitud influye en la actividad fotosintética y de transpiración de la planta de café y, en consecuencia, afecta la composición volátil y no volátil (Wang et al., 2022). Bajas temperaturas son beneficiosas para la acumulación de precursores del aroma del café en el proceso de maduración; temperaturas más cálidas hacen que el café reciba notas más positivas en aroma, como atributos de chocolate, almendra y caramelo (Wang et al., 2022). La modalidad de cultivo también interviene en la actividad fotosintética de la planta. En zonas como Caldas, predominan cafetales con sombrío especialmente de plátano, aunque también existen algunos cafetales a plena exposición solar, con altas densidades de siembra y muy concentradas. En las zonas cafeteras del Huila, como Timaná, se encuentran cultivos con sombrío y a plena exposición solar, y en la Sierra Nevada predominan los cultivos con sombrío, poco densos (árboles carboneros) (Gómez et al., 1991). El control de sombrío influye en la radiación solar, temperatura ambiente y velocidad del aire, las cuales afectan los mecanismos de transferencia de calor, masa y difusión de compuestos orgánicos desde el interior del grano de café hacia el ambiente (Ramírez et al., 2013, Bertrand et al., 2012).

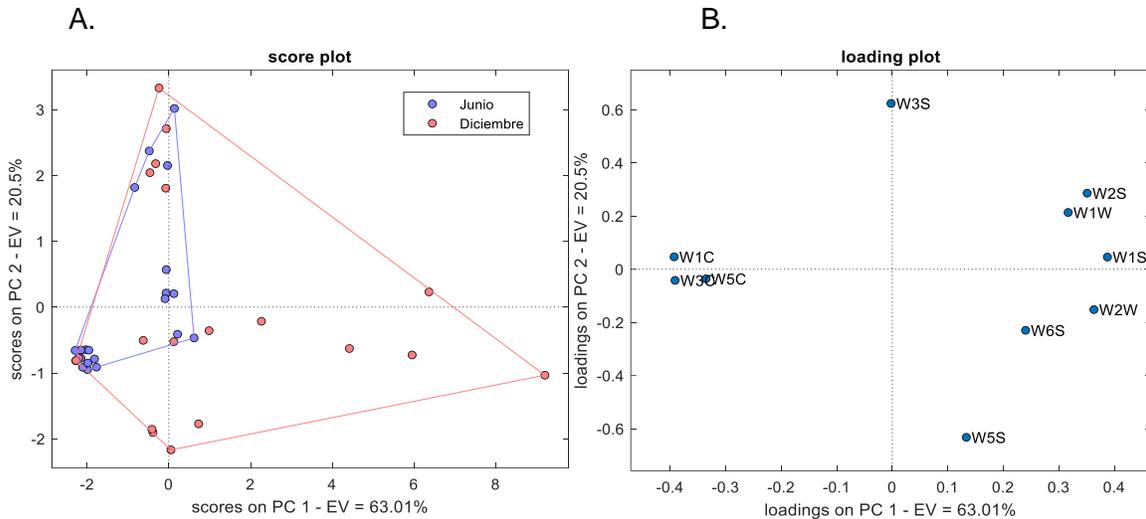
Los sensores W2S sensible a alcoholes y W1W sensible a compuestos azufrados no se encontraron como agrupadores para las muestras de café, de donde de los compuestos azufrados predominantes para café tostado, el 2-furfuriltiol con olor a azufre tostado es, con mucho, el olor sobresaliente. Durante el tueste está formado por reacciones de cisteína con arabinosa que se liberan de los polisacáridos en el café (Oestreich, 2010).

Evaluación del perfil aromático según época de cosecha por PCA

Para las muestras de café tostado en grano de las zonas de Huila y Sierra Nevada de Santa Marta por época de cosecha (junio, diciembre) a través de PCA con una varianza total del 93,3% y tres eigenvalores, se encontró que los dos primeros componentes principales aportaron una varianza explicada cercana al 83% (figura 3-4). Se evidenció que existe una varianza entre clase entre los pases de cosecha (junio-diciembre) muy pequeña, por lo cual los dos pases de cosecha no se separan. Sin embargo, si se evidencia una alta

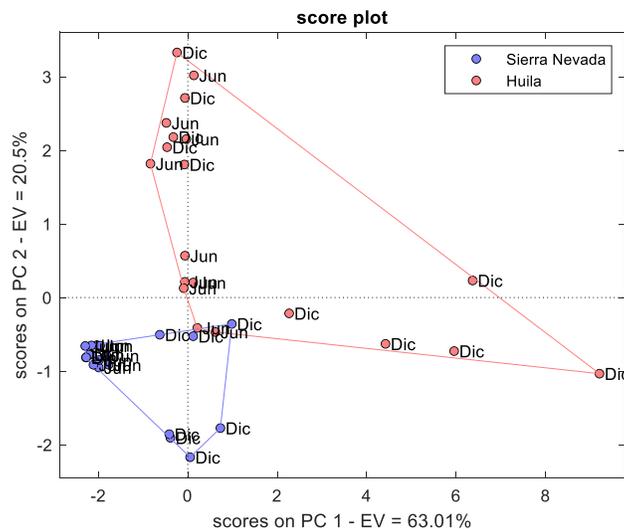
varianza intraclase para cada pase, siendo mayor en particular para el pase de cosecha de diciembre.

Figura 3-4: Análisis de componentes principales de cuatro muestras de café tostado en grano (Sierra Nevada y Huila) por época de cosecha para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



En el análisis de la varianza dada intraclase, a través del PCA calculado, se pudo evaluar el comportamiento del perfil aromático por origen y cosecha, representando los resultados en el *score plot* de la figura 3-5.

Figura 3-5: Análisis de componentes principales de cuatro muestras de café tostado en grano por época de cosecha: junio (Jun) y diciembre (Dic) para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



Para café de Huila parte de las muestras recolectadas en diciembre se encontraron en los cuadrantes derechos en dirección opuesta al componente principal 2, que al ser evaluado en el *loading plot* corresponden a los sensores W5S, W6S, W2W, W1S, W2S, W3S, no agrupándose claramente por atributos aromáticos.

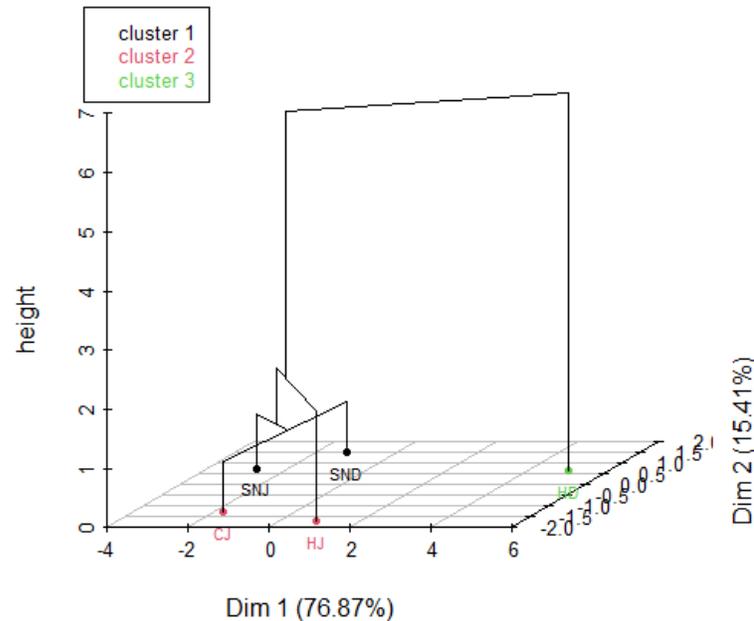
La varianza intraclase del perfil aromático de las muestras de café de la Sierra Nevada de Santa Marta fue menor entre las cosechas de junio y diciembre. Esto se puede confirmar, porque de lo descrito previamente, se colige que el café cultivado y producido en la zona geográfica es delimitado y presenta características especiales que son brindadas por las condiciones climatológicas y del suelo en el que se produce. De igual forma, para el análisis del café del Huila, este tuvo agrupación por PCA entre sus muestras y pases de cosecha mostrando un perfil aromático distinto al café de la Sierra Nevada de Santa Marta pero con una varianza intraclase mayor, lo que contrasta con lo investigado por autores como (di Donfrancesco et al., 2019) que evaluaron similitudes y diferencias para atributos como el aroma a través de análisis sensorial, de distintos microclimas del Huila, encontrando que las diferencias generalmente fueron pequeñas al ser evaluadas por panel sensorial. Aquí, se plantea la hipótesis de que muestras de una misma zona geográfica difieren en su perfil volátil, y que la nariz electrónica tiene capacidad y sensibilidad para separar por clases en concordancia con los volátiles de la muestra.

En la Resolución 4819 del 4 de marzo de 2005 se especifica que las épocas de cosecha se ven representadas en la tendencia de la zona cafetera colombiana, la cual denota dos periodos secos y dos lluviosos en el año llamado un comportamiento bimodal. En las zonas norte como cafetales de la Sierra Nevada, zona sur y oriente del país, la tendencia es la de presentar una sola estación lluviosa en el año con un comportamiento unimodal, lo que podría representar un indicativo de porque el perfil olfativo entre las muestras de café por cosechas de la Sierra Nevada fue menor.

Evaluación del perfil aromático según origen y cosecha por HCA

En orden de evaluar las características por origen y cosecha según el perfil aromático de los datos obtenidos por nariz electrónica y analizados previamente por PCA, por medio de HCA se encontraron similitudes a través de la agrupación de 3 clúster (figura 3-6).

Figura 3-6: Agrupamiento jerárquico (HCA) en el mapa de factores para muestras de café tostado en grano para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



Variables en HCA. **SNJ:** Sierra Nevada junio **SND:** Sierra Nevada diciembre **HJ:** Huila Junio **HD:** Huila diciembre **CJ:** Caldas junio

La agrupación de las muestras permitió ver que en el clúster 1 y 2 se encontraron con dos observaciones y en el clúster 3 una única observación. Se evidenció una agrupación jerárquica en el clúster 1 entre las muestras de café de la Sierra Nevada. Esto demuestra una cercanía en su perfil aromático y se resalta lo anteriormente visto a través de PCA en la figura 3-2. De igual manera, la distancia máxima desde el centroide entre los clústeres 1 y 2 fue menor, en comparación con el clúster 3 (distancia 7,564). Las similitudes por perfil aromático fueron principalmente en el pase de cosecha de junio. La muestra que representó un perfil aromático distinto fue la muestra café del Huila de la cosecha de diciembre, respecto de las muestras de café de la Sierra Nevada y café de Caldas.

3.5 Conclusiones

Los resultados del presente estudio indican que mediante nariz electrónica fue posible separar muestras de café procedente de distintas zonas. El perfil aromático evaluado por

cosecha mostró que existe una varianza muy pequeña entre clase entre los pases de cosecha de junio y diciembre por lo cual no se pudo separar por perfil aromático las muestras. La varianza intracase por época de cosecha fue menor en el café de la Sierra Nevada, pero mayor en café del Huila lo que indicó que las muestras de café de la Sierra Nevada independientemente de la época de cosecha tuvieron un perfil aromático similar, mientras que las muestras del Huila difirieron en su perfil aromático por cosecha. El café de la Sierra Nevada presentó un perfil aromático evaluado por nariz electrónica mediante PCA con sensibilidad a compuestos aromáticos nitrogenados. El café de Caldas presentó un perfil aromático similar al café de la Sierra Nevada, mientras que el Café del Huila se mostró como un café con sensibilidad a compuestos aromáticos azufrados. Dentro de las consideraciones, se puede inferir que factores como la altitud, modelo de cultivo y temperatura media pueden ser dominantes en la definición del perfil aromático. Los hallazgos presentados en este estudio pueden servir como marcadores de caracterización de perfiles aromáticos de muestras de las zonas evaluadas, pero puede extenderse a evaluaciones muestrales de café por origen mayores, que permitan un entendimiento mejor del comportamiento aromático y que ratifiquen a la nariz electrónica como técnica de validación de orígenes.

3.6 Referencias

- Abdelwareth, A., Zayed, A., & Farag, M. A. (2021). Chemometrics-based aroma profiling for revealing origin, roasting indices, and brewing method in coffee seeds and its commercial blends in the Middle East. *Food Chemistry*, 349. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129162>
- Bertrand, B., Boulanger, R., Dussert, S., Ribeyre, F., Berthiot, L., Descroix, F., & Joët, T. (2012). Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality. *Food Chemistry*, 135(4), 2575–2583. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.06.060>
- Boo, C. G., Hong, S. J., & Shin, E. C. (2021). Comparative evaluation of the volatile profiles and taste properties of commercial coffee products using electronic nose, electronic tongue,

- and GC/MSD. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 50(8), 810–822. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2021.50.8.810>
- Buitrago, O. J., Tinoco, H. A., Perdomo, H. L., Rincón, J. A., Ocampo, O., Berrio, L. v, Pineda, M. F., & López, G. J. (2022). Physical-mechanical characterization of coffee fruits *Coffea arabica* L. var. Castillo classified by a colorimetry approach. *Materialia*, 21, 101330. <https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2022.101330>
- Cincotta, F., Tripodi, G., Merlino, M., Verzera, A., & Condurso, C. (2020). Variety and shelf-life of coffee packaged in capsules. *LWT*, 118, 108718. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2019.108718>
- Córdoba, N., Moreno, F. L., Osorio, C., Velásquez, S., Fernández, A. M., & Ruiz, P. Y. (2021). Specialty and regular coffee bean quality for cold and hot brewing: Evaluation of sensory profile and physicochemical characteristics. *LWT*, 145, 111363. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2021.111363>
- de Carvalho Neto, P. D., Vinícius de Melo Pereira, G., A Tanobe, V. O., Thomaz Soccol, V., José da Silva, B. G., Rodrigues, C., & Ricardo Soccol, C. (2017). *Yeast Diversity and Physicochemical Characteristics Associated with Coffee Bean Fermentation from the Brazilian Cerrado Mineiro Region*. <https://doi.org/10.3390/fermentation3010011>
- di Donfrancesco, B., Gutierrez Guzman, N., & Chambers, E. (2019). Similarities and differences in sensory properties of high-quality Arabica coffee in a small region of Colombia. *Food Research International*, 116, 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.090>
- Gardner, J. W., Shurmer, H. v., & Tan, T. T. (1992). Application of an electronic nose to the discrimination of coffees. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 6(1–3), 71–75. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80033-T](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80033-T)
- Gómez, L., Caballero, A., & Baldión, J. V. (1991). Ecotopos cafeteros de Colombia. *Cenicafé, Agroclimatología División de Desarrollo Social*, 138. <http://biblioteca.cenicafe.org/bitstream/10778/818/1/lib13731.pdf>
- Oestreich, J. S. (2010). Chemistry of coffee. In *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology* (Vol. 3, pp. 1085–1117). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-008045382-8.00708-5>

- Puerta, Q. G. I. (2011). *Composición química de una taza de café*. www.cenicafe.org
- Ramírez, M. A., Salgado, C. M. A., Rodríguez, J. G. C., García, A. M. A., Cherblanc, F., & Benet, J. C. (2013). Water transport in parchment and endosperm of coffee bean. *Journal of Food Engineering*, 114, 375–383. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.028>
- Velásquez, S., Peña, N., Bohórquez, J. C., Gutiérrez, N., & Sacks, G. L. (2019). Volatile and sensory characterization of roast coffees – Effects of cherry maturity. *Food Chemistry*, 274(May 2018), 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.127>
- Wang, X., Wang, Y., Hu, G., Hong, D., Guo, T., Li, J., Li, Z., & Qiu, M. (2022). Review on factors affecting coffee volatiles: from seed to cup. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 102, Issue 4, pp. 1341–1352). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11647>
- Yeretzian, C., Opitz, S., Smrke, S., & Wellinger, M. (2019). CHAPTER 33. Coffee Volatile and Aroma Compounds – From the Green Bean to the Cup. In *Coffee* (pp. 726–770). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781782622437-00726>
- Zhang, L., Tian, F., & Zhang, D. (2018). *Electronic Nose: Algorithmic Challenges*.

