



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 1

Neiva, 22 de octubre de 2021

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El suscrito:

Valeria Hurtado Cortés, con C.C. No. 1.075.317.340

Autor de la tesis y/o trabajo de grado titulado:

Análisis termodinámico y modelización matemática de las isotermas de sorción de agua del café especial (Coffee arabica L. cv. Bourbon rosado), obtenido por diferentes procesamientos postcosecha

presentado y aprobado en el año 2021 como requisito para optar al título de:

Ingeniero Agrícola;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores”, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE: Valeria Hurtado Cortés

Firma:

Vigilada Mineducación



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Análisis termodinámico y modelización matemática de las isotermas de sorción de agua del café especial (Coffee arabica L. cv. Bourbon rosado), obtenido por diferentes procesamientos postcosecha

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Hurtado Cortés	Valeria

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Gutiérrez Guzmán	Nelson

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Collazos Escobar Barrios Rodríguez	Gentil Andrés Yeison Fernando

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero Agrícola

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería Agrícola

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2021

NÚMERO DE PÁGINAS: 26

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos Ilustraciones en general Grabados
Láminas Litografías Mapas Música impresa Planos Retratos Sin ilustraciones Tablas
o Cuadros

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. Higroscopicidad	Hygroscopicity
2. Sitios activos de sorción	Active sorption sites
3. Optimización	Optimization
4. Robustez	Robustness
5. Máxima verosimilitud	Maximum likelihood

RESUMEN DEL CONTENIDO:

Las propiedades termodinámicas proporcionan información relevante sobre el estado del agua en las matrices alimentarias y la modelización matemática de las isotermas de sorción de agua representa una herramienta valiosa para predecir el contenido de humedad de equilibrio y optimizar las condiciones de almacenamiento para maximizar la estabilidad de los productos alimentarios. En ese sentido, los objetivos principales de este estudio fueron: i) determinar experimentalmente las isotermas de sorción del café especial en estado de café pergamino seco de la variedad Bourbon rosado procesado por los tratamientos postcosecha húmedo y semiseco a valores de a_w entre 0.1-0.9 y a las T de 25, 35 y 45 °C utilizando el método de la isoterma de punto de rocío dinámico (DDI), ii) abordar la modelización generalizada de las isotermas de sorción para describir la influencia de la actividad del agua, la temperatura, el tratamiento postcosecha y la dirección de sorción sobre el contenido de humedad de equilibrio y iii) evaluar la capacidad higroscópica de los cafés especiales y la influencia del tratamiento postcosecha mediante el análisis termodinámico diferencial. Las propiedades termodinámicas diferenciales fueron calculadas a partir de los datos experimentales. Dichos datos fueron modelizados con 12 ecuaciones de sorción diferentes para representar la dependencia DEL CHE, a_w y T y cuatro algoritmos de aprendizaje automático supervisado como los RT, RF, kNN y SVM.



La SVM fue el predictor más adecuado para representar el comportamiento de sorción debido a su elevada capacidad de ajuste ($MRE = 0.21\%$, $AIC = -2725$ y $BIC = -2722$ y $R^2_{adj} = 99.8\%$) que podría ser considerada como una valiosa herramienta para predecir y optimizar las condiciones de almacenamiento del café especial.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

Thermodynamic properties provide relevant information on the state of water in food matrices, and mathematical modeling of water sorption isotherms represents a valuable tool for predicting equilibrium moisture content and optimizing storage conditions to maximize the stability of food products. In this sense, the main objectives of this study were: i) to experimentally determine the sorption isotherms of specialty coffee in the dried parchment coffee state of the pink Bourbon variety processed by wet and semi-dry post-harvest treatments at a_w values between 0.1-0.9 and at T of 25, 35 and 45 °C using the dynamic dew point isotherm (DDI) method, ii) address the generalized modeling of sorption isotherms to describe the influence of water activity, temperature, post-harvest treatment and sorption direction on equilibrium moisture content and iii) evaluate the hygroscopic capacity of specialty coffees and the influence of post-harvest treatment by differential thermodynamic analysis. Differential thermodynamic properties were calculated from experimental data. These data were modeled with 12 different sorption equations to represent the dependence of CH_E , a_w and T and four supervised machine learning algorithms such as RT, RF, kNN and SVM.

The SVM was the most suitable predictor to represent the sorption behavior due to its high fitting ability ($MRE = 0.21\%$, $AIC = -2725$ and $BIC = -2722$ and $R^2_{adj} = 99.8\%$) that could be considered as a valuable tool to predict and optimize the storage conditions of specialty coffee.



APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado:

Firma:

Nombre Jurado: *Renso Alfredo Aragón*

Firma: *[Handwritten signature]*

Nombre Jurado: *Dayana Alejandra Orozco Blanco*

Firma: *[Handwritten signature]*

Análisis termodinámico y modelización matemática de las isothermas de sorción de agua del café especial, obtenido por diferentes procesamientos postcosecha

Thermodynamic analysis and mathematical modeling of water sorption isotherms of specialty coffee beans, obtained by different post-harvest treatments

Hurtado-Cortés, V¹, Collazos-Escobar, G. A.^{1,2*}, Barrios-Rodríguez, Y. F.^{1,3}, Gutiérrez-Guzmán, N.¹

Resumen

Las propiedades termodinámicas proporcionan información relevante sobre el estado del agua en las matrices alimentarias y la modelización matemática de las isothermas de sorción de agua representa una herramienta valiosa para predecir el contenido de humedad de equilibrio y optimizar las condiciones de almacenamiento para maximizar la estabilidad de los productos alimentarios. En ese sentido, los objetivos principales de este estudio fueron: i) determinar experimentalmente las isothermas de sorción del café especial en estado de café pergamino seco de la variedad Bourbon rosado procesado por los tratamientos postcosecha húmedo y semiseco a valores de actividad de agua entre 0.1-0.9 y a las temperaturas experimentales de 25, 35 y 45 °C utilizando el método de la isoterma de punto de rocío dinámico (DDI), ii) abordar la modelización generalizada de las isothermas de sorción para describir la influencia de la actividad del agua, la temperatura, el tratamiento postcosecha y la dirección de sorción sobre el contenido de humedad de equilibrio y iii) evaluar la capacidad higroscópica de los cafés especiales y la influencia del tratamiento postcosecha mediante el análisis termodinámico diferencial. Así, las propiedades termodinámicas diferenciales fueron calculadas a partir de los datos experimentales. Los cuales fueron posteriormente modelizados con 12 ecuaciones de sorción diferentes para representar la dependencia del contenido de humedad de equilibrio con la actividad del agua y la temperatura. Adicionalmente, para la generalización de los modelos de sorción, dos variables ficticias fueron introducidas en las expresiones matemáticas para modelizar la dependencia de la humedad de equilibrio con el método de procesado postcosecha y la dirección de sorción de las curvas higroscópicas. Cuatro algoritmos de aprendizaje automático supervisado como los árboles de regresión (RT), el bosque aleatorio (RF), k-vecinos más cercanos (kNN) y las Máquinas de Soporte Vectorial (SVM) fueron empleados para modelizar todos los efectos anteriormente mencionados obteniendo expresiones generalizadas. La selección del predictor óptimo para representar fielmente la variabilidad de las isothermas de sorción se realizó empleando el análisis de varianza (ANOVA) multifactorial sobre diferentes métricas de bondad de ajuste. A partir del análisis termodinámico diferencial y de la modelización de las isothermas de sorción con el modelo teórico de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) vinculando el efecto de la temperatura, se logró inferir que el recubrimiento mucilaginoso del tratamiento en semiseco evidencio un efecto protector restringiendo la sorción de vapor de agua. La SVM fue el predictor más adecuado para representar tanto el comportamiento de sorción sigmoide ascendente de tipo II como el efecto de la temperatura, la actividad de agua, la dirección del proceso de sorción y el tratamiento postcosecha sobre el contenido de humedad de equilibrio, debido a su elevada capacidad de ajuste (MRE = 0.21%, AIC = -2725 y BIC = -2722 y $R^2_{\text{adj}} = 99.8\%$) que podría ser considerada como una valiosa herramienta para predecir y optimizar las condiciones de almacenamiento del café especial.

Palabras clave: higroscopicidad, sitios activos de sorción, optimización, robustez, máxima verosimilitud

Abstract

The thermodynamic properties provide relevant information of the water state in food matrices and the mathematical modeling of the water sorption isotherms represents a valuable tool for predicting the equilibrium moisture content and optimize storage conditions to maximize the stability of the foodstuff. In this sense, the main aims of this study were: i) to experimentally determine the sorption isotherms of parchment specialty coffee beans of pink Bourbon variety processed by the wet and semi-dry post-harvest treatments at water activity values between 0.1-0.9 and at experimental temperatures of 25, 35 and 45 °C using the dynamic dew point isotherm (DDI) method, ii) to address the generalized computer modeling of sorption isotherms to describe the influence of water activity, temperature, postharvest treatment and sorption direction on equilibrium moisture content and iii) to assess the hygroscopic capacity of specialty coffees and the influence of postharvest treatment through differential thermodynamic analysis. Thus, the differential thermodynamic properties were calculated from the experimental data. Which were later modeled with 12 different sorption equations to represent the dependence of equilibrium moisture content with water activity and temperature. Additionally, for the generalization of the sorption models, two dummy variables were introduced in the mathematical expressions to model the dependence of the equilibrium moisture with the postharvest processing method and the sorption direction of the hygroscopic curves. Four supervised machine learning algorithms such as regression trees (RT), random forest (RF), k-nearest neighbors (kNN), and Support Vector Machines (SVM) were used to model all the aforementioned effects obtaining generalized expressions. The selection of the optimal predictor to accurately represent the variability of the sorption isotherms was performed using multifactorial analysis of variance (ANOVA) on different goodness of fit metrics. From the differential thermodynamic analysis and the modeling of the sorption isotherms with the theoretical Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) model linking the effect of temperature, it was possible to infer that the mucilaginous coating of the semi-dry treatment showed a protective effect by restricting the sorption of water vapor. The SVM was the most suitable predictor to represent both the type II ascending sigmoid sorption behavior and the effect of temperature, water activity, the direction of the sorption process, and postharvest treatment on the equilibrium moisture content, due to its highest goodness of fit (MRE = 0.21%, AIC = -2725 and BIC = -2722 and $R^2_{adj} = 99.8\%$) which could be considered a valuable tool to predict and optimize the storage conditions of specialty coffee.

Keywords: hygroscopicity, active sorption sites, optimization, robustness, maximum likelihood

¹Centro Surcolombiano de Investigación en Café CESURCAFÉ, Universidad Surcolombiana, Neiva-Huila, Colombia. E-mail: valehurc99@gmail.com, yfbr06@gmail.com, ngutierrezg@usco.edu.co

²Departamento de Tecnología de Alimentos, Universitat Politècnica de València, C/Camí de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain.

³Department of Chemical and Bioprocess Engineering, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

Autor de correspondencia (*)Email: gentil.collazos@usco.edu.co

1. Introducción

El café es uno de los productos básicos que exportan los países en desarrollo y uno de los más comercializados a nivel mundial. El mercado del café ha experimentado una importante transformación debido al aumento de la demanda de “café especiales”, los cuales se caracterizan por poseer atributos organolépticos singulares de regiones geográficas específicas (Velázquez et al., 2019). El término “café especial”, se refiere a los cafés que conservan una consistencia en sus características físicas (forma, tamaño, humedad, apariencia y defectos), sensoriales (olfativas, visuales y gustativas), prácticas culturales (recolección, procesado postcosecha y secado) y en su transformación final (tueste, molienda y preparación), características que los distinguen de los demás cafés y por las cuales los consumidores están dispuestos a pagar un precio superior (Guiovanucci & Koekoek, 2003); (SCA, 2021).

