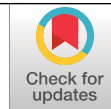


CURVAS DE CALIBRACIÓN NIRS PARA LA PREDICCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE CAFÉ VERDE ALMENDRA

Claudia Rocío Gómez Parra *, Aristóteles Ortiz **, Claudia Patricia Gallego Agudelo *,
Luz Fanny Echeverri Giraldo *

Gómez, C. R., Ortiz, A., Gallego, C. P., & Echeverri, L. F. (2021). Validación de curvas de calibración por NIRS para la predicción de compuestos químicos de café almendra. *Revista Cenicafé*, 72(2), e72204. <https://doi.org/10.38141/10778/72204>



La técnica de espectroscopia de infrarrojo cercano-NIRS se ha consolidado como una técnica analítica secundaria confiable, objetiva, reproducible, verificable, económica y de bajo impacto ambiental. Esta investigación tuvo como objetivo realizar la validación de la ecuación desarrollada a partir de la técnica NIRS para café verde almendra, que predice actualmente 13 compuestos químicos (cafeína, trigonelina, ácidos clorogénicos totales, lípidos totales, ácidos grasos -palmitico, esteárico, oleico, linoleico, linoléico y araquídico-, isómeros -3-CQA, 4-CQA y 5-CQA- y sacarosa). La validación se realizó con 70 muestras de café verde arábigo (*Coffea arabica* L.), variedades Castillo[®], Cenicafé 1 y Tabi, producidas en los departamentos de Cauca, Cesar y Caldas, analizadas para la determinación de los compuestos químicos por métodos analíticos internacionales de la AOAC y estandarizados en Cenicafé; simultáneamente las muestras fueron analizadas en el equipo NIRS. A partir de los análisis estadísticos descriptivos, análisis de concordancia de Blan Altman y de correlación de Pearson entre el sesgo y magnitud, pudo establecerse la concordancia entre los métodos analíticos internacionales y el NIRS. El error relativo obtenido por la técnica NIRS para los compuestos cafeína, sacarosa, ácidos clorogénicos totales, isómeros de ácidos clorogénicos 4-CQA y 5-CQA, lípidos totales, ácidos grasos araquídico, esteárico y palmitico fue inferior al 6,0%. Los compuestos trigonelina y el ácido linoleico presentaron un error del 7,0% y el ácido oleico del 10,0%. Los resultados que soportan la investigación confirman que, con la calibración de la curva, la técnica NIRS puede constituirse como un método analítico secundario.

Palabras clave: Absorbancia, longitud de onda, café verde, concordancia, cafeína, lípidos totales, trigonelina, azúcares, ácidos grasos, ácidos clorogénicos.

NIRS CALIBRATION CURVES FOR THE PREDICTION OF CHEMICAL COMPOUNDS OF GREEN COFFEE

Near-infrared spectroscopy (NIRS) has been consolidated as a reliable, objective, reproducible, verifiable, inexpensive and low-environmental impact secondary analytical technique. This research aimed to carry out the validation of the equation developed from the NIRS technique for green coffee, which currently predicts 13 chemical compounds (caffeine, trigonelline, total chlorogenic acids, total lipids, fatty acids -palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic and arachidic-, isomers -3-CQA, 4-CQA and 5-CQA- and sucrose). The validation was carried out with 70 samples of Arabica green coffee (*Coffea arabica* L.), Castillo[®], Cenicafé 1 and Tabi varieties, produced in the departments of Cauca, Cesar and Caldas, which were analyzed to determine chemical compounds by international methods of analysis of the AOAC and standardized in Cenicafé; the samples were simultaneously analyzed in the NIRS equipment. The concordance between international analytical methods and NIRS was established from descriptive statistical analyses, Blan Altman concordance analysis and Pearson's correlation between bias and magnitude. The relative error obtained by the NIRS technique for the compounds caffeine, sucrose, total chlorogenic acids, isomers of chlorogenic acids 4-CQA and 5-CQA, total lipids, arachidic, stearic and palmitic fatty acids was lower than 6.0%. The trigonelline compounds and linoleic acid showed an error of 7.0% and oleic acid 10.0%. The results confirm that with the calibration of the curve the NIRS technique can become a secondary analytical method.

Keywords: Absorbance, wavelength, green coffee, concordance, caffeine, total lipids, trigonelline, sugars, fatty acids, chlorogenic acids.