4. Caracterización de café colombiano tostado molido de distintas zonas y épocas de cosecha, usando de nariz electrónica, propiedades fisicoquímicas, y análisis estadístico multivariado

4.1 Resumen

El perfil aromático por medio de nariz electrónica, así como análisis fisicoquímicos y sensoriales fueron usados para caracterizar cinco muestras de cafés colombianos tostados molidos con origen en diferentes fincas de zonas de Colombia: Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta, de dos cosechas (junio y diciembre), esto último para las muestras de Huila y Sierra Nevada. A través del perfil aromático y por medio de análisis de componentes principales PCA, con una varianza explicada del 79,89% en los PC1 y PC2 se encontró separación de las muestras por origen, pero no por época de cosecha. A través de análisis jerárquico de clúster HCA se agrupó las diferentes muestras encontrando tres clústeres. El primer clúster agrupó las muestras de café de la Sierra Nevada. El segundo encontró agrupación entre las muestras de Caldas y del Huila cosecha junio, y el tercer clúster café del Huila cosecha de diciembre. Los análisis fisicoquímicos no permitieron diferenciar las muestras por origen. El análisis de los resultados sensoriales del aroma mediante análisis de correspondencia (AC) logró una caracterización de las muestras, pero no segmentación de las muestras de café por las calificaciones dadas por los panelistas. Mediante análisis factorial múltiple (MFA) se describió las variables en grupos con resultados de la caracterización fisicoquímica, sensorial y aromática de las muestras de café tostado. Los resultados muestran que la nariz electrónica puede ser una herramienta útil para separar muestras por zonas, evaluación de cosecha de café, ser utilizada para

calibración de panel sensorial y para caracterización integral del aroma del café tostado y molido.

4.2 Introducción

Los compuestos volátiles son importantes en la calidad del *flavor* del café tostado y molido. Para su valoración, se ha empleado la nariz electrónica que en conjunto de técnicas quimiométricas es una herramienta importante que se utiliza para contribuir a la definición de los perfiles sensoriales de café. Los usos de nariz electrónica en café han sido varios. Por ejemplo, volátiles de café han sido identificados y discriminados por origen geográfico de distintos países de Suramérica (Sberveglieri et al., 2011), y café Bourbon de diferentes áreas de cultivo en Ruanda ha sido discriminado (Flambeau et al., 2017). En esta perspectiva, si bien es conocido que las características del café por cosecha pueden variar por las condiciones agroclimáticas particulares del año en curso, son diversos los autores que han hecho discriminaciones por cosecha mediante el uso de nariz electrónica. Wang et al., (2018) evaluaron la calidad de la fruta y compuestos volátiles de las ciruelas "Jinhong" cosechadas en diferentes momentos, Dou et al., (2020), también evaluaron la influencia de la temporada de cosecha en los componentes aromáticos volátiles de dos cultivares de banano por nariz electrónica encontrando que las muestras recolectadas en marzo, diferían de las recolectadas en septiembre, argumentando este cambio a las distintos ambientes de crecimiento, temperatura, luz, lluvia, e incluso prácticas de cultivo y manejo.

Insertados en este contexto, en este trabajo se propuso la evaluación de café tostado y molido colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha por su perfil aromático mediante nariz electrónica, evaluación fisicoquímica y evaluación sensorial. En lo cual, este estudio podría usarse para respaldar el mayor desarrollo del café colombiano con la implementación de técnicas sencillas y de bajo costo, así como brindar información sobre el aroma a las investigaciones relacionadas.

4.3 Materiales y métodos

4.3.1 Muestras de café

Se emplearon cinco muestras de café arábico (mallas 16-18), variedad Típica, de fincas de 3 zonas de Colombia: Huila, Caldas, y Sierra Nevada de Santa Marta. La especificación de las muestras se presentó previamente en el capítulo 2, ítem 2.3.1 de este documento (Tabla 2-1). 100 g de cada muestra fue tostada según la Norma Técnica Colombiana NTC 2442:2004 en tostador especializado para café marca Probat a temperatura de 200°C con un tiempo de 10 min, obteniendo tueste claro. A continuación, cada muestra de café tostada fue procesada en molino especializado marca Mahlkönig con molienda gruesa y empacada en bolsa tri-capa metalizada, para mantener intacto el aroma del café tostado y garantizar la protección del café.

4.3.2 Análisis físico en café verde

Las variables de la calidad física del café que se determinaron incluyeron la humedad del café verde, empleando un equipo de medición indirecta Kappa Sinar; y la determinación de densidad por caída libre según la Norma Técnica Colombiana NTC 4607:1999 procedimientos realizados en los laboratorios de Industria Colombiana de Café.

4.3.3 Análisis fisicoquímico en café tostado y molido

Se consideró la evaluación del grado de tueste, humedad y tamaño de partícula, mediciones efectuadas por triplicado en las instalaciones de Industria Colombiana de Café. También se efectuó la determinación del contenido de minerales (Na, K, Fe, Mg y Zn) y cenizas, proceso experimental que se realizó en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos ICTA medidas por duplicado. En la Tabla 4-1 se muestran las determinaciones de parámetros fisicoquímicos de acuerdo con los métodos oficiales y de referencia.

Tabla 4-1: Evaluación de parámetros fisicoquímicos en café tostado y molido

Parámetro fisicoquímico	Método	Referencia	Equipo
Grado de Tueste	Colorimetría CIE L*	NTC 2442:2004	Colorímetro
Humedad café tostado	Gravimetría		Balanza de humedad por halógeno
Cenizas	Gravimetría	900.02 A.O.A.C 1995	

Parámetro fisicoquímico	Método	Referencia	Equipo
Contenido de minerales (Na, K, Fe, Mg y Zn)	Espectroscopia adsorción atómica	de 985.35 A.O.A.C 1988	Equipo de absorción atómica AA 240 (Varian Inc., EE. UU.)
Granulometría	Distribución de partícula	NTC 2441:2011	Ro-Tap

4.3.4 Análisis sensorial del café tostado molido

Se realizó el análisis sensorial de las muestras de café según protocolo de la Asociación de Cafés Especiales (SCA, 2017) por 23 trabajadores de Industria Colombiana de Café asociados al panel de catación del área de calidad incluido 1 *Q-grader*. Se evaluaron los atributos de fragancia/aroma, sabor, sabor residual, acidez, cuerpo, uniformidad, dulzor, taza limpia, balance y puntaje catador, evaluados con la escala de calidad presentada en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2: Escala de calidad para evaluación atributos aromáticos según protocolo SCA

Bueno	Muy bueno	Excelente	Excepcional
6,00	7,00	8,00	9,00
6,25	7,25	8,25	9,25
6,50	7,50	8,50	9,50
6,75	7,75	8,75	9,75

Para la valoración del atributo fragancia/aroma se buscó caracterizar las muestras a través de una terminología propia de los catadores que definiera las muestras. La evaluación en taza se realizó por medio de contacto directo según la Norma Técnica Colombiana 3566/2011 en una relación de 5 g de café tostado molido por 100 mL de agua. En el anexo C se presenta el formato empleado para la evaluación sensorial.

4.3.5 Evaluación del perfil aromático de café mediante nariz electrónica

Los compuestos volátiles del café tostado y molido fueron analizados por nariz electrónica comercial *Airsense Analytics GmbH PEN3* (Schwerin, Alemania) con 10 sensores tipo MOS de acuerdo con el método estandarizado presentado en el capítulo 2. La evaluación

del perfil aromático de las cinco muestras se efectuó mediante 10 réplicas por cada tipo de muestra, para un total de 50 ensayos.

Un resumen de la metodología de este trabajo de investigación se encuentra a continuación (figura 4-1).

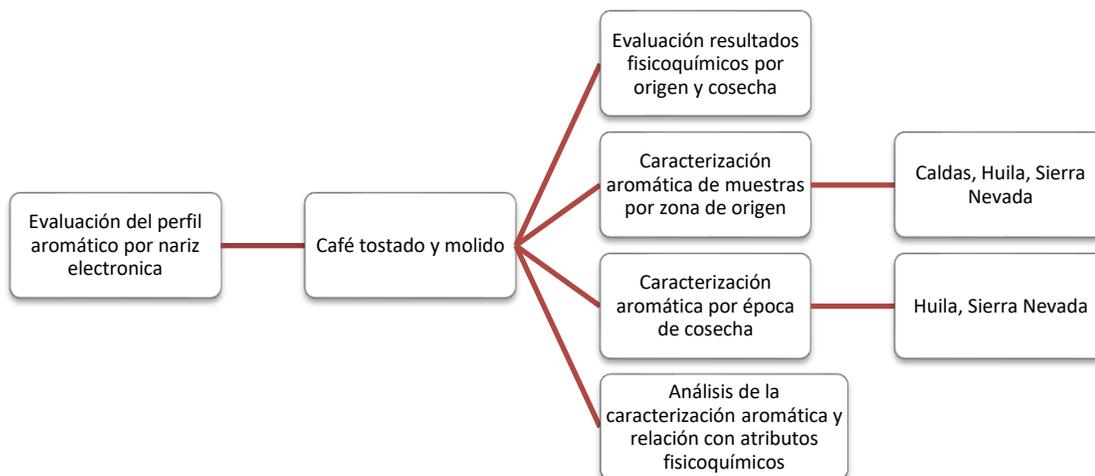


Figura 4-1: Metodología planteada para caracterización de café tostado molido mediante evaluación del perfil aromático y características fisicoquímicas.

4.3.6 Análisis de datos

Análisis de resultados de la caracterización fisicoquímica del café

Se evaluaron las diferencias en los resultados fisicoquímicos de densidad y humedad en café verde, humedad, grado de tueste, y granulometría dadas por origen (Caldas, Huila, Sierra Nevada de Santa Marta) mediante ANOVA de una vía ($p < 0,05$) y prueba post hoc Tukey con una confianza del 95%. La evaluación de las diferencias por época de cosecha se realizó mediante ANOVA de dos vías para las muestras de café del Huila y de la Sierra Nevada de Santa Marta, con el fin de evaluar la posible influencia de la época de cosecha en la variación de los resultados fisicoquímicos. El resultado de la caracterización fisicoquímica de las muestras es representado como el promedio más desviación estándar, así como los resultados del ANOVA. Las hipótesis del ANOVA se presentan a continuación.

$$H_0 = \text{No hay interacción entre cosecha y origen}$$

H_1 = Hay interacción entre cosecha y origen

H_0 = Las medias por origen son iguales

H_1 = Las medias por origen no son iguales

H_0 = Las medias por cosecha son iguales

H_1 = Las medias por cosecha no son iguales

Análisis de resultados de los datos del análisis sensorial

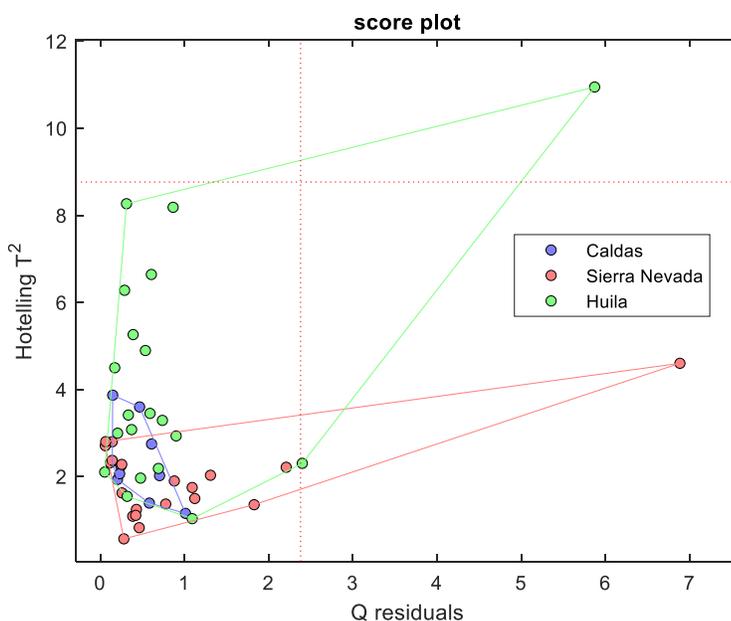
Para evaluar la caracterización entre las muestras de café tostado molido según la calificación dada por el panel sensorial se analizaron los resultados mediante prueba no paramétrica de Kruskal Wallis con un nivel de significancia del 5%. La descripción cualitativa del aroma, dada por el panel fue analizada mediante Análisis de Correspondencia (AC).

Análisis de resultados de los datos de nariz electrónica

Análisis de componentes principales (PCA)

Se elaboraron matrices con los resultados para cada uno los 10 sensores, y se analizó mediante el análisis de gráfico 2D de Q residuales vs Hotelling T^2 (figura 4-2) los datos atípicos ($n=2$) y se reemplazaron por el promedio de la clase evaluada.

