

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN DE SENSORES A BASE DE
ZEOLITA, ÓXIDOS DE ESTAÑO Y DE ZINC CONFORMANDO UNA NARIZ
ELECTRÓNICA Y SU APLICACIÓN PARA LA DIFERENCIACIÓN DE PISCOS
PERUANOS**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN
QUÍMICA**

AUTOR

JORGE NELSON TREVEJO PINEDO

ASESOR:

Dra. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

Lima, Agosto del 2019

RESUMEN

El Pisco es una de las bebidas más consumidas en el Perú y posee una importancia comercial e histórica, por lo que se encuentra protegida por una Denominación de Origen en el país, que regula su producción. Sin embargo, son comunes los casos de adulteración y falsificación que dañan su imagen tanto en el mercado nacional como en el extranjero. Por ello, el presente trabajo tiene como objetivo realizar una diferenciación de muestras de Pisco peruano de las variedades Acholado, Italia y Quebranta, así como la diferenciación de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en distintas proporciones, empleando una nariz electrónica constituida por un arreglo de sensores basados en óxidos metálicos (óxido de estaño dopado con platino y óxido de zinc dopado con plata), ambos tipos de sensores con y sin recubrimiento con zeolita-Y. Se postula que las respuestas generadas por cada sensor para los distintos tipos de Pisco analizados son representativas para cada muestra y que permiten su identificación. La caracterización de los materiales preparados se realiza mediante DRX y FTIR. La configuración y recolección de datos de la nariz electrónica se realiza a través del software LabView2018 y se determinan las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de sensado, dopaje metálico del sensor y recubrimiento de la zeolita. Las mejores respuestas son obtenidas con los sensores $0,10\%Pt/SnO_2$; $0,05\%Pt/SnO_2//ZY$ y $0,15\%Ag-ZnO$. Las respuestas registradas por los sensores son analizadas a través de varios análisis estadísticos clasificatorios tanto no supervisados (PCA, HCA) como supervisados (SVM, RF, KNN) con el objetivo de determinar la capacidad de discriminación de muestras de Pisco por parte de los sensores que conforman la nariz electrónica.

Palabras claves: Nariz electrónica, sensores de gases, zeolita-Y, Pisco

ABSTRACT

Pisco is one of the most consumed beverages in Peru. It has historical and commercial importance and is protected by a Denomination of Origin that regulates its production. However, adulteration and falsification of Pisco are common practices that undermine its reputation both in the domestic and international markets. Therefore, this work aims to differentiate Acholado, Italia and Quebranta Peruvian Pisco varieties, as well as differentiate Pisco Quebranta mixtures with cane liquor in several proportions, using an electronic nose equipment constituted by a sensors array based on metal oxides (platinum-doped tin oxide doped and silver-doped zinc oxide), both types of sensors with and without a zeolite-Y coating. It is postulated that the sensors readings for different Pisco types are representative for each variety and allows their identification. The characterization of the prepared materials is carried out by DRX and FTIR. The configuration of the electronic nose and the data collection is made through LabView2018 software and the optimal conditions of temperature, sensing time, metallic doping of the sensor and zeolite-Y coating are determined. The best responses are obtained by sensors 0,10%Pt/SnO₂; 0,05%Pt/SnO₂//ZY and 1,5% Ag/ZnO. The sensor readings are subjected to classification analysis both unsupervised (PCA, HCA) and supervised (SVM, RF, KNN) with the objective of determining the discrimination capacity of Pisco samples by the sensors present in the electronic nose.

Keywords: E-nose, gas sensors, zeolite-Y, Pisco

Dedicado, con cariño sincero, a mis abuelitos:

Soledad Cerna, Froilán Pinedo, Julia Méndez

y a la memoria de Jorge Trevejo Garay.



AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis, Dra. María del Rosario Sun Kou por su invaluable apoyo y continua orientación para que esta tesis se logre concretar y sustentar.

A la Dra. Patricia Morales, por su apoyo en las gestiones para la compra de reactivos y para la presentación de parte de mi trabajo de tesis en congresos internacionales.

Al Dr. Luis Ortega, Dra. Ana Lucía Paredes, Lic. Milka Cajahuanca y Bach. Santiago Álvarez por su apoyo en el desarrollo de los análisis experimentales y estadísticos.

A los miembros de los laboratorios 214-215: Ángela Pinedo, Joseph Peña, Sandy Calderón, Sergio Acevedo, Diana Francia, en especial a Henry Cárcamo, Omar Tovar y Fabiola Bravo.

A los miembros del Grupo de Investigación de Metodologías Aplicadas al Control Ambiental y Eficiencia Energética (GICA), en particular al Dr. Celso de la Cruz, Dr. Freddy Rojas, Mag. Kevin Acuña y Mag. David Castillo por su apoyo en la configuración de la nariz electrónica.

Al Proyecto de Investigación Básica y Aplicada N° 159-2015-FONDECyT a través del cual se logró la construcción de la nariz electrónica empleada en este proyecto de tesis, y al convenio N°231-2015-FONDECyT por el financiamiento de la beca de Maestría en Química.

A la Pontificia Universidad Católica del Perú y en especial a los profesores de la Sección Química por todas las enseñanzas brindadas a lo largo de tantos años.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a mi familia y a mis demás amigos por su apoyo constante, y con cariño especial a Jennyfer Cueva.

ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

LISTA DE ABREVIATURAS

1	INTRODUCCIÓN	1
2	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	3
3	OBJETIVOS	5
3.1	Objetivo Principal	5
3.2	Objetivos Específicos	6
4	MARCO TEÓRICO	6
4.1	Propiedades del ZnO	6
4.2	Propiedades del SnO ₂	10
4.3	Zeolita-Y	11
4.4	Nariz electrónica	12
4.5	Pisco peruano	13
5	HIPÓTESIS	15
6	METODOLOGÍA	15
6.1	Preparación de los óxidos de estaño dopados con platino	15
6.2	Preparación de los óxidos de zinc dopados con plata	16
6.3	Preparación de los sensores a base de óxidos metálicos, sin y con recubrimiento de zeolita-Y	16
6.4	Caracterización de los óxidos metálicos	18
6.4.1	Análisis Estructural	19
6.4.2	Análisis de los Grupos Funcionales	19
6.5	Descripción de los Piscos	19
6.6	Nariz electrónica para el análisis de Pisco	20
6.7	Análisis estadístico de las señales obtenidas en el sensado de los Piscos	22
6.7.1	Análisis Clasificadorio no Supervisado	23
6.7.2	Análisis Clasificadorio Supervisado	24
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
7.1	Síntesis de los óxidos metálicos preparados	27
7.2	Caracterización de los óxidos metálicos	28
7.2.1	Análisis de Grupos Funcionales	28
7.2.2	Análisis Estructural	30

7.3	Descripción de los Piscos	33
7.4	Pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de la medición de Piscos a diferentes temperaturas	34
7.5	Análisis estadístico de las señales obtenidas en el sensado de los Piscos	39
7.5.1	Análisis Clasificatorios no Supervisados	40
7.5.2	Análisis Clasificatorios Supervisados	52
8	CONCLUSIONES	54
9	BIBLIOGRAFÍA	56
	ANEXO I: Requisitos organolépticos y fisicoquímicos del Pisco	64
	ANEXO II: Respuestas de los sensores en el análisis de Pisco	66
	ANEXO III: Análisis clasificatorios en R	73
	ANEXO IV: Análisis de componentes principales de las señales de respuesta de los sensores	78



ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
Figura 1. Estructuras de los polimorfos del óxido de zinc. (a) Sal de roca (NaCl), (b) wurtzita, (c) zinc blenda. Tomado de [29].	7
Figura 2. (a) Distribución de cargas tras la adsorción de oxígeno en la superficie de semiconductores de óxidos metálicos de tipo n y barrera de potencial generada en el límite entre granos. (b) Efecto de gases reductores en la distribución de cargas y en la barrera de potencial. Adaptado de [38].	9
Figura 3. (a) Estructura de la zeolita-Y (faujasita). (b) Cavidades d6r y sodalita. Adaptado de [55].	11
Figura 4. Comparación entre el sistema olfativo biológico y una nariz electrónica. Adaptado de [58].	12
Figura 5. (a) Sustratos de alúmina con electrodos interdigitales de platino. Sustratos con depósitos de óxidos de zinc dopados con plata (b) sin y (c) con recubrimiento de zeolita-Y; y con depósitos de óxidos de estaño dopados con platino (d) sin y (e) con recubrimiento de zeolita-Y.	17
Figura 6. Sistema de nariz electrónica. (a) Muestra de Pisco en el burbujeador durante el sensado. (b) Sistema hidráulico. (c) Cámara de sensado herméticamente sellada. (d) Controlador de temperatura. (e) Interfaz del software LabView2018.	21
Figura 7. Arreglo de 12 sensores dentro de la cámara de sensado.	21
Figura 8. Respuesta del sensor para tres ciclos de sensado. Se indican los tiempos de análisis empleados.	22
Figura 9. Regiones características del algoritmo KNN con $K = 1$, donde los puntos azules representan a los datos de entrenamiento. Adaptado de [75].	25
Figura 10. Representación de dos planos (recta verde y recta discontinua) que separan muestras de dos clases distintas. Tomado de [75].	26
Figura 11. Representación del árbol de decisión para la elección de si un fruto es o no agradable. Adaptado de [75].	27
Figura 12. Espectro de transmitancia FTIR de los óxidos ZnO; 0,5%Ag/ZnO; 1,0%Ag/ZnO; 1,5%Ag/ZnO y 2,0%Ag/ZnO. (a) Espectro completo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). (b) Detalle del espectro entre $800\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$.	28
Figura 13. Espectro de transmitancia FTIR de los óxidos SnO ₂ -b; 0,05%Pt/SnO ₂ ; 0,10%Pt/SnO ₂ ; 0,15%Pt-SnO ₂ y 0,20%Pt/SnO ₂ . (a) Espectro completo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). (b) Detalle del espectro entre $1200\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$.	29
Figura 14. (a) Patrones de difracción de rayos X del óxido de zinc sin y con dopaje en distintas proporciones de plata. (b) Ampliación del espectro en el rango $30 - 40^\circ$.	30
Figura 15. (a) Patrones de difracción de rayos X del óxido de estaño sin y con dopaje en distintas proporciones de platino. (b) Ampliación del espectro en el rango $25 - 37^\circ$.	32
Figura 16. Espectro ATR de las muestras de Pisco analizadas.	33

Figura 17.	Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 200 °C.	35
Figura 18.	Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 200 °C.	35
Figura 19.	Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 220 °C.	36
Figura 20.	Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 220 °C.	36
Figura 21.	Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 240 °C.	37
Figura 22.	Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y, a 240 °C.	37
Figura 23.	Señales obtenidas por los sensores (a) 0,05%Pt/SnO ₂ y (b) 0,05%Pt/SnO ₂ //ZY a 200, 220 y 240 °C.	39
Figura 24.	Señales obtenidas por los sensores (a) 1,0%Ag/ZnO y (b) 1,0%Ag/ZnO//ZY a 200, 220 y 240 °C.	39
Figura 25.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor ZnO.	41
Figura 26.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,5%Ag/ZnO.	41
Figura 27.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 2,0%Ag/ZnO.	42
Figura 28.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor SnO ₂ -b.	42
Figura 29.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,05%Pt/SnO ₂ .	43
Figura 30.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,10%Pt/SnO ₂ .	43
Figura 31.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor ZnO//ZY.	45
Figura 32.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,0%Ag/ZnO//ZY.	45
Figura 33.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 2,0%Ag/ZnO//ZY.	46
Figura 34.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor SnO ₂ //ZY.	46

Figura 35.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,05%Pt/SnO ₂ //ZY.	47
Figura 36.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,10%Pt/SnO ₂ //ZY.	47
Figura 37.	Dendograma de los resultados del análisis de variedades de Pisco empleando los resultados de los mejores sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.	50
Figura 38.	Dendograma de los resultados del análisis de variedades de Pisco empleando los resultados de los mejores sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.	50
Figura 39.	Dendograma del análisis de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña empleando los resultados de los mejores sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.	51
Figura 40.	Dendograma del análisis de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña empleando los resultados de los mejores sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.	51
Figura 41.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AD.	66
Figura 42.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AD.	66
Figura 43.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco ID.	67
Figura 44.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco ID.	67
Figura 45.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QD.	68
Figura 46.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QD.	68
Figura 47.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AQ.	69
Figura 48.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AQ.	69
Figura 49.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco IQ.	70
Figura 50.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco IQ.	70
Figura 51.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QQ.	71
Figura 52.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QQ.	71
Figura 53.	Respuestas de los sensores basados en SnO ₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a la muestra de Aguardiente de caña.	72

Figura 54.	Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a la muestra de Aguardiente de caña.	72
Figura 55.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,5%Ag/ZnO.	78
Figura 56.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,0%Ag/ZnO.	78
Figura 57.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,15%Pt/SnO ₂ .	79
Figura 58.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,20%Pt/SnO ₂ .	79
Figura 59.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,5%Ag/ZnO//ZY.	80
Figura 60.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,5%Ag/ZnO//ZY.	80
Figura 61.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,15%Pt/SnO ₂ //ZY.	81
Figura 62.	PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,20%Pt/SnO ₂ //ZY.	81

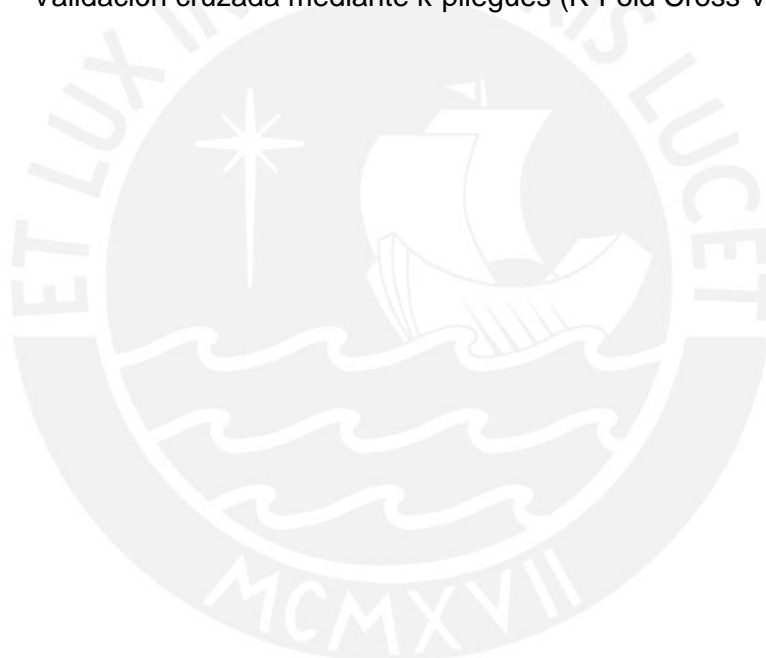


ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Pág.</i>
Tabla 1. Nomenclatura de los óxidos de estaño preparados con diferentes proporciones de dopaje con platino.	16
Tabla 2. Nomenclatura de los óxidos de zinc preparados con diferentes proporciones de dopaje de plata.	16
Tabla 3. Nomenclatura de los sensores preparados.	18
Tabla 4. Descripción de los Piscos utilizados en los análisis.	20
Tabla 5. Rendimientos (%) en la síntesis de óxidos de zinc dopados con plata y de óxidos de estaño dopados con platino.	28
Tabla 6. Parámetros de red de los óxidos de zinc sin y con dopaje.	31
Tabla 7. Parámetros de red de los óxidos de estaño sin y con dopaje.	31
Tabla 8. Tamaño de cristal para los óxidos de zinc y estaño sin y con dopaje.	32
Tabla 9. Análisis de grado alcohólico volumétrico (GAV) de los Piscos analizados.	33
Tabla 10. Sensores empleados en las pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de la nariz electrónica a diferentes temperaturas.	34
Tabla 11. Sensibilidad de los sensores expuestos a las muestras de Pisco QQ.	38
Tabla 12. Sensores sin recubrimiento de zeolita-Y que conforman la nariz electrónica.	40
Tabla 13. Sensores con recubrimiento de zeolita-Y que conforman la nariz electrónica.	44
Tabla 14. Sensores con mejor capacidad de diferenciación de muestras de Pisco.	48
Tabla 15. Tasas de éxito de los modelos predictivos para variedades de Pisco.	51
Tabla 16. Tasas de éxito de los modelos predictivos para mezclas de Pisco y aguardiente de caña.	51
Tabla 17. Requisitos organolépticos del Pisco según el reglamento de la Denominación de Origen Pisco. Tomado de [1].	64
Tabla 18. Requisitos físicos y químicos del Pisco según el reglamento de la Denominación de Origen Pisco. Tomado de [1].	65

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Término completo
CAD	Convertidor analógico digital
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
ZY	Zeolita-Y
KNN	Algoritmo de K vecinos más próximos (K-Nearest Neighborhood)
HCA	Análisis por agrupamiento jerárquico (Hierarchical Clustering Analysis)
PCA	Análisis de componentes principales (Principal Components Analysis)
RF	Bosques aleatorios (Random Forest)
SVM	Máquinas de soporte vectorial (Support Vector Machine)
KFCV	Validación cruzada mediante k-pliegues (K-Fold Cross Validation)



1. INTRODUCCIÓN

El Pisco es una bebida obtenida por destilación y posterior reposo del jugo fermentado de ciertas variedades de uvas vinícolas. Las características olfativas y gustativas propias de este producto se deben principalmente a los compuestos producidos durante el proceso de fermentación, los cuales varían en función de la variedad o variedades de uvas empleadas, así como del lugar de cultivo, el cual está restringido a solo 5 departamentos del país (Lima, Ica, Arequipa, Moquegua y Tacna). De este modo, es posible identificar la variedad de Pisco durante el proceso de cata, si este es llevado a cabo por personal debidamente entrenado.

Por su importancia histórica y comercial, el Pisco se encuentra protegido por una Denominación de Origen (DO) en el Perú [1]. El Reglamento de la DO Pisco contempla el uso de técnicas analíticas instrumentales, incluyendo la cromatografía de gases (GC), para el estudio fisicoquímico y de composición del Pisco [2]. La metodología para el análisis de este tipo de bebidas ya está establecida [3] y se han reportado varios trabajos publicados al respecto para esta bebida [4-7]. Sin embargo, estos métodos presentan inconvenientes en su aplicación en el Perú, en donde existe un gran número de pequeños y medianos productores que no pueden costear un grupo de catadores profesionales ni un laboratorio de análisis instrumental para el análisis de sus productos. Adicionalmente, los organismos reguladores requieren equipos portátiles, rápidos y confiables que puedan emplear durante sus intervenciones de fiscalización.

A partir del hecho de que el Pisco es una mezcla de componentes volátiles, cuyo análisis nos permite caracterizar la bebida según su composición, se propone el uso de un sistema electroquímico basado en sensores gaseosos que genere señales comparables entre distintas muestras.

Los sensores son dispositivos que generan una respuesta específica ante el cambio de alguna de sus propiedades, como por ejemplo la resistencia eléctrica. Ciertos sensores, denominados sensores de gases, permiten detectar cambios en la composición química de la mezcla gaseosa que lo rodea. Entre los materiales usados en estos sensores se tiene a los óxidos de estaño, zinc, titanio, entre otros, los cuales permiten una gran variedad de aplicaciones, desde la fiscalización de productos nocivos para la salud, control de tráfico de drogas [8], adulteración de alimentos, monitoreo ambiental [9] y la detección de gases específicos, como formaldehído [10] y n-butanol [11].

Un arreglo de varios sensores de gases en un equipo destinado a estudiar el perfil de compuestos volátiles de una muestra se denomina nariz electrónica. Este suele estar compuesto por distintos óxidos metálicos que muestren sensibilidad hacia los componentes de la muestra analizada. Las narices electrónicas, al igual que las narices humanas, son capaces de distinguir el aroma, entendido como la fracción volátil de una

muestra. Por ello, son una opción viable para la clasificación de las muestras de Pisco según su perfil aromático.

Entre los óxidos con sensibilidad a los componentes volátiles presentes en el Pisco, tenemos el óxido de estaño y el óxido de zinc. El óxido de estaño (SnO_2) es usado en la mayoría de los sensores de gases comerciales por su elevada sensibilidad a diversos compuestos gaseosos. Por ejemplo, se ha investigado el empleo de una nariz electrónica basada en sensores de SnO_2 para cuantificar la actividad de alcohol acetiltransferasa [12]. Sin embargo, los óxidos metálicos como el SnO_2 son muy sensibles a ciertos gases que interfieren en la medición, como el CO y el H_2O . Es posible aumentar la sensibilidad de estos sensores cambiando el tamaño de la partícula o dopando el material con metales nobles, lo cual además reduce la temperatura de trabajo. Existen estudios de dopado del SnO_2 con metales nobles como vanadio, paladio, platino, entre otros, para mejorar su selectividad. Entre estos metales, se ha reportado que el dopaje con platino le confiere afinidad a una variedad de compuestos a bajas temperaturas de trabajo, mejores tiempos de respuesta y de recuperación [13]. Por otro lado, el óxido de zinc (ZnO) es otro material comúnmente empleado en sensores de gases, presenta las ventajas de ser fácilmente sintetizable en el laboratorio por una ruta hidrotérmica, es modificable para trabajar a bajas temperaturas y se ha encontrado que se puede mejorar su afinidad a diversos compuestos volátiles, como los alcoholes, cuando es dopado con plata [14,15].

Otra manera encontrada para mejorar la selectividad de los sensores químicos consiste en emplear una barrera física al paso de ciertas moléculas interferentes al material sensible. En este sentido, se han empleado materiales arcillosos y zeolíticos microporosos, que por las dimensiones y la química superficial de sus poros actúan como tamices moleculares, lo que les permite discriminar a las moléculas según su tamaño e interacciones intermoleculares [16]. En base a lo anterior, en el presente trabajo de investigación se ha considerado la aplicación de una capa delgada de zeolita sobre los óxidos semiconductores para poder mejorar la selectividad del sensor.

En la presente tesis se propone realizar una evaluación y diferenciación de Piscos en función de su aroma mediante el uso de un arreglo de sensores (nariz electrónica), basado en las características particulares que presentan los sensores a base de óxidos de estaño dopados con platino y los óxidos de zinc dopados con plata, ambos óxidos sin y con recubrimiento de zeolita, para la detección de los compuestos volátiles característicos presentes en el aroma de las muestras analizadas, de acuerdo con la Denominación de Origen Pisco.

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Indecopi es el órgano encargado de la administración de la Denominación de Origen Pisco, a la cual ha declarado recientemente como notoria en grado de renombre [17] y ha publicado medidas para su protección [18]. En el 2017 efectuó 260 fiscalizaciones en distintos puntos de fabricación y comercialización, mientras que entre enero y febrero del 2018 se realizaron 154 supervisiones e incautaron 555 productos que vulneraban la Denominación de Origen Pisco [19].

Si bien el Pisco debe, siguiendo el Reglamento de la Denominación de Origen, estar preparado en base a únicamente uva pisquera, existen varios métodos de adulteración, tal como indica el periodista Manuel Cadenas [20]. En un primer tipo de adulteración se añaden alcoholes de caña, los cuales son perceptibles en una cata. También es posible la adulteración por mezcla de Pisco con aguardiente de orujo, el cual se elabora por fermentación de cáscaras de la uva (desecho de la producción del Pisco), adición de agua desmineralizada y azúcar y, posterior destilación. El uso de desechos de la producción de Pisco permite aumentar la producción y las ganancias de las empresas que realizan estas prácticas deshonestas. Otro método más reciente y también más extendido, según Cadenas, consiste en la mezcla de Pisco con destilados de uva de mesa, la cual posee un menor precio en el mercado que la uva vinícola.

Diversos especialistas coinciden en que justamente la comercialización de Piscos adulterados es el principal obstáculo para el desarrollo de la industria. William Urbina, presidente del Comité de Pisco de la Asociación de Exportadores (ADEX), indica que estos productos, por su baja calidad, le generan una mala fama al Pisco en la población que lo consume [21]. Según este especialista, el costo de una botella de Pisco no debiera ser menor a S/30, y aquellas que se pueden conseguir incluso por un menor precio por lo general, no corresponden a la denominación Pisco, puesto que no se respetan las condiciones de elaboración para reducir los costos. Por ello, la regulación debe ser más estricta para sancionar estos casos. Además, Urbina sugiere realizar un censo para conocer el número total de productores, entre autorizados y no autorizados; y la producción real de Pisco [22].