Para preservar mejor la calidad de la taza de café, el control del procesamiento postcosecha y del almacenamiento juega un papel clave debido a que estas etapas inducen a la producción y/o degradación de varios compuestos químicos, como ácidos, cafeína, lípidos y carbohidratos (Gois et al., 2019). Generalmente, los cultivos de café colombiano se encuentran en áreas montañosas, donde la alta humedad es un tema importante, que dificulta el control del contenido de humedad de los granos de café pergamino durante el procesado y posterior almacenamiento en finca, lo que puede conducir a reacciones de deterioro del producto y alteraciones de la calidad sensorial, ocasionado por la posible presencia de moho, decoloración y sabores desagradables (Donovan et al., 2019).

Después de la cosecha de los granos de café, el procesamiento de estos en postcosecha debe comenzar lo antes posible, en especial para el método húmedo para evitar daños por fermentación desfavorable o formación de moho en los frutos (Illy & Viani 2005). Las capas exteriores del café (piel y pulpa) se eliminan fácilmente, mientras que el mucílago, el pergamino y la piel plateada están firmemente adheridos a los granos (De Bruyn et al., 2016). Existen diversas técnicas para el procesamiento inicial del café, uno de los más empleados es el método en húmedo que consiste en la fermentación de los granos despulpados mecánicamente con agua y posterior lavado. Sin embargo, debido al potencial impacto ambiental que demanda esta técnica de procesamiento, ha surgido especial interés en el procesamiento en semiseco, el cual consiste en el despulpado mecánico de los granos y el secado, sin el uso de grandes cantidades de agua para obtener café pergamino seco y por último se encuentra el método seco el cual consiste en una clasificación y limpieza del fruto y se procede el café directamente al secado en cereza. Adicionalmente, según lo mencionado por Barrios et al (2021), el café procesado por vía semi-seca es considerado de calidad excelente lo que infiere que posee atributos sensoriales únicos. Seguido a esta etapa, el almacenamiento del producto seco normalmente se realiza a pequeña escala, los granos de café se almacenan en sacos de yute, en donde son susceptibles a pérdidas de calidad debido a que estos empaques no restringen las interacciones alimento-entorno inherentes al proceso de almacenamiento (Tripetch & Borompichaichartkul, 2019). Por Esta razón el conocimiento de las variables que pueden afectar la estabilidad de los alimentos durante las operaciones de manejo, transporte y almacenamiento, incluyendo el tiempo que transcurre entre el momento de la compra y el consumo, permiten también preservar la vida útil de los alimentos. En ese sentido, la actividad de agua es un criterio fundamental; ya que es la relación existente entre la presión de vapor del producto y la presión de vapor del agua pura en un sistema cerrado, lo que es equivalente a la humedad relativa del aire circundante en equilibrio termodinámico con los alimentos (Ramírez et al., 2014).

Estas interacciones involucran la transferencia de masa y energía entre el café y su ambiente y pueden considerarse como la principal causa de la pérdida de calidad. Estas interacciones están asociadas con la polimerización de sacarosa en glucosa que genera sabores desagradables (Donovan et al., 2019). Adicionalmente, un adecuado control del almacenamiento puede contribuir a limitar la oxidación de lípidos,

responsable de la pérdida en el valor comercial del café (Rendón et al., 2014). Así, para un almacenamiento seguro, la temperatura y la humedad relativa son parámetros que se consideran indispensables para el conocimiento de las interacciones de los sistemas alimentarios. (Arslan-Tontul, 2020).

Por lo tanto, las isotermas de sorción son una herramienta adecuada para interpretar el mecanismo de sorción de agua y las interacciones entre agua y los componentes alimenticios, describiendo así la relación termodinámica entre la actividad del agua y el equilibrio del contenido de humedad de un producto alimentario a temperatura y presión constantes. Además, permite cuantificar parámetros relevantes, como la vida útil, el contenido de humedad crítico para la máxima estabilidad de las moléculas de agua en el producto y representan un criterio fiable para la selección del material de embalaje (Arslan-Tontul, 2020).

Para la determinación experimental de isotermas de sorción, el uso de instrumentos de punto de rocío dinámico (DDI) proporcionan varias ventajas respecto al método gravimétrico estándar. Específicamente, el método DDI reporta una mejor resolución y un análisis de alta velocidad (Yao et al., 2020), además de una mayor cantidad de datos experimentales (Fan et al., 2017). Estos aspectos son esenciales para la posterior modelización de las isotermas de sorción para la predicción del contenido de humedad de equilibrio a diferentes niveles de actividad del agua y temperaturas (Aouaini et al., 2015). El método DDI ha sido utilizado satisfactoriamente para el análisis de sorción de humedad en café en diferentes etapas de procesamiento: café en grano de cereza (Velázquez et al., 2021) y granos de café verde y tostado (Iaccheri et al., 2015).

Debido a la naturaleza altamente compleja de los alimentos, no existe un único modelo para representar las isotermas de sorción de todos los productos agrícolas (Bon et al., 2012). Así, es muy conveniente examinar la capacidad de diferentes modelos para describir las curvas higroscópicas al abordar el análisis de un producto alimenticio. La modelización computarizada de las isotermas de sorción se ha aplicado en el análisis de sorción de humedad de los granos de café verde y tostado (Iaccheri et al., 2019); café molido tostado (Mutlu et al., 2020), y la desorción de café cereza (Velázquez et al., 2021). Estos autores reportaron la capacidad del modelo de GAB para representar la capacidad higroscópica del café en diferentes etapas de procesamiento. Además, los modelos empíricos y/o semiempíricos (Peleg, Smith, Oswin, Halsey, Henderson) también han modelizado satisfactoriamente las isotermas de adsorción de café (Mutlu et al., 2020) y de diferentes productos agrícolas (Yogendrarajah et al., 2015). Sin embargo, la modelización generalizada con una gran cantidad de datos experimentales y considerando diferentes temperaturas, tratamientos postcosecha y direcciones del proceso de sorción no se ha realizado en cafés especiales.

Estos sistemas novedosos desarrollados para la determinación experimental de isotermas de sorción podrían dificultar la generalización de los modelos de sorción debido a su gran cantidad y complejidad de los datos experimentales. En este sentido, la robustez de los algoritmos de aprendizaje automático supervisado podría solucionar estos inconvenientes. A nuestro conocimiento, la habilidad de estas técnicas no ha sido examinada para la predicción del contenido de humedad de equilibrio en función de la actividad de agua y la temperatura en cafés especiales.

A partir de isotermas de sorción experimentales y modelos matemáticos robustos, diferentes propiedades termodinámicas (energía libre de Gibbs, entalpía diferencial y entropía) pueden ser cuantificadas. Las propiedades termodinámicas son esenciales para comprender la estabilidad de los productos alimenticios deshidratados durante el almacenamiento y su vida útil (Velázquez et al., 2015). En consecuencia, el análisis termodinámico de los datos de sorción proporciona una perspectiva de las interacciones entre las moléculas de agua y la matriz alimentaria. La energía libre de Gibbs relaciona la afinidad de las moléculas de agua y el alimento, revelando la espontaneidad del proceso de sorción (Telis et al., 2000). Las variaciones de la energía libre de Gibbs durante las interacciones alimento-entorno están asociadas con la energía requerida

para transferir moléculas de agua del estado de vapor a una superficie sólida o viceversa (Bastioğlu et al., 2017). Variaciones de entalpía describen los cambios energéticos que sufren las moléculas de agua cuando interactúan con los componentes alimentarios y brindan información relevante para la cuantificación de la energía requerida para la deshidratación. En adición a esto, la entropía diferencial se asocia con las fuerzas de atracción o repulsión del sistema alimento-entorno. Además, define el grado de orden o aleatoriedad de las moléculas de agua en el alimento (McMinn et al., 2005).

Si se consideran los aspectos anteriormente mencionados, los principales objetivos de este estudio fueron: (i) determinar experimentalmente las isotermas de sorción de vapor de agua de los granos de café pergamino seco procesados por vía húmeda y semiseca a temperaturas experimentales de 25, 35 y 45 °C y actividades agua entre 0.1-0.9 utilizando el método DDI; (ii) abordar la modelización generalizada de las isotermas de sorción para describir la influencia de la actividad del agua, la temperatura, el procesamiento de postcosecha y la dirección de sorción sobre el contenido de humedad de equilibrio y (iii) evaluar la capacidad higroscópica de los cafés especiales y la influencia del procesamiento de postcosecha mediante el análisis termodinámico diferencial.

2. Materiales y métodos

2.1 Muestras

Nueve muestras de café (60 kg) de la variedad Bourbon rosado (*Café arábica* L.) provenientes de diferentes productores de San-Adolfo región Huila, Colombia, fueron procesadas por procesamiento vía húmeda y semiseca; ambos grupos de muestras en café cereza fueron despulpados mecánicamente con una despulpadora (Gaviota 300, Colombia). Las muestras de café del tratamiento húmedo fueron fermentadas durante 18 horas en recipientes plásticos y lavadas para eliminar el exceso de mucílago (Velázquez et al., 2019). Respecto al tratamiento en semiseco, los granos de café despulpados fueron secados al sol inmediatamente, en una bandeja de madera enmallada con una superficie de unos 120 x 120 cm y a 130 cm del nivel del suelo. Las condiciones ambientales del proceso de secado fueron 40 ± 3 °C de temperatura y humedad relativa 25-45%. El tiempo del proceso de secado al sol fue de siete días para el tratamiento en húmedo y de ocho días para el semiseco, hasta alcanzar un contenido de humedad de 9-11 %b.h. (porcentaje de humedad en base húmeda). Posteriormente, las muestras secas fueron perfiladas sensorialmente con la metodología de la asociación de cafés especiales SCA (2021), en el Centro Surcolombiano de Investigación de Café (CESURCAFÉ) por cuatro catadores entrenados. Las muestras que recibieron puntajes de taza entre 80.25 y 86 fueron consideradas como cafés especiales de alta calidad. Los granos de café procesados por los dos diferentes métodos se observan en la figura 1.

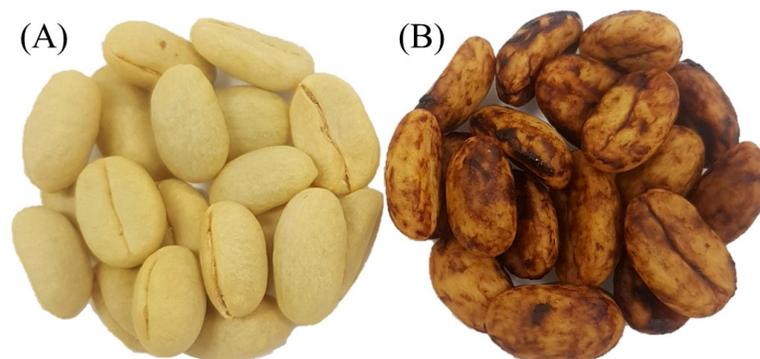


Figura 1. Granos de pergamino seco obtenidos por el tratamiento húmedo (a) y semiseco (b)

2.2 Caracterización de las muestras de café

El contenido de humedad inicial de los granos de café se determinó secando 10 g de muestra en una estufa (UF55, Memmert GmbH + Co.KG, Schwabach, Alemania) a 105 °C durante 24 h (Rendón et al., 2014). La actividad de agua (a_w) de las muestras fue medida con un analizador de sorción de vapor (VSA Aqualab Decagon Devices, Inc. Pullman, WA). Las mediciones de color se realizaron con el espectrocolorímetro Konica Minolta (CR-410, N.J. USA), con fuente de luz estándar D65 y observador de 10°. Previamente, el instrumento se calibró con placa blanca estándar ($Y = 87.0$, $x = 0.316$, $y = 0.3231$), los resultados de color se expresaron según el sistema CIE $L^*a^*b^*$, la coordenada L^* denota luminosidad en una escala de 0 a 100 que va desde negro a blanco, respectivamente; a^* , (+) rojo o (-) verde; b^* , (+) amarillo o (-) azul (Igual et al., 2013). A partir de las coordenadas de color se calculó el ángulo de tonalidad (h^* , Ec. 1) y el croma o saturación (C^* , Ec. 2).

$$h^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (1)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5} \quad (2)$$

2.3 Determinación experimental de las isotermas de sorción

Las isotermas de sorción fueron experimentalmente determinadas con el método de la isoterma de punto de rocío dinámico (DDI) con el analizador de sorción de vapor (VSA Aqualab Decagon Devices, Inc. Pullman, WA), utilizando muestras de 3-4 g de café pergamino seco. Las isotermas de trabajo se obtuvieron por triplicado para cada temperatura, en el rango de 0.1-0.9 a_w a las temperaturas de 25, 35 y 45 °C. La resolución de los experimentos fue de 0.01 a_w para adsorción y desorción, con un flujo de aire de 100 mL min^{-1} .