Figura 4-2: Gráfico Q residuales vs Hotelling T^2 - análisis de *outliers*



La evaluación de la similitud de las muestras de café a partir del origen geográfico y por época de cosecha, se realizó mediante un análisis de componentes principales (PCA) con la finalidad de reducir la dimensionalidad de los datos y detectar clases próximas, utilizando autoescalado. De igual forma, mediante PCA fueron comparadas las calificaciones dadas por el panel sensorial para los atributos y los datos promedio obtenidos por la nariz electrónica, en orden de determinar cuál de las dos técnicas tenía mejor capacidad de separar por clases las muestras.

Análisis de clústeres jerárquico

Se realizó la agrupación de las muestras para evaluación de clases próximas en las muestras de café teniendo en cuenta el método estadístico multivariado análisis de clústeres jerárquico HCA, utilizando la distancia euclidiana y el criterio del método de Ward.

Análisis factorial multivariado

Se evaluó la influencia de factores en el perfil aromático de las muestras de café evaluadas por medio de análisis factorial múltiple (MFA). Se consideraron como factores, los descriptores aromáticos dados por el panel sensorial, el grado de tueste, las respuestas dadas por los sensores de la nariz electrónica y la distribución del tamaño de partícula.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Análisis físico en café verde

En la Tabla 4-3, se muestran los valores de humedad y densidad en café verde diferenciando por origen Caldas, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta.

Tabla 4-3: Humedad y densidad en café verde diferenciando el origen

Parámetro	Unidad de medida	Caldas	Huila	Sierra Nevada
		n=1	n=2	n=2
Humedad café verde	%	10,086±0,045a	10,308±0,147a	10,305±0,226a
Densidad café verde	kg/m ³	703,667±0,577a	702,333±1,211a	702,000±1,414a

Letras distintas en una misma fila indican diferencias significativas (p<0,05).

Los resultados de humedad por origen se encontraron entre el 10-10,4% b.h. que indicó que las muestras de café verde se encontraron dentro del rango ideal para

almacenamiento, no encontrándose diferencias significativas ($p = 0,193$). Se puede decir que el proceso de secado del café se efectúa de manera controlada en las tres zonas de donde fueron recolectadas las muestras. Este control se da primeramente en la etapa de secado, con variación, por ejemplo, cuando se usa secado al sol. Climas secos, como zonas geográficas de la Sierra Nevada, se estima un tiempo de secado de cinco días (Cruz et al., 2020), en períodos lluviosos, propios de la cosecha del café en la zona central, de 16 a 34 días y en épocas más lluviosas de 20 a 30 días (Puerta, 2006). Humedades más altas al 12% b.h., generan riesgo de deterioro por ataques microbiológicos por hongos y bacterias, sabores sucios, sabores de reposo y pergamino manchados. Volátiles como geosmina (impresión a tierra) y 2-isopropil-3-metoxipirazina, son asociados con defectos en café verde (Oestreich, 2010).

La densidad del café verde no tuvo diferencias significativas por origen. Los resultados muestran un desarrollo de la almendra muy compacto entre las muestras, con densidades entre 700 kg/m^3 y 704 kg/m^3 . La densidad es un indicador del grado de homogeneidad, masa y volumen de las muestras; cafés excelsos pueden llegar a alcanzar densidades entre 720 kg/m^3 y 776 kg/m^3 (Otiveros & Gonzalo, 1985).

En la evaluación de las diferencias dadas entre grupos y época de cosecha para café de la Sierra Nevada y café del Huila a través de ANOVA de dos vías no se encontró diferencia significativa entre los resultados obtenidos a distintos pases de cosecha (junio-diciembre) ($p = 0,927$) en la humedad, ni tampoco en la densidad ($p = 0,346$), ni en la interacción de origen y cosecha con valores $p = 0,126$ para humedad y $p = 0,156$ para la densidad.

4.4.2 Análisis fisicoquímico del café tostado y molido

Grado de tueste y humedad

Se efectuó el análisis de diferencias del grado de tueste por origen encontrándose valores promedio de $L^* = 29,9 \pm 0,14$ para Caldas, $28,5 \pm 0,55$ Huila y $28,9 \pm 1,25$ Sierra Nevada, todas muestras en tueste claro, no encontrando diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,108$). En la Tabla 4-4 se presentan los resultados del análisis para el grado de tueste y humedad en café tostado.

Tabla 4-4: Grado de tueste y humedad en café tostado diferenciando por origen

Parámetro	Unidad de medida	Caldas	Huila	Sierra Nevada
		n=1	n=2	n=2
Grado de tueste	L*	29,980±0,144a	28,520±0,551a	28,990±1,258a
Humedad café tostado y molido	%	2,690±0,081a	2,465±0,185ab	2,378±0,078b

Letras distintas en una misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Se evidenció uniformidad en el perfil de tueste de las muestras según el ANOVA evaluado por origen, con grado de tueste claro. El grado de tueste juega un papel crucial en el desarrollo de aromas en café. La curva de tueste se establece por pirólisis de compuestos orgánicos, donde alrededor de los 150°C se produce una liberación de productos volátiles que generan un aumento del volumen. Luego, le sigue la fase de descomposición, que comienza en 180-200°C y se reconoce por el estallido del grano o crepitación y la liberación del aroma del café (Osorio et al., 2021a). El grado de tueste, además de la incidencia en los componentes volátiles del café, se ha correlacionado principalmente con los niveles de furfural, hidroximetilfurfural, ácido clorogénico, trigonelina y melanoidinas (Vignoli et al., 2014).

La humedad del café tostado molido por zonas se encontró entre 2,3% y 2,7%, hallándose diferencias estadísticamente significativas por origen ($p = 0,021$) siendo las muestras sometidas a mismas condiciones térmicas. Sin embargo, todas las muestras de café tostado molido cumplieron con los requisitos de la Norma Técnica Colombiana NTC 3534:2007 que especifica contenido de humedad en café tostado y molido de máximo el 4% en fracción masa. Por prueba Tukey se encontró que la muestra de café de Caldas tuvo diferencias estadísticas con café de la Sierra Nevada en el contenido de humedad, esta diferencia puede atribuirse a bajas tasas de transferencia de calor en la muestra de Caldas.

La evaluación de las diferencias por cosecha para café proveniente de Huila y Sierra Nevada se presenta en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5: Análisis de varianza de dos vías para grado de tueste y humedad en café tostado y molido, Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (cosecha-origen)

Parámetro	Ítem	p-valor	Resultado
Grado de tueste	Cosecha	0,003	Hubo diferencias significativas
	Origen	0,030	Hubo diferencias significativas
	Interacción	0,000	Hubo diferencias significativas
Humedad café tostado	Cosecha	0,001	Hubo diferencias significativas
	Origen	0,059	No hubo diferencias significativas
	Interacción	0,006	Hubo diferencias significativas

Diferencias significativas ($p < 0,05$).

En el grado de tueste, se evidenció un impacto en la significancia por los pases de cosecha como por origen de la muestra. El contenido de humedad de las muestras con respecto al origen no presentó diferencias significativas, lo cual permite confirmar que la calidad del café no dependió del lugar en el cual fue cultivado, pero sí fue posible apreciar una diferencia significativa que depende del mes de cosecha, lo cual permitiría concluir que a pesar de no haber encontrado diferencias con respecto al origen exclusivamente, si este se relaciona con el mes de muestreo se genera una diferencia para el contenido de humedad, posiblemente relacionado a efectos climáticos en el secado por época de cosecha.

Contenido de cenizas y minerales

En la tabla 4-6 se presentan los resultados para el contenido de cenizas y minerales.

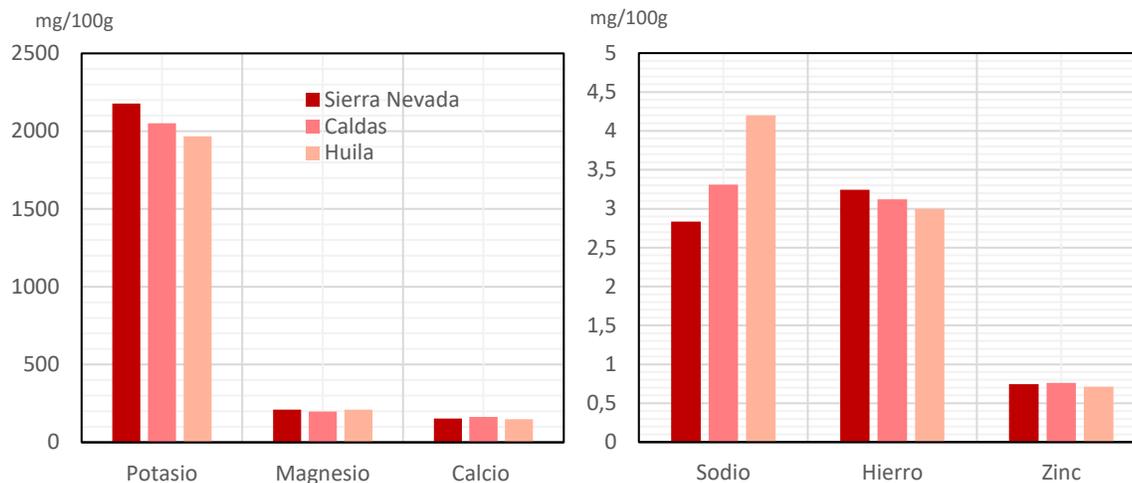
Tabla 4-6: Contenido de cenizas y minerales en café tostado molido diferenciando por origen

Parámetro	Unidad de medida	Caldas	Huila	Sierra Nevada
		n = 1	n = 2	n = 2
Cenizas	g/100g	3,910	3,860±0,070	4,145±0,375
Sodio	mg/100g	3,310	4,200±0,594	2,835±0,403
Potasio	mg/100g	2051,000	1968,0±86,260	2177±251,730
Magnesio	mg/100g	197,000	210,50±7,780	209,50±2,121
Hierro	mg/100g	3,120	3,000±0,184	3,245±0,063
Zinc	mg/100g	0,760	0,710±0,084	0,74±0,007
Calcio	mg/100g	163,000	149,50±2,120	153,50±6,363

Aunque los sabores y aromas del café tostado están formados de sustancias orgánicas, las cenizas pueden considerarse un parámetro de la autenticidad y relación del café con materiales parentales de procedencia. En el café tostado, el contenido de cenizas puede variar de 3,05% a 5,25% (Puerta et al., 2017). Los mayores valores se han encontrado en cafés cultivados en las unidades de suelo Suroeste y Salgar en Antioquia y en la unidad de la Montaña en el Cesar, así como también en variedades de café como Maragogipe y Tabí (Puerta, 2016).

El tiempo y tipo de tueste tienen influencia en el contenido de cenizas en el café, de donde cafés con tueste oscuro presentan contenidos promedios más altos con valores alrededor de $5,82\% \pm 0,02\%$, y tuestes claros reportan valores promedio más bajos cercanos a $3,95\% \pm 0,024\%$ (Caudillo et al., 2020), resultados muy colindantes a los reportados experimentalmente. Muestras de café del Huila y Caldas que tienen predominancia de suelos parentales de ceniza volcánica presentaron valores inferiores a los reportados en previas investigaciones con contenidos promedio de 4,62% (Puerta et al., 2017).

Los elementos químicos que contribuyen de manera particular al aroma del café tostado y molido son el nitrógeno y el azufre. El N es adicionado al cafetal como fertilizante, y en el tueste por reacciones de Maillard y Strecker se forman sustancias como pirazinas, aldehídos, cetonas, melanoidinas, pirroles, piridinas y ácido nicotínico, que dan sabor, color y aroma. El S hace parte de los aminoácidos que conforman las proteínas del café y se transforma en el tueste en tiofenos y tiazoles, que confieren aromas fuertes (Puerta et al., 2017). Sin embargo, estos elementos químicos no se consideraron parte del estudio, si no aquellos que permitiesen una diferencia por origen por su intervención en la actividad fotosintética y desarrollo de la planta. Según el orden de abundancia, el K fue el elemento químico que más representó los cafés evaluados, siendo alrededor del 49% al 53% del peso de las cenizas del café tostado, seguido de los minerales Mg, Ca, Na, Fe y Zn (figura 4-3).

Figura 4-3: Contenido de minerales en café tostado molido según origen

Se considera que las diferencias halladas en los contenidos de elementos químicos minerales en el café de Colombia podrían utilizarse como variables de diferenciación del grano de café para su comercialización destacando otros atributos del café de las regiones (Puerta et al., 2017) aunque en este trabajo de investigación, no se encontraron como variables de diferenciación.

Los valores promedios encontrados en las muestras de café tostado de K fueron alrededor del 2,0%. El K, hace parte de los fertilizantes del café (Salamanca & González, 2020) necesarios para un adecuado crecimiento y resistencia de la planta, que facilita la actividad enzimática, el transporte de agua, nutrientes, azúcares y el control de la apertura estomatal (Puerta et al., 2017). Al comparar con datos de investigaciones previas, se muestran contenidos de elementos químicos en granos de café tostado de fincas de Colombia para K del 1,92%, Mg de 165 mg/100g, Ca 92 mg/100g, Fe 3,605 mg/100g, Na 3,513 mg/100g, Zn 0,382 mg/100g (Puerta et al., 2017), hallándose que los valores de este estudio son similares en el contenido de K, pero mayores para Mg, Na, Zn y Ca.

La evaluación del impacto por época de cosecha para el contenido de cenizas y minerales para las muestras de Huila y Sierra Nevada se presenta en la tabla 4-7 no encontrando diferencias significativas en las variables factores evaluadas.

Tabla 4-7: Análisis de varianza de dos vías (valor p) para contenido de cenizas y minerales en café tostado y molido Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (cosecha-origen)

Parámetro	Cenizas	K	Mg	Ca	Fe	Zn	Na
Cosecha	0,3812	0,2898	0,3304	0,2951	0,7121	0,4470	0,8795
Origen	0,4114	0,3248	0,8440	0,4096	0,3948	0,6392	0,3035

Diferencias significativas ($p < 0,05$).

Este comportamiento, el cual más allá de no tener diferencias significativas, mostró que no fue posible separar por clases u orígenes, y que la época de cosecha tampoco tuvo resultados que permitieran diferenciar las muestras de café evaluadas según su composición mineral y de cenizas.