Para el periodista gastronómico Ignacio Medina, esta denominación nunca ha funcionado apropiadamente debido a que el Consejo Regulador del Pisco no controla, inspecciona, certifica ni fiscaliza [23]. Esto ha permitido que se elaboren Piscos mezclado con aguardiente de caña, con uva de mesa, con uvas importadas de Argentina o mezclado con agua (proceso que es conocido como rebajado del Pisco), entre otras prácticas prohibidas por el reglamento. El periodista Medina sugiere que para contrarrestar esto, la afiliación al Consejo Regulador de Pisco debe ser obligatoria para los productores de Pisco y de uvas; y que se deben formar personas especializadas en

la cata de Pisco (catadores) para identificar los productos mal elaborados, falsificados y fraudulentos [24].

Ante esta problemática, el Indecopi junto con el Consejo Regulador del Pisco han iniciado un trabajo en conjunto para modificar el actual reglamento de la Denominación de Origen. El objetivo es contar con un reglamento que permita garantizar la producción de Pisco de calidad y su comercialización tanto en el mercado nacional como en el internacional reforzando las instituciones y la fiscalización a los productores y distribuidores [25]. Ellos consideran que los principales retos a superar son la adulteración y la falsificación del Pisco, por lo que se emprenderán acciones para contrarrestarlas.

El actual reglamento señala que el Pisco debe cumplir ciertos requisitos organolépticos y fisicoquímicos para ser considerado como tal [1], esta información se encuentra en el anexo I. El control y la fiscalización en la industria del Pisco es compleja por los elevados costes asociados a la implementación de un laboratorio analítico adecuado, el tratamiento previo de las muestras, así como la capacitación de personal para realizar estos análisis. En el análisis fisicoquímico sugerido por el Reglamento, la determinación del grado alcohólico volumétrico se realiza mediante el empleo de un picnómetro, y la del extracto seco total, por deshidratación. La determinación del metanol y congéneres de bebidas alcohólicas (ésteres, furfural, aldehídos y alcoholes), se indica debe ser realizada por cromatografía de gases. Además, la determinación del metanol puede realizarse mediante espectrofotometría UV/Vis. De este modo, los productores y distribuidores pequeños quedan excluidos de este método para evaluar la calidad de los Piscos.

En una entrevista, el presidente del Consejo Regulador del Pisco, Jaime Marimón Pizarro, reveló que esta entidad no cuenta con los instrumentos adecuados para identificar bioquímicamente un Pisco como tal. La cata, un tipo de análisis organoléptico a cargo de personal entrenado, es otra opción. Sin embargo, Marimón la considera muy subjetiva para la determinación de la calidad de un Pisco [26]. Por el contrario, Juan Carlos Palma, director de la carrera profesional de catador y gestor del Pisco en el Instituto del Vino y del Pisco de la Universidad San Martín de Porres, considera que la cata como evaluación sensorial profesional está objetivizada en protocolos, los catadores pueden ser entrenados siguiendo normas ISO. Por ello, la cata es recomendada por la Organización Internacional de la Viña y el Vino. Finalmente, Palma también concluye que no es factible la compra de equipos de alto coste para el análisis de los Piscos, debido a que el Consejo Regulador no cuenta con el presupuesto para ello [27]. En el mencionado Reglamento se incluye una lista de olores y sabores que no debe poseer el Pisco, si bien esta lista es solo referencial y no limitante. En base a ello,

la sommelier y catadora oficial de Pisco Lucero Villagarcía, considera que el análisis organoléptico es tan importante como el fisicoquímico al momento de otorgar la Denominación de Origen [28]. Sin embargo, la capacitación de un grupo de catadores para la valoración del Pisco también es costosa, incluso para los pequeños productores y distribuidores.

Por tanto, existe un interés en la búsqueda de un método de análisis rápido, económico, confiable y de fácil interpretación, que permita evaluar e identificar los Piscos mal elaborados (defectuosos en su preparación), falsificados (mezclados con otros destilados) y fraudulentos (elaborados empleando especies de uvas no permitidas). De ser posible, este método debe poder ser empleado tanto en las plantas productoras para determinar lotes de producción mal elaborados, así como en las intervenciones y fiscalizaciones que realizan los órganos de control en bares, ferias y restaurantes, en los que se buscan adulteraciones y falsificaciones. Surgen entonces las interrogantes, ¿será posible emplear sistemas electrónicos de detección de compuestos volátiles (nariz electrónica), basados en óxidos de zinc y estaño, que sean sensibles a los componentes congéneres responsables del aroma, que permitan una diferenciación entre distintas variedades de Piscos (según la variedad de uva empleada) y adulterados por mezcla con aguardiente de caña? ¿Cuál será el cambio en la respuesta de los sensores a base de óxidos de zinc y estaño, dopados con plata y platino al ser expuestos en contacto con diferentes Piscos?

Debido a que se trata de una mezcla compleja de cientos de compuestos, casi todos ellos presentes en cantidades despreciables y solo existen dos componentes principales (agua y alcohol etílico), resulta importante priorizar la respuesta ante estos componentes minoritarios, que son los que permiten distinguir entre los distintos tipos de Pisco según variedad de uva, lugar de procedencia, método de preparación, lote, entre otros. Se desprende entonces la interrogante, ¿los recubrimientos de zeolita actuarán como tamices moleculares para discriminar los compuestos volátiles interferentes?

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Principal

Preparar y caracterizar sensores a base de zeolita-Y, óxidos de estaño dopados con platino y óxidos de zinc dopados con plata para la conformación de una nariz electrónica que se emplee en la diferenciación de Piscos según la variedad de uva empleada y en la detección de una posible adulteración (mezcla de Pisco con aguardiente de caña).

3.2. Objetivos Específicos

1. Preparar y caracterizar óxidos de zinc sin y con dopaje con plata en proporciones de 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 % w/w y óxidos de estaño sin y con dopaje de platino en proporciones de 0,05; 0,10; 0,15 y 0,20 % w/w. Además, preparar sensores de gases con los óxidos antes mencionados, sin y con recubrimiento de zeolita-Y.
2. Conformar una nariz electrónica con los sensores preparados y realizar el análisis de sensado de diferentes variedades de Pisco y mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en diferentes proporciones.
3. Determinar las condiciones óptimas de sensado de muestras de Pisco (temperatura de trabajo, tipo de óxido empleado, tipo y grado de dopaje, presencia o ausencia de un depósito de zeolita-Y en el sensor).
4. Evaluar la capacidad de diferenciación de los distintos tipos de sensores preparados sobre muestras de Pisco según su variedad y posible grado de adulteración (mezcla con aguardiente de caña) mediante la aplicación de análisis estadísticos clasificatorios no supervisados (PCA, HCA) y supervisados (KNN, SVM, RF).

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Propiedades del ZnO

El óxido de zinc, al igual que la mayoría de los compuestos binarios II-VI, cristaliza principalmente en las estructuras wurtzita hexagonal o zincblenda cúbica. En ambos casos, cada anión está rodeado de cationes formando un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación es típica para enlaces covalentes sp^3 , pero el ZnO es un compuesto iónico en el límite entre semiconductores covalentes y iónicos. Las estructuras cristalinas sal de roca (NaCl), wurtzita y zincblenda se muestran en la Figura 1.

La fase termodinámicamente estable bajo condiciones ambientales es la wurtzita, la cual posee una celda unitaria hexagonal con parámetros de celda $a=3,2493 \text{ \AA}$ y $c=5,2057 \text{ \AA}$, pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 en la notación Schoenflies y $P6_3mc$ en la notación Hermann-Mauguin [29].

Además, para los sistemas hexagonales, la relación entre el espaciado de la red, d , los índices de Miller h , k y l , y los parámetros de la celda a y c está dada por la Ecuación 1.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 1}$$

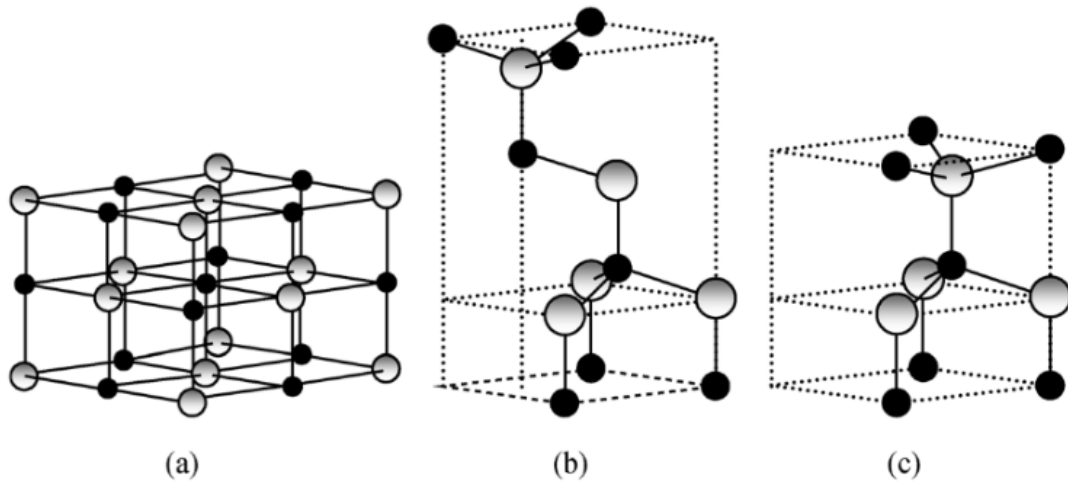


Figura 1. Estructuras de los polimorfos del óxido de zinc. (a) Sal de roca (NaCl), (b) wurtzita, (c) zinc blenda. Tomado de [30].

En los cristales reales de ZnO, la estructura de la wurtzita se desvía del arreglo ideal debido a un cambio en la proporción c/a , que en una estructura wurtzita ideal es 1,633. Sin embargo, experimentalmente los valores observados suelen ser menores. Este valor está relacionado con el parámetro posicional u , el cual, para la estructura de la wurtzita, está dado por

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \quad \text{Ec. 2}$$

y la longitud de enlace Zn-O está dada por

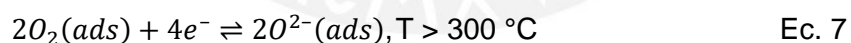
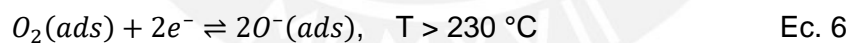
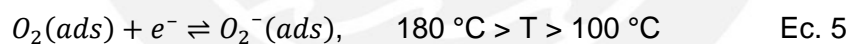
$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1-2u}{2}\right)^2 c^2} \quad \text{Ec. 3}$$

La estructura zincblenda del óxido de zinc posee cuatro átomos por celda unitaria, de tal forma que cada átomo está tetraédricamente coordinado con cuatro átomos del otro elemento. La simetría está dada por el grupo espacial $F\bar{4}3m$ en la notación Hermann-Mauguin y T_d^2 en la notación Schoenflies. Esta fase es metaestable, se forma por crecimiento heteroepitaxial sobre sustratos cúbicos. Los estudios computacionales *ab initio* sugieren un parámetro de celda entre 4,58 y 4,62 Å, pero los resultados experimentales han dado lugar a parámetros menores debido a la tensión cinética al formarse las capas sobre los sustratos [31].

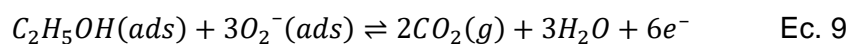
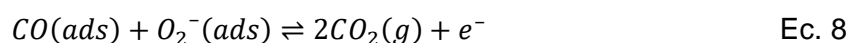
El ZnO con la forma de la estructura de la sal de roca (NaCl), con número de

coordinación 6, puede obtenerse al someter a la estructura wurtzita a una presión de 15GPa [32]. En esta fase ocurre una reducción de los parámetros de la celda hasta reducir en un 17 % el volumen de esta, lo que favorece las interacciones electroestáticas y el carácter iónico por sobre el carácter covalente. El grupo espacial de esta estructura es $Fm3m$ en la notación Hermann-Mauguin y O_h^5 en la notación Schoenflies.

El ZnO presenta ocurrencia natural en forma del mineral zincita (con estructura wurtzita), pero es generalmente producido de forma sintética para una variedad de aplicaciones industriales, en las que es empleado principalmente como aditivo debido a sus propiedades de transparencia, movilidad electrónica, ancho de banda de 3,3 eV, luminiscencia a temperatura ambiente [33], propiedades antibacteriales [34], entre otras. La movilidad electrónica en el ZnO es posible debido a los defectos cristalinos, por ejemplo, defectos intersticiales, defecto de sustitución debido a impurezas, dopantes o defectos de vacancia de ion. Las vacancias de oxígeno en el ZnO funcionan como donadores del tipo-n y son más activas eléctrica y químicamente [35], facilitan la adsorción de oxígeno molecular y su posterior disociación en iones de oxígeno en su superficie [36], explicada mediante un proceso de ionosorción a temperaturas crecientes [37] (Ecuaciones 4-7). Este proceso disminuye la concentración de portadores de carga en el volumen interior del grano y se forma una barrera potencial en los límites entre granos, que limita la movilidad de los electrones. En general, la conductividad eléctrica del material disminuye junto con la adsorción de oxígeno.



Por otro lado, especies reductoras como CO o etanol son oxidadas en la superficie del ZnO, lo que resulta en la transferencia de electrones de regreso hacia la red del óxido, según las Ecuaciones 8-9, lo que genera una menor cobertura superficial de especies iónicas adsorbidas de oxígeno.



Esto produce un aumento de los electrones libres y por tanto reduce la resistividad del óxido. Asimismo, para que ocurra la conducción en el material, los electrones deben poseer suficiente energía para pasar de un grano al otro. La introducción de un gas reductor como el etanol o el hidrógeno reduce la altura de la barrera de potencial y decrece la resistividad del óxido (Figura 2).

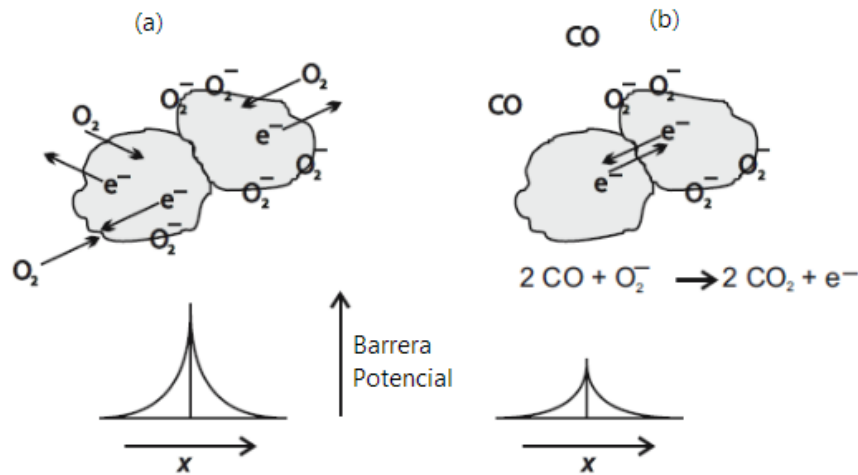


Figura 2. (a) Distribución de cargas tras la adsorción de oxígeno en la superficie de semiconductores de óxidos metálicos de tipo n y barrera de potencial generada en el límite entre granos. (b) Efecto de gases reductores en la distribución de cargas y en la barrera de potencial. Adaptado de [38].

El óxido de zinc, entre otros óxidos metálicos semiconductores, es uno de los materiales más empleados en la elaboración de sensores de gases debido a la facilidad de su fabricación, alta sensibilidad y buen rendimiento ante una gran variedad de gases. Para mejorar la respuesta de los sensores basados en óxido de zinc a temperaturas moderadas y mejorar su sensibilidad y selectividad ante compuestos de interés, se han estudiado dopados del óxido de zinc con metales nobles tales como oro, platino, níquel, paladio, galio, plata, entre otros [14,15,39]. Así, se ha observado que el dopaje del ZnO con metales nobles intensifica las propiedades ópticas del material y promueve la reacción interfacial de transferencia de carga en la superficie del material.

El principio de funcionamiento de los sensores de óxidos metálicos se basa generalmente en reacciones catalíticas en su superficie, por lo que la plata, ampliamente usado como dopante para mejorar la actividad catalítica, por ejemplo, en reacciones de oxidación, es uno de los mejores candidatos. A esto se suma que posee un elevado tamaño iónico y energía orbital mínima, por lo que los composites Ag/ZnO podrían mejorar las señales de respuesta y los tiempos de recuperación en los sensores.

4.2. Propiedades del SnO₂

El SnO₂ cristaliza en una estructura tetragonal de tipo rutilo bajo condiciones ambientales [40], con parámetros de red $a = 4,737 \text{ \AA}$ y $c = 3,201 \text{ \AA}$, y grupo espacial $P4_2mnm$ en la notación Hermann-Mauguin [41]. Para las estructuras tetragonales, la relación entre el espaciado de la red, d , los índices de Miller h , k y l , y los parámetros de la celda a y c está dada por la Ecuación 10.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 10}$$

Como sensor, el SnO₂ es un semiconductor tipo n con gran estabilidad química y mecánica, por lo que ha sido adoptado como uno de los más usados en el sensado de gases [42,43]. El SnO₂ presenta vacancias de oxígeno a temperaturas por encima de 200°C, por lo que a estas temperaturas pueden realizarse las mediciones de sensado de gases. El mecanismo de transducción por ionosorción en el SnO₂ es análogo al descrito para el ZnO, y ha sido estudiado tanto empleando modelamiento computacional en el plano (110) como por métodos experimentales, a través de la adsorción sobre monocristales y nanocristales. A temperaturas menores a 200°C, predomina la fisisorción de oxígeno molecular por acción de enlaces van der Waals [44]. A temperaturas entre 150 y 200°C, predominan la quimisorción molecular del oxígeno [45] y ocurre la formación del anión superóxido O₂⁻ [46]. A temperaturas entre 200 y 350°C, ocurre la ionosorción disociativa con la formación de los iones O⁻ y O²⁻ [45]. De las especies de oxígeno, se cree que la especie O⁻ es la más reactiva, por lo que es la más importante en la detección de compuestos volátiles reductores [44].

Uno de los principales inconvenientes en el uso del SnO₂ como material para sensores de compuestos volátiles como el etanol [47], es su baja selectividad debido a la presencia de varios sitios de adsorción en su superficie, por lo que es particularmente sensible a la humedad y gases interferentes como CO. Una forma de mejorar su sensibilidad y selectividad es la modificación de su superficie con metales u óxidos metálicos que afecten tanto sus propiedades químicas como eléctricas [42]. Entre los posibles dopantes sensibilizantes del SnO₂, el platino representa una opción apropiada en tanto produce una disminución en su resistencia, posiblemente debido a la disminución de la función trabajo del óxido [43], y porque mejora la reactividad del material ante gases reductores [48,49].

4.3. Zeolita-Y

La zeolita es un mineral del tipo aluminosilicato cuya estructura está conformada por tetraedros del tipo TO_4 , donde T corresponde al silicio o al aluminio. Estos tetraedros comparten vértices y forman redes ordenadas con cavidades de tamaño del orden molecular que se cargan negativamente, por lo que suelen atraer cationes tales como calcio, sodio, amonio, potasio [50], o moléculas de agua.

La zeolita-Y es un material sintético equivalente a la faujasita de origen natural, cuya denominación depende del catión que presente en su estructura, con fórmula $(Na_2, Ca, Mg)_{3,5}[Al_7Si_{17}O_{48}] \cdot 32(H_2O)$. La celda unitaria es cúbica, posee simetría espacial $Fd\bar{3}m$ y parámetro de celda 24,74 Å [51].

En la Figura 3 se observa que la estructura de la zeolita-Y posee una fracción hueca de casi el 50 %, y está conformada por cavidades tetraedrocuboédricas (sodalita) conectadas por prismas hexagonales ($d6r$) que forman una supercavidad con cuatro poros, tetraédricamente orientados, de 12 unidades. La cavidad sodalita posee un diámetro de aproximadamente 7,4 Å, mientras que la supercavidad posee un diámetro de 12 Å [52]. La relación de Si/Al es de 2,43; lo que le da una mayor estabilidad térmica, hasta 775 °C [53], y capacidad de adsorción de compuestos hidrófobos [54].

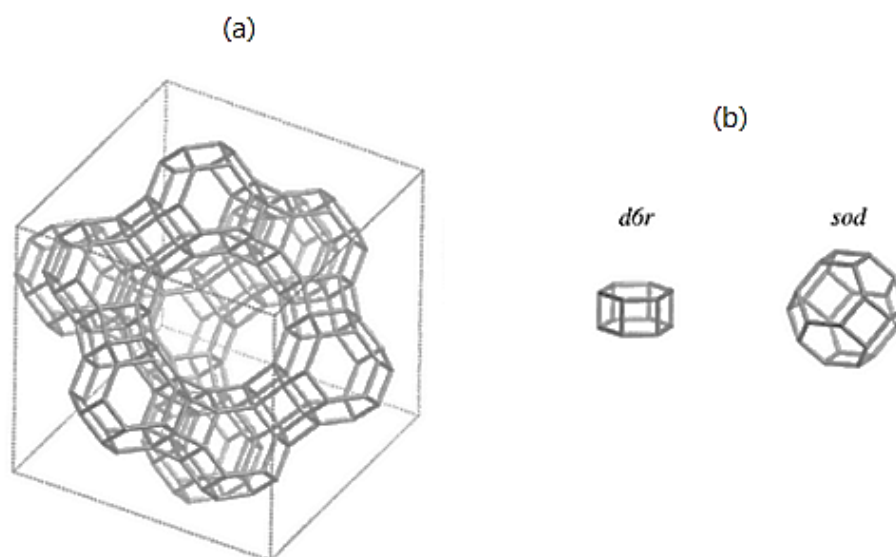


Figura 3. (a) Estructura de la zeolita-Y (faujasita). (b) Cavidades $d6r$ y sodalita.

Adaptado de [55].

Esta estructura le confiere a la zeolita-Y una gran capacidad de intercambio iónico [50], elevada área superficial y tamaño de poro regular, por lo que posee una alta capacidad para separar gases o líquidos en función al tamaño molecular, por lo que cumplen una función de tamiz molecular [56,57]. Su acidez superficial y reactividad han motivado su aplicación como catalizadores en algunos procesos industriales.

4.4. Nariz electrónica

Una nariz electrónica es un dispositivo capaz de reconocer olores a partir de la comparación con patrones preestablecidos, haciendo uso de un arreglo de sensores. Para ello, emplea un sistema mecánico sellado que permite la circulación de los componentes volátiles de la muestra, generalmente arrastrados por aire, hacia la cámara de sensado. En esta cámara, el conjunto de sensores interacciona con los gases y genera una señal analógica en base a su composición y concentración, la cual es convertida digitalmente mediante un sistema electrónico específico para este caso. Finalmente, estas señales son procesadas mediante técnicas de análisis estadístico (métodos multivariados) para generar una respuesta interpretable por el operador. Así, podemos observar que el principio del funcionamiento de la nariz electrónica es análogo al del sistema olfativo humano, puesto que reacciona en contacto con los gases que componen el aroma de la muestra y produce una respuesta característica que es almacenada y posteriormente comparada con mediciones anteriores (Figura 4).

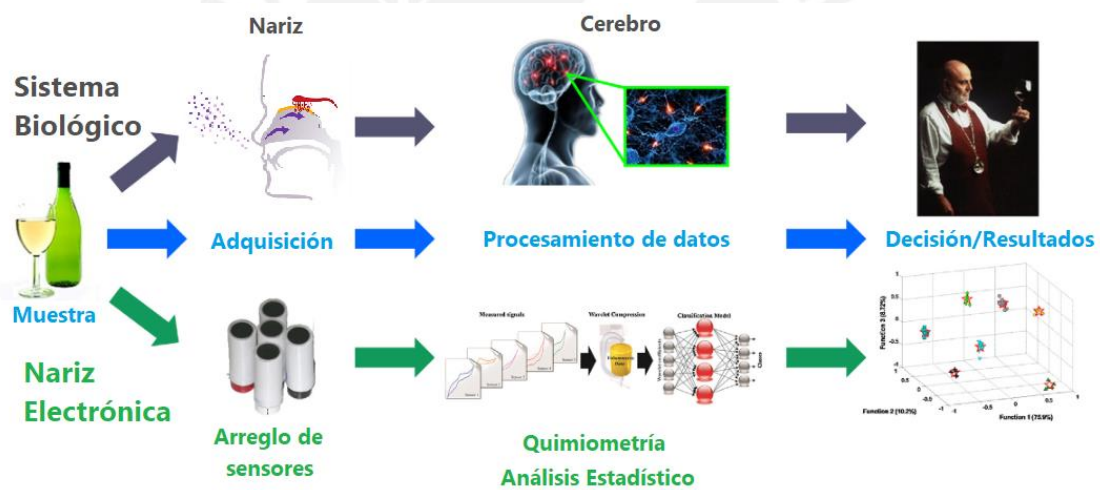


Figura 4. Comparación entre el sistema olfativo biológico y una nariz electrónica.