* Asistente de Investigación. Disciplina de Calidad, Centro Nacional de Investigaciones de Café, Cenicafé. <https://orcid.org/0000-0002-0685-8337>, <https://orcid.org/0000-0002-1532-8055>, <https://orcid.org/0000-0002-9866-6147>

** Investigador científico I. Disciplina de Fisiología, Cenicafé. <https://orcid.org/0000-0002-3242-1948>



A nivel analítico, la técnica de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS), como un método secundario, se ha posicionado en la industria alimentaria para la determinación de compuestos químicos, control de calidad y determinación de adulteraciones (Bolaños Alfaro, 2016), se ha utilizado como una ayuda rápida y económica a las técnicas analíticas tradicionales (método de referencia o patrón). La técnica NIRS se basa en el principio en el que al irradiar con un haz de luz infrarroja, de diferentes longitudes de onda en los materiales orgánicos, estos absorben una cantidad de energía, que según la composición del alimento o material a analizar, está relacionada con la naturaleza de los enlaces y las cargas electrostáticas existentes entre los átomos y moléculas; el valor puede expresarse en términos de reflectancia (log reflectancia estándar/reflectancia de la muestra), esta es transformada en un espectro característico del material, el cual refleja su composición química (Barbin et al., 2014; Vásquez et al., 2004). La representación de la luz absorbida es reflejada en el espectro que muestra los picos de absorbancia y las bandas de absorción a diferentes frecuencias, dependiendo de la composición química de la muestra analizada (Givens et al., 1997). Una molécula puede vibrar de forma única en la región del infrarrojo cercano de los espectros; en la región visible (400 – 800 nm) se presenta una intensidad de banda más débil, si se comparan con la región NIRS (800 – 2.500 nm) (Osborne et al., 1993; Weyer, 1985).

La espectroscopia se basa en la ley de Beer-Lambert de la óptica, que establece la proporcionalidad de la absorción de luz a cualquier longitud de onda con el número de moléculas absorbentes presentes en el camino recorrido por la radiación. De esta manera, la dispersión de la luz dependerá de las propiedades físicas y químicas de la muestra, entre ellas, el tamaño de la partícula, la humedad contenida en la muestra y la temperatura (Alomar &

Fuchslocher, 1998; Cozzolino, 2002; Givens et al., 1997).

El fundamento de la técnica NIRS está dado en la quimiometría, la cual es definida como la aplicación de las matemáticas en la química analítica, es decir que, al combinar la espectroscopia y la estadística se generan modelos matemáticos que relacionan los grupos químicos activos con los cambios de energía en la región NIRS. La quimiometría es explicada también como el puente entre la química y la matemática, es una disciplina metrológica que aplica conocimientos matemáticos, especialmente estadísticos a procesos químicos, para extraer la mayor cantidad posible de información y extender el conocimiento del sistema químico (Jiménez, 2007; Vásquez et al., 2004; Mongay Fernández, 2011). La técnica NIRS ofrece muchas ventajas debido a su rapidez de análisis, permite determinaciones más frecuentes en todas las etapas de procesamiento de la muestra, desde la compra de materias primas y componentes, hasta el control de los productos acabados (Büning-Pfaue, 2003), y no emplea reactivos químicos, por lo tanto no genera residuos químicos durante el análisis. Requiere menos tratamiento en el proceso y menos transformación de la muestra, comparados con los métodos analíticos tradicionales, es una técnica que puede cuantificar varios compuestos simultáneamente. Una vez calibrado el espectrofotómetro, el uso del NIRS redundará en bajos costos de análisis para los usuarios que los requieran, por lo que es una metodología que tiene amplia acogida (Reeves & Van Kessel, 2000). El proceso de calibración en espectroscopia de infrarrojo cercano – NIRS es un procedimiento complejo, que requiere realizar un mantenimiento y calibración permanente a las bases de datos a mediano y largo plazo (Cao, 2013).

La etapa de validación consiste en verificar qué tanto concuerdan las medidas obtenidas

con ambos métodos, esto es, comparar para cada una de las variables de interés, el valor verdadero y el valor estimado. Específicamente en NIRS, el valor verdadero se refiere al valor de referencia (química analítica tradicional) y el valor estimado, corresponde al valor predicho por la ecuación de calibración NIRS (Massart et al., 1988; García Olmo, 2002).

La principal importancia de los compuestos químicos analizados en café verde, es que se les ha asociado con diferentes atributos de la calidad sensorial; a la sacarosa se le atribuye el dulzor de la bebida, la fracción lipídica contribuye al transporte de los aromas, sabores y al cuerpo de la bebida, la cafeína al amargo y los ácidos clorogénicos al sabor, cuerpo y astringencia (Echeverri-Giraldo et al., 2020; Holscher et al., 1990; Marín G. & Puerta Q., 2008; Sunarharum et al., 2014; Villarreal et al., 2014).

En Cenicafé se desarrollaron las primeras curvas de calibración con la técnica NIRS para 13 compuestos químicos en café verde molido. Las muestras evaluadas pertenecían a un ensayo de evaluación de progenies ubicadas en cinco localidades de la región cafetera colombiana y fueron tomadas en la época de cosecha principal del año 2006 (Villarreal et al., 2014). Los resultados de la composición química del café por técnicas analíticas primarias de esta investigación fueron la base para el desarrollo de las ecuaciones para la estimación de los compuestos cafeína, trigonelina, ácidos clorogénicos, lípidos totales y ácidos grasos como el palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico y araquídico (Villegas et al., 2014).