Granulometría del café tostado

No se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,057$) en los grados de molienda o tamaño de partícula (mV) por origen (Tabla 4-8).

Tabla 4-8: Tamaño de partícula (mV) diferenciando el origen de las muestras de café.

Parámetro	Unidad de medida	Caldas	Huila	Sierra Nevada
		n = 1	n = 2	n = 2
mV	μm	758,60a	728,55 \pm 11,71a	768,00 \pm 38,0a

Letras iguales en una fila indican que no hay diferencias significativas. $p < 0,05$

La variación de granulometría presenta odorantes claves con notas aromáticas amargas, astringentes, tostadas y quemadas. Es evidente, por tanto, que los mismos compuestos volátiles son mucho más rápidos para ser liberados y más fácil de detectar en condiciones secas (café molido tostado), que cuando se procesan y se encuentran en la bebida (Khamitova et al., 2020). Para conocer si hubo diferencias significativas con respecto al mes en las muestras de Huila y Sierra Nevada, en la tabla 4-9 se presenta el ANOVA de dos vías.

Tabla 4-9: Análisis de varianza de dos vías para tamaño de partícula (mV) café tostado molido del Huila y Sierra Nevada de Santa Marta (cosecha-origen)

Parámetro	Ítem	p-valor	Resultado
mV	Cosecha	0,000	Hubo diferencias significativas
	Origen	0,000	Hubo diferencias significativas
	Interacción	0,001	Hubo diferencias significativas

Diferencias significativas ($p < 0,05$).

En la evaluación de las diferencias por pase de cosecha, se obtuvieron mV más altos en cafés recolectados en diciembre ($770,00 \mu\text{m} \pm 45,49 \mu\text{m}$) que en junio ($737,23 \mu\text{m} \pm 19,91 \mu\text{m}$), aunque vale la pena señalar que dicho resultado es altamente influenciado por los resultados del mV del café de la Sierra Nevada, que presentó una molienda gruesa mayor. En molindas finas, la reducción del tamaño facilita la volatilización de los componentes aromáticos.

4.4.3 Análisis sensorial del café tostado y molido

Se evaluaron los perfiles sensoriales de cada muestra de café incluyendo la evaluación del atributo de fragancia/aroma. Los atributos calificados de uniformidad, taza limpia y dulzura, fueron excluidos por comportarse como constantes. Los resultados obtenidos según el protocolo SCA (2017) de diferentes orígenes y épocas de cosecha son presentados en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10: Calificaciones promedio por atributo del análisis sensorial de café tostado colombiano de distintas zonas y épocas de cosecha

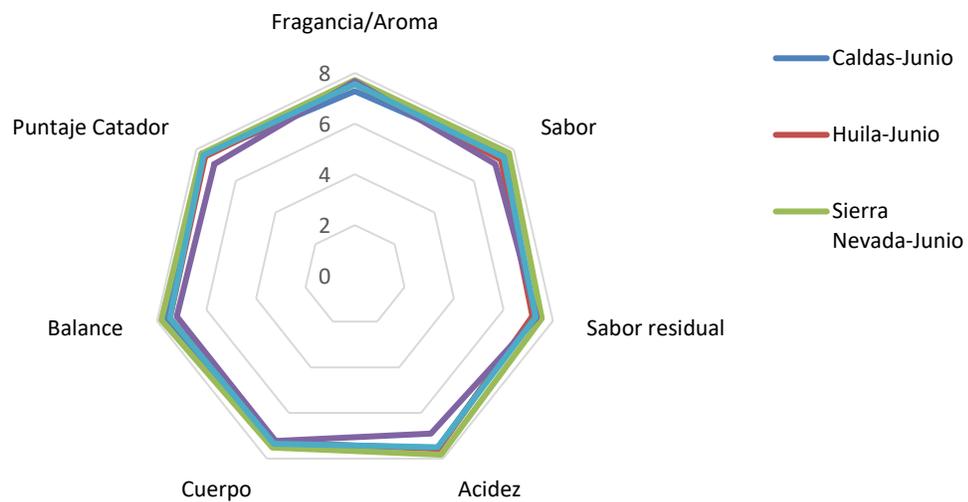
Muestra	Fragancia /Aroma	Sabor	Sabor residual	Acidez	Cuerpo	Balance	Puntaje Catador	Taza
Caldas-Junio	7,280a	7,550a	7,200a	7,530a	7,330a	7,600a	7,650a	82,230a
Huila-Junio	7,570a	7,350a	7,170a	7,570a	7,290a	7,480a	7,550a	81,300a
Sierra Nevada-Junio	7,720a	7,765a	7,550a	7,825a	7,512a	7,825a	7,730a	83,050a
Sierra Nevada-Diciembre	7,675a	7,075a	7,350a	6,900a	7,225a	7,200a	7,075a	80,500a
Huila-Diciembre	7,560a	7,500a	7,300a	7,500a	7,350a	7,483a	7,630a	81,400a
Calificación mínima	5	6	6	6	6	6	6	72,5
Calificación máxima	9	9	10	9	9,5	10	9,75	91

Letras distintas en una columna indican diferencias significativas halladas por prueba Kruskal Wallis $p < 0,05$

Se evidenció que todos los atributos evaluados se encontraron en puntajes promedio entre 6,9 a 7,8, es decir sensorialmente buenos. Sin embargo, nótese que ninguno está por encima de calificación 8 que serían atributos excelentes o excepcionales. Las calificaciones dadas por los panelistas tuvieron coeficientes de variación entre 4,5% y 6,4%. El coeficiente de variación más alto fue para la muestra de café del Huila de la cosecha diciembre y el más bajo para la muestra de café de Caldas cosecha junio. Estos

resultados podrían traducirse como un efecto del tiempo de entrenamiento, donde podría considerarse que las personas que tenían un mayor entrenamiento dieron respuestas muy similares a las respuestas dadas por el *Q-grader*, mientras que personas con un menor entrenamiento tuvieron calificaciones variadas, que, aunque no representan en el análisis estadístico diferencias significativas gracias a la dispersión de los datos, si presentan una oportunidad en el entrenamiento y familiarización en el uso de escalas. Por otra parte, todas las muestras de café evaluadas se calificaron como cafés especiales. La taza que tuvo la calificación más alta fue el café de la Sierra Nevada del pase de cosecha de junio con puntaje del 83,05 y le siguió el café de Caldas pase de cosecha de junio con un puntaje de 82,23. El puntaje de taza dado por los catadores para café del Huila estuvo muy parecido en sus puntuaciones con 81,4 y 81,3 en los pases de cosecha de diciembre y junio respectivamente, mostrando que los catadores no identificaron diferencias. En la figura 4-4 se muestra el radar plot del perfil sensorial de las muestras evaluadas.

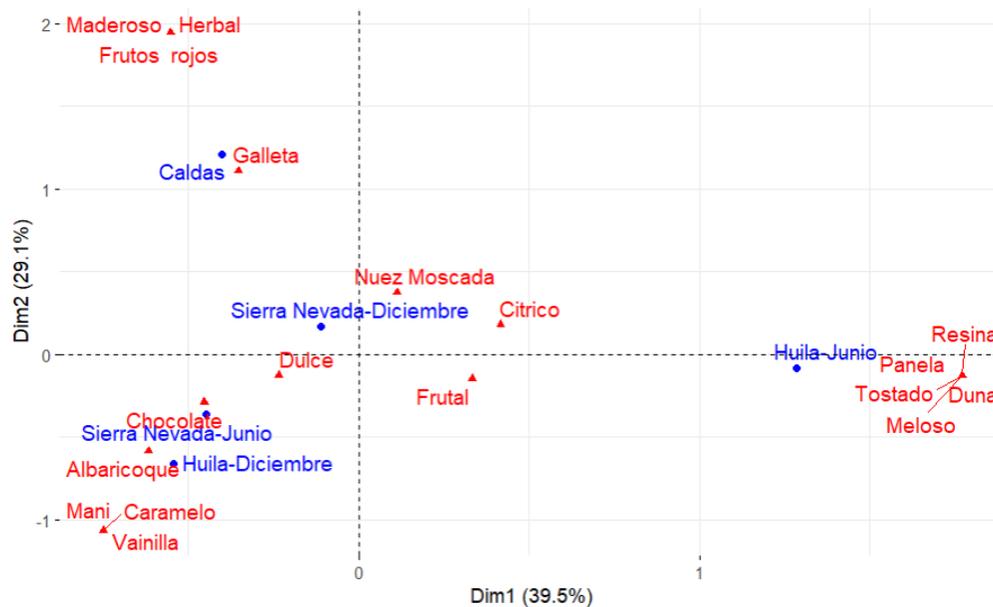
Figura 4-4: Perfiles sensoriales de muestras de café tostado molido de distintas zonas y épocas de recolección.



En los resultados dados por los panelistas, las puntuaciones para el atributo de fragancia/aroma fueron mayores a las reportadas por Puerta (1998), donde se encontraron puntuaciones de 6,97 para variedad Típica, siendo esta la de menor intensidad respecto a otras variedades, como variedad Borbón 7,21, Colombia fruto amarillo 7,24, y variedad Colombia (Santander) con 7,48. Es importante decir que, de forma general sin saber la procedencia de la muestra, el catador no puede fácilmente disertar su origen.

De igual forma, para la valoración de la fragancia/aroma en seco como el primer atributo que se evalúa, se buscó una descripción donde podían utilizar cualquier cantidad de sus propios descriptores para describir las muestras, con la hipótesis que los panelistas no difieren en sus percepciones sino en la forma en que las describen. Se encontró que el 65% de los panelistas utilizó descriptores para la evaluación aromática de las muestras, pero el 35% restante solamente otorgaron calificaciones numéricas. A través de análisis de correspondencia, se recogieron las frecuencias de aparición de dos o más variables cualitativas de las respuestas dadas por los catadores, encontrando con una varianza explicada de 63,9% en las dos dimensiones principales, descriptores cercanos para café del Huila pase de cosecha diciembre y café de la Sierra Nevada pase de cosecha junio, y que también se expresó una cercanía en las muestras de café de la Sierra Nevada de junio y diciembre y de Caldas (figura 4-5).

Figura 4-5: Análisis de correspondencia descriptivos de aroma de la evaluación sensorial para las muestras de café tostado y molido.



Dentro de los descriptores de aroma frecuentes por los panelistas para café de la Sierra Nevada cosecha de junio fueron notas de chocolate y dulces. En la muestra recolectada en diciembre de la Sierra Nevada se evidenció además de descriptores de chocolate, notas aromáticas de nuez, galleta, frutales y cítricas. En la muestra de café del Huila pase de cosecha junio, los catadores identificaron notas de panela, notas melosas, y tostadas. Descriptores aromáticos de panela han sido también expuestos en análisis sensoriales

previos para café del Huila en cosechas de años 2016 y 2018, de donde el 62% de los descriptores empleados en la evaluación sensorial fueron dulce como panela y caramelo (Osorio et al., 2021b). Por su parte, Benavides et al., (2021) también encontraron que un 23% de descriptores asociados a atributos fragancia/aroma, sabor, sabor residual, acidez y cuerpo en café de accesiones de Huila, se tuvo una mayor proporción de notas frutales, como cítricos (limón, lima, naranja, toronja) (23%), notas dulces como miel (15%), vainilla (12%), y notas florales como jazmín y limoncillo (12%). Café de Caldas por los panelistas se encontró con descriptores aromáticos herbales, maderosos y de nuez moscada. En concordancia con la rueda de sabores y aroma SCA, dentro de los descriptores dados por los panelistas, las notas aromáticas enzimáticas identificadas como albaricoque, cítrico, herbal, son los componentes aromáticos que resultan de las reacciones enzimáticas que ocurren en el grano, notas aromáticas del grupo de caramelización como las empleadas tales como nuez, chocolate, dulce y maní son el resultado de la caramelización del azúcar durante el proceso de tostado, y dentro de las notas aromáticas del grupo de destilación seca, en las que se encontraron frases como resinoso, son producidas por la reacción seca de la fibra del grano que ocurre durante el proceso de tostado.

Como contaminaciones aromáticas se identificó que uno de los panelistas percibió aroma de galleta, que está asociado a tueste inapropiado, aunque en términos generales se valoró las muestras de cafés con aromas pronunciados y agradables. El aroma del café tostado es una mezcla compleja de moléculas odoríferas, de donde el panelista solo puede reconocer lo que tiene presente en su memoria, y se resalta que paneles entrenados tienen importancia ya que funcionan como instrumentos de medición.

Yeretzian y et al., (2019), indican que la experiencia sensorial del café es verdaderamente holística, y aspectos objetivos y medibles del producto interactúan con los procesos que ocurren a nivel individual siendo distintos para diferentes personas. Estos resultados sugieren que el apoyo de técnicas analíticas de valoración rápida, más resultados sensoriales, pueden usarse sinérgicamente para evaluar la calidad y caracterizar las muestras de café, y que los resultados sensoriales dados por el panel si representó descriptores que distinguían una muestra de la otra por perfil aromático pero no segmentaciones por origen.

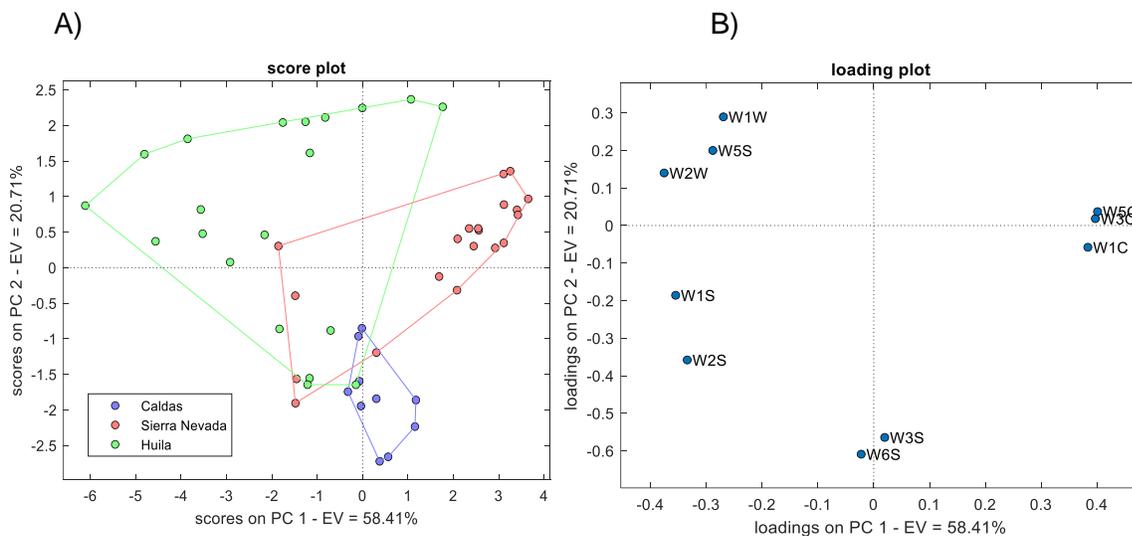
4.4.4 Evaluación del perfil aromático de café tostado mediante nariz electrónica

Se evidenció que en el café tostado molido los compuestos aromáticos volátiles se liberaron, por lo que el valor de respuesta de la nariz electrónica de las muestras de café evaluada fue distinto respecto al café tostado evaluado en grano en el capítulo 3. Una de las razones de esta situación, es porque el café tostado en grano en su estructura porosa atrapa los compuestos volátiles, y que, a través del proceso de molienda, se liberan, y las concentraciones son más abundantes en comparación que con otros tratamientos (Dan et al., 2020).