Adaptado de [58].

Sin embargo, a diferencia del aparato olfativo biológico, las narices electrónicas emplean sensores de gases de naturaleza variada, pero generalmente basados en óxidos metálicos semiconductores. Estos sensores funcionan en paralelo en arreglos de sensores, tal que sus propiedades eléctricas cambian al entrar en contacto con los compuestos volátiles, proporcionando un patrón olfativo de la muestra volátil analizada.

4.5. Pisco peruano

El Pisco es un aguardiente elaborado en Perú y en Chile por destilación del zumo fermentado de ciertas variedades de uvas (*Vitis vinifera*). El Pisco se encuentra protegido por Denominaciones de Origen en ambos países, por lo que tanto las materias primas como el proceso de producción se encuentran regulados [1,59]. Como resultado de estas, en Chile las variedades del Pisco se distinguen por su contenido alcohólico, mientras que en el Perú se diferencian únicamente por la(s) variedad(es) de uva empleada(s) en su producción [60].

Ambos países han incentivado medidas que promueven el consumo y la producción del Pisco a nivel nacional e internacional. Según la exministra de la Producción, Lieneke Schol, en el Perú, la producción creció un 14,3 % hasta alcanzar los 10,7 millones de litros en el 2017, comparado con el crecimiento anual promedio de 5,6 % en los últimos años [61]. Junto con el consumo ha aumentado el número de empresas productoras de Pisco con autorización de Denominación de Origen, que ha pasado de 453 al cierre del 2015 a 523 al finalizar el 2016, lo que constituye un incremento del 13,3% [62,63]. De este modo, el Pisco se ha convertido en la tercera bebida alcohólica más consumida en el Perú, solo por detrás de la cerveza y del vino y por encima del ron, según la Encuesta Nacional de Hogares [64].

La Norma Técnica Peruana [2] define al Pisco como el “aguardiente obtenido exclusivamente por destilación de mostos frescos de uvas pisqueras recientemente fermentados, utilizando métodos que mantengan el principio tradicional de calidad establecido en las zonas de producción reconocidas”.

Según el reglamento de Denominación de Origen [1], existen cuatro tipos de Pisco peruano: Pisco puro, obtenido de una sola variedad de uva; Pisco mosto verde, obtenido de la destilación de mostos frescos de uvas pisqueras con fermentación interrumpida; y Pisco acholado, obtenido de mezclas entre Piscos. Existen siete variedades de uvas pisqueras, las cuales se clasifican en aromáticas: Albilla, Italia y Torontel y, no aromáticas: Quebranta, Mollar, Negra criolla y Uvina. Los Piscos puros se nombran en función a la variedad de uva empleada en su preparación.

Durante la fermentación, la levadura convierte a los azúcares presentes en las uvas en etanol y dióxido de carbono. Además, se forman otras sustancias volátiles durante este proceso, entre alcoholes, acetonas, ésteres, taninos y aldehídos. Estos son denominados congéneres, y la cantidad en la cual se encuentran presentes puede variar en función no solo de los procesos empleados, sino también del lote y las condiciones de almacenamiento.

Los subproductos principales de la fermentación son metanol, 1-propanol, isobutanol, 1-butanol, 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol. La cantidad producida de estos

congéneres está sujeta a la disponibilidad de aminoácidos durante su producción. Según el mecanismo de Ehrlich [65], la levadura reemplaza los residuos amino con grupos hidroxilo para formar los alcoholes; excepto en el caso del metanol, cuya fuente de producción son las pectinas. La presencia de otras fuentes de carbono (como carbohidratos) en la materia prima también modifica la producción de congéneres del alcohol. Por ejemplo, los granos de cereal en las cervezas, las uvas en el vino, el arroz en el sake y la manzana o pera en la sidra. Finalmente, las distintas cepas de levadura fermentan a distintas velocidades, por lo que dan lugar a diferentes perfiles de congéneres.

Durante la destilación no solo se aumenta el porcentaje de alcohol en volumen, sino que también se alteran las concentraciones de los congéneres producidos durante la fermentación. La destilación separa al etanol y a los congéneres volátiles según sus puntos de ebullición. Este efecto de concentración explica las menores concentraciones de congéneres totales por volumen en bebidas fermentadas comparadas con destilados [66]. Sin embargo, cuando se considera la proporción entre los congéneres y el etanol (esto es, masa de congéneres/masa de etanol), la diferencia entre bebidas fermentadas y destilados se reduce. Por ejemplo, el vino y el brandy (destilado del vino), contienen una concentración de isobutanol entre 24-109 y 58-441 mg/L, respectivamente. Cuando se considera la proporción entre congéneres y etanol, los resultados son entre 0,2-1,0 y 0,2-1,4 mg de isobutanol por gramo de etanol para el vino y el brandy, respectivamente [67].

Las últimas etapas de producción han sido diseñadas para alterar el contenido de congéneres más allá para producir la bebida final. La maduración puede remover, cambiar o añadir congéneres, debido a interacciones con el material de los barriles, reacciones químicas en el líquido y/o por evaporación. Puede tener lugar una fermentación secundaria conforme la levadura actúa sobre el azúcar remanente en el líquido, modificando aún más el contenido de congéneres en la bebida. Condiciones variables como niveles de oxígeno, temperatura y duración de la producción también pueden variar la composición de los congéneres. Posteriormente, se puede realizar una mezcla de brebajes para crear nuevos productos [68].

Pueden existir grandes variaciones en el contenido de congéneres para un tipo de bebida. Por ejemplo, un lote elaborado en un lugar podría no ser representativo de otro lote, particularmente cuando varían las técnicas de producción [69]. Asimismo, aquellas bebidas alcohólicas que emplean en su producción granos, frutas, papa y/o arroz, tienen un menor control de las concentraciones de los subproductos congéneres [70].

La identificación y cuantificación de los congéneres subproductos de la fermentación en bebidas espirituosas por cromatografía de gases ha sido empleada desde los años 70

[71]. Por este método se ha determinado que las bebidas espirituosas contienen aproximadamente 800 congéneres [72], generalmente a muy bajas concentraciones (1 en 1000) a comparación del contenido de etanol [73, 74].

En el Reglamento de la Denominación de Origen Pisco se indican las características organolépticas y fisicoquímicas que este debe cumplir (Anexo I) [1]. Entre estos últimos se indican los congéneres del alcohol y las cantidades en las que estos deben estar presentes.

5. HIPÓTESIS

Se plantean las siguientes hipótesis de trabajo:

- El dopado del óxido de estaño con platino y del óxido de zinc dopado con plata mejoran la sensibilidad en contacto con los componentes volátiles del Pisco, generando respuestas características según el tipo de muestra analizada.
- Es posible incrementar las respuestas de los sensores al separar distintamente las moléculas congéneres del Pisco mediante la aplicación de un recubrimiento de zeolita-Y activada y mejorar así su interacción con la superficie de los óxidos de estaño y de zinc.
- Las señales de respuesta de los sensores que conforman la nariz electrónica, después de ser procesadas y sometidas a análisis estadísticos de clasificación supervisados y no supervisados, permitirán una diferenciación entre tipos de Piscos (según las variedades de uvas empleadas en su elaboración) y mezclas de Pisco con aguardiente de caña en distintas proporciones (estudio de una posible adulteración del Pisco).

6. METODOLOGÍA

6.1. Preparación de los óxidos de estaño dopados con platino

Se dispersaron 3 g de SnO₂ comercial (Merck, > 99,9 %) en una solución de ácido cloroplatínico (Sigma Aldrich, ~38 % Pt basis) en proporciones 0,05; 0,10; 0,15 y 0,2 % w/w en medio ácido (H₂SO₄ 0,025 M). La mezcla se mantuvo a 30 °C bajo agitación, tras 40 min se adicionó una dispersión de sulfato de estaño(II) (Merck, ~95,0 %) en una proporción cinco veces mayor a la estequiométrica necesaria para reducir al platino, se agregó 0,80 mL de etilenglicol. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se separó el sólido por centrifugación, se lavó sucesivamente con H₂SO₄ 0,025 M, agua destilada y etanol, para finalmente ser calcinado por 2 horas a 450 °C. Se repitió el proceso de preparación del óxido de estaño excluyendo la adición de ácido cloroplatínico para obtener un blanco. En la Tabla 1 se presenta la relación de óxidos de estaño dopados con platino y su correspondiente nomenclatura.

Tabla 1. Nomenclatura de los óxidos de estaño preparados con diferentes proporciones de dopaje con platino.

Sensor	Descripción
SnO ₂ -c	Óxido de estaño comercial
SnO ₂ -b	Óxido de estaño sin dopaje de platino (blanco)
0,05%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño comercial dopado con platino al 0,05 %
0,10%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño comercial dopado con platino al 0,10 %
0,15%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño comercial dopado con platino al 0,15 %
0,20%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño comercial dopado con platino al 0,20 %

6.2. Preparación de los óxidos de zinc dopados con plata

La síntesis del óxido de zinc se realizó empleando nitrato de zinc hexahidratado (Sigma-Aldrich, > 99,9 %) como material precursor. Los óxidos de zinc dopados con plata en proporciones 0,0; 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 % w/w fueron preparados por síntesis hidrotérmica a partir de la mezcla bajo agitación del precursor con una cantidad apropiada de nitrato de plata (J.A. Elmer, > 99,8 %) en medio básico hasta obtener un pH 10. La mezcla fue colocada en una autoclave de 250 mL a 150 °C durante 4 h. El precipitado sólido obtenido fue lavado con una mezcla de agua y etanol (50 % v/v), y calcinado a 450 °C por 2 h. En la Tabla 2 se muestra la relación de óxidos de zinc dopados con plata y su correspondiente nomenclatura.

Tabla 2. Nomenclatura de los óxidos de zinc preparados con diferentes proporciones de dopaje de plata.

Sensor	Descripción
ZnO	Óxido de zinc sin dopar preparado por síntesis hidrotérmica
0,5%Ag/ZnO	Óxido de zinc dopado con plata al 0,5 % preparado por síntesis hidrotérmica
1,0%Ag/ZnO	Óxido de zinc dopado con plata al 1,0 % preparado por síntesis hidrotérmica
1,5%Ag/ZnO	Óxido de zinc dopado con plata al 1,5 % preparado por síntesis hidrotérmica
2,0%Ag/ZnO	Óxido de zinc dopado con plata al 2,0 % preparado por síntesis hidrotérmica

6.3. Preparación de los sensores a base de óxidos metálicos, sin y con recubrimiento de zeolita-Y

Se prepararon electrodos interdigitales de platino sobre sustratos de alúmina de dimensiones 16 x 5 x 0,625 mm (Figura 5a) mediante serigrafiado asistido con una

cortadora láser marca Trotec modelo 300 (equipo ubicado en la Sala VEO, PUCP) con 0,1 mm de precisión.

Se mezclaron por separado 30 mg de óxido de estaño (con o sin dopaje) o 15 mg de óxido de zinc (con o sin dopaje) en 100 μL de 1,2-propanodiol (Merck, > 99,9 %) usando un equipo de sonicación marca Branson® 1510E-MTH (ubicado en el Laboratorio de Investigación 214, Sección Química, PUCP). Se depositaron 10 μL de las dispersiones preparadas sobre los sustratos de alúmina con los electrodos de platino, se secaron a 110 $^{\circ}\text{C}$ y se calcinaron a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h.

Por otro lado, se preparó una dispersión de 250 mg de zeolita-Y (Aldrich) en 500 μL de 1,2-propanodiol mediante sonicación. El recubrimiento de zeolita-Y sobre los sensores preparados se realizó depositando 10 μL de la dispersión sobre los sensores de óxidos metálicos previamente depositados sobre el sustrato de alúmina. Posteriormente, todo el conjunto fue calcinando a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h. Los sensores preparados se muestran en la Figura 5. En la Tabla 3 se presentan los sensores preparados y su correspondiente nomenclatura.

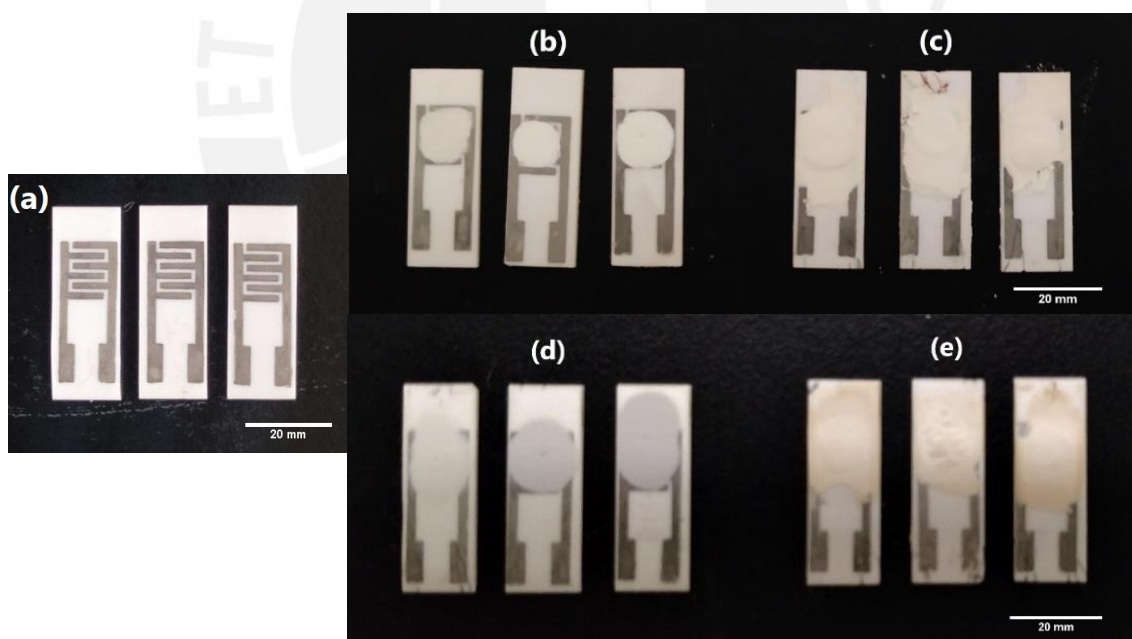


Figura 5. (a) Sustratos de alúmina con electrodos interdigitales de platino. Sustratos con depósitos de óxidos de zinc dopados con plata (b) sin y (c) con recubrimiento de zeolita-Y; y con depósitos de óxidos de estaño dopados con platino (d) sin y (e) con recubrimiento de zeolita-Y.

Tabla 3. Nomenclatura de los sensores preparados.

Sensor	Detalle	Sensor	Detalle
SnO ₂ -b	Sensor de óxido de estaño (blanco)	SnO ₂ -b//ZY	Sensor de óxido de estaño (blanco) con un recubrimiento de zeolita-Y.
0,05%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,05 %.	0,05%Pt/SnO ₂ //ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,05 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
0,10%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,10 %.	0,10%Pt/SnO ₂ //ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,10 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
0,15%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,15 %.	0,15%Pt/SnO ₂ //ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,15 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
0,20%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,20 %.	0,20%Pt/SnO ₂ //ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,20 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
ZnO	Sensor de óxido de zinc sin dopaje.	ZnO//ZY	Sensor de óxido de zinc sin dopaje con un recubrimiento de zeolita-Y.
0,5%Ag/ZnO	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 0,5 %.	0,5%Ag/ZnO//ZY	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 0,5 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
1,0%Ag/ZnO	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 1,0 %.	1,0%Ag/ZnO//ZY	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 1,0 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
1,5%Ag/ZnO	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 1,5 %.	1,5%Ag/ZnO//ZY	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 1,5 % con un recubrimiento de zeolita-Y.
2,0%Ag/ZnO	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 2,5 %.	2,0%Ag/ZnO//ZY	Sensor de óxido de zinc dopado con plata al 2,0 % con un recubrimiento de zeolita-Y.

6.4. Caracterización de los óxidos metálicos

La caracterización de los óxidos de estaño y zinc, sin y con dopaje de platino y plata respectivamente, se realizó utilizando las técnicas instrumentales espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados obtenidos permitieron establecer las características estructurales de los óxidos de estaño sin y con dopaje de platino y, del óxido de zinc sin y con dopaje de plata.

6.4.1. Análisis Estructural

El análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó empleando el difractómetro BRUKER Discover D8 ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Se utilizó una lámpara de filamento de Cu ($K_{\alpha}=1,54060 \text{ \AA}$), y un rango angular de análisis (2θ) entre 25° y 75° , con una velocidad de $0,25 \text{ }^{\circ}/\text{s}$ para las muestras de óxido de zinc y $0,30 \text{ }^{\circ}/\text{s}$ para las muestras de óxido de estaño.

El análisis DRX a los óxidos metálicos permitió determinar las estructuras cristalinas presentes en los óxidos de estaño y de zinc antes y después del dopaje y del tratamiento térmico a $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Se estimó el tamaño de las partículas formadas empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación 11):

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde τ es el tamaño promedio de los dominios ordenados (cristalitos), K es la constante de la forma cristalina ($0,9$ para granos cúbicos), λ es la longitud de onda de los rayos X empleados, θ es el ángulo de Bragg para el pico de máxima intensidad y β es el ancho a la altura media del pico de difracción de mayor intensidad.

6.4.2. Análisis de los Grupos Funcionales

Se estudiaron los grupos funcionales presentes en los óxidos semiconductores mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) empleando el espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FTIR ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y mezcladas con aproximadamente 100 mg de KBr para formar una pastilla delgada luego de someterla a compresión con una prensa hidráulica. Se midió el porcentaje de transmisión de las muestras preparadas en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} tras promediar 10 repeticiones.

6.5. Descripción de los Piscos

En este estudio se seleccionaron 3 variedades de Piscos de 2 marcas comerciales distintas. En la Tabla 4 se presenta la relación de Piscos analizados. Se determinó la densidad y el contenido de etanol de los Piscos empleando un picnómetro de 50 mL por comparación con agua ultrapura ($0,06 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$) a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El análisis se realizó por duplicado.

Tabla 4. Descripción de los Piscos utilizados en los análisis.

Muestra	Nomenclatura	Descripción
Pisco 1	AD	Variedad: Acholado Año de producción: 2018 Lote: 1219 122 2018 1023 Grado alcohólico volumétrico (% v/v): 42
Pisco 2	ID	Variedad: Italia Año de producción: 2018 Lote: 1023 078 2018 1453 Grado alcohólico volumétrico (% v/v): 43,5
Pisco 3	QD	Variedad: Quebranta Año de producción: 2018 Lote: 1397 314 2018 0806 Grado alcohólico volumétrico (% v/v): 42
Pisco 4	AQ	Variedad: Acholado Año de producción: 2017 Lote: L04-D-161118 17:03 B Grado alcohólico volumétrico (% v/v): 42
Pisco 5	IQ	Variedad: Italia Año de producción: 2018 Lote: Q05-D-161018 17:34 B Grado alcohólico volumétrico (% v/v): 42
Pisco 6	QQ	Variedad: Quebranta Año de producción: 2019 Lote: Q03-D-150219 14:27 B Grado alcohólico volumétrico (% v/v): 42

6.6. Nariz electrónica para el análisis de Pisco

El sistema de análisis conformado por un arreglo de sensores (nariz electrónica) con sus accesorios se muestra en la Figura 6. Al inicio del ensayo la muestra de interés se introduce a un burbujeador de 100 mL de capacidad (Figura 6a). Un sistema hidráulico conformado por una bomba de vacío y dos electroválvulas (Figura 6b) transportan la mezcla gaseosa de aire saturado con los componentes volátiles de la muestra a la cámara de sensado a razón de 5 L/min. Dentro de la cámara de sensado (Figura 6c), la cual se encuentra cerrada herméticamente, se ubica un dispositivo conformado por un máximo de 12 sensores químicos, una resistencia y una termocupla de contacto. Estos dos últimos son controlados de forma externa (Figura 6d) para permitir fijar la temperatura de trabajo. Los sensores se conectan a través de cables a un convertidor analógico/digital (CAD) National Instruments USB 6213 que registra el cambio en la conductividad (expresada en voltaje), que es generada por interacción de cada sensor

con los componentes volátiles de la muestra de interés, dicha señal es registrada con una frecuencia de muestreo de 1 Hz. El software LabView 2018 permite el control de ingreso y de salida de los gases en la cámara, mediante la apertura y el cierre de las electroválvulas; adicionalmente, facilita el registro de las respuestas de los sensores en una computadora digital (Figura 6e).

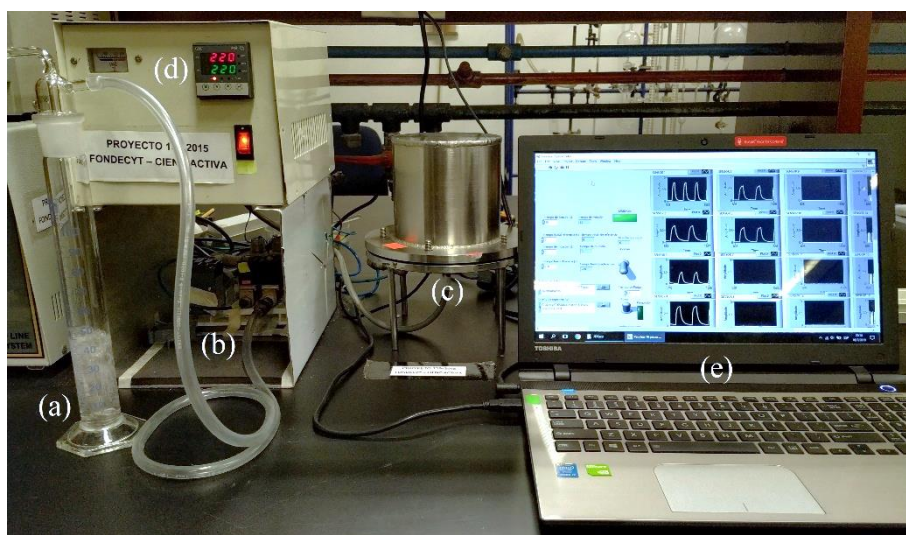


Figura 6. Sistema de nariz electrónica. (a) Muestra de Pisco en el burbujeador durante el sensado. (b) Sistema de hidráulico. (c) Cámara de sensado. (d) Controlador de temperatura. (e) Interfaz del software LabView2018.

Se empleó un arreglo de hasta 12 sensores con los óxidos de estaño y zinc dopados con platino y plata, respectivamente, con y sin recubrimiento de zeolita en la cámara de sensado (Figura 7).

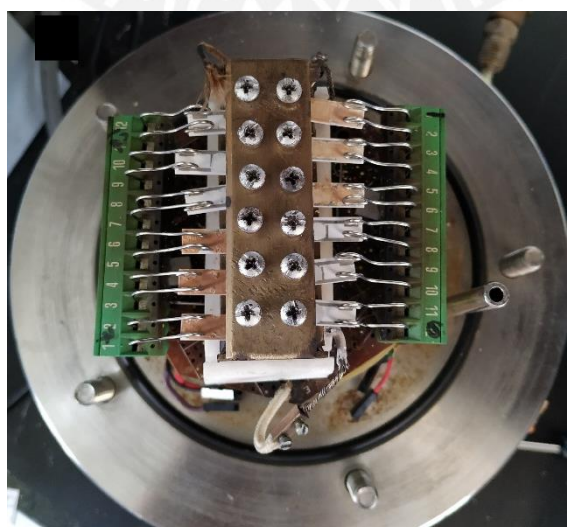


Figura 7. Arreglo de 12 sensores dentro de la cámara de sensado.

Para el análisis de variedades de Pisco se emplearon 40 mL de cada muestra. Para el análisis de posible adulteración de Pisco con aguardiente de caña se prepararon mezclas de Pisco Quebranta y aguardiente de caña en cantidades previamente establecidas para obtener mezclas de 0; 5; 20; 50; 80; 95 y 100 % v/v de Pisco Quebranta (Pisco 6, QQ).

En todas las mediciones se emplearon ciclos de 300 segundos: 80 segundos para el ingreso de los componentes volátiles de la muestra arrastrados por aire y 220 segundos de purga con aire antes del inicio del siguiente ciclo (Figura 8). Los sensores se mantuvieron a una temperatura de trabajo constante durante el sensado y fueron sometidos a una diferencia de potencial de 5,22 V.