2.4 Análisis termodinámico diferencial

El análisis termodinámico se realizó mediante la determinación de las propiedades termodinámicas diferenciales a partir de las isotermas de sorción experimentales. El calor isotérico neto de sorción se calculó mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron (3), la energía libre de Gibbs (ΔG) se determinó usando la ecuación (4) y la entropía de sorción (ΔS) se calculó con la ecuación (5).

$$q_{sn} = -R \left[\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{X_e} \quad (3)$$

$$\Delta G = -RT \ln (a_w) \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{q_{sn} - \Delta G}{T} \quad (5)$$

Dónde R es la constante para el vapor de agua (0.462 kJ $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura experimental (K) y X_e es el contenido de humedad de equilibrio (% b.s.).

2.5 Modelización de las isotermas de sorción

Las isotermas de sorción se representaron matemáticamente utilizando doce modelos comúnmente empleados en la literatura para modelizar el efecto de la actividad de agua y la temperatura sobre el contenido de humedad de equilibrio. Las expresiones matemáticas se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Modelos matemáticos utilizados para representar las isotermas de sorción del café especial procesado por diferentes tratamientos postcosecha.

Modelo	Expresión matemática	Referencia	Ec. No
	$X_e = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 + (C - 1) K a_w)}$		6
GAB	$C = C_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right)$	(García-Pérez et al., 2008)	7
	$K = K_0 \exp\left(\frac{L_r - H_n}{RT}\right)$		8
Peleg	$X_e = b_0 a_w^{b_1} + b_2 a_w^{b_3}$	(Arslan-Tontul, 2020)	9
Smith	$X_e = b_1 - b_2 \ln(1 - a_w)$	(Arslan-Tontul, 2020)	10
Kuhn	$X_e = \left(\frac{b_1}{\ln a_w} + b_2\right)$	(Domian et al., 2018)	11
DLP	$X_e = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3$ $x = \ln(-\ln a_w)$	(Yogendrarajah et al., 2015)	12
Chung-Pfost	$X_e = b_1 - b_2 \ln(-\ln a_w)$	(Mousa et al., 2012)	13
Caurie	$X_e = \exp(b_1 + b_2 a_w)$	(Sormoli & Langrish, 2015)	14
Iglesias and Chirife	$X_e = b_1 + b_2 \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)$	(Sormoli & Langrish, 2015)	15
White and Eiring	$X_e = \frac{1}{b_1 + b_2 a_w}$	(Sormoli & Langrish, 2015)	16
Polynomial	$X_e = b_0 + b_1 a_w + b_2 a_w^2 + b_3 a_w^3$	(Mousa et al., 2012)	17
Oswin	$X_e = b_1 \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^{b_2}$	(Domian et al., 2018)	18
Yanniotis and Blahovec	$X_e = \left(\frac{a_w}{b_0 + b_1 a_w}\right) + \left(\frac{a_w}{b_2 + b_3 a_w}\right)$	(Bensebia & Allia, 2016)	19

Donde X_e es el contenido de humedad de equilibrio (% b.s.), a_w es la actividad del agua, X_m es el contenido de humedad de equilibrio de la monocapa (% b.s.), K , K_0 , C y C_0 son los parámetros del modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), H_m y H_n son los calores de sorción de agua de la monocapa y multicapa (kJ kg^{-1}), respectivamente, L_r es el calor latente de vaporización del agua pura (kJ kg^{-1}), T es la temperatura (K) y b_i son los parámetros de los modelos empíricos y/o semiempíricos.

Los parámetros iniciales del modelo de GAB fueron calculados a partir de la ecuación 20 y posteriormente optimizados mediante la minimización del cuadrado medio residual (CMR Ec. 21), a través del análisis de regresión no lineal en mínimos cuadrados ordinarios (MCO) utilizando el método de optimización de gradiente reducido generalizado (GRG) de la herramienta Solver de Excel (Microsoft Excel) (Sánchez-Torres et al., 2021). La generalización en función de la temperatura del modelo de GAB se realizó linealizando las expresiones Arrhenius (7) y (8), donde los parámetros pre exponenciales y los calores de sorción se calcularon a partir de la regresión mínimo-cuadrática máximo verosímil. En adición, la interpretación de los mecanismos de sorción asociados a las direcciones de sorción en las isotermas de trabajo y la influencia del tratamiento postcosecha, se realizó mediante la optimización de los parámetros del modelo de GAB considerando el efecto de la temperatura para las isotermas de desorción y adsorción de manera independiente.

$$\frac{a_w}{X_e} = \frac{1}{X_m C K} + \frac{C-2}{X_m C} a_w + \frac{K(1-C)}{X_m C} a_w^2 \quad (20)$$

$$\text{CMR (Unidades residuales)} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2}{N} \quad (21)$$

Donde el Y_{exp} es la variable de respuesta experimental, Y_{cal} es la respuesta predicha y N es el número de datos experimentales.

Para vincular el efecto de la temperatura en los parámetros de los modelos empíricos y/o semiempíricos (b_i), se analizó la dependencia de estos términos con la temperatura. De esta forma, se estableció una relación lineal y fueron ajustados acorde a lo reportado por Collazos et al (2020a).

Además, todas las ecuaciones de sorción se generalizaron utilizando dos variables ficticias (D_i) para relacionar la dependencia del contenido de humedad de equilibrio en función tratamiento postcosecha y de la dirección de sorción de las curvas higroscópicas. Cada variable ficticia fue asociada con un coeficiente de regresión (a_i) que se optimizó como parámetro del modelo en el procedimiento de optimización. Por lo tanto, las expresiones del modelo fueron (modelo de sorción + $a_1 D_1$ + $a_2 D_2$). La configuración de las variables ficticias se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Configuración de variables ficticias para generalizar modelos de sorción en función del procesamiento postcosecha y de la dirección de sorción.

Tratamiento postcosecha	D_1	Dirección de sorción	D_2
Húmedo	0	Desorción	0
Semiseco	1	Adsorción	1

Posteriormente, se realizó la estimación de los parámetros del modelo (variables de decisión) formulando un problema de optimización minimizando el CMR (Ec.21) que se consideró como la función objetivo. La regresión no lineal de las isotermas de sorción de agua se realizó con MATLAB® R2020a (The MathWorks Inc., Natick, MA, EE. UU.), Utilizando la función “nlinfit” para resolver el procedimiento de optimización y los intervalos de confianza del 95% de los parámetros del modelo fueron determinados con la función “nlparci”.

2.6 Técnicas de aprendizaje automático supervisado

Se consideraron cuatro técnicas de aprendizaje automático para el enfoque de regresión no lineal: árboles de regresión (RT), bosque aleatorio (RF), k-vecinos más cercanos (kNN) y las máquinas de soporte vectorial (SVM). Estos algoritmos se calcularon utilizando el software estadístico R Core Team (2021) utilizando la función y las bibliotecas que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Técnicas de aprendizaje automático utilizadas para representar las isotermas de sorción del café especial procesado por diferentes tratamientos postcosecha.

Técnica	Función	Paquete-R	Referencia
RT	<i>rpartXse</i>	<i>DMwR2</i>	(Torgo, 2016)
RF	<i>randomForest</i>	<i>randomForest</i>	(Breiman, 2001)
kNN	<i>knn</i>	<i>FNN</i>	(Beygelzimer et al., 2019)
SVM	<i>ksvm</i>	<i>kernlab</i>	(Alexandros et al., 2019)

2.7 Entrenamiento de modelos de sorción y aprendizaje automático

Las isotermas de sorción experimentales se dividieron aleatoriamente en dos conjuntos de datos: un segmento para entrenamiento (75%) y el restante (25%) para validación del modelo (Velázquez et al., 2021). La partición de conjuntos de datos se repitió 100 veces como un enfoque de Hold-Out y el procedimiento de optimización mencionado anteriormente se resolvió en cada iteración para el conjunto de datos de entrenamiento.

2.8 Optimización de las técnicas de aprendizaje automático

Para seleccionar el mejor predictor de aprendizaje automático para cada técnica, todos los algoritmos se optimizaron de forma independiente considerando diferentes factores pertenecientes a cada función y empleando el conjunto de datos de entrenamiento para minimizar el CMR.

2.8.1 Optimización de árbol de regresión (RT)

Para la optimización de RT, se estableció un diseño factorial multinivel (DOE) 3^1 considerando el criterio de umbral de error estándar (EE) posterior a la poda; los niveles empleados fueron 0.1, 0.5 y 1.

2.8.2 Optimización de bosque aleatorio (RF)

Para la optimización de RF, se estableció un diseño factorial 3^2 considerando el número de árboles (100, 550 y 1000) y el número cuadrado de entradas (mtry) de 2, 3 y 4.

2.8.3 Optimización del vecino más próximo (kNN)

La optimización de kNN se realizó considerando nueve números diferentes de vecinos más cercanos: 1, 2, 3, 4, 8, 12, 16, 20 y 30.

2.8.4 Optimización de las máquinas de soporte vectorial (SVM)

SVM se optimizó considerando tres hiperparámetros de los modelos SVM como factores: los parámetros de función Kernel (*rbfdot* y *laplacedot*), tipo (configuración: *esp-bsvr*, *esp-svr* y *nu-svr*) y C (1, 500.5 y 1000) combinados para establecer sus efectos sobre el CMR. El diseño experimental utilizado fue un diseño factorial balanceado 2^13^2 con 18 corridas por cada iteración de entrenamiento.

2.9 Análisis estadístico y validación de modelos

Respecto a las técnicas de aprendizaje automático supervisado, para la optimización de los niveles del factor y/o variantes y sus interacciones sobre los diseños factoriales para minimizar el CMR, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) multifactorial para analizar efectos estadísticamente significativos (95%). La comparación de los algoritmos se realizó utilizando intervalos de LSD ($p < 0.05$). Una vez optimizadas las técnicas de aprendizaje supervisado (con el conjunto de datos de entrenamiento), se consideraron para fines de validación.

Para calcular el poder predictivo de los modelos entrenados, se evaluó la capacidad de ajuste de los modelos de sorción y los algoritmos de aprendizaje automático optimizados con el resto (25%) del conjunto de datos. La bondad del ajuste de los predictores se analizó mediante el cálculo del coeficiente de determinación ajustado (R^2_{adj}) (Ec. 23) y el error medio relativo (MRE%) (Ec. 24). Además, todos los predictores se sometieron al análisis Bayesiano de Schwarz (BIC) y al análisis de Akaike (AIC), los cuales se calcularon mediante las ecuaciones (25) y (26) respectivamente.

$$R^2(\%) = 100 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{exp} - Y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_{exp} - \bar{Y}_{exp})^2} \quad (22)$$

$$R^2_{adj}(\%) = 100 - \left(\frac{N-1}{N-M} \right) (100 - R^2) \quad (23)$$

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_{exp} - Y_{cal}|}{Y_{exp}} \quad (24)$$

$$AIC = N \log \left(\frac{SCR}{N} \right) + 2M \quad (25)$$

$$BIC = N \log \left(\frac{SCR}{N} \right) + M \ln(N) \quad (26)$$

Donde M es el número de parámetros del modelo, R^2 es el coeficiente de determinación entre los valores experimentales y calculados, y SCR es la suma de cuadrados residuales. Valores de MRE $< 10\%$, $R^2_{adj} > 98\%$ y AIC y BIC más bajos reflejan un ajuste razonablemente satisfactorio (Sormoli & Langrish, 2015); (Silva et al., 2021). Sin embargo, para seleccionar el mejor modelo, se realizó un ANOVA multifactorial considerando los predictores y la iteración como factores y las diferentes métricas de bondad de ajuste anteriormente mencionadas como variables respuesta. Se realizó la comparación de medias mediante los intervalos de LSD ($p < 0.05$) para definir el modelo óptimo para predecir fielmente la complejidad del conjunto de datos experimentales.