En este artículo se presentan los resultados de la validación de la curva de calibración realizada a partir de la caracterización química de tres variedades de café producidos en tres zonas cafeteras. Se evalúa si el error relativo

de la estimación obtenida con el modelo matemático es menor al 6% con respecto a los resultados por química analítica tradicional, para todos los componentes químicos evaluados. Se estableció el valor relativo, de acuerdo a las recomendaciones establecidas en la Guía de Buenas Prácticas de Laboratorio (Rovalo & Rojas, 1982).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron 70 muestras de café verde de las variedades Castillo[®], Cenicafé 1 y Tabi, producidas en los departamentos de Cauca, Cesar y Caldas, evaluadas en cosecha principal y mitaca, en los años 2017 al 2019.

Las muestras fueron procesadas y analizadas, de acuerdo con los protocolos de referencia indicados en la Tabla 1 y estandarizadas por la Disciplina de Calidad de Cenicafé. Las principales actividades fueron: la recolección de frutos maduros y beneficio por vía húmeda (despulpado, fermentación espontánea y secado mecánico). A la muestra de café pergamino seco (cps) se le determinó el contenido de humedad, luego fue trillado y se realizó el análisis físico separando la almendra sana y la defectuosa. La muestra se dividió en dos partes: 1. Para análisis de química analítica tradicional y 2. Para análisis NIRS.

Para el análisis NIRS, las muestras de café verde fueron preparadas para molienda criogénica. Las muestras se almacenaron a -80°C en el congelador por 2 horas. Posteriormente se colocaron en el tanque de nitrógeno líquido por 20 minutos, se molieron criogénicamente con el molino (Retsch Centrifugal Grinding Mill Zm 200), se empacaron en frascos plásticos y se dejaron por un período de dos horas en el laboratorio NIRS, para que las muestras alcanzaran la temperatura ambiente antes de ser analizadas.

Técnica Espectroscopia de Infrarrojo cercano

– **NIRS.** Las muestras se analizaron en el equipo NIRS XDS RCA (2012) de FOSS, ubicado en el laboratorio de Cenicafé en Planalto (Manizales, Caldas). Las muestras de café se colocaron en tres celdas redondas, 5,0 g de muestra por celda, se leyeron por triplicado, en un rango de longitud de onda de 400 – 2.500 nm, para un total de 210 lecturas. Posteriormente, con el software WinISI (versión 4 Foss Infrasoftware International, USA) incorporado en el equipo, se analizaron los datos obtenidos de cada muestra con la ecuación de predicción desarrollada en el año 2012 y los resultados se utilizaron para el posterior análisis estadístico.

Análisis de química analítica tradicional.

Los datos de los análisis químicos empleados para la validación de la ecuación, se obtuvieron de acuerdo a los métodos descritos en Tabla 1 y realizados en el laboratorio de Instrumental de Cenicafé.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los resultados del análisis descriptivo para cada compuesto y método de química analítica tradicional y NIRS; se observa la similitud de los valores promedios y los valores mínimos y máximos obtenidos para cada compuesto con ambos métodos, exceptuando el ácido linoleico, para el cual el valor mínimo observado con el método NIRS fue de 27,08% y el valor con el método de química analítica fue de 35,27%. Al analizar cuáles de los compuestos presentan mayor variabilidad, el compuesto isómero 4-CQA presentó valores de coeficiente de variación más altos respecto a los demás compuestos, los compuestos ácidos grasos palmítico y esteárico, isómero 5-CQA y lípidos totales presentaron menores valores en el coeficiente de variación.

Con el fin de determinar si el método NIRS puede emplearse como una técnica indirecta

Tabla 1. Variables y metodologías empleadas para la determinación de los 13 compuestos químicos.

Compuestos químicos	Metodología	Técnica /Equipo
Cafeína y trigonelina	ISO 20481:2008	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplada a un detector de arreglo de diodos (PDA)
Sacarosa	Waters Application Notes: Analysis of sugars LAH-0210	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplada a un detector de índice de refracción
Lípidos totales	Método AOAC 963.15	Gravimétrico Soxhlet
Ácidos grasos	AOAC 969.33	Cromatografía de gases (GC) acoplada a un detector selectivo de masas (MSD)
Ácidos clorogénicos totales	AOAC 2003.05	Espectrofotometría (UV/VIS)
Isómeros de ácidos clorogénicos 3-CQA, 4-CQA, 5-CQA,	AOAC 14.025, (Marín G. & Puerta Q., 2008)	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplada a un detector de arreglo de diodos (PDA)

Tabla 2. Estadísticas descriptivas de las variables químicas por compuesto químico y método evaluado (química analítica - QCAA y NIRS).