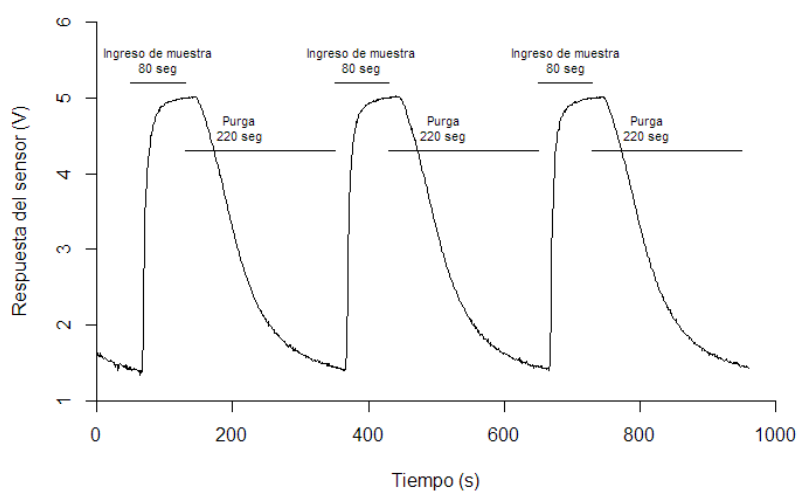


Figura 8. Respuesta del sensor para tres ciclos de sensado. Se indican los tiempos de análisis empleados.

El cálculo de la sensibilidad de los sensores se realizó empleando la Ecuación 12

$$S = \frac{100 \% (Lectura \ max. - Lectura \ min.)}{5,22 \ V} \quad \text{Ec. 12}$$

la cual considera la diferencia entre los valores máximo y mínimo (línea base) registrados por cada sensor en un ciclo de sensado y la compara con la diferencia de potencial a la cual fueron sometidos.

6.7. Análisis estadístico de las señales obtenidas en el sensado de los Piscos

Del análisis de cada muestra de Pisco empleando la nariz electrónica se obtuvo un conjunto de datos de variación temporal de las señales para cada sensor. Se realizaron 7 repeticiones por cada muestra. Se obtuvo un conjunto de 28800 datos (variables) por

cada muestra analizada (individuos), por lo que se trabajó con una matriz de 172800 datos para el análisis de las variedades de Pisco y con una matriz de 201600 datos para el análisis de mezclas de Pisco con aguardiente de caña. Posteriormente se aplicaron análisis estadísticos de clasificación y predicción para determinar qué sensores permiten una diferenciación entre los tipos de Piscos (según variedades de uvas) y adulteraciones por mezcla de Pisco con aguardiente de caña. Los métodos de clasificación no supervisados fueron: análisis de componentes principales (PCA) y análisis de agrupamiento jerárquico (HCA). Los métodos de clasificación supervisados empleados fueron: k-vecinos próximos (KNN), máquinas de soporte vectorial (SVM) y bosques aleatorios (RF). Se empleó el software estadístico R 3.6.0 para el tratamiento de datos, los paquetes FactoMineR v1.42 para el análisis de componentes principales, los paquetes caret v6.0-84 y kernlab v0.9-27 para los análisis de clasificación supervisada, y el paquete factoextra 1.0.5 para la visualización de resultados.

6.7.1. Análisis Clasificadorio no Supervisado

El Análisis Clasificadorio no Supervisado es un método de análisis estadístico que crea un modelo a partir de un conjunto de observaciones sin conocimiento previo. Por tanto, el método recibe el conjunto de datos con el objetivo de realizar una compresión de este (reducción de dimensionalidad), o agrupar los datos en subconjuntos de objetos similares.

El **Análisis de Componentes Principales** (PCA) es una técnica que permite la reducción del número de dimensiones de un conjunto de datos. Esto resulta especialmente útil para la interpretación de datos y para efectos de ilustración. Esta técnica es comúnmente empleada en el análisis exploratorio de datos puesto que permite identificar la variabilidad generada en los individuos por las variables y ordenarlas por importancia. El método PCA produce nuevas variables denominadas componentes a partir de transformaciones lineales de las variables originales, de modo que estas nuevas variables maximicen la Varianza Total Explicada, y son posteriormente ordenados en base a esta. Posteriormente, la realización de gráficos bi-plot permite visualizar las relaciones entre las variables y entre los individuos.

El **Análisis de Agrupamiento Jerárquico** (HCA) es una técnica ampliamente usada en el análisis exploratorio de datos que permite la agrupación de un conjunto de datos en clústeres en base a sus semejanzas. Los clústeres se forman agrupando datos de forma tal que muestren un alto grado de homogeneidad interna y un alto grado de heterogeneidad externa. Esto significa que, aquellos datos que estén presentes en el mismo clúster serán semejantes entre sí y diferentes a aquellos clasificados en otros grupos. De este modo, se obtiene el mínimo número de clústeres que mantengan un

nivel de similitud interna suficiente. El método de medición de la similitud empleado en el análisis fue el euclidiano (medición de la distancia en línea recta entre cada par de observaciones).

El análisis estadístico se centró en las respuestas de los sensores (lecturas del cambio de conductividad generadas por la introducción de componentes volátiles) medidas a lo largo del tiempo (en segundos) para cada uno de los individuos (muestras de Pisco). Se aplicó una normalización a los datos previo al análisis de componentes principales mediante matrices de covarianzas para finalmente trabajar con los componentes principales 1 y 2, los que se emplearon como ejes en la representación gráfica de individuos (gráfico bi-plot) agrupando las muestras según su clasificación. Posteriormente se realizó un análisis de agrupamiento mediante la formación de clústeres en base a la distancia euclídea, y se graficaron los dendogramas de similitud y los gráficos bi-plot del análisis PCA mostrando los clústeres generados.

6.7.2. Análisis Clasificadorio Supervisado

Los Análisis Clasificatorios Supervisados se basan en la búsqueda de modelos creados a partir de un conjunto de datos de entrenamiento que puedan aplicarse sobre otro conjunto de datos de prueba. Los datos u observaciones con los que se trabaja deben poseer atributos, ya sea cualitativos o cuantitativos, que lo caractericen y, además, poseer una propiedad estrictamente cualitativa denominada etiqueta que identifique la clase a la cual pertenece. En general, se asume que los atributos de los datos son representativos y útiles para su clasificación. De este modo, el modelo creado permite predecir la etiqueta de los datos de prueba, y por comparación con las etiquetas reales, conocidas previamente, se calcula el porcentaje de éxito de modelo. Por ejemplo, en el análisis de una muestra por espectroscopía UV-Vis, el conjunto de valores de transmitancia a diferentes longitudes de onda pueden ser considerados atributos, mientras que la etiqueta corresponde a la identidad u origen de la muestra.

Una forma de poner a prueba la validez de un modelo consiste en separar el conjunto de entrenamiento en dos partes. La primera parte es usada para el entrenamiento del modelo y la segunda, como conjunto de prueba para determinar el porcentaje o tasa de éxito del modelo creado. Cuando la cantidad de datos de entrenamiento recolectados es pequeña, esta separación de los datos de entrenamiento en dos grupos más pequeños puede inducir un error afectando la capacidad predictiva del modelo creado. En estos casos, se puede emplear la técnica de validación cruzada mediante k -pliegues, la cual está diseñada para dar un valor estimado del error de la predicción empleando una cantidad mínima de datos como conjunto de prueba [75]. En este proceso de validación, el conjunto original de datos (m observaciones) se separa en k subconjuntos

que se denominan pliegues, cada uno con un tamaño m/k . Para un subconjunto, se crea un modelo con los datos presentes en el resto de los pliegues. De esta manera se predicen las etiquetas de los datos del pliegue aislado inicialmente. Este proceso se repite con cada uno de los pliegues. Finalmente, se estima el error predictivo del modelo como el promedio de los errores en las predicciones de cada pliegue. Así, la validación cruzada mediante k-pliegues permite optimizar los modelos paramétricos, como por ejemplo, las máquinas de soporte vectorial (SVM).

El algoritmo de **K Vecinos más Próximos** (KNN) es una técnica de clasificación supervisada no paramétrica empleada en el reconocimiento de patrones para la clasificación de objetos. Se representan los datos de entrenamiento en un espacio multidimensional considerando sus atributos como coordenadas y se asume que dos puntos muy próximos entre sí probablemente tengan la misma clasificación. Al representar un dato de prueba como un punto en este espacio multidimensional, se le asigna como etiqueta el valor predominante entre las etiquetas de sus K vecinos más próximos, siendo K es un número entero que se ha elegido previo al análisis. Para esta tesis se emplearon valores de K desde 1 hasta 6 en el algoritmo KNN.

En el uso de este algoritmo, el espacio multidimensional queda dividido en regiones características en base a los datos de entrenamiento y al valor elegido de K, seguidamente, a cada región se le asigna una característica o etiqueta, y si un dato de prueba se ubica en dicha región, se le asigna la etiqueta de dicha región. En la Figura 9 se muestra un ejemplo para el caso $K = 1$ en el que al dato de prueba (representado de color rojo) se le asigna la misma etiqueta que la del punto azul ubicado en medio de la región en donde está ubicado.

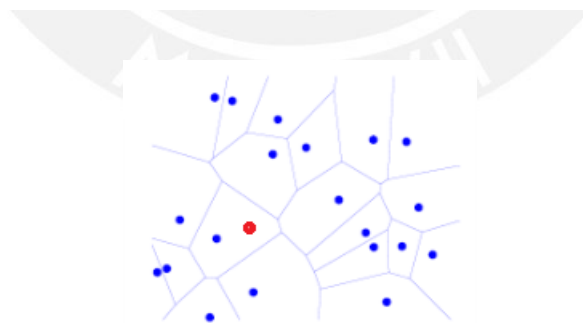


Figura 9. Regiones características del algoritmo KNN con $K = 1$, donde los puntos azules representan a los datos de entrenamiento. Adaptado de [75].

Las **Máquinas de Soporte Vectorial** (SVM) son algoritmos de aprendizaje supervisado basados en la construcción de hiperplanos en un espacio de alta dimensionalidad que separan a los datos de entrenamiento según sus clases. Estos planos se definen en base a vectores de soporte, que son aquellos vectores entre los 2 datos más cercanos

de clases distintas. De este modo, el modelo busca los hiperplanos que mejor separen a los datos de clases distintas, tratando de conseguir que el margen de separación sea máximo. Los hiperplanos trazados delimitan regiones en el espacio, tal que para cada región se le asigna una etiqueta.

En la Figura 10, la recta verde está trazada muy próxima a los puntos marcados como x y O, por lo que la separación entre las dos clases no es óptima. Sin embargo, el plano representado por la recta discontinua maximiza la mejor separación entre ambas clases. En la aplicación del modelo sobre un dato nuevo, este debe ser ubicado en una región previamente delimitada y con una etiqueta definida, y se le atribuye al dato esta misma etiqueta. Por otro lado, el modelo de máquinas de soporte vectorial se puede utilizar no solo con hiperplanos N-dimensionales (análogo a una línea recta para N dimensiones), sino también con otras funciones denominadas Kernel del tipo Polinomial, Radial Gaussiana, entre otras, que permiten transformaciones del espacio para obtener mejores separaciones entre grupos distintos de datos.

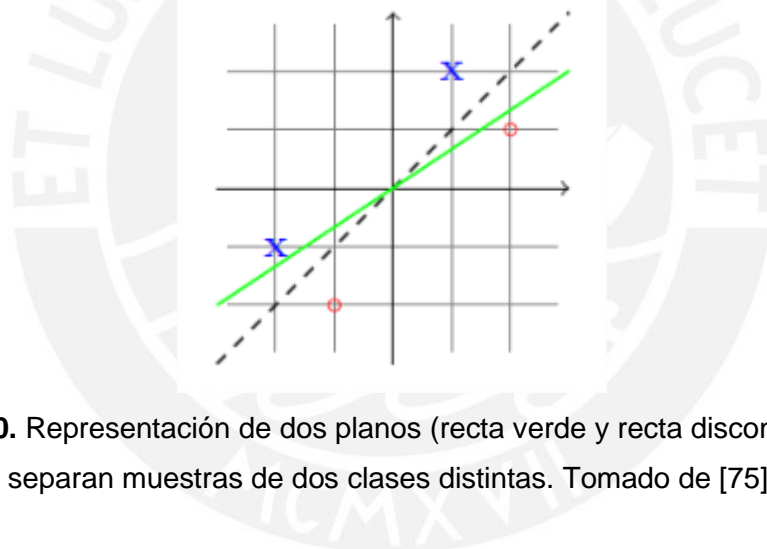


Figura 10. Representación de dos planos (recta verde y recta discontinua) que separan muestras de dos clases distintas. Tomado de [75].

El modelo de **Bosques Aleatorios** se basa en el uso de los denominados árboles de decisión. Estos árboles permiten predecir la etiqueta de un dato de prueba mediante una serie de tomas de decisiones desde un punto de partida denominado nodo-raíz hasta un punto final denominado nodo-hoja. La ruta que se decide tomar entre este nodo-raíz y el nodo hoja depende de los atributos del dato de prueba o un algoritmo predefinido de decisión y, finalmente, a cada nodo-hoja se le asigna una etiqueta específica. Por ejemplo, en la Figura 11 se muestra un árbol de decisión para la elección de si un fruto es agradable o no, considerando solo estas dos posibles opciones. En primer lugar, el árbol de decisión examina el atributo de color del fruto. Si el color no es agradable, entonces el árbol predice inmediatamente que el fruto es desagradable sin necesidad de pruebas adicionales. Si el atributo color sí es agradable, continúa el

análisis del atributo suavidad del fruto. Si el nivel de suavidad es apropiado, entonces el árbol de decisión predice que el fruto es agradable. Caso contrario, la predicción corresponde a un fruto desagradable.

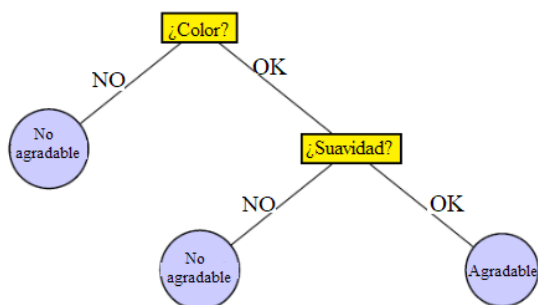


Figura 11. Representación del árbol de decisión para la elección de si un fruto es o no agradable. Adaptado de [75].

Si se emplea un número elevado de nodos de decisión se corre el riesgo de perder la capacidad predictiva al volverse el modelo demasiado específico para el conjunto de datos de entrenamiento empleados. Para evitar ello, se suele trabajar con arreglos de varios árboles de decisión. Uno de estos métodos es el denominado **Bosques Aleatorios**, que es un modelo clasificador o predictor, donde cada árbol aplica un algoritmo predefinido al conjunto de datos, pero también posee un componente aleatorio [75]. La etiqueta predicha a través del modelo de Bosques Aleatorios es seleccionada como aquella etiqueta que tiene mayor frecuencia entre los resultados de los árboles individuales.

Para el análisis estadístico de los resultados de sensado de la nariz electrónica empleada en la presente tesis, se usaron los modelos KNN (con k entre 1 y 6), SVM (Lineal, con kernel Polinomial y Radial), y Bosques aleatorios (RF). Para la optimización de los modelos paramétricos (SVM y RF) se empleó el método de validación cruzada mediante k pliegues.

A todos los resultados de sensado se les asignó una etiqueta. Posteriormente, se crearon modelos predictivos usando un subconjunto de los resultados, y se aplicaron los modelos antes mencionados sobre el resto de los resultados (datos de prueba). Finalmente, se determinó la tasa de éxito en la predicción para cada modelo.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1. Síntesis de los óxidos metálicos dopados

En la Tabla 5 se muestran los rendimientos en la preparación de los óxidos metálicos dopados empleados como sensores.

Tabla 5. Rendimientos (%) en la síntesis de óxidos de zinc dopados con plata y de óxidos de estaño dopados con platino.

Muestra	Rendimiento (%)	Muestra	Rendimiento (%)
ZnO	23,14	SnO ₂ -b	97,70
0,5%Ag/ZnO	22,80	0,05%Pt/SnO ₂	96,15
1,0%Ag/ZnO	24,22	0,10%Pt/SnO ₂	96,55
1,5%Ag/ZnO	19,81	0,15%Pt/SnO ₂	98,04
2,0%Ag/ZnO	20,47	0,20%Pt/SnO ₂	99,07

7.2. Caracterización de los óxidos metálicos

7.2.1. Análisis de los Grupos Funcionales

En la Figura 12 se presenta el resultado del análisis FTIR de los óxidos de zinc con y sin dopaje de plata.

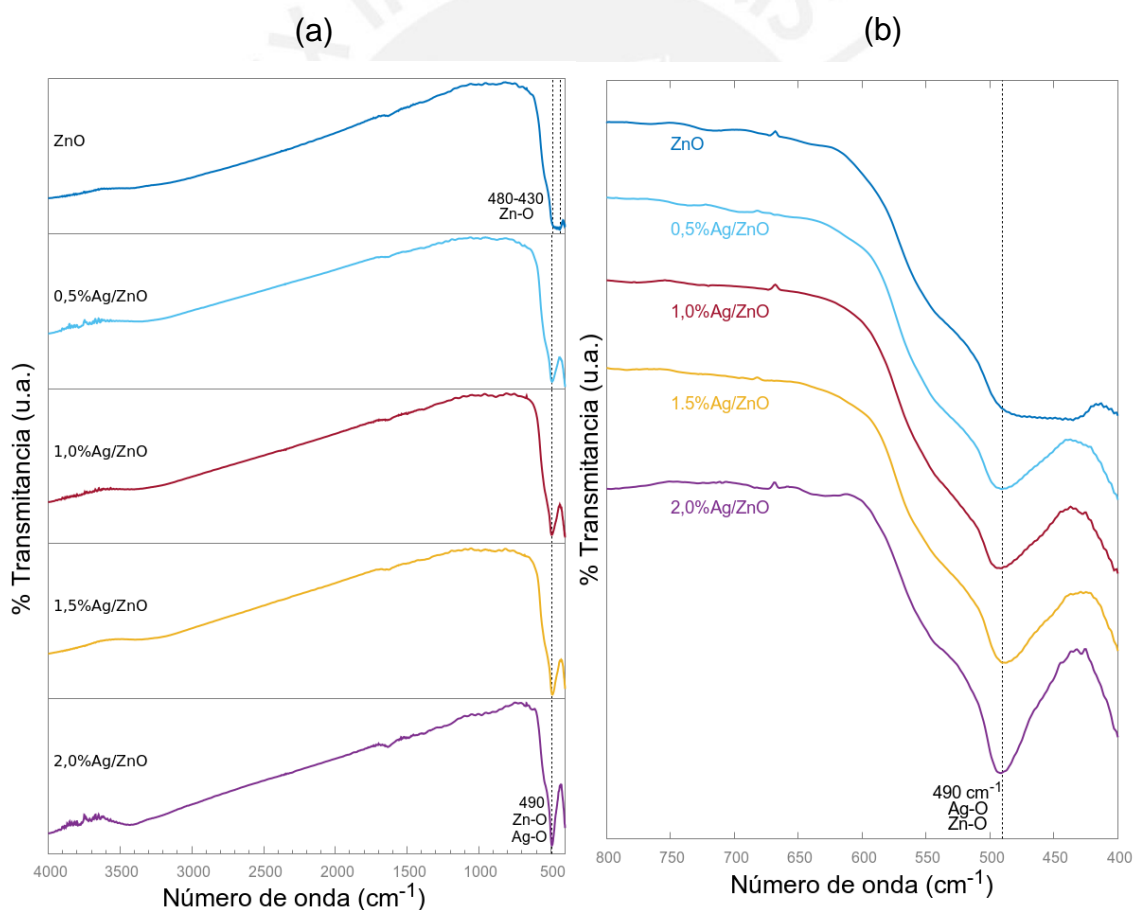


Figura 12. Espectro de transmitancia FTIR de los óxidos ZnO; 0,5%Ag/ZnO; 1,0%Ag/ZnO; 1,5%Ag/ZnO y 2,0%Ag/ZnO. (a) Espectro completo (4000-400 cm⁻¹). (b) Detalle del espectro entre 800 y 400 cm⁻¹.

En el caso del óxido de zinc, se observa una banda de absorción entre 480 y 430 cm^{-1} (ancha), asociada al estiramiento óptico transversal del enlace Zn-O [76], mientras que para los óxidos dopados con plata se observa la formación de una señal a 490 cm^{-1} , así como otra señal por debajo de los 400 cm^{-1} . Estas señales podrían deberse a la formación de nanobarras de ZnO, las cuales presentan dos picos en el rango entre 400 y 510 cm^{-1} , debido a las frecuencias de fonón-TO bulk y fonón LO [77,78]. Además, el desplazamiento hacia frecuencias bajas puede ocurrir debido a un aumento de la permitividad del medio. La formación de estructuras en forma de nanobarras es esperada debido a las condiciones básicas de la síntesis (pH 10-12) [79].

Se espera que la señal debida al estiramiento Ag-O aparezca en este rango [80], pero debido a los picos intensos del Zn-O y al bajo contenido de plata, estos no son identificados.

En la Figura 13 se señalan los picos característicos del estiramiento Sn-O en el rango 4000 - 500 cm^{-1} en las muestras de óxido de estaño.

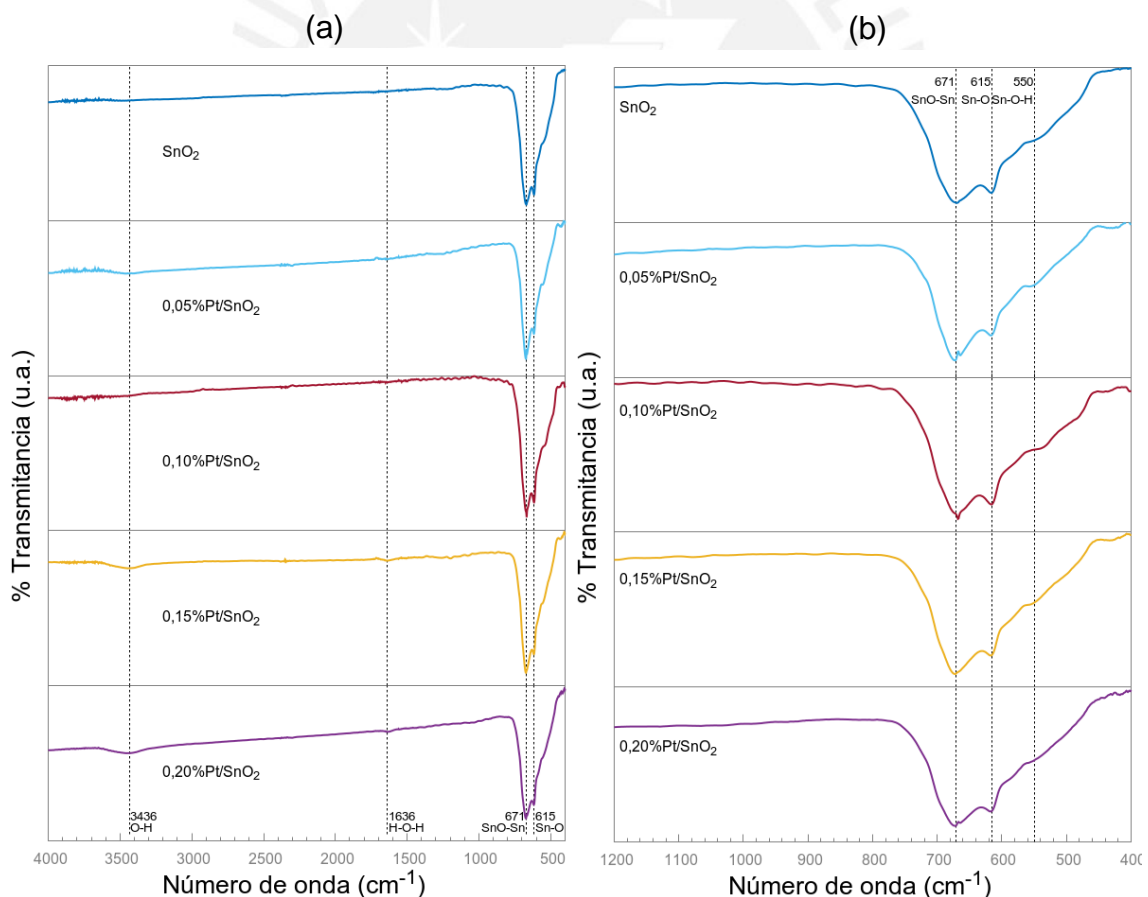


Figura 13. Espectro de transmitancia FTIR de los óxidos SnO_2 -b; $0,05\%\text{Pt}/\text{SnO}_2$; $0,10\%\text{Pt}/\text{SnO}_2$; $0,15\%\text{Pt}/\text{SnO}_2$ y $0,20\%\text{Pt}/\text{SnO}_2$. (a) Espectro completo (4000 - 400 cm^{-1}). (b) Detalle del espectro entre 1200 y 400 cm^{-1} .