Evaluación del perfil aromático de acuerdo con el origen por PCA

La caracterización de las muestras de café tostado molido por origen se encontró con tres eigenvalores con una representación en el PC1 y PC2 de 79,89% y el PC3 con un 18,7% (figura 4-6). No se evidenció una clara caracterización del perfil aromático de café del Huila, y se identificó que los sensores W3S y W6S, fueron predominantes para la muestra de café de Caldas.

Figura 4-6: Análisis de componentes principales en cinco muestras de café colombiano tostado molido de diferente origen para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica

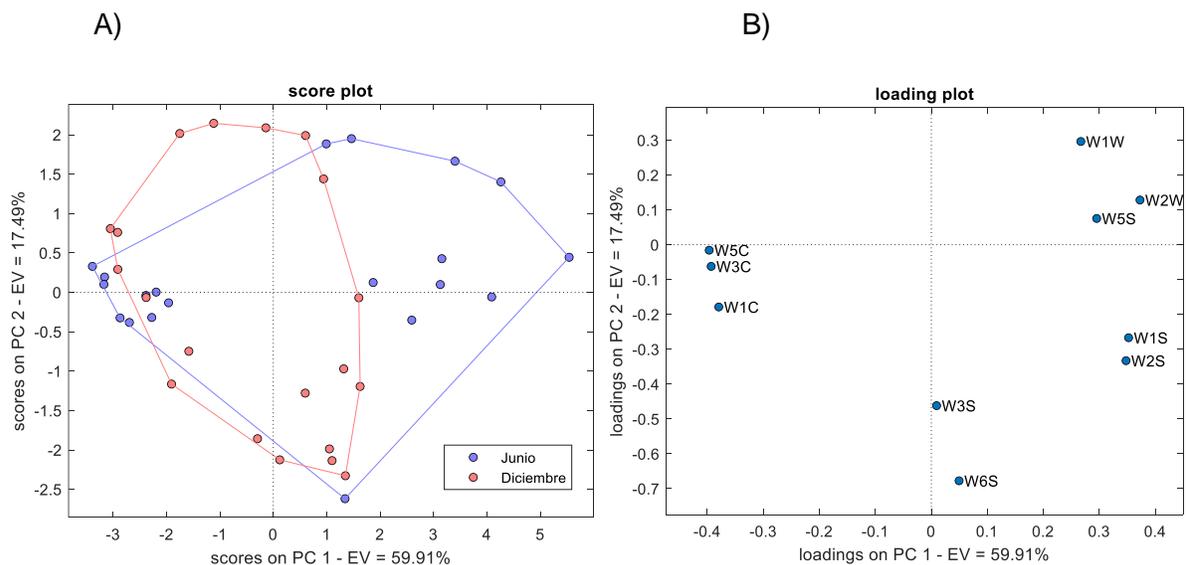


Con lo anterior, si es posible separar el café de Caldas del café de Huila por perfil aromático. Café del Huila, tuvo agrupaciones dadas por los sensores W1W, W5S, W2W, de compuestos azufrados, compuestos nitrogenados, y compuestos azufrados y clorados respectivamente. Este comportamiento es similar al obtenido por Dan et al., (2020) que encontraron que compuestos aromáticos en café tostado y molido de cafés chinos de Yunnan, de muestras de cuatro cafés fue similar, resultados que coinciden con lo presentado en este trabajo y concluyendo también, que la respuesta de los sensores a los componentes volátiles fue distinta para café molido que en café tostado en grano. Sin embargo, la varianza entre clases por origen es muy baja. Se podría a futuros estudios definir los sensores de mayor impacto en el análisis aromático de las muestras de café y evaluar aquellos que no son predominantes en el análisis como se evidenció para los sensores W5C, W1C, W3C.

Evaluación del perfil aromático por cosecha por PCA

En la distribución por grupos por cosecha inicialmente no se observó de manera definida cuando se tienen en cuenta todos los sensores en el análisis para café del Huila y Sierra Nevada de Santa Marta con una varianza explicada del 91,1% como se evidencia en la figura 4-7.

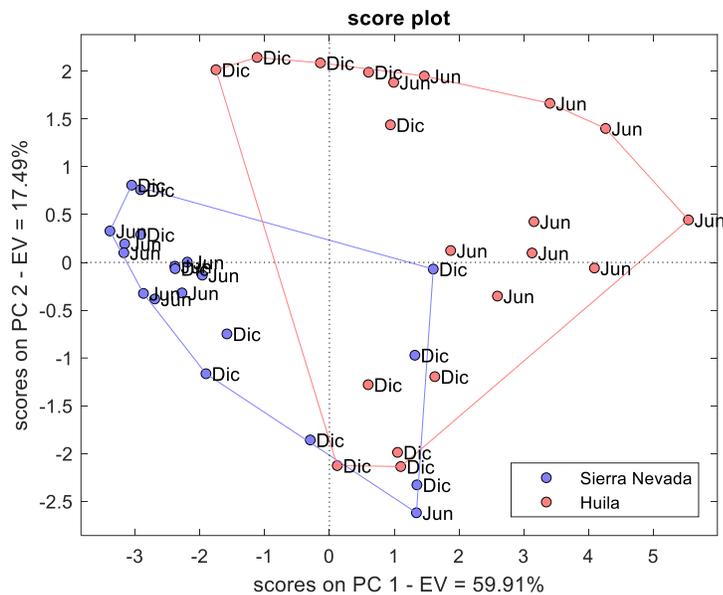
Figura 4-7: Análisis de componentes principales de cinco muestras de café tostado molido colombiano recolectados en junio y diciembre para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



El primer componente principal se encontró representando el 59,9% del total de los datos. No hubo una agrupación aromática que permitiera separar por cosecha las muestras de café tostado molido, ya que se encuentran solapamientos y dispersión entre los perfiles de aroma. Esto permite inferir que en los meses de cosecha se encuentran compuestos volátiles que son afines que en el proceso de molienda se fortalecen, y que no existe algún grupo aromático evaluado por los sensores determinante para la separación de las muestras.

En la figura 4-8 se observó una varianza intraclase alta para ambos orígenes por época de cosecha.

Figura 4-8: Análisis de componentes principales de cuatro muestras de café tostado molido por pase de cosecha: junio (Jun) y diciembre (Dic) para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



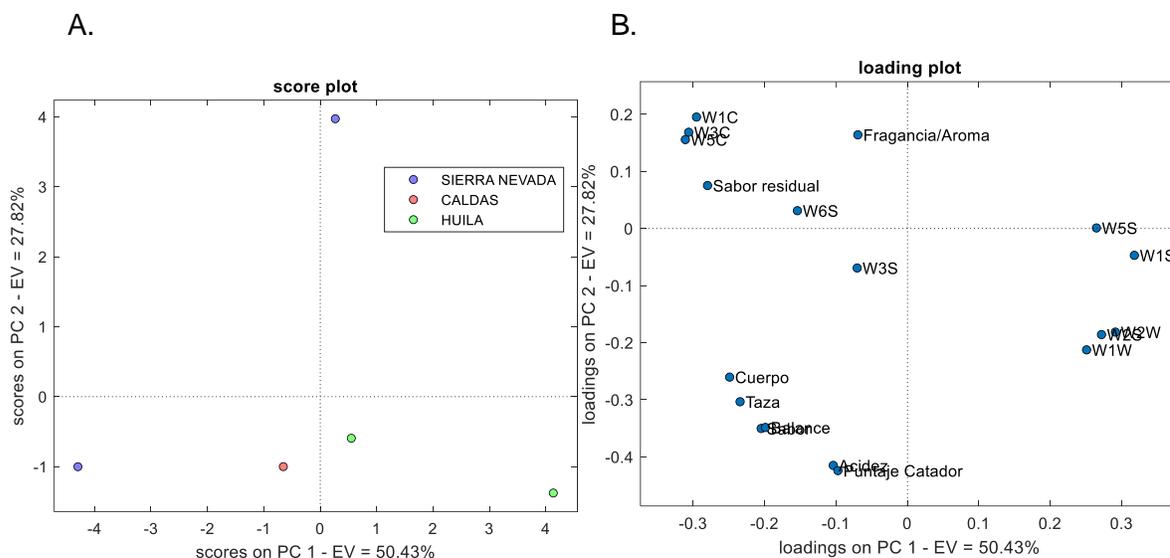
Como ha sido demostrado a lo largo del trabajo, se evidenció que el café tostado molido de la Sierra Nevada presentó una varianza intraclase menor respecto a lo encontrado para café del Huila entre sus épocas de cosecha, sin embargo, esta varianza intraclase fue alta.

Evaluación del perfil de aroma y los resultados de análisis sensorial

Si se relacionan los resultados de la figura 4-9, se puede observar que dependiendo del origen de las muestras no hay una tendencia específica que permita caracterizar cada una

de las muestras por zonas cuando se tienen en cuenta los resultados obtenidos por nariz electrónica y las calificaciones dadas por el análisis sensorial, esto con un análisis con una varianza explicada del 96,1%.

Figura 4-9: Análisis de componentes principales para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica y calificación del panel sensorial por atributo

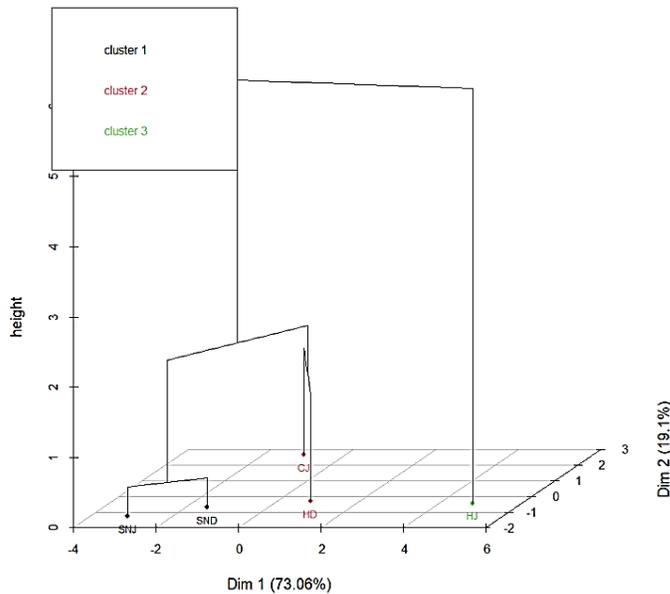


En el gráfico de *scores*, se evidenció que las respuestas del panel sensorial para las dos muestras evaluadas de café de la Sierra Nevada difieren en sus puntuaciones de fragancia/aroma y sabor residual según el análisis multivariado, por lo cual no se agrupan, de igual manera, las muestras de café del Huila no se agrupan por las calificaciones dadas por los panelistas si no que se relacionan por los resultados de la nariz electrónica. La muestra de café de Caldas y café del Huila se acercan en los atributos evaluados de acidez y puntaje del catador.

Evaluación del perfil de aroma según origen y cosecha por HCA

Con los datos obtenidos mediante nariz electrónica se efectuó HCA para analizar las agrupaciones por origen previamente exploradas por PCA. Se identificaron 3 clúster encontrando una clara separación de las muestras en el clúster 1 para cafés de la Sierra Nevada. De otro modo, no hubo similitud para café del Huila entre sus muestras, y específicamente la muestra de café del Huila de cosecha junio tuvo diferencias en el aroma con los demás cafés representado en el clúster 3 (figura 4-10).

Figura 4-10: Agrupamiento jerárquico (HCA) en el mapa de factores para muestras de café tostado en grano para análisis de compuestos volátiles evaluados por nariz electrónica



Variables en HCA: **SNJ**: Sierra Nevada junio **SND**: Sierra Nevada diciembre **HJ**: Huila Junio **HD**: Huila diciembre **CJ**: Caldas junio

Café del Huila en la Resolución 17989 de 16 de abril de 2013, considera que al tener la zona del Huila un menor número de horas luz “brillo solar” propio de la zona de referencia, ayuda a la acumulación de la fracción lipídica, que se encuentra positivamente relacionada con atributos de calidad. El café del Huila posee altos contenidos de la fracción lipídica, lo cual traduce sus atributos favorables y diferenciadores relacionados a aromas intensos, cubiertos de sensaciones frutales y acarameladas, lo que puede confirmar su perfil aromático distinto. Fluctuaciones dentro del perfil aromático de café pueden verse marcadas por las diferencias climatológicas dadas por zonas y época de cosecha. El boletín climatológico del IDEAM presentó datos para diciembre 2020 para las zonas de la Sierra Nevada entre 100-150 mm de precipitación mensual, encontrándose por debajo de lo normal, con número de días de lluvia escasos en cuanto que en junio estuvo entre 200-300 mm. En diciembre la precipitación para la zona del Huila estuvo entre 200-300 mm de precipitación mensual en cuanto en junio estuvo entre 100-150 mm (IDEAM et al., 2020).