Con respecto a la validación de los modelos, se evaluó el comportamiento no aleatorio de los residuos de todos los modelos considerando los residuos como ruido blanco (media cero, homoscedástica e independiente). Por lo tanto, la función de autocorrelación simple y parcial, la prueba de Ljung-Box y la prueba de Levene ($p > 0.05$) fueron empleados para evaluar la independencia residual y la varianza constante, respectivamente.

La validación residual de todos los modelos ANOVA se realizó mediante la prueba de Shapiro-Wilk para contrastar la normalidad residual. Se realizó la prueba de Ljung-Box para verificar la independencia residual y finalmente, para contrastar la hipótesis de homocedasticidad, se realizó un ANOVA multifactorial sobre los residuos al cuadrado para verificar esta hipótesis. Todos los supuestos estadísticos se contrastaron con un nivel de confianza del 95% y se realizaron utilizando STATGRAPHICS Centurion XVIII (Manugistics, Inc., Rockville MD, EE. UU.).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de las muestras de café

La caracterización inicial de las muestras de café procesados por los tratamientos postcosecha húmedo y semiseco, se observan en la siguiente tabla.

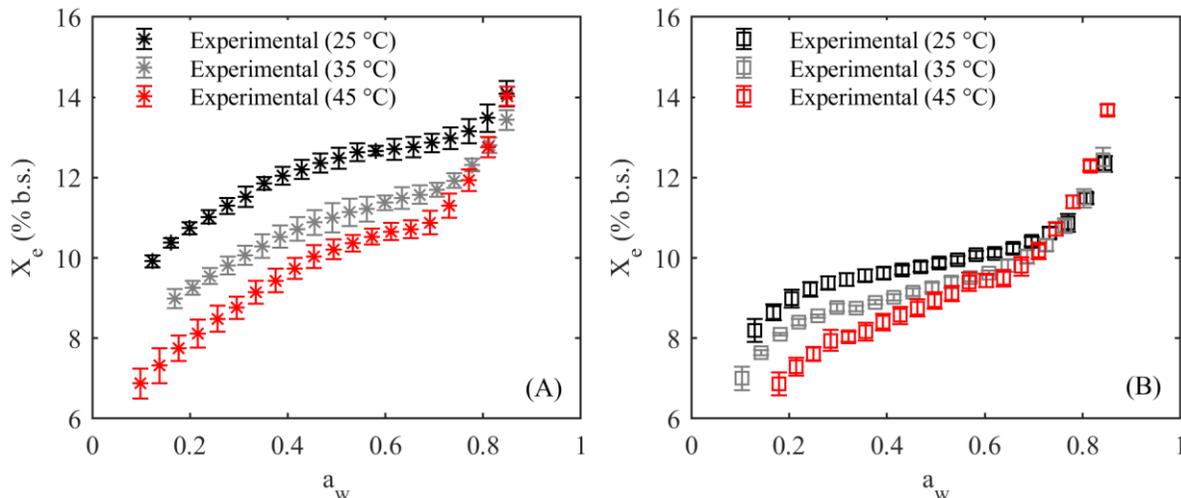
Tabla 4. Caracterización inicial muestras de café pergamino seco.

Parámetros	Húmedo	Semiseco
a_w	0.61 ± 0.01	0.60 ± 0.03
L^*	52.4 ± 1.3	32.2 ± 4.7
a^*	2.4 ± 0.4	7.7 ± 0.5
b^*	18.1 ± 0.6	12.8 ± 2.7
h^*	1.44 ± 0.02	1.02 ± 0.08
C^*	18.2 ± 0.6	14.9 ± 2.4

En la tabla 4 se puede observar las coordenadas de L^* , a^* y b^* del sistema CIE $L^*a^*b^*$ del café especial en los tratamientos postcosecha húmedo y semiseco. Como se puede observar, el café procesado en húmedo evidenció valores en las coordenadas colorimétricas más altos que el café procesado en semiseco, este hecho puede ser atribuido a la influencia del mucilago en el proceso de secado solar. A su vez se evidencia que el café especial procesado en húmedo obtuvo un brillo medio debido a su valor de L^* de 52.4, una tonalidad rojiza debido a su valor positivo de a^* de 2.4 y una pureza estable con tendencia más amarilla por su valor positivo de b^* (18.1). Las variaciones de los parámetros colorimétricos para el café especial procesado en semiseco permitieron inferir que las muestras evidenciaron un brillo tenue, debido a su bajo valor de L^* (32.2), tonalidades más rojas y amarillas debido a su valor positivo de a^* (7.7) y de b^* (12.8), hecho que permitió definirlo como "Rojo Miel", que a su vez posee una pureza estable.

3.2 Isotermas de sorción experimentales

Las



isotermas de sorción experimentales de las muestras de café especial procesado por los tratamientos de postcosecha húmedo y semiseco, se muestran en la figura 2.

Figura 2. Isotermas de sorción experimentales en función del contenido de humedad de equilibrio y la temperatura de 25, 35 y 45 °C: procesamiento en húmedo (A) y semiseco (B)

De acuerdo con la clasificación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), se puede observar en la figura 2 para ambos tratamientos, una tendencia de forma sigmoidea que corresponde a la clasificación tipo II, isoterma característica de alimentos macroporosos (Inglezakis et al., 2018). Esta forma ha sido reportada para las isotermas de sorción de DDI de granos de café verde (Iaccheri et al., 2015) y de café verde y despulpado y frutos de cereza de café (Corrêa et al., 2010). Este comportamiento higroscópico ha sido reportado en isotermas similares de otros productos agrícolas y/o alimentarios incluyendo el arroz (Mousa et al., 2012), las hojas de romero (Bensebia & Allia, 2016), la yerba mate verde y tostada (Červenka et al., 2015), y hojas secas de caqui (Martínez et al., 2014).

En la figura 2, se puede observar que las isotermas de ambos tratamientos evidenciaron un aumento del contenido de humedad de equilibrio con el incremento en la actividad de agua. Además, mostraron menores valores del contenido de humedad a temperaturas mayores, hecho que pone de manifiesto el efecto de la temperatura y que puede explicarse por el estado de excitación de moléculas de agua; cuando la temperatura aumenta las moléculas se vuelven termodinámicamente menos estables, lo que lleva a una disminución en sus fuerzas de atracción, reduciendo así el contenido de humedad del producto (Domian et al., 2018). Se puede observar que este comportamiento ocurre en el rango de actividades de agua entre 0.1-0.8 para el tratamiento en húmedo y 0.1-0.7 para el tratamiento semiseco. Sin embargo, en actividades de agua mayores a estos límites, el aumento de la temperatura promovió mayores contenidos de humedad de equilibrio. Este fenómeno de cruce de las isotermas a las diferentes temperaturas experimentales puede ser explicado en términos de la solubilización de los azúcares contenidos en la matriz alimentaria. En efecto, a una actividad del agua elevada, las moléculas de agua pueden estar disponibles como disolvente de solutos con un bajo peso molecular (Domian et al., 2018). Este fenómeno también ha sido reportado en café especial procesados en vía húmeda por Collazos et al (2020b). El cruce de las isotermas para el tratamiento semiseco fue más pronunciado debido a que el recubrimiento de los granos de café (mucilago) es rico en azúcares y pectinas

(Ciro & Virgüez, 2019) lo que permite explicar el incremento de humedad de equilibrio por efectos de solubilidad y/o afinidad del agua con los componentes del recubrimiento mucilaginoso.

Adicionalmente, la figura 2 pone de manifiesto que el efecto del tratamiento postcosecha influyo de manera estadísticamente significativa ($p < 0.05$) sobre la humedad de equilibrio de los cafés especiales. En términos generales a un mismo nivel de actividad de agua y a la misma temperatura, los granos de café pergamino seco del tratamiento húmedo evidenciaron valores de X_e más altos respecto al tratamiento en semiseco. Lo que sugiere que valores menores de humedad de equilibrio se alcanzan a las mismas condiciones de a_w y temperatura para el tratamiento en semiseco, revelando la restricción de la higroscopicidad debido al recubrimiento mucilaginoso.

3.3 Propiedades termodinámicas diferenciales

Las variaciones en el calor isostérico neto de sorción, la energía libre de Gibbs y la entropía de sorción diferencial de los granos de café procesados por diferentes tratamientos postcosecha, se muestran en la Figura 3.

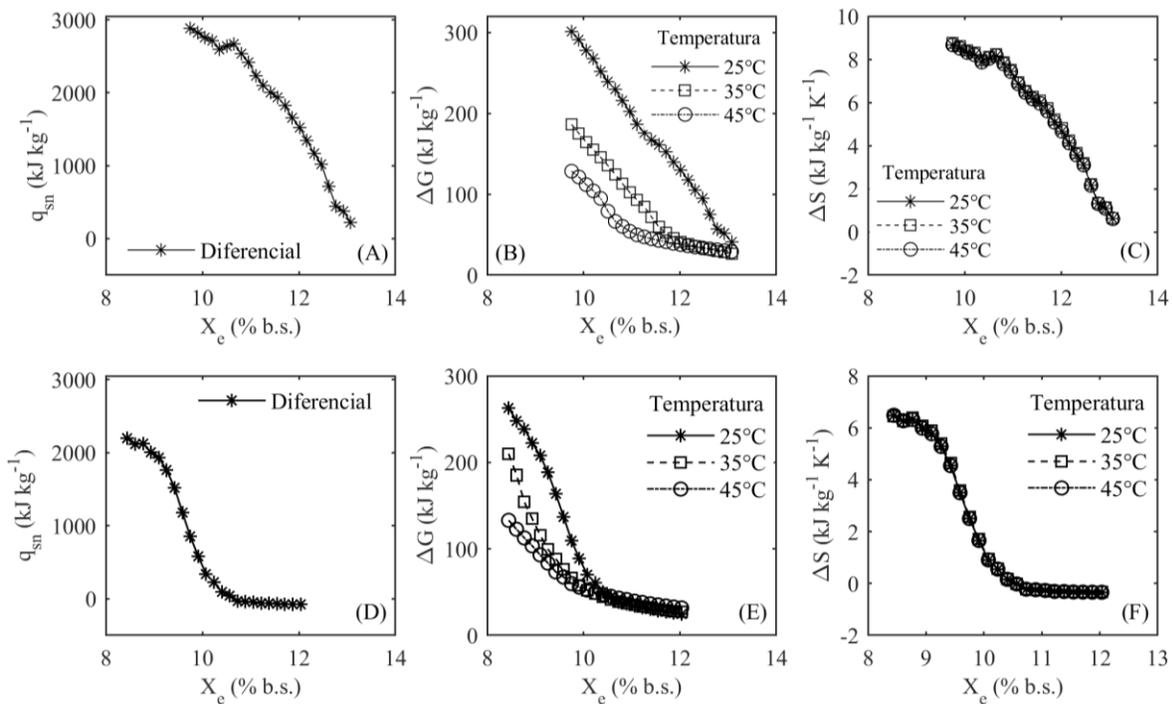


Figura 3. El calor isostérico neto de sorción: húmedo (A) y semiseco (D). Energía libre de Gibbs: húmedo (B) y semiseco (E) y entropía de sorción diferencial: húmedo (C) y semiseco (F)

El comportamiento del calor isostérico neto de sorción observado en las figuras 3A y 3D, para los tratamientos húmedo y semiseco, respectivamente, resultaron ser similares a los reportados por Noguera & Rivero (2021) en café soluble y por Collazos et al (2020b) en café especial procesados en vía húmeda. El calor isostérico se incrementó con la disminución de humedad de equilibrio y luego disminuyó consecutivamente mientras la humedad aumento hasta un 10% b.s. Posteriormente, se evidencio un decremento lento. Este comportamiento sugiere que la energía requerida para eliminar el agua del producto alimentario es mayor en niveles bajos de humedad (Goneli, et al., 2013), este hecho puede ser explicado a que los sitios de sorción más activos son ocupados rápidamente por moléculas de agua con alta energía de interacción (Cano et al., 2015).