En el espectro ampliado entre 1200 y 400 cm^{-1} , se observa un pico a 671 cm^{-1} atribuible al estiramiento Sn-O-Sn, un pico a 615 cm^{-1} correspondiente al estiramiento Sn-O, y otro a 550 cm^{-1} que podría corresponder al estiramiento Sn-O-H [81-83]. No se consiguió identificar picos correspondientes a la presencia de platino en las muestras mediante esta técnica.

Esto puede ser debido a la baja cantidad de platino presente en las muestras. No hay diferencias observables entre las muestras a distintos grados de dopaje con platino, dado que el tratamiento térmico para todas las muestras fue idéntico, se espera que el estado de agregación del dopante en todos los casos sea similar.

7.2.2. Análisis Estructural

En la Figura 14 se presenta el difractograma de rayos X de los óxidos de zinc sin y con dopaje de plata. En estos se identifican las señales de la estructura wurtzita hexagonal de ZnO [30] con elevadas intensidades y ancho espectral angosto, lo que indica que los óxidos obtenidos poseen una buena cristalinidad. Se observa un desplazamiento de los picos de difracción de las muestras dopadas, lo que sugiere que el tratamiento ha alterado a la red cristalina.

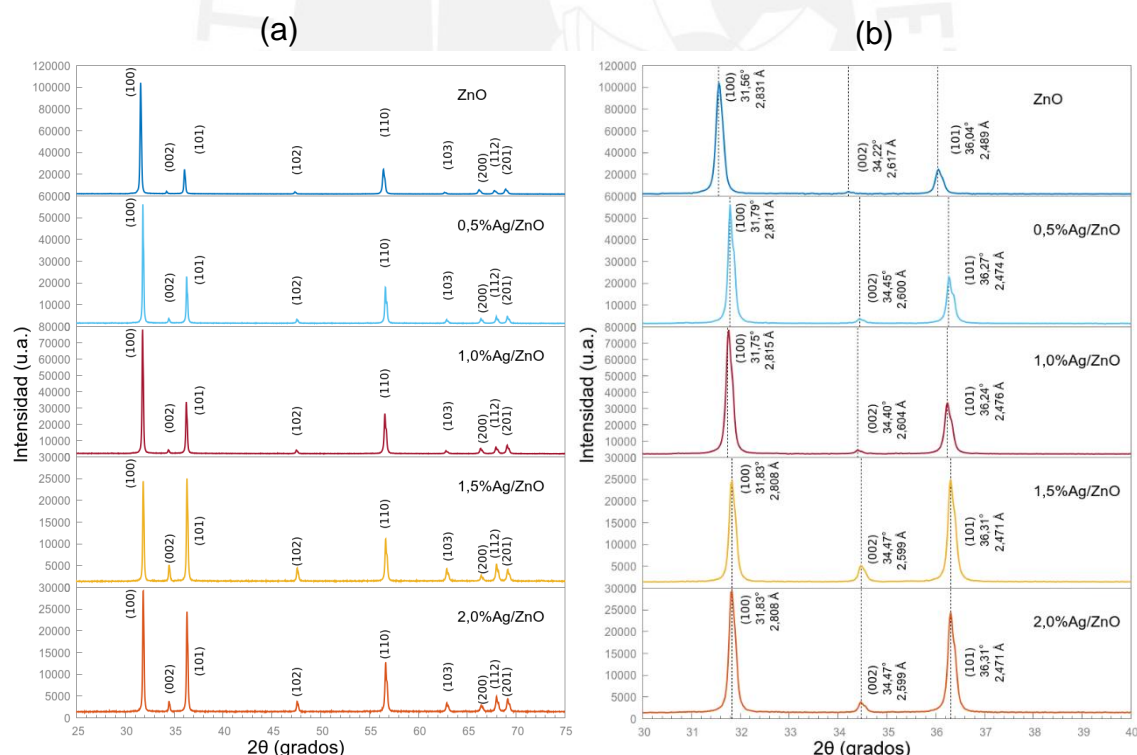


Figura 14. (a) Patrones de difracción de rayos X del óxido de zinc sin y con dopaje en distintas proporciones de plata. (b) Ampliación del espectro en el rango 30-40°.

Se calcularon los parámetros de red del óxido de zinc en la estructura wurtzita de acuerdo con las Ecuaciones 1-3 (Tabla 6). Se observa que el material sin dopado posee una desviación con respecto a los parámetros esperados y observados en el resto de las muestras. El óxido dopado con 1,0 % Ag w/w posee un parámetro *c* de la red cristalina mayor al resto y una longitud de enlace ligeramente mayor.

Tabla 6. Parámetros de red de los óxidos de zinc sin y con dopaje.

Óxido	a (Å)	c (Å)	u (Å)	L (Å)
ZnO (wurtzita) [30]	3,249	5,206	0,3798	1,977
ZnO	3,260	5,227	0,3797	1,984
0,5%Ag/ZnO	3,249	5,203	0,3799	1,977
1,0%Ag/ZnO	3,249	5,215	0,3794	1,978
1,5%Ag/ZnO	3,248	5,203	0,3799	1,977
2,0%Ag/ZnO	3,249	5,203	0,3799	1,977

En la Figura 15 se muestra el difractograma de los óxidos de estaño sin y con dopaje de platino. En estos se identifican las señales de la estructura de SnO₂. Se observa un desplazamiento de los picos de difracción tras realizar el tratamiento de dopado con platino, lo que sugiere que este ha alterado a la estructura cristalina. Se realizó el cálculo de los parámetros de red del óxido de estaño en la estructura siguiendo la Ecuación 10 (Tabla 7). Se observa que, al aumentar el grado de dopaje, disminuyen gradualmente los parámetros de la red.

Tabla 7. Parámetros de red de los óxidos de estaño sin y con dopaje.

Óxido	a (Å)	c (Å)
SnO ₂ (rutilo) [41]	4,737	3,201
SnO ₂ -b	4,775	3,200
0,05%Pt/SnO ₂	4,766	3,194
0,10%Pt/SnO ₂	4,757	3,192
0,20%Pt/SnO ₂	4,757	3,181

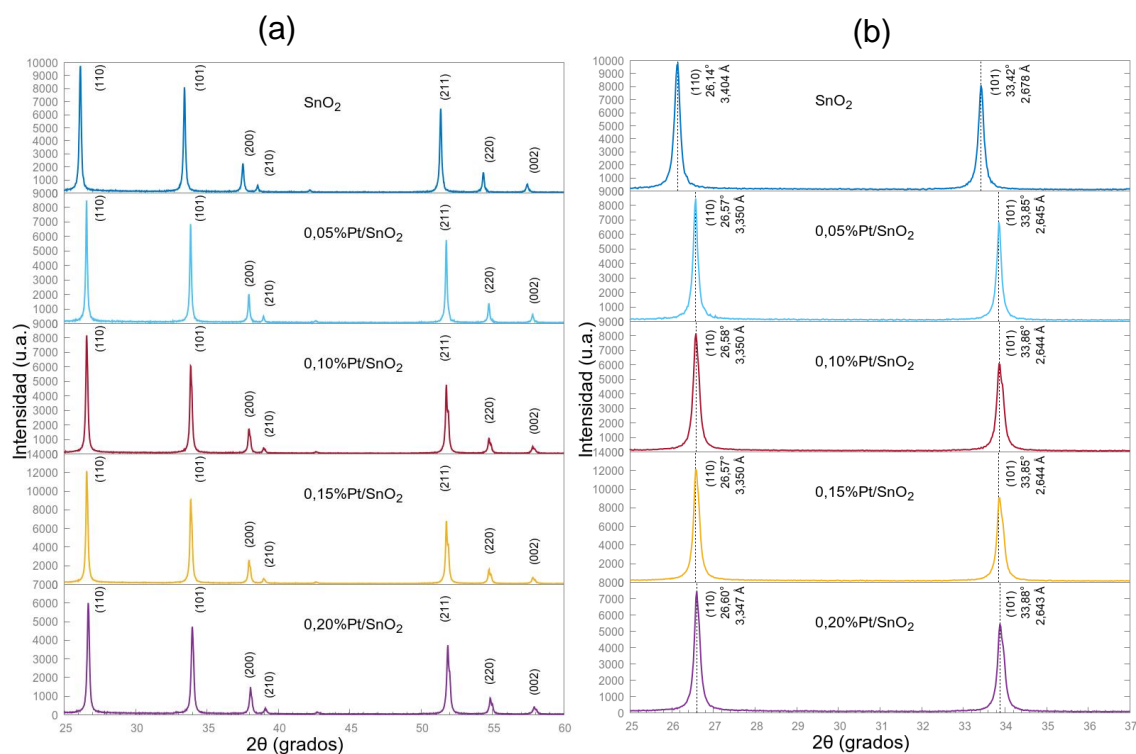


Figura 15. (a) Patrones de difracción de rayos X del óxido de estaño sin y con dopaje en distintas proporciones de platino. (b) Ampliación del espectro en el rango 25-37 °.

Los tamaños de las partículas de los óxidos preparados se estiman a partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 11) para el pico de mayor intensidad de los espectros DRX. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Tamaño de cristal para los óxidos de zinc y estaño sin y con dopaje.

Óxido	Tamaño del cristal (nm)	Intensidad (u.a.)	Óxido	Tamaño del cristal (nm)	Intensidad (u.a.)
ZnO	69,06	104245	SnO ₂ -b	49,68	9743
0,5%Ag/ZnO	60,14	56204	0,05%Pt/SnO ₂	59,96	8491
1,0%Ag/ZnO	67,30	74002	0,10%Pt/SnO ₂	47,77	8182
1,5%Ag/ZnO	55,83	24438	0,15%Pt/SnO ₂	60,62	12172
2,0%Ag/ZnO	55,61	29165	0,20%Pt/SnO ₂	49,15	7459

Se incluyen además los valores de intensidad para los planos de difracción (100) y (110) para los óxidos de zinc y estaño, respectivamente. Los resultados muestran que, en el caso de los óxidos de zinc, el dopado redujo el grado de cristalinidad, a excepción del

dopado al 1,0 % Ag. En el caso de los óxidos de estaño, también se redujo la cristalinidad, a excepción del óxido 0,15%Pt/SnO₂.

7.3. Descripción de los Piscos

En la Tabla 9 se muestran los grados alcohólicos volumétricos calculados mediante el método picnométrico a 20 °C para los Piscos empleados en el análisis junto con los valores referidos en la etiqueta. No se observa una diferencia apreciable entre los valores reportados y los calculados.

Tabla 9. Análisis de grado alcohólico volumétrico (GAV) de los Piscos analizados.

Pisco	GAV (% v/v, etiqueta)	Densidad (g/mL)	GAV (% v/v, calculado)
AD	42	0,9444	42,2
ID	43,5	0,9429	43,1
QD	42	0,9455	41,5
AQ	42	0,9445	42,2
IQ	42	0,9451	41,8
QQ	42	0,9443	42,2

En la Figura 16 se muestran los espectros ATR de las muestras de Pisco. Las señales son casi indistinguibles entre sí. Esto se debe a que la composición química de los Piscos es muy semejante entre las muestras analizadas.

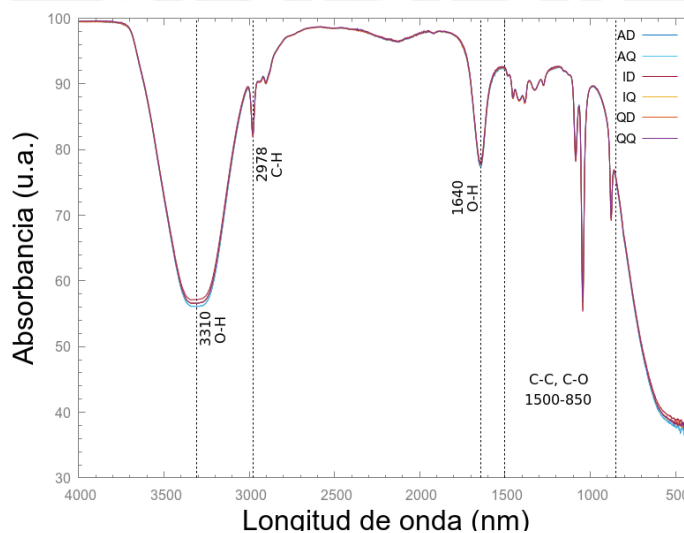


Figura 16. Espectro ATR de las muestras de Pisco analizadas.

En base a lo establecido por la denominación de origen, se espera que en las muestras estén presentes ésteres (formiato de etilo, acetato de etilo, acetato de iso-amilo),

aldehídos, ácido acético, furfural, alcoholes (metanol, etanol, isopropanol, propanol, butanol, isobutanol), entre otros componentes en menor proporción.

En el espectro se identifican las siguientes señales: a 2978 cm^{-1} , debido al estiramiento C-H, las señales entre 1500 y 900 cm^{-1} se deben a las vibraciones C-C y C-O de los congéneres en el Pisco. Las señales ubicadas a 3314 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} se asignan al estiramiento y flexión del O-H, respectivamente, debido a la presencia de agua y alcoholes.

7.4. Pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de los sensores a diferentes temperaturas

Se realizó el sensado del Pisco QQ empleando la nariz electrónica conformada por un arreglo de 12 sensores (indicados en la Tabla 10) a diferentes temperaturas (200 , 220 y 240 °C) tras 1 hora de estabilización bajo un flujo de aire y una diferencia de potencial de $5,22\text{ V}$. Se observó en todos los casos una alta repetitividad en las señales obtenidas, lo que permite el análisis estadístico posterior.

Tabla 10. Sensores empleados en las pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de la nariz electrónica a diferentes temperaturas.

Óxidos metálicos	Óxidos metálicos con recubrimiento de zeolita
0,05%Pt/SnO ₂	0,05%Pt/SnO ₂ //ZY
0,15%Pt/SnO ₂	0,15%Pt/SnO ₂ //ZY
0,25%Pt/SnO ₂	0,25%Pt/SnO ₂ //ZY
ZnO	ZnO//ZY
1,0%Ag/ZnO	1,0%Ag/ZnO//ZY
2,0%Ag/ZnO	2,0%Ag/ZnO//ZY

En las Figuras 17-22 se observa un aumento tanto en las respuestas de los sensores como en la línea de base al aumentar la temperatura. El aumento en la línea de base de los sensores al incrementar la temperatura ocurre debido a que, al tratarse de semiconductores, su conductividad aumenta con la temperatura. Las respuestas de los sensores aumentaron con la temperatura posiblemente debido a un aumento en la movilidad de los electrones en la superficie de los óxidos, por lo que la capacidad de respuesta ante los compuestos volátiles con los que entra en contacto se incrementa. Se observa que el óxido de estaño con menor proporción de dopado ($0,05\%$ Pt w/w) mostró la mayor respuesta con respecto a los sensores con mayor grado de dopaje. Esto puede ocurrir debido a que, a un menor grado de dopaje, la dispersión del metal mejora y el área de contacto del platino es mayor, promoviendo una mejor interacción

con los componentes volátiles analizados.

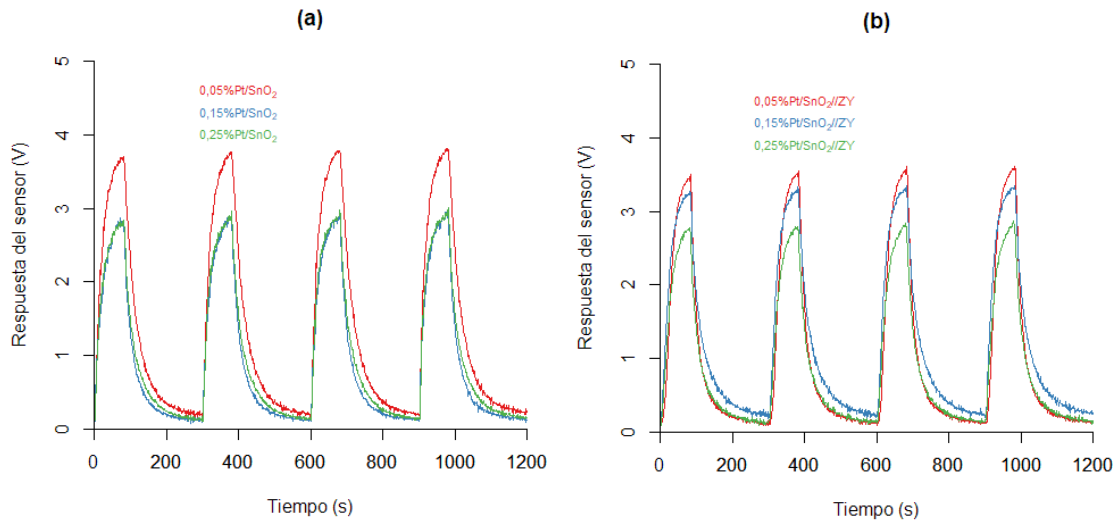


Figura 17. Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en SnO_2 (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 200°C .

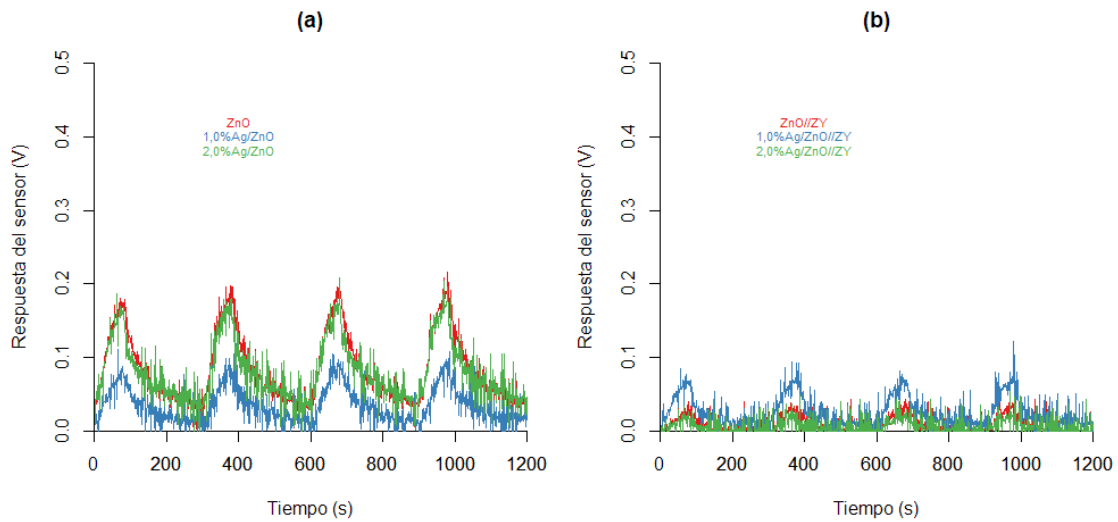


Figura 18. Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 200°C .

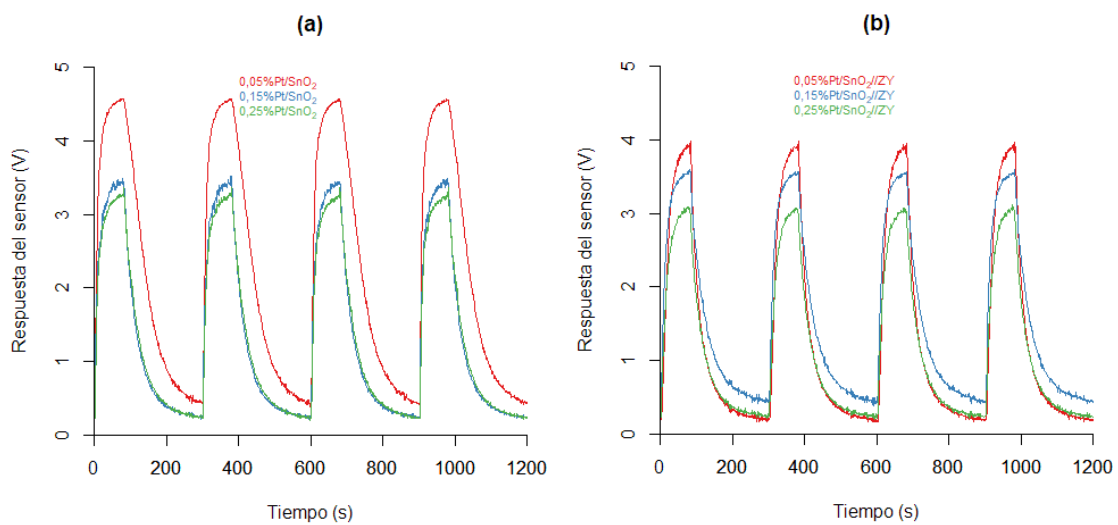


Figura 19. Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 220 °C.

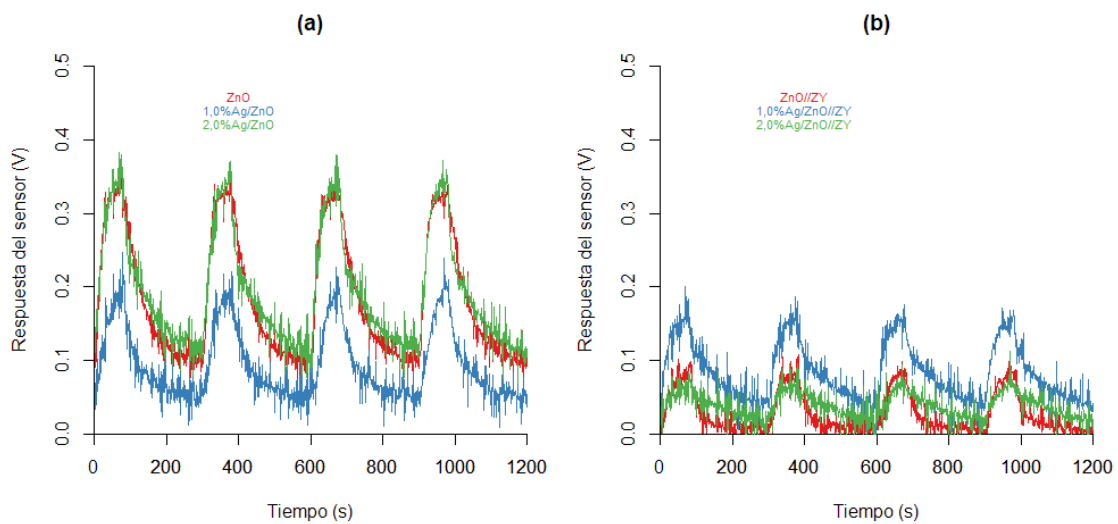


Figura 20. Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 220 °C.

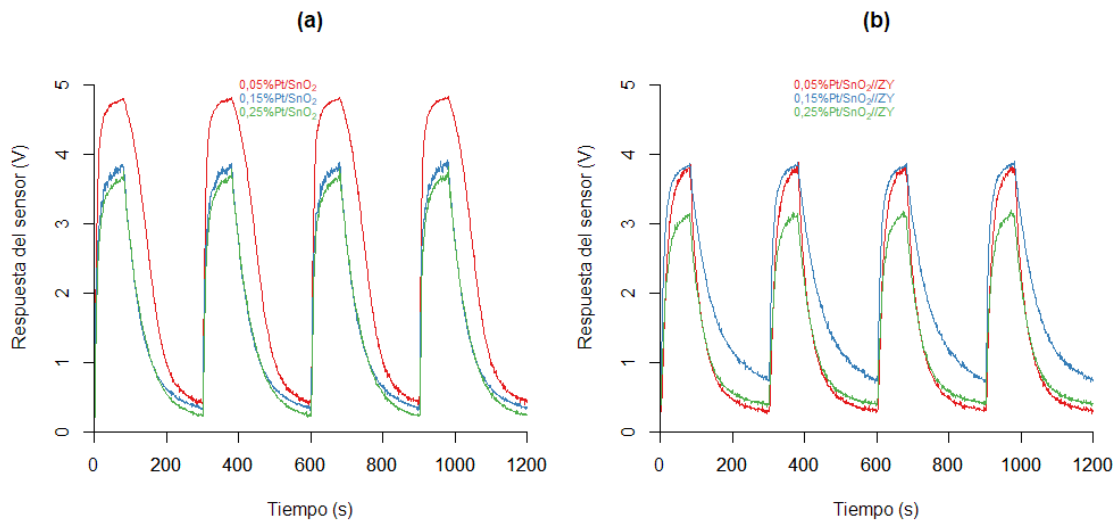


Figura 21. Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 240 °C.