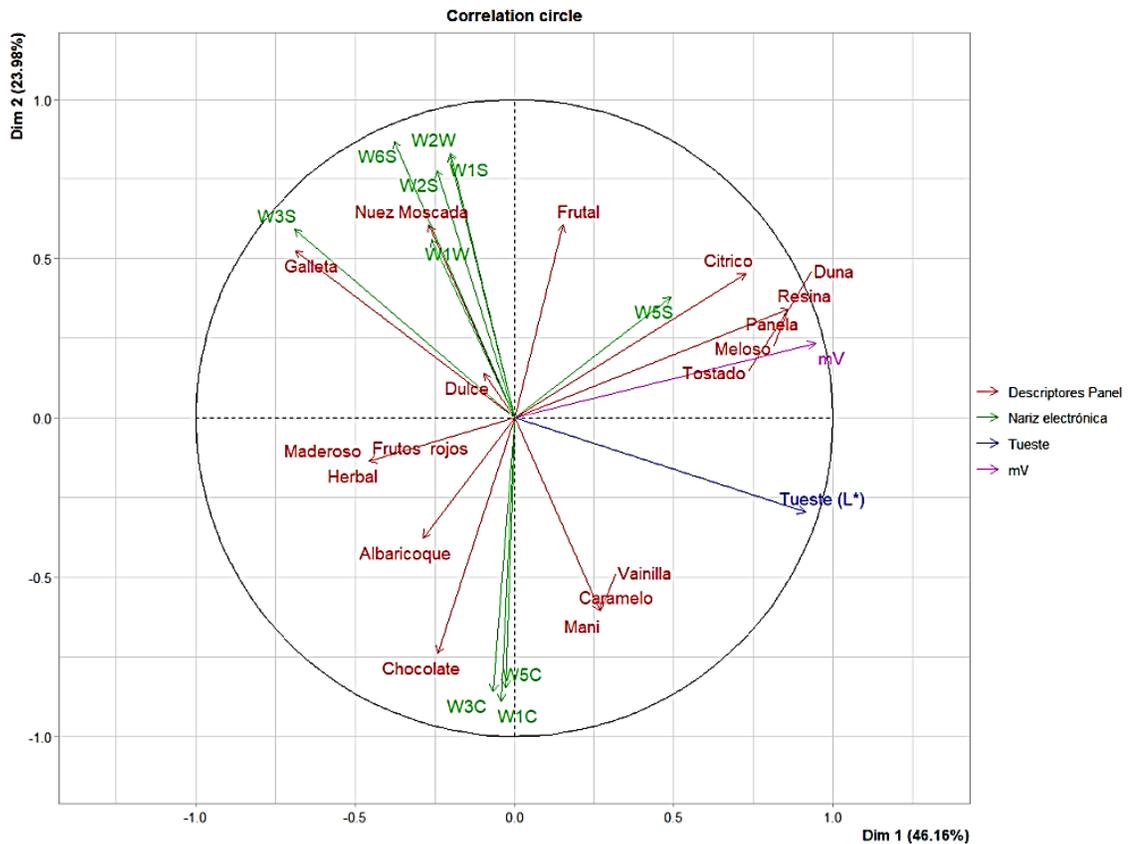
Las temperaturas medias para la Sierra nevada en el mes de diciembre 2020 estuvieron entre 26-28°C y para las épocas de cosecha de junio estuvieron muy similares. Para la

zona geográfica el Huila época diciembre estuvo en una temperatura media del 16-20°C, mientras que en junio estuvo entre 12-16°C (IDEAM, 2020). El rango de temperatura anual de la zona y el índice de humedad en el suelo incrementa los atributos de sabor residual. Las notas de chocolate se deben a que las mayores temperaturas favorecen una mayor acumulación de cafeína, que a su vez es precursor de la teobromina, componente presente en el cacao (Resolución 2484 de 30 de enero de 2017) como para el caso de café de la Sierra Nevada.

Evaluación de perfil de aroma por análisis MFA

Para ilustrar la relación entre los criterios que parecen coincidir o estar en concordancia entre el perfil de aroma evaluado mediante nariz electrónica, panel sensorial y variables de granulometría y grado de tueste en todas las muestras de café de distintos orígenes, MFA fue empleado. En la figura 4-11 se presenta el círculo de correlación.

Figura 4-11: Análisis factorial multivariante (MFA). Círculo de correlación para análisis de compuestos volátiles y fisicoquímicos en muestras de café tostado molido colombiano



Este círculo de correlaciones mostró que el descriptor aromático de nuez está altamente relacionado con la respuesta de los sensores W2S y W6S, el descriptor de galleta al sensor W3S, y el descriptor de chocolate al sensor W3C. Se puede confirmar que, para este trabajo de investigación, el factor de tueste no estuvo correlacionado ni generó influencia en las respuestas de los sensores ni en las descripciones sensoriales, aunque sí presentó diferencias significativas por época de cosecha en los resultados fisicoquímicos. Se evidenció que las respuestas de los sensores se dispersan en tres de los cuatro cuadrantes, encontrando también que el descriptor aromático cítrico presentó una relación con el sensor W5S. Los sensores W5C, W3C y W1C, como se ha mostrado a lo largo del documento, a través de los distintos métodos multivariados presentaron una agrupación en el perfil aromático de café tostado. Los descriptores aromáticos de tostado, panela, resina estuvieron marcados por el tamaño de partícula de las muestras de café tostado. Los descriptores aromáticos de frutos rojos, herbal, y albaricoque no presentaron una correlación con los resultados dados por la nariz electrónica. Este tipo de análisis permite ver la posible influencia de factores en los resultados de la nariz electrónica, así como correlacionar las percepciones dadas por panel sensorial y los resultados de la nariz electrónica, encontrando que esta última, como evaluación instrumental permitió la separación por clases particularmente por origen de las muestras de café tostado.

Los gráficos o círculos de correlación resultan interesantes a nivel industrial para la evaluación de los factores que puedan tener impacto en el proceso de transformación de los atributos sensoriales de las muestras. Es importante indicar que la importancia del perfil aromático de café tostado y molido, se encuentra en el aroma en los granos de café, aroma al abrir el paquete, aroma en la preparación, y aroma en la taza al consumir (Fisk et al., 2012), y se demostró que la nariz electrónica es una gran herramienta para ser empleada a nivel del caficultor o industrial, y que permite junto con variables fisicoquímicas una mayor comprensión de las características finales de los compuestos volátiles presentes en café tostado.

4.5 Conclusiones

Mediante nariz electrónica, y el análisis multivariado de PCA y HCA se mostró una separación por atributos aromáticos de las muestras de café procedentes de las distintas zonas cafeteras de Colombia. Sin embargo, no se logró separar por perfil aromático entre

los pases de cosecha de junio y diciembre. En consecuencia, se concluye que el análisis aromático instrumental en el presente estudio no permitió la agrupación por perfil aromático según época de cosecha. Los resultados mostraron características importantes de los atributos aromáticos del café de distintos orígenes de Colombia.

De igual manera, a través de la evaluación de los parámetros fisicoquímicos se encontró que la calidad los cafés evaluados era adecuada, y que no se pudo diferenciar las muestras con la evaluación de estos parámetros. Respecto a la evaluación sensorial, por análisis de correspondencia se evidenció que la sensibilidad de los panelistas ante la descripción aromática es variada por lo que no se pudo establecer una agrupación clara por perfil aromático, aunque si se encontró que los panelistas identificaron sensaciones olfatorias que permitían distinguir las muestras una de otra. Las diferencias encontradas entre los análisis de aroma realizados con panel sensorial y nariz electrónica se pueden atribuir al entrenamiento de los panelistas y por el contrario la nariz electrónica evaluó todos los compuestos volátiles que tenía el producto. Comparando los resultados de los análisis fisicoquímicos, el panel sensorial y la nariz electrónica, se encontró que esta última fue la única que caracterizó por perfil aromático las cinco muestras de café tostado molido.

Finalmente se puede decir, que el factor de tueste es clave en el proceso y desarrollo de aromas en el café, por lo que su buen manejo, permite tener resultados reproducibles y perfiles aromáticos estandarizados como se evidenció mediante MFA, ya que no tuvo impacto sobre las respuestas de los sensores.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se estandarizaron las variables y condiciones de operación para analizar el perfil aromático de cinco muestras de café arábica tostado en grano y tostado molido, utilizando nariz electrónica. Se encontró un tiempo de equilibrio para el *headspace* de 10 min y flujo de gas hacia el arreglo de sensores de 150 mL/min, con tiempos de inyección de 120 s y procesos de limpieza de los sensores de 320 s.

Con este proceso, se logró establecer la utilidad de la nariz electrónica con técnicas de estadística multivariada para caracterizar café de acuerdo con su origen, pero en menor medida por época de cosecha. En el perfil de aroma, tanto en la evaluación de café tostado en grano y molido, el café de Caldas mostró afinidad en la presencia de componentes aromáticos sin grupo funcional específico, café de la Sierra Nevada de Santa Marta a compuestos nitrogenados asociados a notas a chocolate, y café del Huila se encontró agrupado por su respuesta en distintos sensores, pero notablemente por compuestos aromáticos azufrados y clorados.

Comparando los resultados de los análisis fisicoquímicos del café tostado molido, el panel sensorial y la nariz electrónica, se encontró que esta última fue la única que detectó agrupaciones entre muestras entre las cinco muestras de café por perfil aromático. Esto significa que la nariz electrónica puede ser empleada a nivel industrial como apoyo sinérgico a las decisiones que debe tomar un panel sensorial, e incluso ser utilizada para fortalecer entrenamientos de agudeza sensorial.

Finalmente, se evidenció por medio de MFA la relación de atributos sensoriales y aromáticos, de donde se encontró que el factor de tueste no representó un impacto en las respuestas de los sensores, probablemente atribuido al buen control dado a las muestras,

lo que claramente indica que una falta de control en este aspecto genera perfiles de tueste y perfiles volátiles distintos.

5.2 Recomendaciones

- La implementación masificada de la nariz electrónica permitiría llevar a cabo análisis prácticos y rápidos, lo cual es de importancia para la industria cafetera en el control de calidad.
- Se pueden optimizar otras variables y factores de operación de la nariz electrónica, como establecimiento de tiempos de recuperación de nariz electrónica y cantidad de muestra.
- Realizar un análisis con un mayor número de muestras de café provenientes de distintas zonas y micro zonas que permitan evaluar los distintos perfiles aromáticos de cafés colombianos.
- Utilizar las gráficas de *scores* y *loading plot* de los análisis de componentes principales como parámetros de control de proceso y de calidad, para validación de orígenes de café.
- A nivel interno de la industria, utilizar las gráficas de círculos de correlaciones obtenidos por MFA para evaluar los aspectos de mayor incidencia en la determinación final de la composición volátil de las muestras por origen de distintas zonas cafeteras de Colombia y garantizar procedimientos de producción efectivos.
- Evaluar el impacto de los factores naturales en la composición volátil de las muestras, ya que la incidencia de la cosecha varía a las condiciones agroclimáticas del año en curso.
- Esta investigación propone la réplica de utilización de nariz electrónica a productos de café como bebida, extractos de café y aceites esenciales a base de café por medio de nariz electrónica.

A. Anexo: *mcdv* para cada respuesta del sensor en la etapa de estandarización

W1C'	W5S'	W3C'	W6S'	W5C'	W1S'	W1W'	W2S'	W2W'	W3S'
0,9723	0,6011	0,9569	1,0060	0,9558	1,1349	0,9913	1,3132	1,0000	1,0662
0,9790	0,5891	0,9604	1,0031	0,9542	1,1221	0,9975	1,2988	1,0027	1,0593
0,7960	0,7427	0,7452	1,0163	0,7457	1,4730	1,0105	1,6068	1,0858	1,0804
1,0100	0,6022	1,0033	0,9957	0,9968	0,9851	1,0022	1,1303	1,0021	1,0254
1,0060	0,6110	1,0015	0,9891	0,9970	0,9662	1,0016	1,1067	1,0013	1,0143
0,8440	0,6492	0,7961	1,0098	0,7925	1,4134	1,0058	1,5622	1,0518	1,0963
0,8742	0,6268	0,8287	1,0071	0,8239	1,3540	1,0053	1,5054	1,0371	1,0886
0,9014	0,6239	0,8607	1,0076	0,8560	1,2760	1,0042	1,4232	1,0275	1,0726
0,9234	0,6296	0,8931	1,0070	0,8896	1,1980	1,0018	1,3299	1,0171	1,0598
0,9210	0,7023	0,8965	1,0068	0,8876	1,2960	1,0026	1,3702	1,0316	1,0401
0,9886	0,5403	0,9599	0,9994	0,9431	1,1654	1,0027	1,3588	0,9980	1,0783
0,8743	0,6216	0,8285	1,0046	0,8264	1,3215	1,0068	1,4804	1,0444	1,0823
0,7805	0,7462	0,7268	1,0143	0,7275	1,5171	1,0142	1,6284	1,1114	1,0807
0,7945	0,7254	0,7423	1,0130	0,7419	1,5053	1,0107	1,6220	1,0868	1,0848
0,9948	0,5490	0,9704	0,9989	0,9555	1,1262	1,0025	1,3062	0,9989	1,0658
0,8318	1,1267	0,8080	0,9902	0,8251	1,0228	0,9909	1,0750	1,0635	0,9432
0,9014	1,0866	0,8878	0,9827	0,9034	0,9034	1,0060	0,9440	1,0514	0,9336
0,9645	0,9959	0,9630	0,9830	0,9767	0,8220	1,0105	0,8724	1,0360	0,9315
1,0949	1,0088	1,1430	0,9757	1,1519	0,6694	1,0104	0,7289	1,0086	0,9297
1,1084	0,9735	1,1629	0,9808	1,1694	0,6611	1,0116	0,7269	1,0086	0,9329
1,0309	0,9503	1,0526	0,9823	1,0632	0,7445	1,0147	0,8056	1,0228	0,9370
1,0237	0,9104	1,0387	0,9809	1,0492	0,7606	1,0151	0,8273	1,0244	0,9391
1,0545	0,8492	1,0816	0,9824	1,0881	0,7355	1,0136	0,8154	1,0151	0,9445
1,0658	0,8650	1,1017	0,9818	1,1062	0,7169	1,0138	0,7976	1,0134	0,9441
1,0920	1,0013	1,0340	0,9875	1,1589	0,6805	1,0097	0,7504	1,0060	0,9582
1,0419	0,8744	1,0610	0,9891	1,0688	0,7615	1,0114	0,8409	1,0138	0,9596
1,0418	0,8996	1,0669	0,9876	1,0754	0,7464	1,0124	0,8182	1,0166	0,9527