En contenidos de humedad de equilibrio bajos, el agua se absorbe en los sitios de unión más fuertes en la superficie externa del grano. A medida que aumenta la humedad, disminuye el número de puntos de unión disponibles para la adsorción de agua, lo que da como resultado valores más bajos de calor isoterico (Polatoğlu et al., 2011); (Yogendrarajah et al., 2015).

Según Domian et al (2018), los valores negativos del calor de sorción a altos contenidos de humedad de equilibrio pueden ser explicados por el comportamiento de efecto inverso de la isoterma de sorción con la temperatura, como se explicó anteriormente, este hecho puede ser atribuido a la solubilidad de los azúcares y no al comportamiento de sorción normal. Se puede observar en las figuras 3A y 3D, que existen similitudes tanto en café especial del tratamiento en húmedo como en el semiseco esto quiere decir que ambos requieren cantidades similares de energía para eliminar la humedad en el producto. Sin embargo, pequeñas diferencias pueden ser observadas para el semiseco indicando que en estas condiciones requiere menor energía para adsorber las moléculas de agua, lo que sugiere que el mucilago característico de este proceso actúa como capa protectora impidiendo que las moléculas de agua sean absorbidas por el grano.

Respecto a la energía libre de Gibbs, Bastioğlu et al (2017) y Teixeira et al (2018), mencionaron que los valores de ΔG proporcionan un criterio para evaluar la naturaleza espontánea ($\Delta G < 0$) o no espontánea ($\Delta G > 0$) de la sorción de vapor de agua y están relacionados con la cantidad de energía necesaria para convertir las moléculas de agua del estado de vapor a una superficie sólida, o viceversa. Como se puede observar en las figuras 3B y 4E, valores positivos de ΔG pusieron de manifiesto la no espontaneidad del proceso de sorción. Además, la variación de ΔG sugiere que se requieren bajas cantidades de energía para que los sitios estén disponibles para la sorción lo que es característico de un proceso endotérmico, debido a que los aumentos de temperatura permiten transferir con mayor facilidad las moléculas de agua de la superficie sólida al estado de vapor (Bastioğlu et al., 2017). La no espontaneidad del proceso de sorción resulto ser similar a lo reportado en café por Goneli et al (2013).

Finalmente, la variación de la entropía diferencial en función del contenido de humedad de equilibrio se observa en las figuras 3C y 3F. Se puede observar que los aumentos en el contenido de humedad condujeron a disminuciones en la entropía de sorción, generando un comportamiento similar al reportado por Goneli et al (2013). Los valores negativos de ΔS a altos contenidos de humedad de equilibrio pueden explicarse por el comportamiento de efecto inverso de la isoterma de sorción explicado anteriormente. Este fenómeno también fue reportado por Červenka et al (2015) en yerba mate verde y tostada. Dichos autores atribuyeron este comportamiento a la disolución del azúcar en altas actividades de agua y temperaturas.

3.4 Modelización de isotermas de sorción

3.4.1 Modelización teórica

La interpretación de los fenómenos de sorción relacionados con la adsorción y desorción y la influencia del tratamiento postcosecha, se observan a continuación en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros optimizados del modelo de GAB considerando el efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción y desorción de los granos de café especial procesado en húmedo y semiseco.

Modelo	Parámetros		R^2_{adj} (%)		MRE (%)	
	Desorción	Adsorción	Desorción	Adsorción	Desorción	Adsorción
GAB Húmedo	$X_m = 10.3$ % b.s.	$X_m = 8.26$ % b.s.				
	$C_0 = 2.7 \times 10^{-5}$	$C_0 = 33861.6$				
	$K_0 = 7.45 \times 10^{-4}$	$K_0 = 3.12$	97.9	85.4	2.5	3
	$H_m = 68$ kJ mol ⁻¹	$H_m = 157.5$ kJ mol ⁻¹				
	$H_n = 28.6$ kJ mol ⁻¹	$H_n = 48.5$ kJ mol ⁻¹				

GAB Semiseco	$X_m = 9.55 \% \text{ b.s.}$	$X_m = 7.5 \% \text{ b.s.}$				
	$C_0 = 6.1 \times 10^{-6}$	$C_0 = 4.4 \times 10^{-9}$				
	$K_0 = 1.75$	$K_0 = 1240.9$	97.9	93.2	1.6	2.7
	$H_m = 94.8 \text{ kJ mol}^{-1}$	$H_m = 120.5 \text{ kJ mol}^{-1}$				
	$H_n = 50.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	$H_n = 65.5 \text{ kJ mol}^{-1}$				

La interpretación de los parámetros del modelo teórico de GAB (C_0 , K_0 , H_m , H_n y X_m) proporcionan un significado físico importante para discutir el mecanismo de sorción de agua que experimentan los granos de café procesados por los tratamientos postcosecha húmedo y semiseco durante el proceso de sorción de vapor de agua. El parámetro C relaciona la diferencia logarítmica entre el potencial químico de la molécula de sorbato en estado líquido puro y la primera capa de sorción (Timmermann et al., 2001). Cuanto más altos son los valores de C , más fuertemente ligadas están las moléculas de agua. El parámetro K está relacionado con las interacciones entre las moléculas de multicapas y el absorbente (Viganó et al., 2014). Como se puede observar en la tabla 3, los parámetros óptimos del modelo de GAB en ambos tratamientos postcosecha mostraron que el proceso de desorción evidencio una mayor fuerza de unión entre las moléculas de la monocapa y la multicapa para el procesamiento semiseco y húmedo, respecto al proceso de adsorción donde el tratamiento semiseco tuvo menor calor de sorción.

En términos generales, el calor de sorción es un indicativo de la energía necesaria para vencer las fuerzas moleculares entre el agua y la superficie del alimento (desorción) y como la energía liberada cuando las moléculas de agua se vinculan a la superficie del sólido (adsorción). En adición, se considera para estimar los requerimientos de energía en la deshidratación ya que provee información importante sobre el estado del agua libre o ligada en las superficies de los componentes del alimento (Gil et al., 2013).

Según Peñuela et al (2010), el contenido promedio de mucilago en el café pergamino seco procesado por el tratamiento semiseco se encuentra alrededor de 26 % y 30% lo que indica que la presencia del mucilago durante el secado forma una capa externa que restringe la transferencia de masa con el exterior, evitando variaciones de humedad de la almendra verde que puedan deteriorar la calidad. Debido a que este recubrimiento es rico en azúcares y pectinas (Ciro & Virgúez, 2019), se puede explicar que el hecho del incremento del calor de sorción influenciado por el tratamiento postcosecha está relacionado con el incremento en la solubilidad y/o afinidad de las moléculas de agua con los componentes alimentarios en función de incrementos en la temperatura (Soto & Candelas, 2007).

Respecto a los valores del contenido de humedad de la monocapa (X_m), su determinación proporciona información referente a la cantidad de agua que se adsorbe fuertemente en los grupos polares de la superficie de la matriz alimentaria. Además, permite inferir las condiciones de máxima estabilidad física y química de las moléculas de agua en los alimentos (Arslan-Tontul, 2020). Los valores de X_m entre ambos tratamientos no vario de manera importante; aproximadamente un 2 % b.h entre la desorción y adsorción para ambos tratamientos con una variación de temperatura de 25 a 45 °C. Según Samapundo et al (2007), el contenido de humedad disminuye al aumentar la temperatura. Así, las características higroscópicas tienden a ser más pronunciadas a temperaturas más bajas. Los resultados que se observan en la tabla 3 ponen de manifiesto un comportamiento contrario del tratamiento en húmedo respecto a semiseco; el contenido de humedad disminuyo en la adsorción respecto a la desorción, lo que indica que este producto en condiciones de bajas actividades de agua tiene una mayor estabilidad. Comparando ambos tratamientos postcosecha, se pudo evidenciar que para semiseco el contenido de humedad es menor en ambas durante la adsorción y desorción, respectivamente. Lo que permite inferir que los granos de café procesados por este tratamiento intercambian menores cantidades masa respecto al procesado en húmedo, lo que le confiere mayor estabilidad y posiblemente una mayor vida útil durante el proceso de almacenamiento.

3.4.2 Modelización generalizada

Previo a la explotación del modelo, se realizó la validación residual de los modelos de sorción optimizados y de los algoritmos de aprendizaje automático supervisado optimizados. Los resultados se observan en la siguiente figura 4.

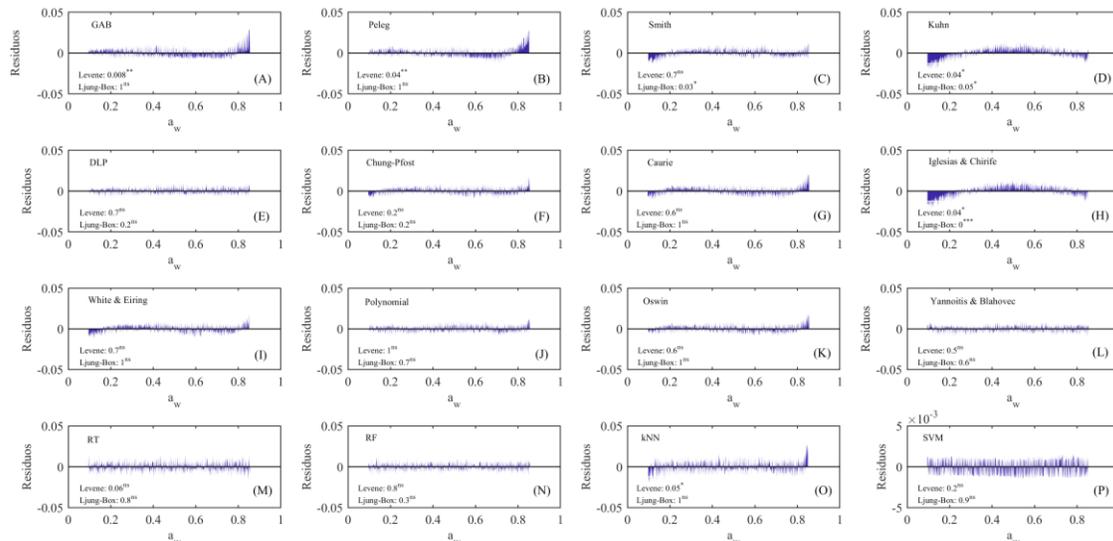


Figura 4. Validación residual de los modelos optimizados para el conjunto de entrenamiento (75%)

Se observaron patrones heterocedásticos estadísticamente significativos ($p < 0.05$) en los residuos del modelo de GAB (Figura 4A), Peleg (Figura 4B) y kNN (Figura 4O). De igual manera, comportamientos residuales no aleatorios (autocorrelacionados) estadísticamente significativos ($p < 0.05$) fueron detectados en los residuos del modelo Smith y patrones no aleatorios y heterocedásticos significativos en los modelos de Kuhn e Iglesias & Chirife. Estos resultados sugirieron que los residuos de los modelos anteriormente mencionados no son ruido blanco, indicando que existen sobreestimaciones y/o subestimaciones en el rango de a_w estudiado y que parte de la variabilidad de la variable respuesta no fue satisfactoriamente modelizada por las expresiones matemáticas. Por otra parte, los residuos de los modelos y/o algoritmos restantes, resultaron ser aleatorios y con varianza constante, debido a que no evidenciaron coeficientes de autocorrelación estadísticamente significativos y la función de varianza residual fue constante. Como se puede observar en la figura 4, la SVM optimizada (Figura 4P) fue el mejor predictor para representar con máxima verosimilitud el contenido de humedad de equilibrio de los granos de café pergamino seco obtenidos por diferentes tratamientos postcosecha, en función de la actividad de agua, la temperatura y la dirección de las curvas higroscópicas, representando la solución mínimo-cuadrática para resolver el problema de predicción generalizada de las isotermas de sorción. Los residuos de la SVM para el conjunto de entrenamiento resultaron ser los más bajos ($\pm 1 \times 10^{-3}$), indicando que el algoritmo de aprendizaje automático logra modelizar satisfactoriamente la variable respuesta y que los residuos resultaron ser efectivamente perturbaciones aleatorias.