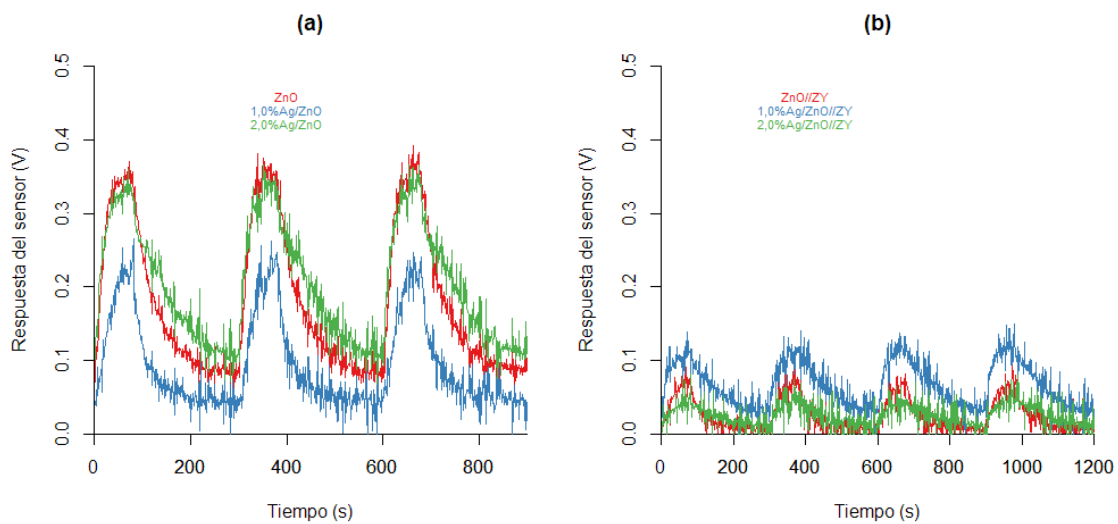


Figura 22. Señales obtenidas para el Pisco QQ con los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a 240 °C.

Se observa que tanto la respuesta de los sensores basados en óxido de estaño como la línea base disminuyen cuando presentan un recubrimiento de zeolita-Y. Esto puede ocurrir debido a que los componentes volátiles que pueden ocasionar interferencia son retenidos al atravesar las cavidades de la zeolita-Y, el cual actúa como un tamiz molecular. En el caso del óxido de zinc, no se observan diferencias entre el óxido sin dopaje y con dopaje al 2,0 % w/w de plata en ausencia de recubrimiento de zeolita-Y, mientras que con este recubrimiento, la respuesta de todos los sensores disminuyen notablemente, siendo el menos afectado el que presenta un dopaje de 1,0 % w/w de plata, al parecer en este caso, el recubrimiento con zeolita afecta reteniendo los posibles componentes volátiles que pueden ser detectados por los sensores de ZnO sin y con dopaje de Ag.

En las Figuras 23 y 24 se comparan las respuestas de algunos sensores con y sin recubrimiento de zeolita-Y a las distintas temperaturas estudiadas.

Se empleó la Ecuación 12 para determinar la sensibilidad de los sensores ante la muestra de Pisco QQ. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Sensibilidad de los sensores expuestos a las muestras de Pisco QQ.

Sensor	200 °C	220 °C	240 °C
0,05%Pt/SnO ₂	69,55 %	80,40 %	84,90 %
0,15%Pt/SnO ₂	54,83 %	63,54 %	68,70 %
0,25%Pt/SnO ₂	55,31 %	60,71 %	68,70 %
0,05%Pt/SnO ₂ //ZY	67,51 %	73,30 %	69,10 %
0,15%Pt/SnO ₂ //ZY	60,42 %	61,15 %	61,03 %
0,25%Pt/SnO ₂ //ZY	52,84 %	55,56 %	53,95 %
ZnO	3,93 %	5,71 %	6,51 %
1,0%Ag/ZnO	2,70 %	4,50 %	5,21 %
2,0%Ag/ZnO	3,87 %	5,80 %	6,19 %
ZnO//ZY	1,69 %	2,76 %	2,38 %
1,0%Ag/ZnO//ZY	3,01 %	3,75 %	2,95 %
2,0%Ag/ZnO//ZY	1,69 %	2,38 %	2,05 %

Se observa que las mayores sensibilidades se obtienen a una temperatura de 220 °C en el caso de los sensores recubiertos con zeolita-Y, mientras que aquellos sensores sin recubrimiento muestran una mejor sensibilidad a temperaturas de 240 °C. Esto sugiere que a la temperatura de 220 °C la movilidad de las moléculas volátiles dentro de las cavidades de zeolita-Y es máxima y pueden llegar con mayor facilidad a los sensores. En base a ello, se eligió una temperatura de trabajo de 220 °C para los

sensores con recubrimiento de zeolita-Y, y una temperatura de trabajo de 240 °C para los sensores sin recubrimiento de zeolita-Y. Los resultados del análisis de sensado de las muestras de Pisco empleando los sensores preparados se incluyen en el Anexo II.

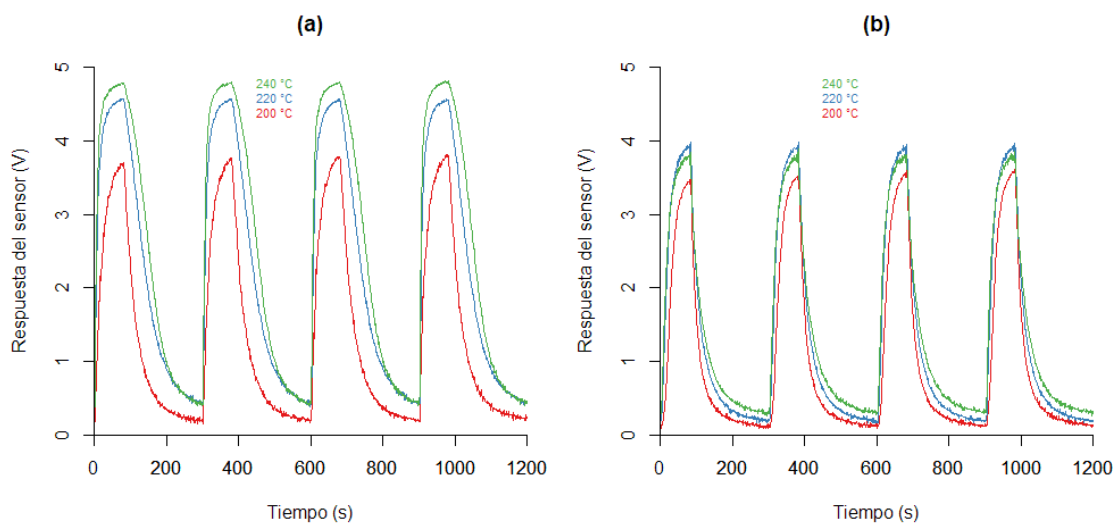


Figura 23. Señales obtenidas por los sensores (a) 0,05%Pt/SnO₂ y (b) 0,05%Pt/SnO₂//ZY a 200, 220 y 240 °C.

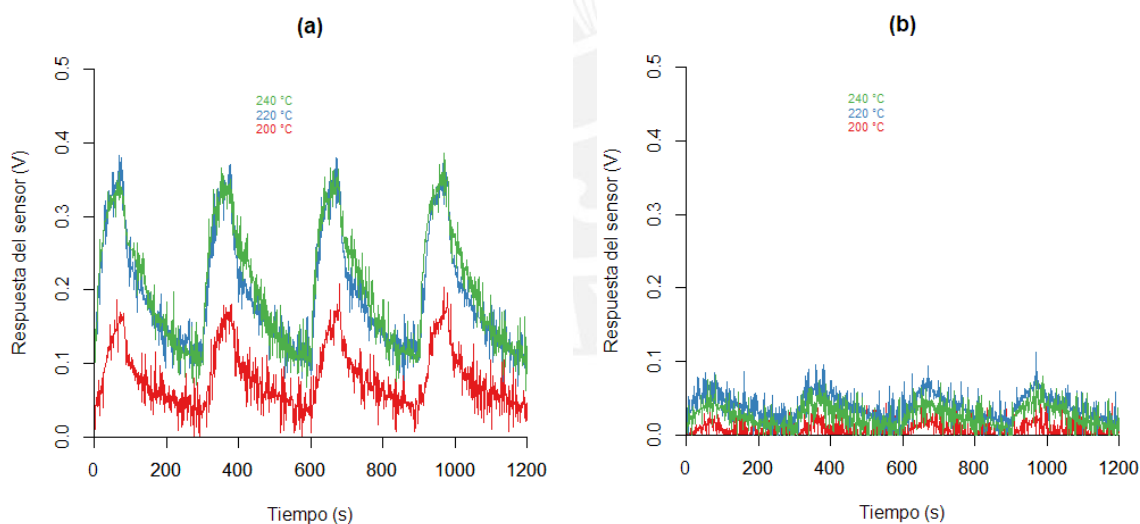


Figura 24. Señales obtenidas por los sensores (a) 1,0%Ag/ZnO y (b) 1,0%Ag/ZnO//ZY a 200, 220 y 240 °C.

7.5. Análisis Estadístico de las señales obtenidas en el sensado de los Piscos

Se llevó a cabo el análisis de las muestras de Pisco con las condiciones de análisis determinadas previamente empleando los sensores preparados. Se realizaron diez ciclos de sensado por cada muestra y se excluyeron los tres primeros resultados obtenidos. El código empleado en los análisis clasificatorios en R se presenta en el Anexo III.

7.5.1. Análisis Clasificatorios no Supervisados

Se aplicó el **Análisis de Componentes Principales (PCA)** a los resultados de los sensores indicados en la Tabla 12 en el análisis de variedades de Piscos y en la mezcla de Pisco QQ con aguardiente de caña.

Tabla 12. Sensores sin recubrimiento de zeolita-Y que conforman la nariz electrónica.

Sensores basados SnO₂	Sensores basados en ZnO
SnO ₂ -b	ZnO
0,05%Pt/SnO ₂	0,5%Ag/ZnO
0,10%Pt/SnO ₂	1,0%Ag/ZnO
0,15%Pt/SnO ₂	1,5%Ag/ZnO
0,20%Pt/SnO ₂	2,0%Ag/ZnO

En las Figuras 25-30 se muestran los gráficos PCA en donde se grafican los dos primeros componentes principales de los resultados de sensado de diferentes muestras de Pisco, empleando los sensores: ZnO; 1,5%Ag/Zn; 2,0%Ag/ZnO; SnO₂-b; 0,05%Pt/SnO₂ y 0,10%Pt/SnO₂, que fueron los que generaron una mayor diferenciación entre los Piscos.

Cada figura presenta dos gráficos. Aquellos ubicados a la izquierda (a), corresponden al análisis PCA considerando las variedades de Pisco, mientras que los que se encuentran a la derecha (b), son los resultados obtenidos del análisis PCA de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña. En cada PCA se agrupan dentro de un elipsoide (dibujada asumiendo una distribución normal con una confianza del 66%). Cabe indicar que cuando estas elipses se encuentran próximas entre sí o se superponen una sobre otra, esto indicaría que la capacidad de diferenciación del sensor no es adecuada.

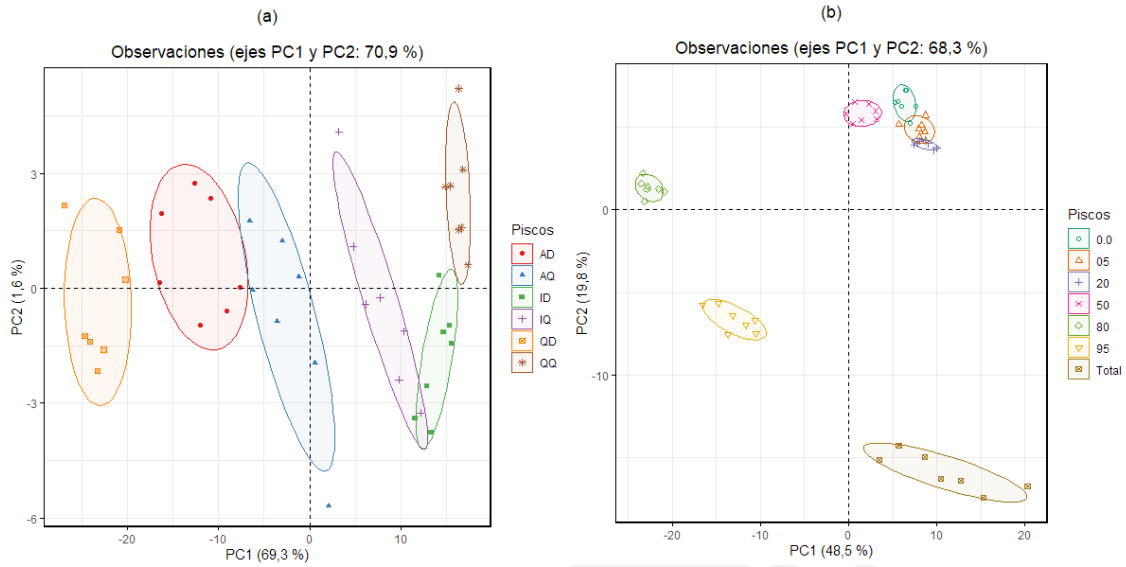


Figura 25. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor ZnO.

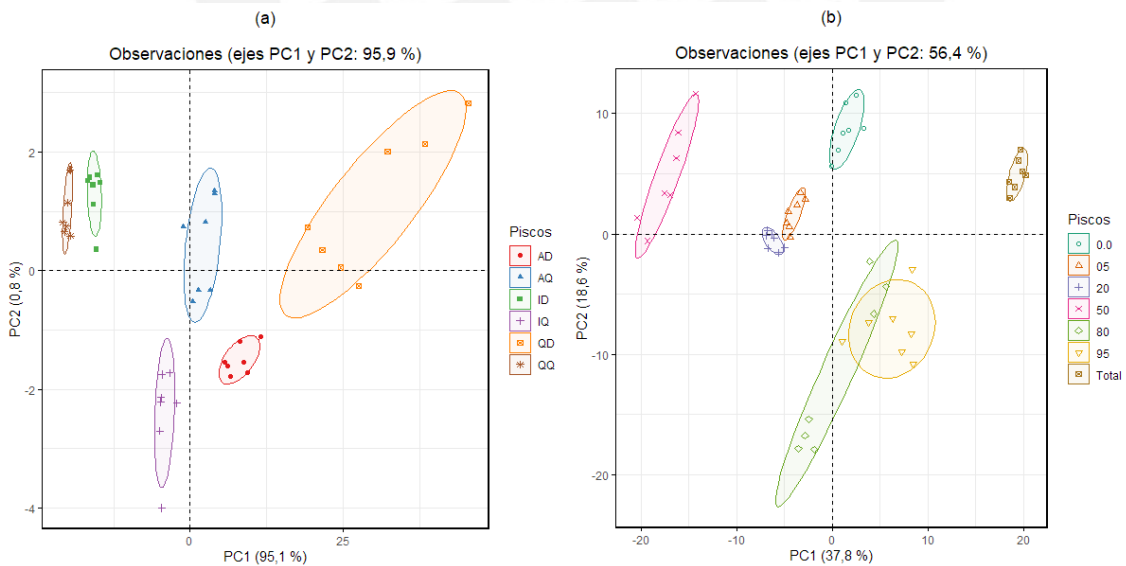


Figura 26. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,5%Ag/ZnO.

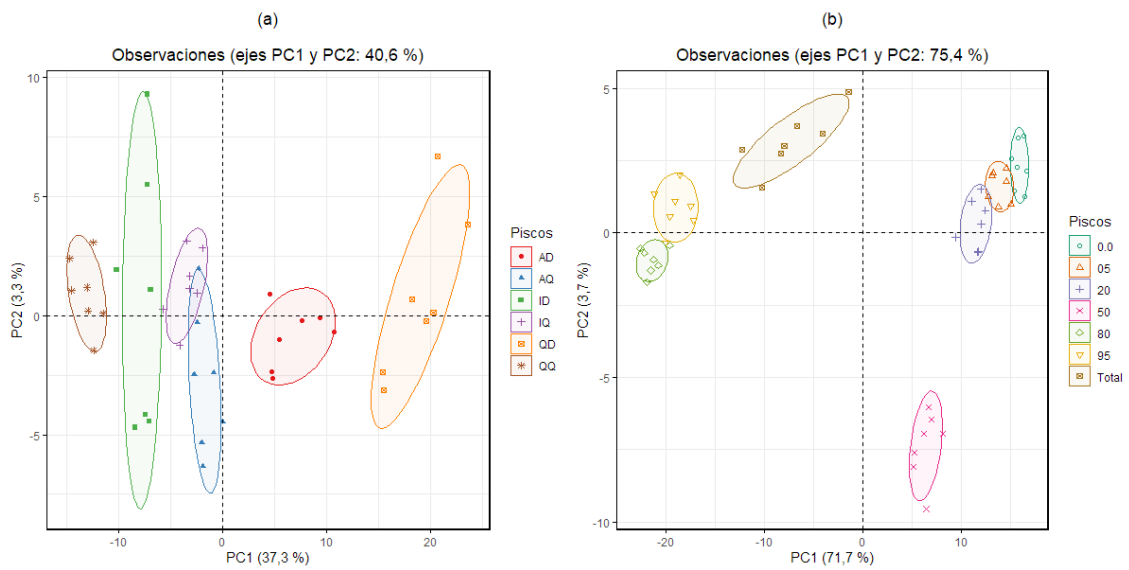


Figura 27. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 2,0%Ag/ZnO.

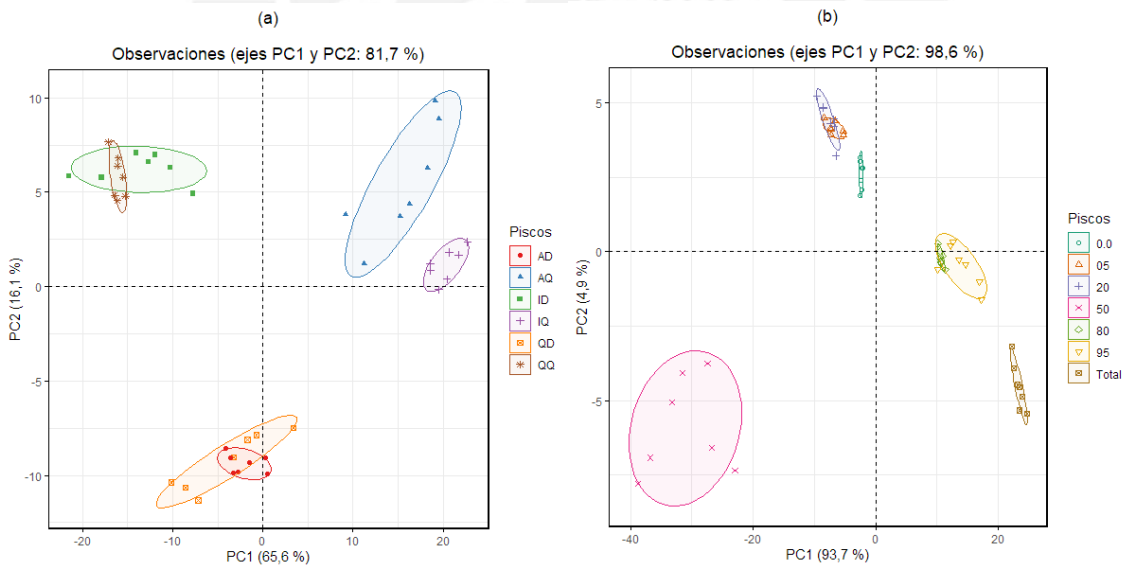


Figura 28. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor SnO₂-b.

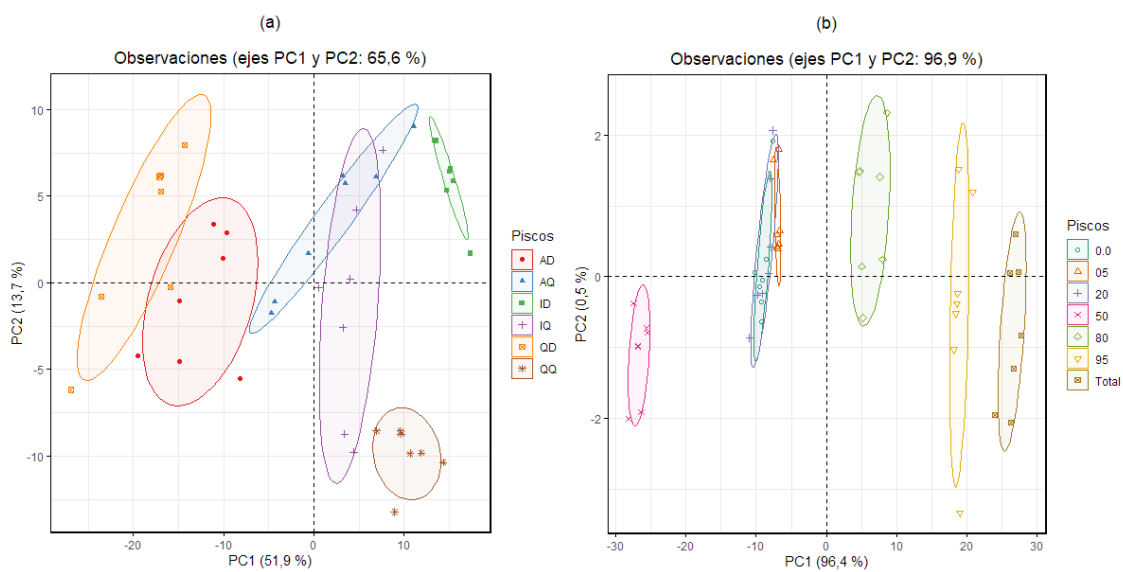


Figura 29. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,05%Pt/SnO₂.

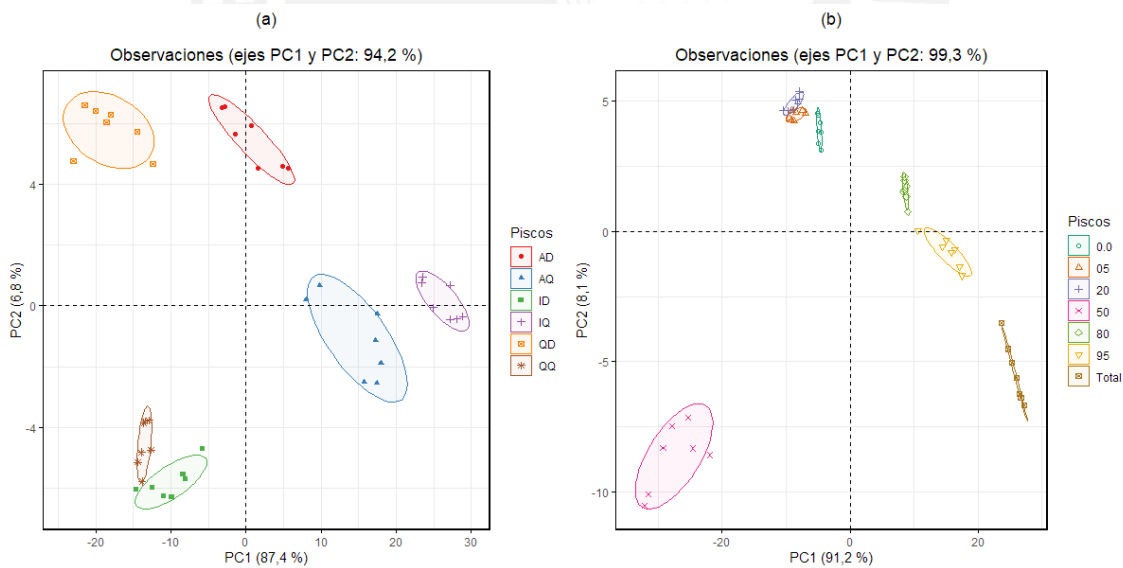


Figura 30. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,10%Pt/SnO₂.

En los PCA (Figuras 25-30 parte a) en los que se muestran los resultados de sensado de diferentes variedades de Pisco (Acholado, Italia y Quebranta), se observa que solo los sensores 1,5%Ag/ZnO y 0,10%Pt/SnO₂ muestran una mayor diferenciación entre las variedades de los Piscos y con varianzas totales explicadas mayores al 90 %. Lo recomendable es que dicha varianza sea mayor al 70 %.