W1C'	W5S'	W3C'	W6S'	W5C'	W1S'	W1W'	W2S'	W2W'	W3S'
0,9977	0,9514	0,9994	0,9856	1,0110	0,8110	1,0132	0,8817	1,0234	0,9609
1,0955	1,0813	1,1556	0,9854	1,1633	0,6695	1,0103	0,7318	1,0043	0,9501
1,1127	0,9947	1,1911	0,9803	1,1924	0,6462	1,0113	0,7037	1,0032	0,9471
1,0316	0,9660	1,0617	0,9945	1,0667	0,8042	1,0084	0,8552	1,0124	0,9774
1,0502	1,0187	1,0828	0,9921	1,0829	0,7979	1,0059	0,8386	1,0042	0,9763
1,0498	0,9914	1,0818	0,9914	1,0780	0,8049	1,0044	0,8484	1,0035	0,9749
1,0519	1,0023	1,0817	0,9958	1,0770	0,8113	1,0013	0,8506	0,9990	0,9791
1,0407	0,9446	1,0685	0,9967	1,0656	0,8314	1,0014	0,8783	0,9996	0,9832
1,0533	1,0064	1,0828	0,9937	1,0774	0,8165	1,0000	0,8588	0,9963	0,9834
1,0466	0,9651	1,0710	0,9931	1,0657	0,8358	0,9991	0,8828	0,9965	0,9868
1,0447	1,0039	1,0747	0,9935	1,0702	0,8247	1,0001	0,8656	0,9979	0,9847
1,0422	0,9483	1,0688	0,9961	1,0633	0,8388	0,9998	0,8907	0,9973	0,9880
0,8747	0,9537	0,8482	1,0044	0,8560	1,1321	1,0075	1,2023	1,0687	1,0100
0,9809	0,6382	0,9742	1,0000	0,9716	1,0745	1,0068	1,2075	1,0157	1,0349
0,9695	0,6969	0,9637	0,9964	0,9654	1,0312	1,0085	1,1376	1,0219	1,0125
0,9912	0,7381	0,9899	0,9967	0,9907	0,9754	1,0059	1,0690	1,0135	0,9991
1,0022	0,7594	1,0029	0,9956	1,0020	0,9535	1,0047	1,0413	1,0089	0,9949
1,0080	0,7639	1,0084	0,9944	1,0067	0,9470	1,0049	1,0323	1,0076	0,9952

B. Anexo: Certificado participación congreso internacional



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

VICEDECANATURA DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
SEDE MANIZALES

CERTIFICAN QUE

Amanda Consuelo Díaz Moreno, Carlos Mario Zuluaga Domínguez, María Angélica Díaz Villamizar

PRESENTARON EN EL

V CONGRESO INTERNACIONAL EN INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA, CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS- IICTA 2021

Aprobado según Resolución 0854 de 30/07/2021 de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura

LA PONENCIA ORAL TITULADA "ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS DE ANÁLISIS PARA EVALUAR EL PERFIL AROMÁTICO DE CAFÉ COLOMBIANO DE DISTINTAS ZONAS Y ÉPOCAS DE COSECHA, USANDO DE NARIZ ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO."

REALIZADO DEL 13 AL 15 DE OCTUBRE DE 2021 - MODALIDAD ONLINE
CON UNA INTENSIDAD DE 8 HORAS DIARIAS

MANIZALES, 15 DE OCTUBRE DE 2021

SANTIAGO RUIZ HERRERA
DECANO
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

CARLOS EDUARDO ORREGO ALZATE
DIRECTOR IICTA 2021
PROFESOR TITULAR
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

C. Anexo: Formato de evaluación sensorial SCA (2017)



Specialty Coffee Association

Specialty Coffee Association
Arabica Cupping Form

Nombre: _____

Fecha: _____ Mesa no: _____

Sesión: _____

Quality Scale

6.00 - BUENO	7.00 - MUY BUENO	8.00 - EXCELENTE	9.00 - SOBRESALIENTE
6.25	7.25	8.25	9.25
6.5	7.5	8.5	9.5
6.75	7.75	8.75	9.75

Muestra #	El nivel de humedad	Fragancia/Aroma	Sabor	Acidez	Cuerpo	Uniformidad	Taza Limpia	Puntaje Catador
		Total: _____ Saca: _____ Cualidades: _____ Espuma: _____	Total: _____ Sabor Residual: _____	Total: _____ Intensidad: Alto Bajo	Total: _____ Intensidad: Pesado Delgado	Total: _____ Balance: _____	Total: _____ Dulzor: _____	Total: _____ Defectos (sustrato): _____ Ligeros=2 # Tazas Intencional Rechazo=4 <input type="checkbox"/> X <input type="checkbox"/> = _____
		Notas: _____						
		Total: _____ Saca: _____ Cualidades: _____ Espuma: _____	Total: _____ Sabor Residual: _____	Total: _____ Intensidad: Alto Bajo	Total: _____ Intensidad: Pesado Delgado	Total: _____ Balance: _____	Total: _____ Dulzor: _____	Total: _____ Defectos (sustrato): _____ Ligeros=2 # Tazas Intencional Rechazo=4 <input type="checkbox"/> X <input type="checkbox"/> = _____
		Notas: _____						
		Total: _____ Saca: _____ Cualidades: _____ Espuma: _____	Total: _____ Sabor Residual: _____	Total: _____ Intensidad: Alto Bajo	Total: _____ Intensidad: Pesado Delgado	Total: _____ Balance: _____	Total: _____ Dulzor: _____	Total: _____ Defectos (sustrato): _____ Ligeros=2 # Tazas Intencional Rechazo=4 <input type="checkbox"/> X <input type="checkbox"/> = _____
		Notas: _____						
		Total: _____ Saca: _____ Cualidades: _____ Espuma: _____	Total: _____ Sabor Residual: _____	Total: _____ Intensidad: Alto Bajo	Total: _____ Intensidad: Pesado Delgado	Total: _____ Balance: _____	Total: _____ Dulzor: _____	Total: _____ Defectos (sustrato): _____ Ligeros=2 # Tazas Intencional Rechazo=4 <input type="checkbox"/> X <input type="checkbox"/> = _____
		Notas: _____						
		Total: _____ Saca: _____ Cualidades: _____ Espuma: _____	Total: _____ Sabor Residual: _____	Total: _____ Intensidad: Alto Bajo	Total: _____ Intensidad: Pesado Delgado	Total: _____ Balance: _____	Total: _____ Dulzor: _____	Total: _____ Defectos (sustrato): _____ Ligeros=2 # Tazas Intencional Rechazo=4 <input type="checkbox"/> X <input type="checkbox"/> = _____
		Notas: _____						

Bibliografía

- Abdelwareth, A., Zayed, A., & Farag, M. A. (2021). Chemometrics-based aroma profiling for revealing origin, roasting indices, and brewing method in coffee seeds and its commercial blends in the Middle East. *Food Chemistry*, 349. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129162>
- Aishima, T. (1991). Aroma Discrimination by Pattern Recognition Analysis of Responses from Semiconductor Gas Sensor Array. In *J. Agric. Food Chem* (Vol. 39).
- Alkarkhi, A. F. M., & Alqaraghuli, W. A. A. (2019). Factor Analysis. *Easy Statistics for Food Science with R*, 143–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814262-2.00009-1>
- Arcila, P. J. (2007a). Crecimiento y desarrollo de la planta de café. In *Sistemas de producción de café en Colombia* (pp. 22–60).
- Arcila, P. J. (2007b). Enovación y administración de los cafetales para estabilizar la producción de la finca. In *Sistemas de producción de café* (pp. 146–160).
- Backhaus, K., Erichson, B., Gensler, S., Weiber, R., & Weiber, T. (2021). *Multivariate Analysis*.
- Beebe, K. R., Pell, R. J., & Seasholtz, M. B. (1998). *Chemometrics: A Practical Guide*. Wiley. https://books.google.com.co/books/about/Chemometrics.html?id=EzcvAQAAIAAJ&redir_esc=y
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). Food chemistry. In *Food Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7>
- Benavides, P. M., Góngora, C. E. B., Acuña, J. R. Z., Molina, D. M. v, & Salazar, L. F. G. (2021). Aplicación de ciencia tecnología e innovación en el cultivo del café ajustado a las condiciones particulares del Huila: Vol. 2. 2015-2021. In *Aplicación de ciencia tecnología e innovación en el cultivo del café ajustado a las condiciones particulares del Huila: Vol. 2. 2015-2021*. Cenicafé. <https://doi.org/10.38141/cenbook-0008>

- Bertrand, B., Boulanger, R., Dussert, S., Ribeyre, F., Berthiot, L., Descroix, F., & Joët, T. (2012). Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality. *Food Chemistry*, 135(4), 2575–2583. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.06.060>
- Bodner, M., Morozova, K., Kruathongsri, P., Thakeow, P., & Scampicchio, M. (2019). Effect of harvesting altitude, fermentation time and roasting degree on the aroma released by coffee powder monitored by proton transfer reaction mass spectrometry. *European Food Research and Technology*, 245(7), 1499–1506. <https://doi.org/10.1007/s00217-019-03281-5>
- Bona, E., & da Silva, R. S. D. S. F. (2016). Coffee and the Electronic Nose. In *Electronic Noses and Tongues in Food Science* (pp. 31–38). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800243-8.00004-4>
- Boo, C. G., Hong, S. J., & Shin, E. C. (2021). Comparative evaluation of the volatile profiles and taste properties of commercial coffee products using electronic nose, electronic tongue, and GC/MSD. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 50(8), 810–822. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2021.50.8.810>
- Builes, R. V. (2014). *La fenología del café, una herramienta para apoyar la toma de decisiones*. www.cenicafe.org
- Buitrago, O. J., Tinoco, H. A., Perdomo, H. L., Rincón, J. A., Ocampo, O., Berrio, L. v, Pineda, M. F., & López, G. J. (2022). Physical-mechanical characterization of coffee fruits *Coffea arabica* L. var. Castillo classified by a colorimetry approach. *Materialia*, 21, 101330. <https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2022.101330>
- Buratti, S., Benedetti, S., & Giovanelli, G. (2017). Application of electronic senses to characterize espresso coffees brewed with different thermal profiles. *European Food Research and Technology*, 243(3), 511–520. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2769-y>
- Cárdenas, G. J. (1993). *Industria del café en Colombia*.
- Carvalho, L. C. C., da Silva, F. M., Ferraz, G. A. E. S., Stracieri, J., Ferraz, P. F. P., & Ambrosano, L. (2017). Geostatistical analysis of arabic coffee yield in two crop seasons. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 21(6), 410–414. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v21n6p410-414>
- Castañeda, A. L. (2018). RIIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica. In *RIIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica* (Vol. 6, Issue 33). Centro Kappa de Conocimiento S.C (CKC). http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-97532018000300004&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Caudillo, O. N. A., Salas, A. A. G., Blancas, H. L. E., Lona, L. S. P., Rocha, M. M. A., Mares, M. E., & Rivera, D. C. (2020). *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*

Análisis químico del café variedad arábica durante el proceso del tostado artesanal (Vol. 5).

- Ceballos, D. A. C., Meneses, J. A. M., Luna, D. A. R., Lopez, C. A. G., Garcia, J. H., & Narvaez, J. A. G. (2020, November 4). Estudio de fragancia y aroma del café tostado con la nariz electrónica Coffee-NOSE. *2020 9th International Congress of Mechatronics Engineering and Automation, CIIMA 2020 - Conference Proceedings*.
<https://doi.org/10.1109/CIIMA50553.2020.9290177>
- Cenicafé. (2012). *Recolección del café*.
- Cenicafé. (2021). *Guía más agronomía, más productividad, más calidad*. Cenicafé.
<https://doi.org/10.38141/cenbook-0014>
- Cid, M. C., & de Peña, M. P. (2015). Coffee: Analysis and Composition. In *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 225–231). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00185-9>
- Cincotta, F., Tripodi, G., Merlino, M., Verzera, A., & Condurso, C. (2020). Variety and shelf-life of coffee packaged in capsules. *LWT*, *118*, 108718.
<https://doi.org/10.1016/J.LWT.2019.108718>
- Clarke, R. T., & Greenacre, M. J. (1985). Theory and Applications of Correspondence Analysis. In *The Journal of Animal Ecology* (Vol. 54, Issue 3). <https://doi.org/10.2307/4399>
- Córdoba, N., Moreno, F. L., Osorio, C., Velásquez, S., Fernández, A. M., & Ruiz, P. Y. (2021). Specialty and regular coffee bean quality for cold and hot brewing: Evaluation of sensory profile and physicochemical characteristics. *LWT*, *145*, 111363.
<https://doi.org/10.1016/J.LWT.2021.111363>
- Cruz, O. R., Piraneque, G. N., & Aguirre, F. S. (2020). Physicochemical, microbiological, and sensory analysis of fermented coffee from Sierra Nevada of Santa Marta, Colombia. *Coffee Science*, *15*(1), 1–6. <https://doi.org/10.25186/V15I.1797>
- Daba, G., Helsen, K., Berecha, G., Lievens, B., Debela, A., & Honnay, O. (2019). Seasonal and altitudinal differences in coffee leaf rust epidemics on coffee berry disease-resistant varieties in Southwest Ethiopia. *Tropical Plant Pathology*, *44*(3), 244–250.
<https://doi.org/10.1007/s40858-018-0271-8>
- Dan, D. C., Liu, Y., Chen, P. Y., Feng, X., Lu, Y., & Yu, B. (2020). *Application of SPME-GC-TOFMS, E-nose, and sensory evaluation to investigate the flavor characteristics of Chinese Yunnan coffee at three different conditions (beans, ground powder, and brewed coffee)*. <https://doi.org/10.1002/ffj.3597>