Así, los modelos con contrastes estadísticamente significativos ($p < 0.05$) no podrían considerarse como predictores adecuados para fines prácticos.

Posterior a la validación residual, los predictores optimizados fueron validados con el restante de la base de datos de sorción experimental (25%). Los resultados del análisis estadístico y los parámetros e intervalos de confianza de los modelos generalizados se observan en la siguiente tabla 6.

Tabla 6. Resultados del análisis estadístico para el conjunto de validación (25%) y estimación de parámetros de los modelos y algoritmos de aprendizaje supervisado optimizados.

Modelo	Parámetros	Intervalos de confianza	MRE (%)	R ² _{adj} (%)	AIC	BIC					
Iglesias and Chirife	$b_{1,1} = -1.10 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[-1.18 \times 10^{-3}, -1.06 \times 10^{-3}]$	4.5 ± 0.1^a	93.6 ± 0.2^a	-1789.6 ± 7.9^a	-1795.6 ± 7.9^a					
	$b_{1,2} = 0.44$	$[0.43, 0.46]$									
	$b_{2,1} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[2.3 \times 10^{-4}, 2.9 \times 10^{-4}]$									
	$b_{2,2} = -0.07$	$[-0.08, -0.06]$									
	$D_1 = -0.02$	$[-0.02, -0.02]$									
	$D_2 = -2.6 \times 10^{-4}$	$[-1.4 \times 10^{-3}, 9.4 \times 10^{-4}]$									
Peleg	$b_{01} = -5.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$[-1.9 \times 10^{-4}, -3.9 \times 10^{-5}]$	3.88 ± 0.06^b	94.8 ± 0.3^a	-1807.4 ± 14.1^b	-1767 ± 14^{ab}					
	$b_{02} = 0.15$	$[0.14, 0.19]$									
	$b_{11} = 7.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[6.8 \times 10^{-3}, 8.1 \times 10^{-3}]$									
	$b_{12} = -2.2$	$[-2.3, -1.8]$									
	$b_{21} = 5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[5.7 \times 10^{-4}, 5.7 \times 10^{-4}]$									
	$b_{22} = -0.2$	$[-0.2, -0.2]$									
	$b_{31} = 66.9 \text{ K}^{-1}$	$[66.9, 66.9]$									
	$b_{32} = 0.06$	$[-0.016, -0.015]$									
	$D_1 = -0.016$	$[-0.016, -0.015]$									
	$D_2 = 1.664 \times 10^{-3}$	$[9.155 \times 10^{-4}, 2.729 \times 10^{-3}]$									
Kuhn	$b_{1,1} = -2.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-2.7 \times 10^{-4}, 2.1 \times 10^{-4}]$	4.36 ± 0.14^c	94.0 ± 0.2^a	-1801 ± 13^b	-1777 ± 13^{bc}					
	$b_{1,2} = 0.07$	$[0.06, 0.07]$									
	$b_{2,1} = -1.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[-1.2 \times 10^{-3}, -1.1 \times 10^{-3}]$									
	$b_{2,2} = -0.46$	$[0.44, 0.48]$									
	$D_1 = -0.015$	$[-0.016, -0.015]$									
GAB	$D_2 = -7.8 \times 10^{-4}$	$[-1.6 \times 10^{-3}, 5.7 \times 10^{-4}]$	4.0 ± 0.1^c	94.8 ± 0.3^a	-1818.6 ± 16.8^c	-1790.7 ± 16.8^d					
	$X_m = 10.2 \% \text{ b.s.}$	$[10.1, 10.2]$									
	$C_0 = 1.4 \times 10^{-8}$	$[1.5 \times 10^{-8}, 1.7 \times 10^{-8}]$									
	$K_0 = 10.5$	$[10.5, 10.5]$									
	$H_m = 111 \text{ kJ mol}^{-1}$	$[111, 111]$									
	$H_n = 52.7 \text{ kJ mol}^{-1}$	$[52.7, 52.7]$									
	$D_1 = -0.016$	$[-0.016, -0.015]$									
$D_2 = 0.002$	$[0.002, 0.003]$										
Caurie	$b_{1,1} = -0.016 \text{ K}^{-1}$	$[-0.017, -0.015]$	3.6 ± 0.1^d	96 ± 0.2^a	-1875.2 ± 7.5^{de}	-1851.2 ± 7.5^e					
	$b_{1,2} = 2.5$	$[2.2, 2.7]$									
	$b_{2,1} = 0.02 \text{ K}^{-1}$	$[0.02, 0.02]$									
	$b_{2,2} = -5.2$	$[-5.5, -4.7]$									
	$D_1 = -0.015$	$[-0.016, -0.015]$									
White and Eiring	$D_2 = -5.5 \times 10^{-3}$	$[-6.5 \times 10^{-3}, -4.6 \times 10^{-3}]$	3.5 ± 0.1^d	96.3 ± 0.2^a	-1887 ± 9^f	-1863 ± 9^e					
	$b_{1,1} = 0.16 \text{ K}^{-1}$	$[0.16, 0.18]$									
	$b_{1,2} = -38.8$	$[-42.0, -37.6]$									
	$b_{2,1} = -0.20 \text{ K}^{-1}$	$[-0.21, -0.19]$									
	$b_{2,2} = 55.7$	$[53.5, 60.4]$									
Smith	$D_1 = -0.015$	$[-0.016, -0.015]$	3.6 ± 0.15^d	96.3 ± 0.2^a	-1878.8 ± 10.5^{ef}	-1838.8 ± 10.5^f					
	$D_2 = -6.4 \times 10^{-3}$	$[-7.3 \times 10^{-3}, -5.4 \times 10^{-3}]$									
	$b_{1,1} = -1.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[-1.3 \times 10^{-3}, -1.2 \times 10^{-3}]$									
	$b_{1,2} = 0.48$	$[0.47, 0.50]$									
	$b_{2,1} = 7.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[6.6 \times 10^{-4}, 7.84 \times 10^{-4}]$									
Modelo	$b_{2,2} = -0.19$	$[-0.21, -0.17]$	MRE (%)	R²_{adj} (%)	AIC	BIC					
	$D_1 = -0.015$	$[-0.016, -0.015]$									
	$D_2 = -6.4 \times 10^{-3}$	$[-7.3 \times 10^{-3}, -5.4 \times 10^{-3}]$									
	Parámetros	Intervalos de confianza									
	Modelo	Parámetros					Intervalos de confianza	MRE (%)	R²_{adj} (%)	AIC	BIC

Chung-Pfost	$b_{1,1} = -9.292 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-9.5 \times 10^{-4}, -8.9 \times 10^{-4}]$	3.21 ± 0.12^e	97.0 ± 0.2^a	-1916 ± 10^g	-1892 ± 10^h
	$b_{1,2} = 0.4$	$[0.4, 0.4]$				
	$b_{2,1} = -5.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-5.6 \times 10^{-4}, 4.8 \times 10^{-4}]$				
	$b_{2,2} = 0.14$	$[0.13, 0.15]$				
	$D_1 = -0.015$	$[-0.016, -0.015]$				
$D_2 = -5.3 \times 10^{-3}$	$[-6.4 \times 10^{-3}, -4.7 \times 10^{-3}]$					
Oswin	$b_{1,1} = -7.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-7.8 \times 10^{-4}, -7.2 \times 10^{-4}]$	3.2 ± 0.1^e	97.0 ± 0.2^a	-1917 ± 13^g	-1893 ± 13^h
	$b_{1,2} = 0.34$	$[0.33, 0.35]$				
	$b_{2,1} = 4.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[3.84 \times 10^{-3}, 4.35 \times 10^{-3}]$				
	$b_{2,2} = -1.14$	$[-1.21, -1.06]$				
	$D_1 = -0.015$	$[-0.016, -0.015]$				
$D_2 = -4.5 \times 10^{-3}$	$[-5.7 \times 10^{-3}, -4.1 \times 10^{-3}]$					
DLP	$b_{01} = -9.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-9.4 \times 10^{-4}, -8.6 \times 10^{-4}]$	2.9 ± 0.1^f	97.5 ± 0.1^a	-1939.2 ± 10.2^{hi}	-1899.2 ± 10.2^{hi}
	$b_{02} = 0.4$	$[0.4, 0.4]$				
	$b_{11} = -3.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-4.1 \times 10^{-4}, -2.8 \times 10^{-4}]$				
	$b_{12} = 0.1$	$[0.1, 0.1]$				
	$b_{21} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-2.5 \times 10^{-4}, -3.6 \times 10^{-6}]$				
	$b_{31} = -1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$[-2.4 \times 10^{-4}, -8.8 \times 10^{-5}]$				
	$b_{32} = 0.04$	$[0.02, 0.07]$				
	$D_1 = -0.016$	$[-0.016, -0.015]$				
$D_2 = -1.5 \times 10^{-3}$	$[-2.4 \times 10^{-3}, -6.2 \times 10^{-4}]$					
Polynomial	$b_{01} = -1.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[-2.1 \times 10^{-3}, -1.6 \times 10^{-3}]$	2.9 ± 0.1^{gh}	97.3 ± 0.2^a	-1937.5 ± 10.4^h	-1897.5 ± 10.4^h
	$b_{02} = 0.6$	$[0.6, 0.7]$				
	$b_{11} = 5.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[3.5 \times 10^{-3}, 7.7 \times 10^{-3}]$				
	$b_{12} = -1.5$	$[-2.1, -0.9]$				
	$b_{21} = -0.01 \text{ K}^{-1}$	$[-0.02, -7 \times 10^{-3}]$				
	$b_{22} = -3.2$	$[1.7, 4.6]$				
	$b_{31} = 9.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$[5.9 \times 10^{-3}, 0.01]$				
	$b_{32} = -2.6$	$[-3.5, -1.5]$				
	$D_1 = -0.016$	$[-0.016, -0.015]$				
$D_2 = -2.4 \times 10^{-3}$	$[-3.2 \times 10^{-3}, -1.4 \times 10^{-3}]$					
Yanniotis and Blahovec	$b_{01} = 0.016 \text{ K}^{-1}$	$[0.015, 0.019]$	2.8 ± 0.1^g	97.6 ± 0.1^a	-1949.5 ± 8^i	-1909.5 ± 8^i
	$b_{02} = -4.4$	$[-5.3, -4.1]$				
	$b_{11} = 0.05 \text{ K}^{-1}$	$[0.04, 0.06]$				
	$b_{12} = -7.2$	$[-9.0, -4.2]$				
	$b_{21} = -6.9 \text{ K}^{-1}$	$[-7.5, -7.3]$				
	$b_{22} = 2347.4$	$[2515.8, 2568.8]$				
	$b_{31} = 7.0 \text{ K}^{-1}$	$[7.6, 7.9]$				
	$b_{32} = -2406.4$	$[-2668.2, -2624.3]$				
	$D_1 = -0.016$	$[-0.016, -0.015]$				
$D_2 = 1.4 \times 10^{-3}$	$[8.5 \times 10^{-4}, 2.3 \times 10^{-3}]$					
Configuración óptima						
RT	EE = 0.1		1.4 ± 0.1^c	98.9 ± 0.1^a	-1866.9 ± 24.5^d	-1823 ± 15^g
KNN	Número de vecinos más cercanos: 4		1.42 ± 0.01^i	98.81 ± 0.02^a	-1805 ± 8^b	-1790 ± 8^{gh}
RF	Mtry = 4 Número de árboles: 100		1.03 ± 0.02^j	99.4 ± 0.02^a	-2159.2 ± 12.7^j	-2138.8 ± 12.7^k
SVM	Función Kernel: <i>laplacdot</i> Tipo: nu-svr C = 500.5		0.21 ± 0.01^k	99.80 ± 0.02^a	-2725 ± 19^k	-2722 ± 25^l
Validación						
Ljung-Box (p-valor)			0.3^{ns}	0.06^{ns}	0.7^{ns}	1^{ns}
Shapiro-Wilk (p-valor)			0.3^{ns}	0.4^{ns}	0.3^{ns}	0.7^{ns}
ANOVA-Varianza residual (p-valor)	Y_1 (Modelo)		0.06^{ns}	1^{ns}	1^{ns}	1^{ns}
	Y_2 (Iteración)		0.15^{ns}	1^{ns}	1^{ns}	1^{ns}