En los PCA (Figuras 25-30 parte b) se presentan los resultados de mezcla de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en diferentes proporciones. En general, se observa una apropiada separación de los resultados obtenidos con mezclas que tienen una elevada proporción de aguardiente de caña. Por el contrario, aquellas mezclas con baja proporción de aguardiente de caña tienden a agruparse. No se tiene claramente establecido si este efecto se deba a la naturaleza del Pisco Quebranta. Para una mayor clarificación se sugiere repetir los ensayos con mezclas de aguardiente de caña con otro tipo de Pisco.

Se aplicó el análisis de componentes principales (PCA) a los resultados obtenidos con los sensores indicados en la Tabla 13.

Tabla 13. Sensores con recubrimiento de zeolita-Y que conforman la nariz electrónica.

Sensores basados SnO₂	Sensores basados en ZnO
SnO ₂ -b//ZY	ZnO//ZY
0,05%Pt/SnO ₂ //ZY	0,5%Ag/ZnO//ZY
0,10%Pt/SnO ₂ //ZY	1,0%Ag/ZnO//ZY
0,15%Pt/SnO ₂ //ZY	1,5%Ag/ZnO//ZY
0,20%Pt/SnO ₂ //ZY	2,0%Ag/ZnO//ZY

Se observó una mayor diferenciación en las muestras de Pisco para los sensores ZnO//ZY; 1,0%Ag/ZnO//ZY; 2,0%Ag/ZnO//ZY; SnO₂//ZY; 0,05%Pt/SnO₂//ZY; 0,10%Pt/SnO₂//ZY (Figuras 31-36). Los PCA obtenidos con los resultados de los otros sensores de la Tabla 13 se presentan en el Anexo IV. Al igual que en el caso anterior, se tomaron en cuenta las variedades de Pisco (Figuras 31-36 parte a) y las mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña (Figuras 31-36 parte b). En general, con el sensor 0,10%Pt/SnO₂//ZY la mejor diferenciación considerando las variedades de Pisco. En este caso, se obtuvo una varianza total explicada del 91,7 %. Por otro lado, al igual que en el caso anterior, solo se observó una buena diferenciación en las mezclas de Pisco Quebranta con alto contenido de aguardiente de caña para todos estos sensores.

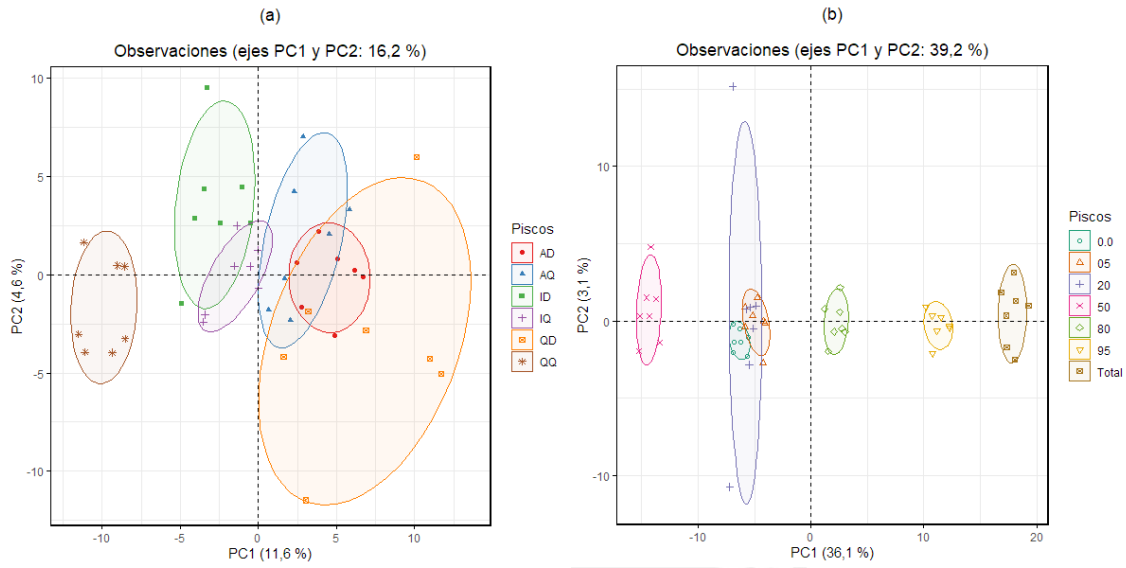


Figura 31. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor ZnO//ZY.

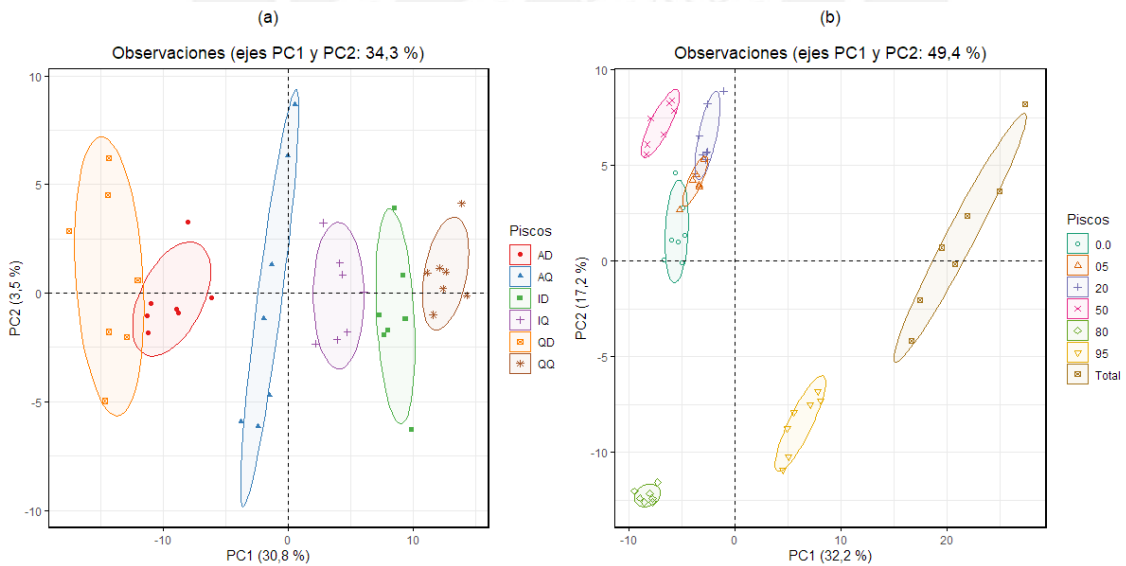


Figura 32. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,0%Ag/ZnO//ZY.

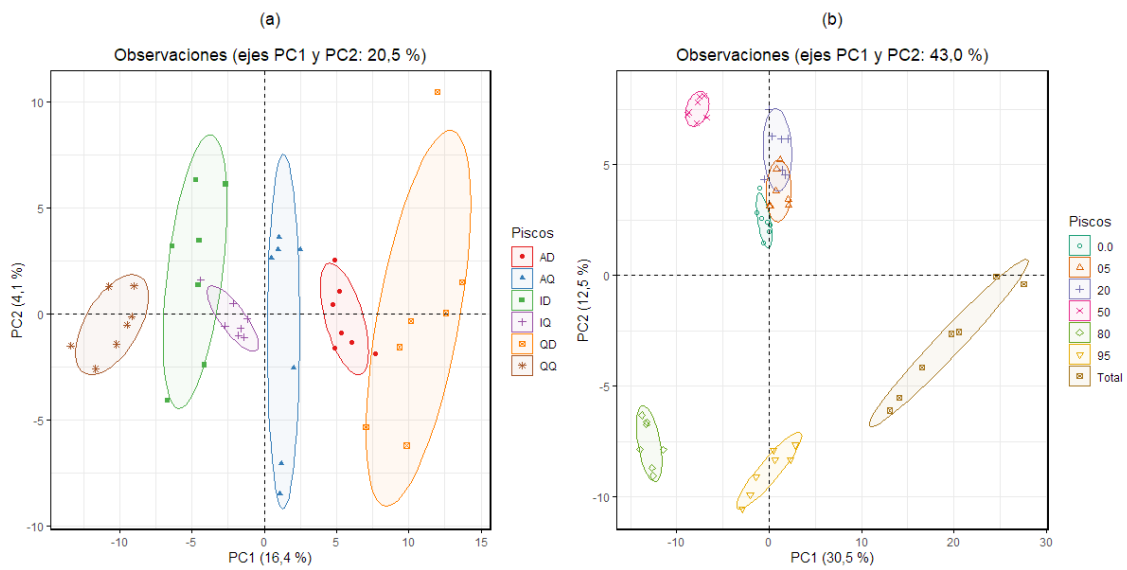


Figura 33. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 2,0%Ag/ZnO//ZY.

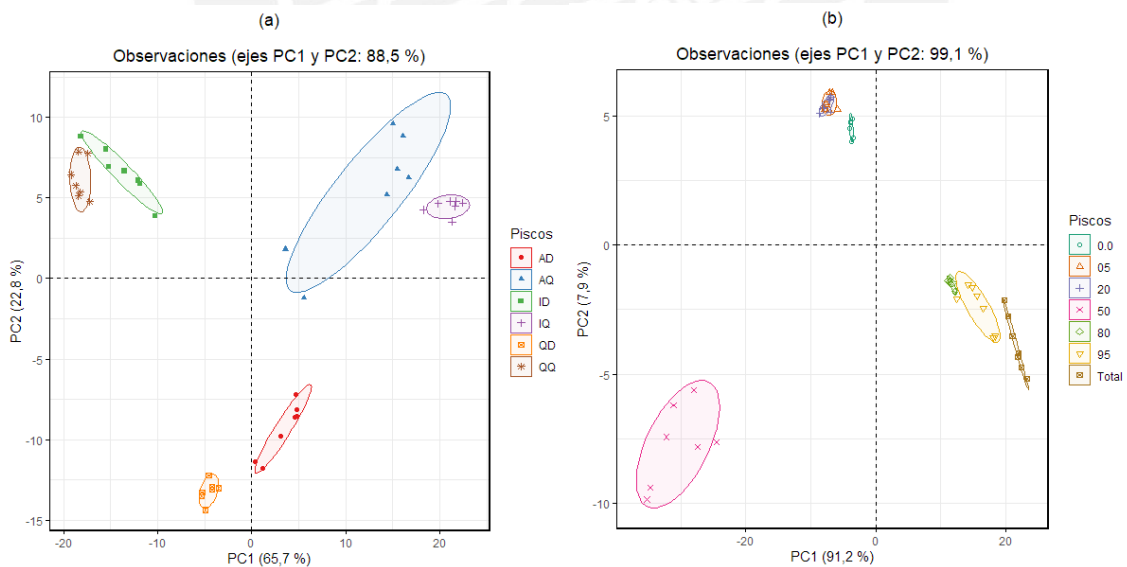


Figura 34. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor SnO₂//ZY.

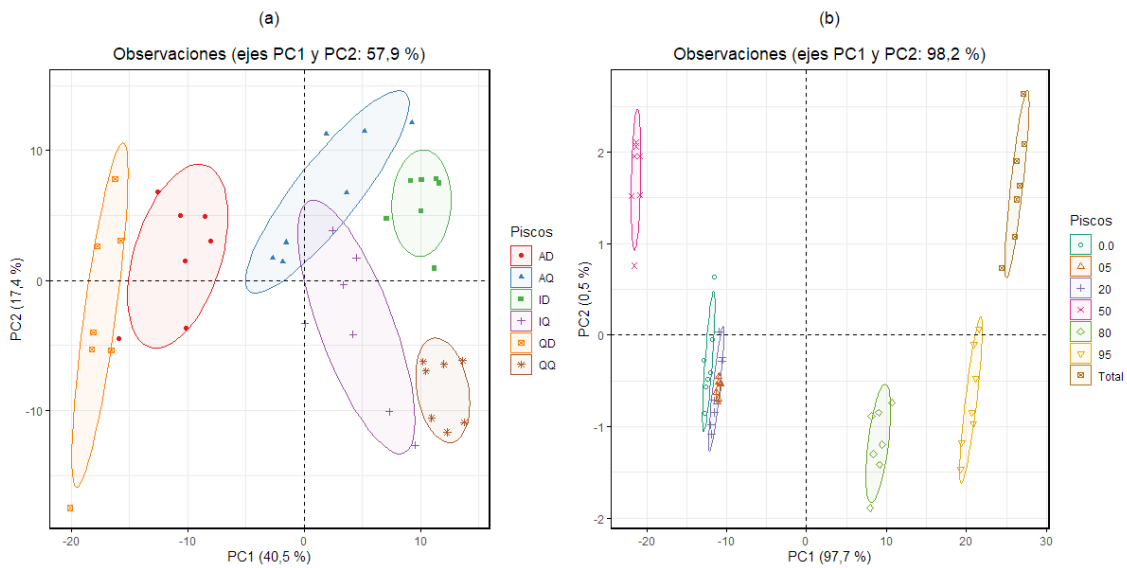


Figura 35. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,05%Pt/SnO₂//ZY.

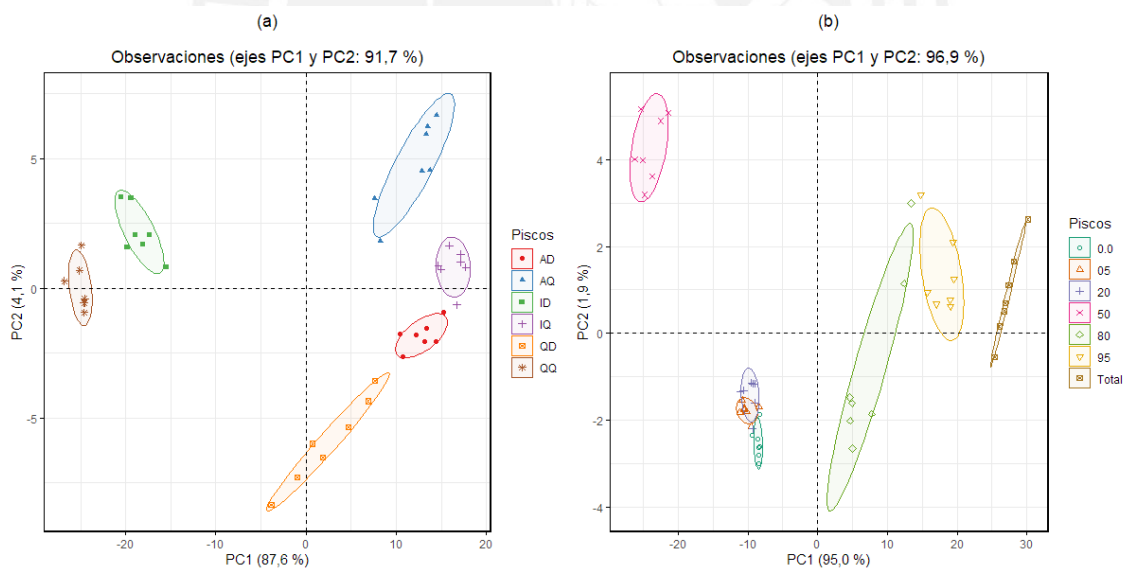


Figura 36. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,10%Pt/SnO₂//ZY.

En general, se observa que los PCA de los sensores basados en óxido de estaño con recubrimiento de zeolita-Y presentaron una mejor diferenciación comparados con sus homólogos, pero sin recubrimiento, como se puede apreciar al compararse las Figuras 28 y 34; 29 y 35; 30 y 36. Si bien el recubrimiento de zeolita-Y genera una reducción en

la intensidad de la respuesta obtenida de los sensores, también se observó el efecto de tamiz molecular que tiene la zeolita-Y para retener las moléculas que pueden ocasionar algún tipo de interferencia en los componentes volátiles mayoritarios en el Pisco (congéneres), mejorando su capacidad de discriminación del sensor. Esto se evidencia, en general, por el incremento de la selectividad de los sensores con recubrimiento de zeolita-Y.

Para realizar estudios estadísticos más detallados, se escogieron aquellos sensores que mostraron mejores respuestas de sensado, con y sin recubrimiento de Zeolita-Y, los cuales se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Sensores con mejor capacidad de diferenciación de muestras de Pisco.

Sensores basados en ZnO sin recubrimiento de zeolita-Y	Sensores basados en ZnO con recubrimiento de zeolita-Y	Sensores basados en SnO ₂ sin recubrimiento de zeolita-Y	Sensores basados en SnO ₂ con recubrimiento de zeolita-Y
ZnO	ZnO//ZY	SnO ₂	SnO ₂ //ZY
1,5%Ag/ZnO	1,0%Ag/ZnO//ZY	0,05%Pt/SnO ₂	0,05%Pt/SnO ₂ //ZY
2,0%Ag/ZnO	2,0%Ag/ZnO//ZY	0,10%Pt/SnO ₂	0,10%Pt/SnO ₂ //ZY

Se inició este estudio aplicando el **Análisis por Agrupamiento Jerárquico** a los resultados de sensado obtenidos considerando las variedades de Pisco (Figuras 37 y 38) y mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña (Figuras 39 y 40). Los resultados se presentan en gráficos denominados dendogramas, en los que las muestras con mayor similitud se agrupan en clústeres, en base a la proximidad de los resultados de sensado.

Se observa en la Figura 37 que las respuestas obtenidas con los sensores a base de óxido de zinc puro y dopados con plata, con y sin recubrimiento de zeolita agrupan en un solo clúster a las muestras de Pisco Quebranta (QD). Sin embargo, las señales correspondientes al Pisco Quebranta (QQ) se agrupan en el mismo clúster con las correspondientes al Pisco Italia (ID). En forma similar, se agrupan en un mismo clúster las muestras de Pisco Acholado (AD y AQ) junto con las obtenidas de Pisco Italia (IQ). Las señales obtenidas con los Piscos por los sensores en los casos agrupados en el mismo clúster posiblemente se asemejen por la similitud en los componentes volátiles de los Piscos ID y QQ; y en el otro caso, en los Piscos AD, AQ e IQ.

Por otro lado, las respuestas de grupos de sensores basados en óxido de estaño, con y sin dopado de platino y con y sin recubrimiento de zeolita permitieron agrupar parcialmente a los Piscos del tipo Acholado por su similitud, pero congregaron en el mismo clúster a las muestras de Pisco Quebranta QQ e Italia IQ, respectivamente.

En la Figura 38 se muestra el dendograma de los resultados del análisis de variedades de Pisco obtenidos con los sensores a base de óxido de estaño con y sin dopado con platino. Para aquellos sensores SnO₂ sin recubrimiento de zeolita (Figura 38a) se observa en el dendograma la formación de tres clústeres. En el primero, se encuentran agrupados los resultados de los Piscos ID y QQ (de diferente marca comercial); en el segundo se ubican los Piscos IQ y AQ, que pertenecen a la misma marca comercial. En forma similar, en el tercer clúster se agrupan los Piscos AD y QD, también son de la misma comercial. Por otro lado, cuando estos mismos sensores tienen recubrimiento de zeolita-Y, también se observan tres clústeres cuya conformación se distingue en que en este nuevo en un clúster se agrupan los piscos AD, AQ y IQ, en un solo clúster aparecen las señales del Pisco QD. Finalmente, el tercer clúster es similar al del caso anterior (Piscos QQ e ID).

Por lo observado, esto parece indicar que la zeolita actúa como un tamiz molecular separando en forma más eficiente a los componentes de los Piscos QD y lo diferencia del pisco AD. Asimismo, esto parece indicar que el Pisco AD presenta características más cercanas a los Piscos IQ y AQ. Este comportamiento resulta lógico si se toma en cuenta que los Piscos AQ y AD son del tipo Acholado.

En la Figura 39 los dendogramas mostrados corresponde al análisis de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña empleando los sensores de óxido de zinc dopados con plata. Los resultados para el caso de los sensores sin recubrimiento de zeolita-Y (Figura 39a) son concordantes con los del PCA, es decir, se observa la formación de tres clústeres, en el primero, se observa la agrupación únicamente de las muestras correspondientes al aguardiente de caña puro (100 %); en el segundo, se agrupan las dos mezclas con mayor contenido de aguardiente de caña (80 y 95 %), y en el tercero se agrupan aquellas con un contenido de aguardiente de caña menor o igual al 50 %. En la Figura 39b, que corresponde a los resultados obtenidos de los sensores con recubrimiento de zeolita se observa nuevamente la formación de tres clústeres con una distribución similar al de la Figura 39a. Esto parece indicar que el recubrimiento de zeolita-Y no logra generar una mayor diferenciación cuando se trata de mezclas de Pisco con aguardiente de caña.

En la Figura 40, se muestra los dendogramas del análisis de mezclas de Pisco con aguardiente de caña empleando los sensores de óxido de estaño dopados con platino. Los resultados considerando los sensores sin recubrimiento de zeolita (Figura 40a) muestran la formación de 3 clústeres agrupados en base al contenido de aguardiente de caña. En el primero se agrupan los de mayor concentración (100, 95 y 80 %); en el segundo, los de 50 %; y en el tercero, los de menor porcentaje (0, 5 y 20 %). Por otro lado, con estos mismos sensores con recubrimiento de zeolita (Figura 40b) donde se

aprecia la formación de cuatro clústeres, dos de ellos son similares al caso anterior (uno con aguardiente de caña al 50 % y el otro con mezclas al 0, 5 y 20 %). La presencia del recubrimiento con zeolita permite aislar en un solo clúster la mezcla que contiene 80 % de aguardiente de caña, agrupando en el cuarto clúster las mezclas con mayor porcentaje (100 y 95 %). Este efecto parece indicar que para este caso, la zeolita sí actúa como tamiz molecular incrementando la selectividad de los sensores hacia los componentes volátiles que presentan un tamaño de poro similar o menor a la porosidad de la zeolita.

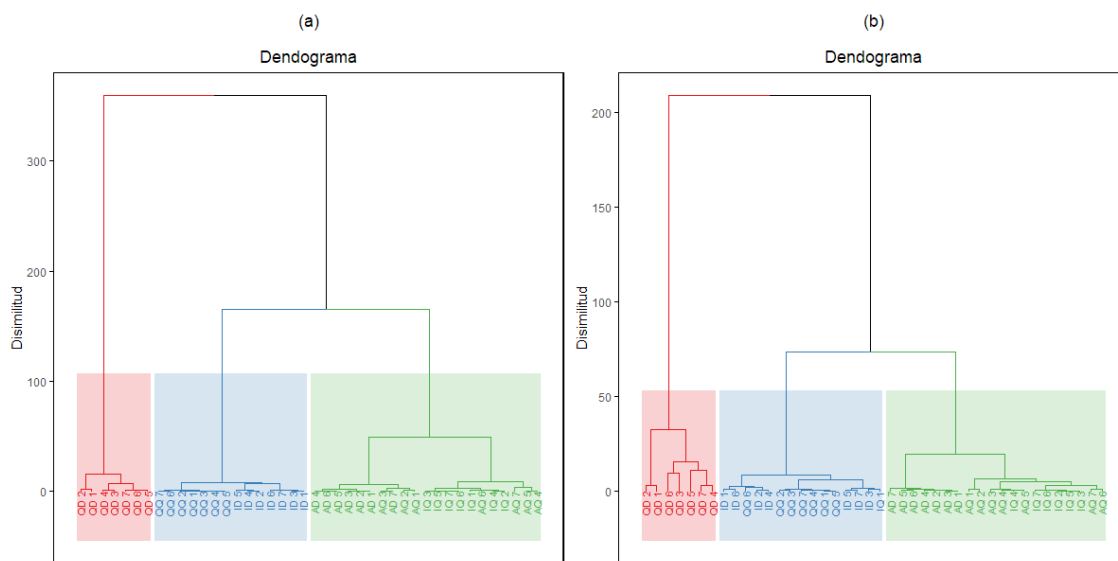


Figura 37. Dendrograma de los resultados del análisis de variedades de Pisco empleando los resultados de los mejores sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.