Compuesto químico	Método	Promedio (%) b.s.*	Mínimo (%) b.s	Máximo (%) b.s	Desviación estándar	Coefficiente de variación CV (%)
Cafeína	QCAA	1,32	1,07	1,61	0,14	10,98
	NIRS	1,26	1,09	1,50	0,09	7,45
Trigonelina	QCAA	0,89	0,66	1,12	0,11	12,82
	NIRS	0,96	0,74	1,19	0,09	9,46
Lípidos totales	QCAA	12,11	8,56	15,64	1,58	13,08
	NIRS	12,84	10,86	15,27	0,87	6,78
Ácido palmítico	QCAA	39,92	35,69	45,78	2,17	5,43
	NIRS	39,84	30,10	39,58	2,16	5,43
Ácido linoleico	QCAA	35,97	27,08	41,79	2,78	7,74
	NIRS	38,62	35,27	43,36	2,07	5,35
Ácido oleico	QCAA	11,25	9,35	13,01	0,94	8,32
	NIRS	10,01	8,75	11,78	0,71	7,12
Ácido esteárico	QCAA	8,51	6,61	10,66	0,96	11,32
	NIRS	8,46	6,04	10,15	0,90	10,60
Ácido araquídico	QCAA	4,37	3,38	5,75	0,57	13,01
	NIRS	4,34	3,46	4,87	0,37	8,46
Ácidos clorogénicos totales	QCAA	5,01	4,32	5,90	0,27	5,45
	NIRS	4,82	4,21	5,42	0,31	6,52
Isómero 3-CQA	QCAA	1,25	1,05	1,44	0,09	7,23
	NIRS	1,24	1,16	1,32	0,04	2,83
Isómero 4-CQA	QCAA	0,48	0,22	0,70	0,12	24,09
	NIRS	0,46	0,11	0,76	0,12	25,22
Isómero 5-CQA	QCAA	3,28	2,69	3,82	0,21	6,43
	NIRS	3,25	2,76	3,72	0,23	6,95
Sacarosa	QCAA	8,18	7,41	9,62	0,50	6,13
	NIRS	8,11	6,16	9,87	0,83	10,25

*El contenido de los compuestos químicos (promedio, mínimo y máximo) están expresados en porcentaje en base seca (bs).

de medición o, en otras palabras, si puede constituirse en un instrumento de medida equivalente al método de química analítica, se utilizó el método de Bland-Altman, el cual permite conocer la concordancia y comparar los dos métodos sobre una misma variable, cuantifica la diferencia media entre los métodos y evalúa la reproducibilidad del método. La interpretación de los límites de concordancia es que, para un individuo seleccionado al azar de la población sobre la que se espera inferir los resultados, la diferencia entre las dos evaluaciones se encuentre entre los límites con un 95% de probabilidad. Luego, si las diferencias entre los dos métodos considerando estos límites, no son significativamente relevantes, el método nuevo podría ser usado en reemplazo o como complemento al de referencia (Giavarina, 2015).

En la Figura 1 se presentan la dispersión de las diferencias y el promedio de ambos métodos para cada compuesto, para analizar el comportamiento a lo largo del rango de medias, es decir, si los errores no están asociados a la magnitud de la medida en el eje de las ordenadas (Y), se ubica la diferencia entre el método química analítica tradicional y el método técnica NIRS (M1-M2), y en el eje de las abscisas (X) se encuentra el valor promedio de la medición obtenida con los dos métodos ($M1+M2/2$). La línea de color azul continua representa el valor esperado de las diferencias entre ambos métodos (cero), la línea roja continua representa las diferencias observadas del método NIRS respecto al analítico, las líneas rojas punteadas representan los límites establecidos al 90% y la verde, los límites establecidos al 95%. Para diez compuestos, el 95% de las observaciones se encuentran entre diferencias que fluctúan, más o menos, en 1,5% (Figura 1). Aquellas figuras que muestran que las magnitudes son constantes a lo largo del rango de medida, significa que

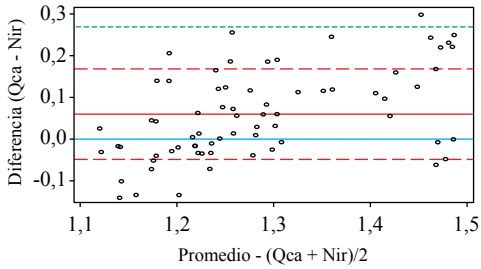
las estimaciones son correctas. Por ejemplo, para el compuesto 4-CQA.

El compuesto 3-CQA muestra que las diferencias no son constantes, con una tendencia creciente, lo que significa que la magnitud de la medida está asociada con un error mayor, es decir, para valores mayores de este compuesto el error aumenta. En las figuras donde se presenta la línea roja continua (diferencia observada) por debajo de la línea continua azul (diferencia esperada cero), indica que el método NIRS sobreestima las medidas, y si los puntos son constantes a lo largo del rango de medida, quiere decir que dichos errores son sistemáticos, constantes o proporcionales, y pueden corregirse para ajustar las estimaciones. En las figuras donde la línea roja es superior a la línea azul, indican que el método subestima las medidas con respecto al método de química analítica.