Los resultados de la estimación mínimo-cuadrática máximo verosímil de los parámetros de los modelos de sorción y de los algoritmos de aprendizaje automático se observan en la tabla 6. Respecto a los modelos de sorción, todos los parámetros de los modelos resultaron ser estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95%, los intervalos de confianza de todas las expresiones generalizadas indicaron alta precisión en la estimación de MCO de los parámetros óptimos. La configuración óptima de los parámetros de los algoritmos de aprendizaje automático (tabla 6) sugirieron que para el RT el mínimo nivel de EE posterior a la poda, kNN con 4 vecinos más cercanos, RF con 4 Mtry y 100 árboles y SVM con la transformación Kernel de Laplace en tipo nu-svr y $C = 500.5$, resultaron ser los niveles y/o variantes óptimas para maximizar la correspondencia de los datos experimentales y los estimados por el predictor. Previamente a la explotación de los resultados del análisis estadístico sobre el conjunto de validación, el contraste de las hipótesis sobre los residuos indicó que todos los residuos de los modelos ANOVA multifactoriales resultaron ser independientes, normales y homocedásticos ($p > 0.05$) como se puede observar en la tabla 6.

Los resultados de la prueba de comparación de medias empleando los intervalos LSD indicaron diferencias estadísticamente significativas (95%) en al menos una de las medias de los modelos y/o algoritmos evaluados sobre todos los estadísticos de ajuste (MRE %, R^2_{adj} , AIC y BIC). Como se puede observar, la SVM logro predecir fielmente el contenido de humedad de equilibrio de los datos experimentales del conjunto de validación, fue estadísticamente diferente a todos los demás predictores y evidencio los mínimos valores de MRE (%) = 0.21, AIC = -2725 y BIC = -2722 y el máximo valor del R^2_{adj} (%) = 99.8, revelando el potencial de esta técnica para modelizar la complejidad de la base de datos experimentales. Además, como se mencionó anteriormente, la SVM minimizo las perturbaciones aleatorias capturando la máxima variabilidad de la variable respuesta relacionada con los regresores, dando como resultado un predictor robusto para todas las condiciones (temperaturas experimentales, actividades de agua, dirección de las curvas higroscópicas y tratamiento postcosecha), debido a que fue consistente para el conjunto de datos con el cual fue optimizado y para modelizar con máxima bondad de ajuste un conjunto de datos desconocidos por el algoritmo (conjunto de validación 25%), este resultado pone de manifiesto la capacidad de la SVM optimizada para predecir el contenido de humedad de equilibrio del café especial procesado por diferentes tratamientos postcosecha en todas las condiciones experimentales.

Respecto a los demás modelos, fue evidente la baja capacidad de ajuste de los predictores entrenados como el modelo de GAB, Peleg, Smith, Kuhn e Iglesias & Chirife para el conjunto de validación. Este resultado era de esperarse y puede ser explicado al hecho de que la estimación de los parámetros de los modelos generalizados a pesar de ser los óptimos, no maximizaron la correspondencia entre los datos experimentales de entrenamiento y los calculados, como se puede observar en los valores del R^2_{adj} (%) < 98, a pesar tener valores de MRE (%) < 10 % b.s. y bajos de AIC y BIC, estos resultados son consistentes con lo obtenido en la validación residual de los modelos optimizados. Como resultado, al enfrentar estos predictoras al problema de predicción del conjunto de datos de validación, la capacidad de estos resultado ser la más baja, revelando que estos modelos no pueden ser considerados para fines predictivos.

Los demás modelos y/o algoritmos generalizados podrían ser empleados para fines prácticos debido a su adecuada capacidad de ajuste y consistencia en la predicción de la variable respuesta del conjunto de datos de entrenamiento y validación.

Así, las isothermas experimentales y predichas por la SVM generalizada para todas las condiciones experimentales, se observa en la siguiente figura.

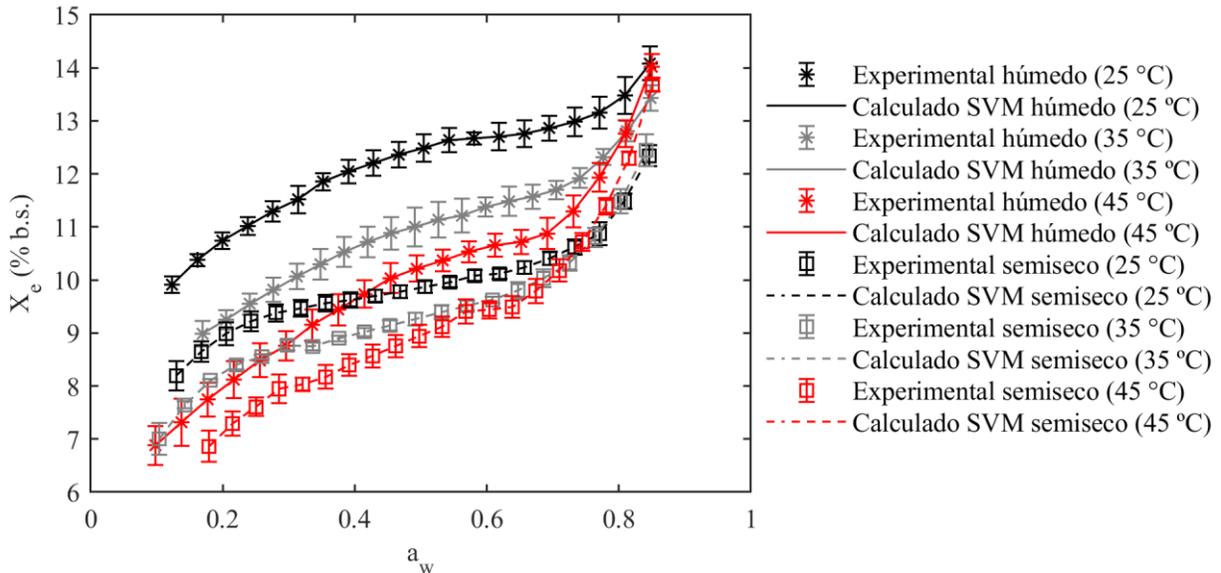


Figura 5. SVM generalizado para modelización de las isothermas de sorción experimentales del café especial obtenido por el tratamiento postcosecha húmedo y semiseco

Como se puede observar en la figura 5, los datos experimentales de sorción y los calculados por la SVM optimizada y generalizada para todas las condiciones experimentales, evidenciaron la máxima correspondencia y capacidad de ajuste, dando como resultado un predictor robusto para vincular con máxima verosimilitud la dependencia de las variaciones de actividad de agua, temperatura, dirección de las curvas higroscópicas y del tratamiento postcosecha sobre el contenido de humedad de equilibrio de los granos de café especial.

4. Conclusiones

El comportamiento de sorción de vapor de agua de los granos de café especial procesados por los tratamientos postcosecha húmedo y semiseco exhibieron una forma de tipo II típica de los productos alimenticios macroporosos. Un efecto inverso de la temperatura en las isothermas de sorción de vapor de agua se manifestó en niveles altos de actividad de agua (húmedo $> 0.8 a_w$ y semiseco $> 0.7 a_w$) lo cual se atribuyó a la posible disolución del azúcar y las interacciones sorbato-sorbente. Además, los resultados sugirieron que, para un mismo nivel de actividad de agua y temperatura, el contenido de humedad de equilibrio de los granos de café procesados por el tratamiento en húmedo fue más alto que los del tratamiento en semiseco, poniendo de manifiesto la influencia del procesado postcosecha sobre las curvas de equilibrio higroscópico del café especial. Los granos de café del tratamiento húmedo evidenciaron valores más altos en todas las propiedades termodinámicas diferenciales; mayor entropía diferencial asociada a un mayor número de sitios polares de sorción disponibles, presentaron también un mayor calor isoterico de sorción lo que explico su no espontaneidad más pronunciada ($\Delta G >$) durante el proceso de sorción respecto al tratamiento en semiseco. Los granos de café procesados por los tratamientos semiseco evidenciaron un comportamiento inverso en la entropía y la entalpia diferencial debido a la disolución de

azúcares en actividades de agua y temperaturas altas. A partir del análisis termodinámico diferencial y de la modelización de las isotermas de sorción con el modelo teórico de GAB vinculando el efecto de la temperatura, se logró inferir que el recubrimiento mucilaginoso del tratamiento en semiseco tuvo un efecto protector restringiendo la sorción de vapor de agua.

Las isotermas de sorción fueron modelizadas satisfactoriamente por las Maquinas de Soporte Vectorial, que podrían ser consideradas como una valiosa herramienta para predecir y optimizar las condiciones de almacenamiento para actividades de agua entre 0.1 y 0.9, a temperaturas de 25, 35 y 45 °C para ambos tratamientos postcosecha. Debido a la complejidad de los datos experimentales los modelos de sorción generalizados como el modelo de GAB, Peleg, Smith, Kuhn e Iglesias & Chirife no fueron capaces de describir el proceso de sorción adecuadamente, lo cual fue evidenciado en la validación residual y a la baja capacidad de ajuste de estos modelos al conjunto de datos de validación.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Centro Surcolombiano de Investigación en Café (CESURCAFÉ). A mi director Ph.D. Nelson Gutiérrez Guzmán y mis codirectores M.Sc. Gentil Andrés Collazos y M.Sc. Yeison Barrios por sus aportes de conocimientos imprescindibles para la culminación de este proyecto. Agradezco también a mi familia, en especial a mi abuela, mis padres y mi hermana por todas sus oraciones y apoyo emocional, a mi novio Leonardo Cuenca por mantenerme perseverante y estar incondicional en todo el desarrollo del proyecto, a mi mejor amiga Laura Devia por su cariño y palabras de apoyo, a las personas cercanas que se mantuvieron presente durante todo el proceso y, por último, pero no menos importante a Dios por permitir que este proyecto se diera a flote.