- de Assis Silva, S., de Souza LIMA, J. S., & Alves, A. I. (2010). Spatial study of grain yield and percentage of bark of two varieties of *Coffea arabica* L. to the production of quality coffee. *Bioscience Journal*, 26(4), 558–565.
- de Carvalho Neto, P. D., Vinícius de Melo Pereira, G., A Tanobe, V. O., Thomaz Soccol, V., José da Silva, B. G., Rodrigues, C., & Ricardo Soccol, C. (2017). *Yeast Diversity and Physicochemical Characteristics Associated with Coffee Bean Fermentation from the Brazilian Cerrado Mineiro Region*. <https://doi.org/10.3390/fermentation3010011>
- de Melo Pereira, G. v., de Carvalho Neto, D. P., Magalhães Júnior, A. I., Vásquez, Z. S., Medeiros, A. B. P., Vandenberghe, L. P. S., & Soccol, C. R. (2019). Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans – A review. *Food Chemistry*, 272(August 2018), 441–452. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.061>
- Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 206–217. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2017.12.036>
- Di Donfrancesco, B., Gutierrez Guzman, N., & Chambers, E. (2019). Similarities and differences in sensory properties of high-quality Arabica coffee in a small region of Colombia. *Food Research International*, 116, 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.090>
- Dong, W., Hu, R., Long, Y., Li, H., Zhang, Y., Zhu, K., & Chu, Z. (2019). Comparative evaluation of the volatile profiles and taste properties of roasted coffee beans as affected by drying method and detected by electronic nose, electronic tongue, and HS-SPME-GC-MS. *Food Chemistry*, 272, 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.068>
- Dou, T. X., Shi, J. F., Li, Y., Bi, F. C., Gao, H. J., Hu, C. H., Li, C. Y., Yang, Q. S., Deng, G. M., Sheng, O., He, W. di, Yi, G. J., & Dong, T. (2020). Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS. *Scientia Horticulturae*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2020.109214>
- Durán, C. (2005). *Diseño y optimización de los subsistemas de un sistema de olfato electrónico para aplicaciones agroalimentarias e industriales*.
- Durán, C., Acevedo, M., Gualdrón, E., Guerrero, O., & Hernández, M. O. (2014). *Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (Cyphomandra Betacea Sendt)*. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432014000300003
- Echeverría, G., Correa, E., Ruiz-Altisent, M., Graell, J., Puy, J., & Lopez, L. (2004). Erratum: Characterization of Fuji apples from different harvest dates and storage conditions from measurements of volatiles by gas chromatography and electronic nose (Journal of Agricultural and Food Chemistry (2004) 52 (3069)). In *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 52, Issue 14, p. 4582). <https://doi.org/10.1021/jf040262a>
- Federación Nacional de Cafeteros. (2022a). *Cafés Suaves*. <https://federaciondecafeteros.org/wp/glosario/cafes->

Food Research International, 60, 173–179.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2013.10.039>

Hu, Z., Wang, H., & Liu, Y. (2013). The applied research on discrimination of volatile substance of rice using electronic nose. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 28(7), 93–98.

IDEAM, MinAgricultura, & Mesa Técnica Agroclimática Nacional. (2020). *Boletín Agroclimático Nacional*.

Jaramillo, R. A. (2016). *Épocas recomendadas para la siembra del café en Colombia*. www.cenicafe.org

Khamitova, G., Angeloni, S., Borsetta, G., Xiao, J., Maggi, F., Sagratini, G., Vittori, S., & Caprioli, G. (2020). Optimization of espresso coffee extraction through variation of particle sizes, perforated disk height and filter basket aimed at lowering the amount of ground coffee used. *Food Chemistry*, 314, 126220. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2020.126220>

Knysak, D. (2017). Volatile compounds profiles in unroasted *Coffea arabica* and *Coffea canephora* beans from different countries. *Food Science and Technology*, 37(3), 444–448. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.19216>

la República. (2019). *Tecnología en sector cafetero para atraer al consumidor milenial*. <https://www.larepublica.co/internet-economy/tecnologia-en-sector-cafetero-para-atraer-al-consumidor-milenial-2909894>

Liberto, E., Bressanello, D., Strocchi, G., Cordero, C., Ruosi, M. R., Pellegrino, G., Bicchi, C., & Sgorbini, B. (2019). HS-SPME-MS-enose coupled with chemometrics as an analytical decision maker to predict in-cup coffee sensory quality in routine controls: Possibilities and limits. *Molecules*, 24(24). <https://doi.org/10.3390/molecules24244515>

Maekawa, T., Cai, K., Suzuki, K., Dougami, N., Takada, T., & Egashira, M. (2001). Compensatory methods for the odor concentration in an electronic nose system using software and hardware. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 76(1–3), 430–435. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00651-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00651-7)

Mahmud, M. M. C., Shellie, R. A., & Keast, R. (2020). Unravelling the relationship between aroma compounds and consumer acceptance: Coffee as an example. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(5), 2380–2420. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12595>

Makimori, G. Y. F., & Bona, E. (2019). Commercial Instant Coffee Classification Using an Electronic Nose in Tandem with the ComDim-LDA Approach. *Food Analytical Methods*, 12(5), 1067–1076. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01443-5>

- Manganaro, A., Ballabio, D., Consonni, V., Mauri, A., Pavan, M., & Todeschini, R. (2008). Chapter 9 The DART (Decision Analysis by Ranking Techniques) Software. *Data Handling in Science and Technology*, 27, 193–207. [https://doi.org/10.1016/S0922-3487\(08\)10009-0](https://doi.org/10.1016/S0922-3487(08)10009-0)
- Marín, S., Arcila, J., Montoya, E., & Oliveros, C. (2003). Cambios físicos y químicos durante la maduración del fruto de café (*Coffea arabica* L. var. Colombia). *Cenicafé*, 54(3), 208–225.
- Michishita, T., Akiyama, M., Hirano, Y., Ikeda, M., Sagara, Y., & Araki, T. (2010). Gas Chromatography/Olfactometry and Electronic Nose Analyses of Retronasal Aroma of Espresso and Correlation with Sensory Evaluation by an Artificial Neural Network. *Journal of Food Science*, 75(9). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01828.x>
- Moreno, I., Caballero, R., Galán, R., Matía, F., & Jiménez, A. (2009). La Nariz Electrónica: Estado del Arte. *RIAI - Revista Iberoamericana de Automatica e Informatica Industrial*, 6(3), 76–91. [https://doi.org/10.1016/s1697-7912\(09\)70267-5](https://doi.org/10.1016/s1697-7912(09)70267-5)
- Oestreich, J. S. (2010). Chemistry of coffee. In *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology* (Vol. 3, pp. 1085–1117). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-008045382-8.00708-5>
- Osorio, V., Pabón, J., Calderón, P. A., & Imbachi, L. C. (2021a). Calidad física, sensorial y composición química del café cultivado en el departamento del Huila. *Revista Cenicafé*, 72(2), e72201. <https://doi.org/10.38141/10778/72201>
- Osorio, V., Pabón, J., Calderón, P. A., & Imbachi, L. C. (2021b). Calidad física, sensorial y composición química del café cultivado en el departamento del Huila. *Revista Cenicafé*, 72(2), e72201. <https://doi.org/10.38141/10778/72201>
- Otiveros, C. E. T., & Gonzalo, R. (1985). *Coeficiente de fricción, ángulo de reposo, densidades aparentes de granos de café Coffea arabica variedad Caturra*.
- Pardo, M., Niederjaufner, G., Benussi, G., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Holmberg, M., & Lundstrom, I. (2000). Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an electronic nose. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(3), 397–403. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00499-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00499-8)
- Patel, H. K. (2014). The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology. In *Biological and Medical Physics*. <http://www.springer.com/series/3740>
- Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T., & Gardner, J. W. (2003). *Handbook of Machine Olfaction*.
- Puerta, G. I. Q. (2006). *La humedad controlada del grano preserva la calidad del café*.
- Puerta, I., & Rojas, G. (2017). Aromas del café. *Cenicafé*.

- Puerta, Q. G. I. (1998). *Calidad en taza de las variedades de Coffea arábica L. cultivadas en Colombia* (Vol. 49, Issue 4).
- Puerta, Q. G. I. (2011). *Composición química de una taza de café*. www.cenicafe.org
- Puerta, Q. G. I. (2016). *Calidad física del café de varias regiones de Colombia según altitud, suelos y buenas prácticas de beneficio* (Vol. 67, Issue 1).
- Puerta, Q. G. I., Bolívar, F. C. P., & Gallego, A. C. P. (2017). Composición química de elementos minerales en café verde y tostado, con relación a suelos y altitud. *Cenicafé*, 68(2), 28–60.
- Puerta, Q. G. I. (2000). Influencia de los granos de café cosechados verdes en la calidad física y organoléptica de la bebida. In *136 Cenicafé* (Vol. 51, Issue 2).
- Quicazán, M. C., Díaz, A. C., & Zuluaga, C. M. (2011). *La nariz electrónica, una novedosa Herramienta para el control de procesos y calidad en la industria agroalimentaria*.
- Ramírez, M. A., Salgado, C. M. A., Rodríguez, J. G. C., García, A. M. A., Cherblanc, F., & Benet, J. C. (2013). Water transport in parchment and endosperm of coffee bean. *Journal of Food Engineering*, 114, 375–383. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.028>
- Rendón, J., Arcila, J., & Montoya, E. (2008). Estimación de la producción de café con base en los registros de floración. *Cenicafé*, 59(3), 238–259.
- Ribeiro, D. E., Borém, F. M., Nunes, C. A. ônio, Alves, A. P. de C., Santos, C. M. dos S., Taveira, J. H. da S., & Dias, L. L. de C. (2018). Profile of Organic Acids and Bioactive Compounds in. *Coffee Science*, 13(2), 187–197.
- Rodríguez, J., Durán, C., & Reyes, A. (2010). Electronic nose for quality control of Colombian coffee through the detection of defects in “Cup Tests.” *Sensors*, 10(1), 36–46. <https://doi.org/10.3390/s100100036>
- Rodríguez, N., Sanz, J., Oliveros, C., & Ramírez, C. (2015). Beneficio de café en Colombia. In *Avances Técnicos Cenicafé*.
- Sadeghian, K. S. (2008). *Fertilidad del suelo y nutrición de café en Colombia*. 44. <https://doi.org/0120-047-X>
- Sadeghian, K. S., Mejía, M. B., & Arcila, P. (2006). *Composición elemental de frutos de café y extracción de nutrientes por la cosecha en la zona cafetera de Colombia* (Vol. 57, Issue 4).
- Salamanca, A., & González, O. H. (2020). Respuesta del café a la aplicación foliar de nutrientes. *Revista Cenicafé*, 71(2), 124–142. <https://doi.org/10.38141/10778/71210>
- Santinato, F., Ruas, R. A. A., da Silva, R. P., Paixão, C. S. S., & Ormond, A. T. S. (2019). Morphological and productive influence of harvest on coffee plants. *Australian Journal of Crop Science*, 13(1), 144–150. <https://doi.org/10.21475/ajcs.19.13.01.p6955>

- Sberveglieri, V., Concina, I., Falasconi, M., Ongò, E., Pulvirenti, A., & Fava, P. (2011). Identification of geographical origin of coffee before and after roasting by electronic noses. *AIP Conference Proceedings*, 1362, 86–87. <https://doi.org/10.1063/1.3626316>
- Sergi, A., & Bosch, R. (2001). *Diseño y realización de una nariz electrónica para la discriminación de aceites*.
- Su, M., Ye, Z., Zhang, B., & Chen, K. (2017). Ripening season, ethylene production and respiration rate are related to fruit non-destructively-analyzed volatiles measured by an electronic nose in 57 peach (*Prunus persica* L.) samples. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 29(10), 807–814. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2017.v29.i10.696>
- Su, M., Zhang, B., Ye, Z., Chen, K., Guo, J., Gu, X., & Shen, J. (2013). Pulp volatiles measured by an electronic nose are related to harvest season, TSS concentration and TSS/TA ratio among thirty-nine peaches and nectarines. *Scientia Horticulturae*, 150, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2012.10.020>
- Tan, J., & Xu, J. (2020). Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review. *Artificial Intelligence in Agriculture*, 4, 104–115. <https://doi.org/10.1016/J.AIIA.2020.06.003>
- Thepudom, T., Sricharoenchai, N., & Kerdcharoen, T. (2013). Classification of instant coffee odors by electronic nose toward quality control of production. *2013 10th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications, and Information Technology, ECTI-CON 2013*. <https://doi.org/10.1109/ECTICon.2013.6559482>
- Tiggemann, L., Ballen, S. C., Bocalon, C. M., Graboski, A. M., Manzoli, A., Steffens, J., Valduga, E., & Steffens, C. (2017). Electronic nose system based on polyaniline films sensor array with different dopants for discrimination of artificial aromas. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 43, 112–116. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.003>
- Toci, A. T., & Farah, A. (2014). Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: Corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. *Food Chemistry*, 153, 298–314. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.040>
- Varmuza, K., & Filzmoser, P. (2009). *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*.
- Velásquez, S., Peña, N., Bohórquez, J. C., Gutiérrez, N., & Sacks, G. L. (2019). Volatile and sensory characterization of roast coffees – Effects of cherry maturity. *Food Chemistry*, 274(May 2018), 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.127>
- Velez, J., Montoya, E., & Oliveros, C. (1999). *Estudio de tiempos y movimientos para el mejoramiento de la cosecha manual del café*.

- Vignoli, J. A., Viegas, M. C., Bassoli, D. G., & Benassi, M. de T. (2014). Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. *Food Research International*, 61, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.006>
- Virtualpro. (2022). *La nariz de café (le nez du café)*. <https://www.virtualpro.co/files-bv/20170401/20170401-003/secciones/la-nariz.html>
- Wang, G., Wang, J., & Xue, X. (2018). Fruit quality and volatile compounds of 'Jinhong' plums harvested at different times. *Acta Horticulturae*, 1214, 117–123. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2018.1214.20>
- Wang, X., Wang, Y., Hu, G., Hong, D., Guo, T., Li, J., Li, Z., & Qiu, M. (2022). Review on factors affecting coffee volatiles: from seed to cup. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 102, Issue 4, pp. 1341–1352). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11647>
- Yang, N., Liu, C., Liu, X., Degn, T. K., Munchow, M., & Fisk, I. (2016). Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects. *Food Chemistry*, 211, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.124>
- Yeretzian, C., Opitz, S., Smrke, S., & Wellinger, M. (2019). CHAPTER 33. Coffee Volatile and Aroma Compounds – From the Green Bean to the Cup. In *Coffee* (pp. 726–770). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781782622437-00726>
- Zhang, L., Tian, F., & Zhang, D. (2018). *Electronic Nose: Algorithmic Challenges*.
- Zuluaga, C. M. D., Díaz Moreno, A. C., & Quicazán de Cuenca, M. C. (2014). *Nariz Electrónica Fundamentos, Manejo de Datos y Aplicación en Productos Apícolas*.