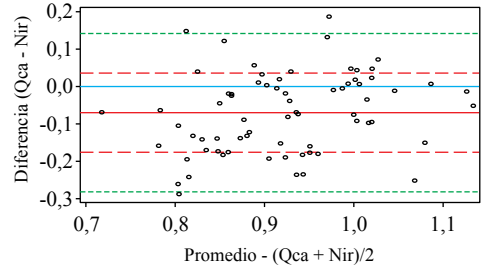
Se realizó el análisis de correlación de Pearson para probar independencia entre sesgo y magnitud de las diferencias medias de los dos métodos evaluados para cada uno de los compuestos químicos. En este caso se evidenció que los compuestos cafeína, lípidos totales, ácido graso araquídico, isómero 3-CQA y sacarosa, presentaron dependencia, es decir, cuando aumenta la diferencia aumenta el valor de los métodos evaluados; los demás compuestos presentaron independencia entre el sesgo y la magnitud (Tabla 3), comportamiento que puede evidenciarse en las gráficas de Bland-Altman.

Al analizar el comportamiento de las diferencias entre análisis estadísticos realizados a los dos métodos evaluados, se estableció y se confirmó que los ácidos grasos palmítico y esteárico, los isómero 3-CQA y 5-CQA y la sacarosa, existía un error sistemático, es decir, un valor constante de diferencia entre el valor de referencia y el valor predicho

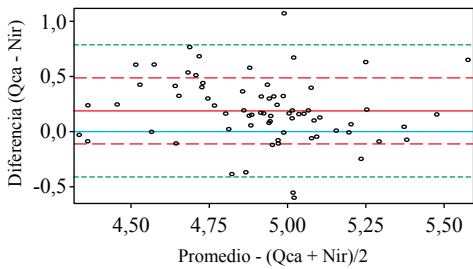
Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = Cafeína



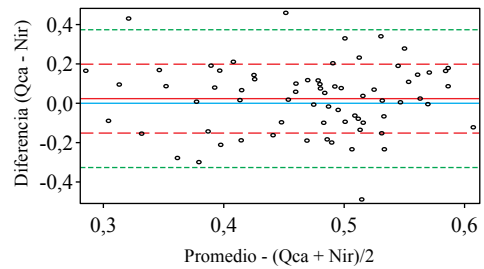
Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = Trigonelina



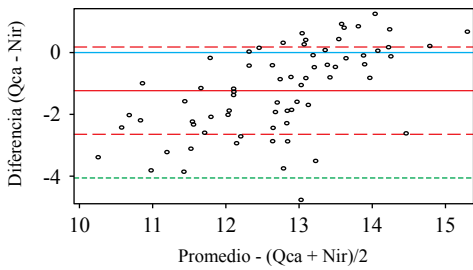
Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = CQA TOTAL



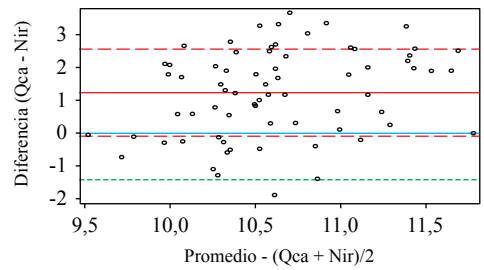
Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = 4-CQA



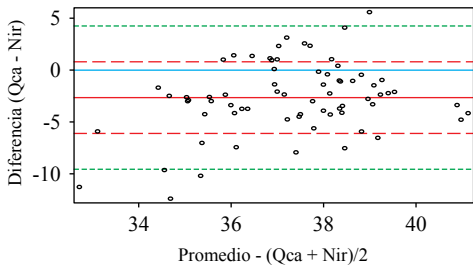
Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = Lípidos



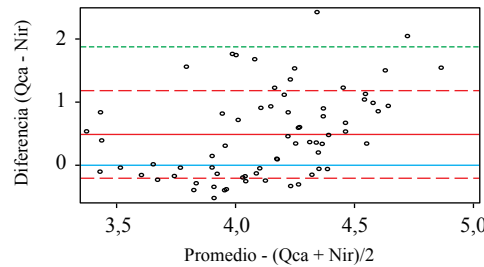
Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = Oleic



Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = Linoleic



Bland-Altman: Gráfico de Diferencia vs. Promedio de Qca y Nir
VBLE = Araquídico



Continúa...

...continuación.