6. Referencias

- Alexandros, K., Smola, A., Hornik, K., NICTA, Maniscalco, M.A., Hui, C. (2019). Kernel-Based Machine Learning Lab. Package 'kernlab' versión 0.9-29.
- Aouaini, F., Knani, S., Ben Yahia, M. A., Ben, L. (2015). Statistical physics studies of multilayer adsorption isotherm in food materials and pore size distribution. Volume 432. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2015.03.052>
- Arslan-Tontul, S. (2020). Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. *LWT- Food science and technology*, 119, 108859. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108859>
- Barrios, Y.F., Rojas, C.A., Triana, J.S., Girón, J., Rodríguez, J. (2021). Infrared spectroscopy coupled with chemometrics in coffee post-harvest processes as complement to the sensory analysis, *LWT*, Volume 145, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111304>
- Bastioğlu, A. Z., Koç, M., Ertekin, F. G. (2017). Moisture sorption isotherm of microencapsulated extra virgin olive oil by spray drying. *Food Measure*, 11:1295-1305
- Bensebia, O., Allia, K. (2016). Analysis of adsorption– desorption moisture isotherms of rosemary leaves. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3(3):79-86.
- Beygelzimer, A., Kakadet, S., Langford, J. (2019). Fast Nearest Neighbor Search Algorithms and Applications. Package 'FNN', version 1.1.3.

Bon, J., Vázquez, H.A., Mulet, A. (2012). Modeling sorption isotherms and isosteric heat of sorption of mango pulp cv. Tommy Atkins. *Biología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, Vol 10 No. 2 (34 - 43).

Breiman, L. (2001). *Random Forests*. Consultado el 25 de septiembre de 2021. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010933404324>

Cano, D. M., Villa, H. A., Telis, J., Vázquez, H. A., Nicoletti, T. V. R. (2015). Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioprocess Processing*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2013.10.005>

Červenka, L., Hloušková, L., Žabčíková, S. (2015). Moisture adsorption isotherms and thermodynamic properties of green and roasted Yerba mate (*Ilex paraguariensis*). *Food Bioscience*, 12:122-127.

Ciro, E., Virgúez, N. V. (2019). Evaluación del mucílago del café aluación del mucílago del café (*Coffea arabica* L. Caturra) como potencial prebiótico en una bebida de arroz. *Ciencia Unisalle*. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_alimentos/277.

Collazos, G. A., Gutiérrez, N., Vázquez, H.A., Amorocho, C. M. (2020a). Water dynamics adsorption properties of dried and roasted cocoa beans (*Theobroma cacao* L.). *International Journal of Food Properties*. <https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1732408>

Collazos, G.A., Gutiérrez, N., Vázquez, H.A., Amorocho, C.M. (2020b). Moisture dynamic sorption isotherms and thermodynamic properties of parchment specialty coffee (*Coffea arabica* L.). *Coffee science*. Doi: <https://doi.org/10.25186/v15i.1684>

Corrêa, P. C., Goneli, L. A., Junior, A., Oliveira, H. G., Valente, D. (2010). Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of coffee in different processing levels. *International Journal of Food Science and Technology*. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02373x

De Bruyn, F., Zhang, S., Pothakos, V., Torres, J., Lambot, C., Moroni, A., Callanan, M., Sybesma, W., Weckx, S., De Vuyst, L. (2016). Exploring the impact of post-harvest processing on the microbiota and metabolite profiles during a case of green coffee bean production. *Applied and Environmental Microbiology*. 83. AEM.02398-16. [10.1128/AEM.02398-16](https://doi.org/10.1128/AEM.02398-16).

Domian, E., Brynda-Kopytowska, A., Ciesla, J., Górska, A. (2018). Effect of carbohydrate type on the DVS isotherm-induced phase transitions in spray-dried fat-filled pea protein-based powders. *Journal of Food Engineering*. DOI: [10.1016/j.jfoodeng.2017.11.012](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.11.012)

Donovan, N.K., Foster, K.A., Parra, C.A. (2019). Analysis of green coffee quality using hermetic bag storage. *Journal of Stored Products Research*. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2018.11.003>

Fan, F., Mou, T., Nurgadi, B., Roos, Y.H. (2017). Water sorption-induced crystallization, structural relaxations and strength analysis of relaxation times in amorphous lactose/whey protein systems. *Journal of Food Engineering*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.10.022>

García, F., Martínez, A., Méndez, J., Gómez, C., Román., A. (2008). Evaluación de las isothermas de sorción en cereales para desayuno. Vol. 19. ISSN 1665-3521. Consultado el 25 de enero de 2020.

Gil, J., Muratona, S., Yacanto, P., Soteras, E.M., Abaca, C., Sustersic, M.G. (2013). Isothermas de adsorción y desorción de agua en leche descremada en polvo. Avances en Ciencias e Ingeniería. ISSN: 0718-8706 Av. cien. ing.: 4(1), 51-59.

Gois, M. D. S., Dos Santos, M. B., Good, C. S., De Toledo, M. (2019). Correlation between the composition of green Arabica coffee beans and the sensory quality of coffee brews. Food Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.072>

Goneli, A. L. D., Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. H., Afonso, P. C. (2013). Water sorption properties of coffee fruits pulped and green coffee. LWT - Food Science and Technology, ELSEVIER. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.09.006>

Guiovanucci, D., Koekoek, F. J. (2003). The state of sustainable coffee: a study of twelve major markets. Cali, ICO-IISD-UNCTAD. 199p.

Iaccheri, E., Laghi, L., Cevoli, C., Berardinelli, A., Ragni, L., Romani, S., Rocculi, P. (2015). Different analytical approaches for the study of water features in green and roasted coffee beans. Journal of Food Engineering, 146:28-35. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.08.016>

Iaccheri, E., Ragni, L., Cevoli, C., Romani, S., Dalla, M. (2019). Glass transition of green and roasted coffee investigated by calorimetric and dielectric techniques. Food Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125187>

Igual, M., Contreras, C., Camacho, M.M., Martinez, N. (2013). Effect of Thermal Treatment and Storage Conditions on the Physical and Sensory Properties of Grapefruit Juice. Food Bioprocess Technol. DOI 10.1007/s11947-013-1088-6

Illy, A., Viani, R. (2005). Espresso coffee, the science of quality, Elsevier Academic Press, Italy, pp. 87-178. eBook ISBN: 9780080575360

Inglezakisa, V., Pouloupoulosa, S.G., Kazemianb. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. Microporous and Mesoporous Materials. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.026>

Martínez, R., Heredia, A., Castelló, M. L., Andrés, A. (2014). Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. Food Bioscience. 7. Doi: 10.1016/j.fbio.2014.06.002

McMinn, W.A.M., Muhtaseb, A.H., Magee, T.R.A. (2005) Enthalpy entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. Journal of Food Engineering, 38:505510.

Mousa, W., Ghazali, M. F., Jinap, S., Ghazali, M. H., Radu, S. (2012). Sorption Isotherms and Isosteric Heats of Sorption of Malaysian Paddy. J. Food Sci. Technol. DOI: 10.1007/s13197-012-0799-4

Mutlu, C., Candal, C., Kılıç, O., Erbaş, M. (2020). Sorption isotherms of coffee in different stages for producing Turkish coffee. *Journal of Food Processing and Preservation*. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14440>

Noguera, D. F., Rivero, D. M. (2021). Isotermas dinámicas de sorción de humedad y propiedades termodinámicas de café soluble. *Ingeniería Y Región*, 25, 32-45. <https://doi.org/10.25054/22161325.2840>

Peñuela, A. E., Oliveros, C. E., Sanz, J. R. (2010) Remoción del mucílago de café a través de fermentación natural. *Cenicafé* 61(2):159-173.

Polatoğlu, B., Beşe, A. V., Kaya, M., Aktaş, N. (2011). Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food and Bioproducts Processing*, 89(4), 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.06.003>

Ramírez, M., Cruz, M.T., Vizcarra, M.G., Anaya, I. (2014). Determinación de las isotermas de sorción y las propiedades termodinámicas de harina de maíz nixtamalizada. *Revista mexicana de ingeniería química*, Vol. 13. ISSN: 1665-2738

Rendón, M. Y., Garcia, T. D .E., Bragagnolo, N. (2014). Impact of chemical changes on the sensory characteristics of coffee beans during storage. *Food Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.123>

Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., Debevere, J.M. (2007). Isotermas de sorción y calores isostéricos de sorción de maíz dentado amarillo entero. *Journal of Food Engineering*, 79 (1), 168 - 175. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.040>

Sánchez, E.A., Abril, B., Benedito, J., Bon, J., García, J.V. (2021). Water desorption isotherms of pork liver and thermodynamic properties. *LWT*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111857>

Silva, K. S., Polachini, T. C., Flores, M. L., Solano, G. L., Resende, O., Romero, J. T. (2021). Sorption isotherms and thermodynamic properties of wheat malt under storage conditions, *J. Food Process Eng.* 1–12. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13784>

Sormoli, M. E.; Langrish, T. A. G. (2015). Moisture Sorption Isotherms and Net Isosteric Heat of Sorption for Spray-dried Pure Orange Juice Powder. *LWT - Food Sci. Technol.* DOI: 10.1016/j.lwt.2014.09.064

Soto, M. J. A., Candelas, C. M. G. (2007). Isotermas de Sorción a Diferentes Temperaturas para el Higo Variedad Misión. IX Congreso de Ciencia de los Alimentos y V Foro de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Juárez del Estado de Durango. 594-598.

Specialty Coffee Association (SCA). En línea Internet: www.scaa.org. Consultado mayo de 2021.

Teixeira, P. L., Andrade, E. T. de Devilla, A. I. (2018). Isosteric heat, entropy, and Gibbs free energy of pumpkin seeds (*Cucurbita moschata*). *Engenharia Agrícola*, 38(1):97-201.

Telis, V. R. N., Gabas, A.L., Menegalli, F.C., Telis, J. (2000). Propiedades termodinámicas de sorción de agua aplicadas a la piel y pulpa de caqui. *Thermochimica Acta*, 343: 49–56.

Timmermann, E. O., Chirife, J., Iglesias, H. A. (2001). Isotermas de sorción de agua de alimentos y productos alimenticios: ¿parámetros BET o GAB? *Revista de ingeniería alimentaria*, 48 (1), 19 - 31. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00139-4)

Torgo, L. (2016). Function and Data for the Second Edition of “Data Mining with R [DMwR2],” <https://github.com/ltorgo/DMwR2>.

Tripetch, P., Borompichaichartkul, C. (2019). Effect of packaging materials and storage time on changes of colour, phenolic content, chlorogenic acid and antioxidant activity in arabica green coffee beans (*Coffea arabica* L. cv. Catimor). *Journal of Stored Products Research*. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2019.101510>

Velázquez, S. K., Figueira, A.C., Rodríguez, M.E., Román, A., Carrillo, H., Pérez, C. (2015). Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Carbohydrate Polymers*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.068>

Velázquez, S., Franco, A. P., Peña, N., Bohórquez, J.C., Guitierrez, N., (2021). Effect of coffee cherry maturity on the performance of the drying process of the bean: Sorption isotherms and dielectric spectroscopy. *Food Control*. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107692>

Velázquez, S., Peña, N., Bohórquez, J.P., Guitierrez, N., Sacks, G.L. (2019). Volatile and sensory characterization of roast coffees – Effects of cherry maturity. *Food Chemistry*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.127>

Viganó, J., Gabas, A. L., Telis-Romero, J. (2014). Características de absorción de humedad de los residuos del procesamiento de la piña: cáscara y cilindro central. *Revista de Ingeniería de Procesos de Alimentos*, 37 (2), 100 - 110. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12064>

Yao, K., Anthony, J., Maghirang, R., Hagstrum, D., Yan, K., Bhadriraju, S. (2020). Using dynamic dewpoint isotherms to determine the optimal storage conditions of inert dust-treated hard red winter wheat. *Grain & Oil Science and Technology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gaost.2020.06.004>

Yogendrarajah, P., Samapundo, S., Devlieghere, F., De Saeger, S., De Meulenaer, B. (2015). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 64(1), 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.045>