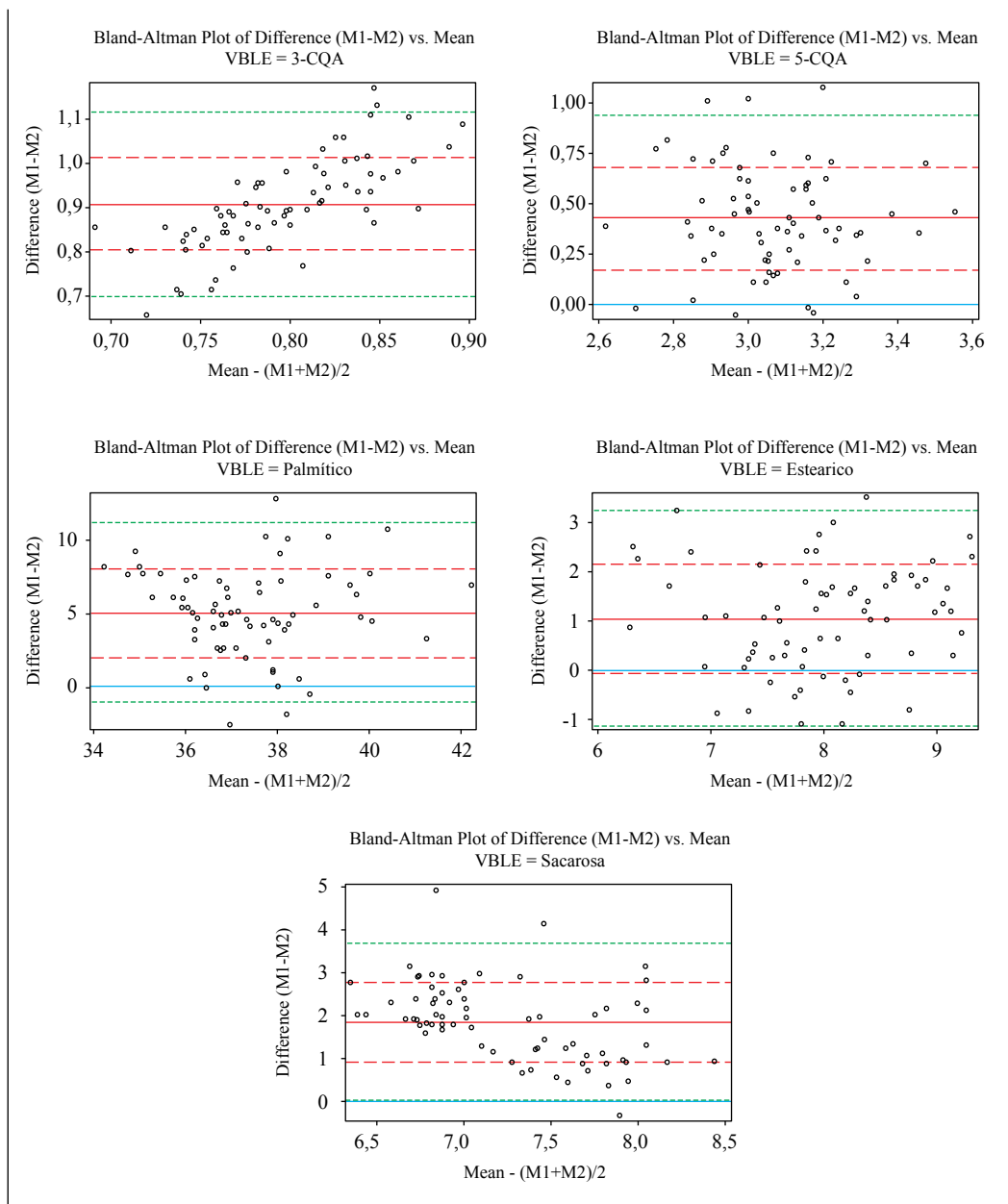


Figura 1. Gráficos de correlación de Bland-Altman de los métodos evaluados. La línea de color azul continua representa el valor esperado de las diferencias entre ambos métodos (cero), la línea roja continua muestra las diferencias observadas del método NIRS respecto al analítico, las líneas rojas punteadas representan los límites establecidos al 90% y la verde los límites establecidos al 95%.

por NIRS, valor que se utilizó para ajustar la curva de calibración del NIRS (en forma sumatoria). Los valores utilizados se encuentran en la Tabla 4.

Una vez ajustados los compuestos se determinó el error relativo para dar respuesta a la hipótesis planteada en la investigación, en la que se estableció que el error relativo de la estimación obtenida con el modelo matemático es del 6,0% con respecto a los resultados por química analítica, para todos los componentes químicos. Como se observa en la Tabla 5, se destaca que de los compuestos trigonelina y ácidos grasos oleico y linoleico no cumplen con la hipótesis planteada en la investigación. Los otros diez compuestos presentaron errores inferiores al 6,0%. Estos resultados confirman que la

curva de calibración que permite predecir 13 compuestos químicos para café verde puede ser utilizada como un método secundario (técnica NIRS) para determinar los compuestos químicos evaluados, de igual forma se confirma la confiabilidad de la técnica NIRS, como un método analítico secundario (Alessandrini et al., 2008; Esteban-Díez et al., 2004; Huck et al., 2005; Pizarro et al., 2007). Con un monitoreo continuo para la realización de estos ajustes a las curvas de calibración en la técnica NIRS, permite tener confiabilidad en los datos obtenidos por la técnica, además disminuye los costos que requeriría realizar análisis químicos por química analítica tradicional, cumpliendo con los objetivos principales de la técnica NIRS, como es ser una técnica de bajo costo, reproducible y verificable (Ocampo, 2015).

Tabla 3. Correlación de Pearson, para probar independencia entre sesgo y magnitud.

Compuesto químico	Magnitud de las diferencias	Rho=0	Criterio
Cafeína	0,05	<0,0001	Dependencia
Trigonelina	0,06	0,0337	Independiente
Lípidos totales	1,23	<0,0001	Dependencia
Ácido palmítico	5,00	0,9878	Independiente
Ácido linoleico	2,64	0,015	Independiente
Ácido oleico	1,23	0,0212	Independiente
Ácido esteárico	1,05	0,533	Independiente
Ácido araquídico	0,48	0,004	Dependencia
Ácidos clorogénicos totales	1,00	0,1888	Independiente
Isómero 3-CQA	0,90	<0,0001	Dependencia
Isómero 4-CQA	0,02	0,972	Independiente
Isómero 5-CQA	0,42	0,551	Independiente
Sacarosa	1,87	<0,0001	Dependencia

Tabla 4. Valores de ajuste para la curva de calibración de cinco compuestos químicos.

Compuesto químico	Valor del error sistemático
Ácido palmítico	5
Ácido esteárico	1
Isómero 3-CQA	0,9
Isómero 5-CQA	0,4
Sacarosa	1,8

Tabla 5. Error relativo de predicción para cada una de las variables químicas evaluadas.

Compuesto químico	Error relativo de (%)
Cafeína	4,5
Trigonelina	7,9
Lípidos totales	5,6
Ácido palmítico	0,5
Ácido esteárico	1,9
Ácido araquídico	1,6
Ácido oleico	11,0
Ácido linoleico	7,4
Ácidos clorogénicos totales	3,7
Isómero 3-CQA	0,7
Isómero 4-CQA	4,9
Isómero 5-CQA	1,3
Sacarosa	2,9

Puede concluirse que, en lo relacionado con el coeficiente de variación, para los dos métodos evaluados, se destaca el isómero 4-CQA que presentó los mayores valores del análisis estadístico descriptivo (QCAA 24,09 y NIRS 25,02), evidenciando que para ambos métodos la variación tiende a tener el mismo comportamiento. Otros compuestos como ácidos grasos palmítico y esteárico, isómero 5-CQA y lípidos totales presentaron

menor coeficiente de variación, pero entre los métodos las mismas tendencias de variación.

Con los diagramas de Bland-Altman se identificó que diez de los compuestos evaluados presentaron mayor correlación entre los dos métodos (cafeína, trigonelina, lípidos totales, ácidos grasos araquídico, oleico y esteárico, ácidos clorogénicos totales y los isómeros 4-CQA y 5-CQA y lípidos totales), confirmando

que el método secundario puede utilizarse para la determinación de estos compuestos. También se evidenció que, compuestos como la cafeína, ácidos clorogénicos totales, isómeros 4-CQA y 5-CQA, ácidos grasos oleico, araquídico, palmítico, esteárico y sacarosa, tienden a predecir por encima del valor de referencia.

Se estableció que los compuestos isómeros 3-CQA y 5-CQA, ácidos grasos oleico, palmítico, esteárico y sacarosa presentaron un error sistemático, los cuales fueron ajustados para la predicción final.

La hipótesis de la investigación se cumplió para diez compuestos: cafeína,

lípidos totales, ácidos grasos (palmítico, esteárico, araquídico) ácidos clorogénicos totales, isómeros de ácidos clorogénicos (3-CQA, 4-CQA y 5-CQA) y sacarosa, con valores del 6,0%. Los compuestos trigonélica y ácidos grasos oleico y linoleico, presentaron un valor mayor de error relativo.

Estos resultados confirman que la curva de calibración de la técnica NIRS, con los ajustes realizados, puede predecir los compuestos químicos para café verde. Además, confirman la confiabilidad de la técnica NIRS, como un método analítico secundario para predecir los compuestos químicos evaluados.

LITERATURA CITADA

- Alessandrini, L., Romani, S., Pinnavaia, G., & Rosa, M. D. (2008). Near infrared spectroscopy: An analytical tool to predict coffee roasting degree. *Analytica Chimica Acta*, 625(1), 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.013>
- Alomar, D., & Fuchslocher, R. (1998). Fundamentos de la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) como método de análisis de forrajes. *Agro sur*, 26(1), 88–104. <https://doi.org/10.4206/agrosur.1998.v26n1-11>
- Barbin, D. F., Felicio, A. L. de S. M., Sun, D.-W., Nixdorf, S. L., & Hirooka, E. Y. (2014). Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. *Food Research International*, 61, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.005>
- Bolaños Alfaro, J. D. (2016). El método NIR combinado con el análisis quimiométrico PLS-da para determinar la adulteración del aceite de oliva con aceite de girasol. *Pensamiento Actual*, 16(26), 163–172. <https://doi.org/10.15517/pa.v16i26.25764>
- Büning-Pfaue, H. (2003). Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 82(1), 107–115. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00583-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00583-6)
- Cao, N. (2013). *Calibration optimization and efficiency in near infrared spectroscopy* [Tesis de Doctorado]. Iowa State University. <https://lib.dr.iastate.edu/etd/13199>
- Cozzolino, D. (2002). Uso de la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) en el análisis de alimentos para animales. *Agrociencia*, 6(2), 25–32. <http://www.fagro.edu.uy/~agrociencia/VOL6/2/p25-32.pdf>
- Echeverri-Giraldo, L. F., Ortiz, A., Gallego, C. P., & Imbachi, L. C. (2020). Caracterización de la fracción lipídica del café verde en variedades mejoradas de *Coffea arabica* L. *Revista Cenicafé*, 71(2), 39–52. <https://doi.org/10.38141/10778/71203>
- Esteban-Díez, I., González-Sáiz, J. M., & Pizarro, C. (2004). Prediction of Roasting Colour and other Quality Parameters of Roasted Coffee Samples by near Infrared Spectroscopy. A Feasibility Study. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12(5), 287–297. <https://doi.org/10.1255/jnirs.437>
- García Olmo, J. (2002). *Clasificación y autenticación de canales de cerdo ibérico mediante espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS)* [Tesis de Doctorado], Universidad de Córdoba. <http://hdl.handle.net/10396/2340>

- Giavarina, D. (2015). Understanding Bland Altman analysis. *Biochemia Medica*, 25(2), 141–151. <https://doi.org/10.11613/BM.2015.015>
- Givens, D. I., De Boever, J. L., & Deaville, E. R. (1997). The principles, practices and some future applications of near infrared spectroscopy for predicting the nutritive value of foods for animals and humans. *Nutrition Research Reviews*, 10(1), 83–114. <https://doi.org/10.1079/NRR19970006>
- Holscher, W., Vitzthum, O. G., & Steinhart, H. (1990). Identification and sensorial evaluation of aroma-impact compounds in roasted Colombian coffee. *Café Cacao The*, 34(3), 205–212.
- Huck, C. W., Guggenbichler, W., & Bonn, G. K. (2005). Analysis of caffeine, theobromine and theophylline in coffee by near infrared spectroscopy (NIRS) compared to high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 538(1), 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.064>
- Jiménez, P. A. (2007). *Identificación de harinas de yuca (Manihot esculenta crantz) con alto contenido proteico mediante espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS)* [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional de Colombia. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/2473>
- Marin, C., & Puerta, G. I. (2008). Contenido de ácidos clorogénicos en granos de *Coffea arabica* L. y *C. Canephora*, según el desarrollo del fruto. *Revista Cenicafé*, 59(1), 7–28. <http://hdl.handle.net/10778/60>
- Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Deming, S. M., & Kaufman, L. (Eds.). (1988). *Chemometrics: A textbook*. Elsevier.
- Mongay Fernández, C. (2005). *Quimiometría*. Universidad de Valencia.
- Ocampo, J. F. (2015). *Estandarización de las curvas de calibración por la metodología NIR y la química húmeda en las materias primas y carnes frías para la optimización de las respuestas de análisis* [Tesis de especialización]. Corporación Universitaria Lasallista. <http://hdl.handle.net/10567/1571>
- Osborne, B. G., Fearn, T., & Hindle, P. T. (1993). *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis* (2a ed.). Longman Scientific & Technical ; Wiley.
- Pizarro, C., Esteban-Díez, I., González-Sáiz, J.-M., & Forina, M. (2007). Use of Near-Infrared Spectroscopy and Feature Selection Techniques for Predicting the Caffeine Content and Roasting Color in Roasted Coffees. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(18), 7477–7488. <https://doi.org/10.1021/jf071139x>
- Reeves, J. B., & Van Kessel, J. S. (2000). Near-Infrared Spectroscopic Determination of Carbon, Total Nitrogen, and Ammonium-N in Dairy Manures 1. *Journal of Dairy Science*, 83(8), 1829–1836. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(00\)75053-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(00)75053-3)
- Rovalo, M., & Rojas, M. (1982). *Fisiología vegetal experimental; prácticas de laboratorio*. Editorial Limusa.
- Sunarharum, W. B., Williams, D. J., & Smyth, H. E. (2014). Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. *Food Research International*, 62, 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.030>
- Vásquez, D. R., Abadía, B., & Arreaza, L. C. (2004). Aplicación de la Espectroscopia de Reflectancia en el Infrarrojo Cercano (NIRS) para la caracterización nutricional del pasto Guinea y del grano de maíz. *Ciencia & Tecnología Agropecuaria*, 5(1), 49–55. https://doi.org/10.21930/rcta.vol5_num1_art:24
- Villarreal, D., Baena, L. M., & Posada, H. E. (2012). Análisis de lípidos y ácidos grasos en café verde de líneas avanzadas de *Coffea arabica* cultivadas en Colombia. *Revista Cenicafé*, 63(1), 19–40. <http://hdl.handle.net/10778/520>
- Villegas, A. M., Pérez, C., Arana, V. A., Sandoval, T., Posada, H. E., Garrido, A., Guerrero, J., Pérez, D., & García, J. (2014). Identificación de origen y calibración para tres compuestos químicos en café por espectroscopia de infrarrojo cercano. *Revista Cenicafé*, 65(1), 7–16. <http://hdl.handle.net/10778/551>
- Weyer, L. G. (1985). Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances. *Applied Spectroscopy Reviews*, 21(1-2), 1–43. <https://doi.org/10.1080/05704928508060427>