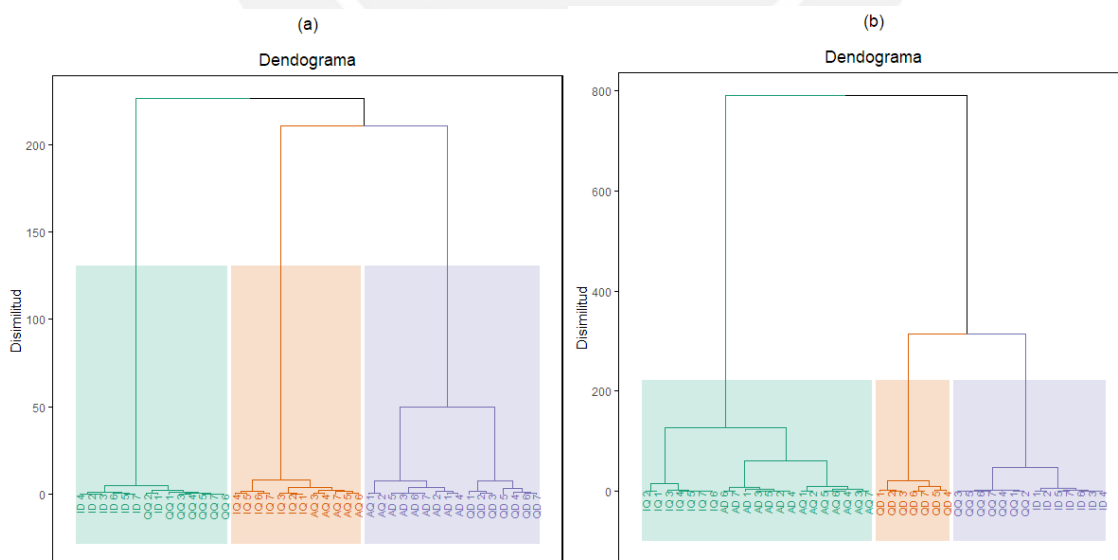


Figura 38. Dendrograma de los resultados del análisis de variedades de Pisco empleando los resultados de los mejores sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.

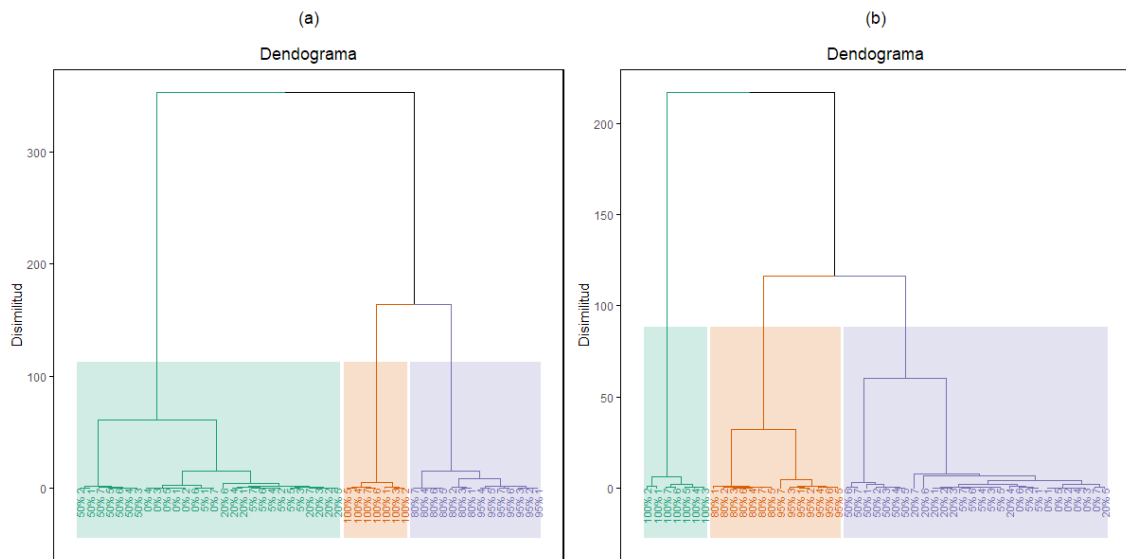


Figura 39. Dendrograma del análisis de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña empleando los resultados de los mejores sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.

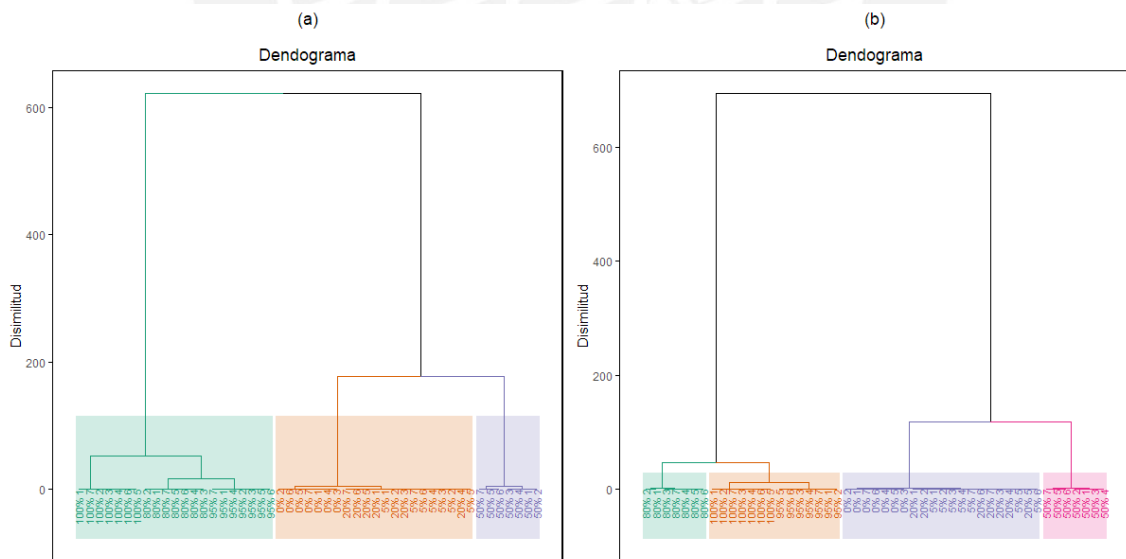


Figura 40. Dendrograma del análisis de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña empleando los resultados de los mejores sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y.

7.5.2. Análisis Clasificatorios Supervisados

Se realizaron los siguientes Análisis Clasificatorios Supervisados: Máquinas de Soporte Vectorial (SVM), Algoritmo de K vecinos más próximos (KNN) y Bosques Aleatorios (RF) sobre los resultados del análisis de sensado de las muestras de variedades de Pisco y de las mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña utilizando los sensores mostrados en la Tabla 14.

Se trabajó con seis muestras de diferentes Piscos y un total de siete mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en diferentes proporciones. Para todos los modelos las señales de respuesta de sensado fueron separadas en dos grupos. Un grupo de entrenamiento con 4 observaciones por cada tipo de muestra, y un grupo de prueba con 3 observaciones/muestra, conformando un conjunto de prueba con 18 observaciones (3 observaciones x 6 muestras) para el análisis de variedades de Pisco y un conjunto de prueba con 21 observaciones (3 observaciones x 7 mezclas) para el análisis de mezclas de Pisco con aguardiente.

Como se describió anteriormente en la metodología (ítem 6.7.2 Análisis Clasificatorio Supervisado), se crearon modelos optimizados para la predicción de las etiquetas (identidades) de las muestras analizadas. Como resultado, se presentan las tasas de éxito para la predicción de la variedad de Pisco (Tabla 15) y para establecer el grado de mezcla de Pisco Quebranta con aguardiente de caña (Tabla 16).

Considerando las variedades de Pisco y los sensores a base de óxido de zinc, los métodos SVM lineal, SVM polinomial y RF dieron una tasa de éxito por encima del 80%, con lo cual se pudo predecir con esta exactitud la variedad de Pisco analizado.

En forma similar, para los sensores a base de óxido de zinc con recubrimiento de zeolita, ninguno de los métodos superó el 70 % de tasa de éxito excepto con el método RF, con el cual se obtuvo una tasa de éxito del 94,4 %. Este resultado anómalo se puede interpretar como un error de sobreajuste del modelo debido al reducido número de observaciones de entrenamiento empleadas.

Los bajos porcentajes de éxito del resto de los modelos sugieren que este tipo de sensores no permiten una adecuada diferenciación de variedades de Pisco. Esto podría deberse a la baja sensibilidad que mostraron estos sensores a las muestras analizadas. En el caso de los sensores basados en óxido de estaño puro y dopado con platino, sin recubrimiento de zeolita-Y, se consiguieron tasas de éxito de hasta 100 % usando los modelos SVM lineal, SVM polinomial, SVM radial, RF y KNN con $K = 1$ y 3. Estos resultados confirman la capacidad clasificatoria de este tipo de sensores en el análisis de variedades de Pisco. En forma comparativa, para los mismos sensores anteriores con recubrimiento de zeolita, solo los modelos SVM lineal, SVM polinomial y RF consiguieron tasas de éxito del 100 % en la clasificación de las variedades de Piscos, y

el resto de los modelos también obtuvo tasa de éxito mayores al 75 %. Esto indicaría que los sensores a base de óxidos de estaño presentan una mayor capacidad de predicción de variedades de Pisco en comparación de sus homólogos basados en óxido de zinc, siendo los modelos SVM lineal, SVM polinomial y RF aquellos que permiten optimizar la capacidad de predicción.

Tabla 15. Tasas de éxito de los modelos predictivos para variedades de Pisco.

Algoritmo	Tasa de éxito (%)	Tasa de éxito (%)	Tasa de éxito (%)	Tasa de éxito (%)
	Grupo Ag/ZnO	Grupo Ag/ZnO//ZY	Grupo Pt/SnO ₂	Grupo Pt/SnO ₂ //ZY
SVM lineal	83,3	66,7	100	100
SVM poli	83,3	66,7	100	100
SVM radial	72,2	61,1	100	94,4
RF	83,3	94,4	100	100
KNN (k=1)	72,2	61,1	100	94,4
KNN (k=2)	61,1	50,0	88,9	88,9
KNN (k=3)	55,6	50,0	100	88,9
KNN (k=4)	55,6	50,0	88,9	77,8
KNN (k=5)	55,6	50,0	94,4	94,4
KNN (k=6)	50,0	44,4	83,3	88,9

Para el análisis de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña, utilizando los sensores a base de óxido de zinc dopados con plata y sin recubrimiento de zeolita (Tabla 16) se encuentra que todos los modelos poseen una tasa de éxito por encima del 75 %, lo que indicaría que con estos sensores es posible lograr con mayor éxito una clasificación de mezclas de Pisco con aguardiente de caña en distintas proporciones. Por el contrario, cuando estos mismos sensores son recubiertos con zeolita, solo con los modelos SVM lineal, SVM polinomial y RF se obtienen tasas de éxito mayores al 75%, por lo que se deduce que estos tres modelos son los más apropiados para realizar el análisis predictivo clasificatorio.

Para el caso de los sensores a base de óxido de estaño dopados con platino sin recubrimiento de zeolita, en todos los modelos con excepción del SVM radial se obtuvieron tasas de éxito mayores al 80 %. Un comportamiento similar se observó para el caso de los mismos sensores con recubrimiento de zeolita. En este caso, la tasa de éxito en general fue mayor al 75 %, con excepción del método SVM radial.

Los resultados confirman que los sensores a base de óxido de estaño sin y con

recubrimiento de zeolita son más selectivos en la predicción de la identidad de las mezclas de Pisco con aguardiente de caña que con sus homólogos a base de óxido de zinc.

Adicionalmente, se observa que el recubrimiento de zeolita no resulta favorable al ser aplicado sobre los sensores basados en óxido de zinc, dado que reduce la sensibilidad de los sensores en contacto con los componentes volátiles de las mezclas analizadas.

Tabla 16. Tasas de éxito de los modelos predictivos para mezclas de Pisco y aguardiente de caña.

Algoritmo	Tasa de éxito (%)	Tasa de éxito (%)	Tasa de éxito (%)	Tasa de éxito (%)
	Grupo Ag/ZnO	Grupo Ag/ZnO//ZY	Grupo Pt/SnO ₂	Grupo Pt/SnO ₂ //ZY
SVM lineal	90,5	81,0	95,2	85,7
SVM polinomial	85,7	81,0	95,2	81,0
SVM radial	95,2	71,4	61,9	61,9
RF	95,2	85,7	90,5	90,5
KNN (k=1)	95,2	71,4	95,2	85,7
KNN (k=2)	100	57,1	90,5	90,5
KNN (k=3)	81,0	61,9	90,5	76,2
KNN (k=4)	81,0	66,7	81,0	85,7
KNN (k=5)	85,7	57,1	95,2	76,2
KNN (k=6)	76,2	57,1	81,0	85,7

8. CONCLUSIONES

1. Se prepararon óxidos de zinc dopados con plata (0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 % w/w) empleando síntesis hidrotérmica con un rendimiento del 20 %. Asimismo, se obtuvieron óxidos de estaño dopados con platino (0,05; 0,10; 0,15 y 0,20 % w/w) por impregnación por vía húmeda con un rendimiento del 97 %. Para todos los casos, se prepararon sensores sin y con recubrimiento de zeolita-Y.
2. La caracterización realizada por FTIR y DRX no permitió detectar las señales asociadas a los metales dopantes (Ag y Pt) presentes en los sensores, posiblemente debido al bajo contenido metálico o a la baja temperatura de calcinación que dificultó la formación de cristales con tamaño suficiente para ser detectados.

3. Se seleccionaron grupos de sensores por el tipo de óxido empleado (óxido de zinc y óxido de estaño) conformando en cada caso una nariz electrónica que sirvió para realizar la diferenciación de los Piscos por su variedad y para los casos de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en diferentes proporciones.
4. Se encontró que todos los sensores preparados presentaron una buena estabilidad y reproducibilidad en las señales de respuesta, siendo los mejores $0,05\%Pt/SnO_2//ZY$ y $0,05\%Pt/SnO_2$.
5. Tomando en cuenta la temperatura de trabajo, todos los sensores con recubrimiento de Zeolita-Y incrementaron su sensibilidad a la temperatura de trabajo de $220\text{ }^\circ\text{C}$. Este mismo efecto se logró a $240\text{ }^\circ\text{C}$ al utilizar los mismos sensores sin recubrimiento de Zeolita-Y.
6. A partir de la comparación de los PCA, se encontró que los sensores $1,5\%Ag/ZnO$; $0,10\%Pt/SnO_2$; $SnO_2-b//ZY$ y $0,10\%Pt/SnO_2//ZY$ lograron una mayor diferenciación de las muestras de Pisco por su variedad, con una varianza total explicada por encima del 88 %. Se observó que, solo en los sensores a base de óxido de estaño, el recubrimiento de Zeolita-Y favoreció la diferenciación de las muestras analizadas.
7. En el caso de mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña, los métodos PCA y HCA lograron una buena diferenciación en las mezclas con alto contenido de aguardiente (por encima del 50 % en volumen).
8. En base a la mayor tasa de éxito reportados en la predicción de los Piscos según su variedad y para las mezclas de Pisco con aguardiente de caña, se determinó que los modelos SVM lineal, SVM polinomial y RF son los más recomendables para trabajar con los sensores preparados.
9. Los sensores basados en óxidos de estaño dopados con platino, sin y con recubrimiento de zeolita-Y, proporcionaron los mejores resultados en la diferenciación de Pisco según su variedad y para las mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en distinta proporción.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Reglamento de la Denominación de Origen Pisco [en línea]. Lima: Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual, 2011. [Fecha de acceso: 5 de mayo de 2018]. Disponible en: https://www.indecopi.gob.pe/documents/20195/200722/6+Reglamento_DO-PISCO.pdf
2. Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales. *Norma Técnica Peruana. NTP 211.001 2006: «Bebidas alcohólicas. Pisco. Requisitos»*, 7ª edición, de fecha 2 de noviembre de 2006. Lima: Indecopi. [Fecha de acceso: 6 de mayo de 2018]. Disponible en: <https://web.archive.org/web/20110304040026/http://bvirtual.indecopi.gob.pe/normas/211.001.pdf>
3. Lopez Vasquez, C.; Bollaín, M.H.; Berstsch, K.; Orriols, I. Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits. *Food Control*, **21**, 11 (2010) 1436–1441.
4. Cacho, J.; Culleré, L.; Moncayo, L.; Palma, J.C.; Ferreira, V. Characterization of the aromatic profile of the Quebranta variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and chemical analysis. *Flavour and Fragrance Journal*, **27**, 4 (2012) 322–333.
5. Cacho, J.; Moncayo, L.; Palma, J.C.; Ferreira, V.; Culleré, L. Characterization of the aromatic profile of the Italia variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography coupled with flame ionization and mass spectrometry detection systems. *Food Research International*, **49** (2012) 117–145.
6. Cacho, J.; Culleré, L.; Moncayo, L.; Palma, J.C.; Ferreira, V. Comparison of the aromatic profile of three aromatic varieties of Peruvian pisco (Albilla, Muscat and Torontel) by chemical analysis and gas chromatography-olfactometry. *Flavour and Fragrance Journal*, **28**, 5 (2013) 340–352.
7. Cacho, J.; Moncayo, L.; Palma, J.C.; Ferreira, V.; Cullere, L. The impact of grape variety on the aromatic chemical composition of non-aromatic Peruvian pisco. *Food Research International*, **54** (2013) 373–381.
8. Tarttelin Hernandez, P.; Naik, A.J.T.; Newton, E.J.; Hailes, S.; Parkin, I.P. Assessing the potential of metal oxide semiconducting gas sensors for illicit drug detection markers. *J. Mater. Chem. A.*, **2** (2014), 8952–8960.
9. Wales, D.J.; Grand, J.; Ting, V.P.; Burke, R.D.; Edler, K. J.; Bowen, C.R.; Mintova, S.; Burrows, A.D. Gas sensing using porous materials for automotive applications. *Chem. Soc. Rev.*, **44** (2015) 4290–4321.

10. Li, Y.; Chen, N.; Deng, D.; Xing, X.; Xiao, X.; Wang, Y. Formaldehyde detection: SnO₂ microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity, *Sens Actuators B: Chem*, **238** (2017) 264–273.
11. Xu, G.; Zhang, X.; Cui, H.; Chen, Z.; Ding, J.; Zhan, X. Preparation of mesoporous SnO₂ by solvothermal method using *Stahliaanthus involucreatus* leaves and application to n-butanol sensor. *Powder Technology*, **302** (2016) 283–287.
12. Hu, Z.; Li, X.; Wang, H.; Niu, Ch.; Yuan, Y.; Yue, T. A novel method to quantify the activity of alcohol acetyltransferase Using a SnO₂-based sensor of electronic nose. *Food Chemistry*, **203** (2016) 498–504.
13. Wang, L.; Wang, Y.; Yu, K.; Wang, S.; Zhang, Y.; C. Wei. A novel low temperature gas sensor based on Pt-decorated hierarchical 3D SnO₂ nanocomposites. *Sens Actuators B: Chem*, **232** (2016) 91–101.
14. Zhu, L; Zeng, W. Room Temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sens Actuators A: Phys*, **267** (2017) 242–261.
15. A.S.M. Iftexhar Uddin, Duy-Thach Phan, Gwi-Sang Chung. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. *Sens Actuators B: Chem* **207** (2015) 362–369.
16. Binions, R.; Afonja, A.; Dungey, S.; Lewis, D. W.; Parkin, I.P.; Williams, D. E. Discrimination Effects in Zeolite Modified Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor. *IEEE Sensor*, **97**, 1 (2011) 1090–1095.
17. Resolución N° 13880-2017/DSD-INDECOPI, de fecha 26 de julio de 2017 [en línea]. Lima: Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual. [Fecha de acceso: 20 de junio de 2018]. Disponible en:
<https://www.indecopi.gob.pe/documents/20795/1828695/693342+THE+PISCO+LAB++%281%29.pdf>
18. Medidas de fiscalización para proteger la denominación de origen Pisco, de fecha 14 de diciembre de 2015 [en línea]. Lima: Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual. [Fecha de acceso: 8 de mayo de 2018]. Disponible en:
<https://www.indecopi.gob.pe/documents/20195/200722/3+comunicadoPrensaPiscoV2.pdf>
19. Indecopi. El Indecopi decomisó 204 botellas y sachets (sobres) que contenían bebidas alcohólicas en licorerías de San Borja porque eran comercializadas como Pisco al parecer de manera irregular. 9 de febrero de 2018. [Fecha de acceso: 20 de mayo de 2018]. Disponible en:

- <https://gestion.pe/economia/indecopi-protege-denominacion-origen-pisco-inspecciones-lima-y-provincias-226957>
20. Manuel Cadenas Mujica. Indecopi concluye: conocida marca Vargas no es pisco [en línea]. 11 de febrero de 2015. [Fecha de acceso: 20 de junio de 2018]. Disponible en: <https://www.layemadelgusto.com/piscos/indecopi-concluye-vargas-no-es-pisco>
 21. Redacción Gestión. ADEX: ¿Cómo evolucionan las exportaciones de Pisco? Diario Gestión [en línea]. 7 de junio de 2017. [Fecha de acceso: 4 de mayo de 2018]. Disponible en: <https://gestion.pe/economia/adex-evolucionan-exportaciones-pisco-136707>
 22. Claudia Paan. Esta es la situación real del pisco en el Perú [Análisis]. Diario El Comercio [en línea]. 5 de junio de 2017 [Fecha de acceso: 19 de junio de 2018]. Disponible en: <https://elcomercio.pe/economia/negocios/situacion-real-pisco-peru-analisis-428825>
 23. Diario Gestión. Ignacio Medina - El Debate decisivo sobre el Pisco 2 [video]. 29 de marzo de 2014. [Fecha de acceso: 28 de junio de 2018] [2:46 min]. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=NL09cmKaQlw>
 24. Diario Gestión. Ignacio Medina Debate Pisco 3 [video]. 30 de marzo de 2014. [Fecha de acceso: 28 de junio de 2018] [2:57 min]. Disponible en: https://www.youtube.com/watch?v=kY_MzB089LA
 25. El Indecopi y el Consejo Regulador del Pisco trabajan para fortalecer la administración de la Denominación de Origen Pisco [en línea]. Lima: Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual; 2016. [Fecha de acceso: 28 de junio de 2018]. Disponible en: https://www.indecopi.gob.pe/noticias/-/asset_publisher/E4hIS8IHZWs9/content/el-indecopi-y-el-consejo-regulador-del-pisco-trabajan-para-fortalecer-la-administracion-de-la-denominacion-de-origen-pisco?inheritRedirect=false
 26. Manuel Cadenas Mujica. El audio completo sobre el bidestilado de Rotondo [en línea]. 21 de agosto de 2013. [Fecha de acceso: 13 de mayo de 2018]. Disponible en: <https://www.layemadelgusto.com/el-audio-completo-sobre-el-bidestilado-de-rotondo/>
 27. Manuel Cadenas Mujica. Juan C. Palma: “Consejo Regulador no tiene ni para el té”. [en línea]. 27 de mayo de 2014. [Fecha de acceso: 13 de mayo de 2018]. Disponible en:

<https://www.layemadelgusto.com/juan-c-palma-consejo-regulador-no-tiene-ni-para-el-te/>

28. Diario Gestión. Lucero Villagarcia Debate sobre el Pisco 2 [video]. 29 de marzo de 2014. [fecha de acceso 28 de junio de 2018] [2:52 min]. Disponible en: https://www.youtube.com/watch?v=eIl_hxBNkq4
29. Schreyer, Martin; Guo, Liangfeng; Thirunahari, Satyanarayana; Gao, Feng; Garland, Marc. Simultaneous determination of several crystal structures from powder mixtures: the combination of powder X-ray diffraction, band-target entropy minimization and Rietveld methods. *Journal of Applied Crystallography*, **47** (2014) 659–667.
30. Hadis Morkoç, Ümit Özgür. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2009.
31. Ashrafi, A.; Jagadish, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 071101.
32. Recio, J.M.; Blanco, M.A.; Luaña, V.; Pandey, R.; Gerward, L.; Staun Olsen, J. Compressibility of high-pressure rock salt phase of ZnO. *Physical Review B: Condensed Matter*, **58** (1998) 8949–8954.
33. Bera, A.; Basak, D. Correlation between the microstructure and the origin of the green luminescence in ZnO: A case study on the thin films and nanowires. *Chemical Physics Letters*, **476** (2009) 262-266.
34. Getie, S.; Belay, A.; Chandra Reddy A.R.; Belay, Z. Synthesis and Characterizations of Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial Applications. *J Nanomedic Nanotechnol*, **S8** (2017) 1-8.
35. Rajesh Kumar, Girish Kumar, O. Al-Dossary, Ahmad Umar. ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—A review. *Mater. Express*, **5** (2015) 3–23.
36. Moreira, N.H.; Aradi, B.; da Rosa, A.L.; Frauenheim, T. Native defects in ZnO nanowires: atomic relaxations, relative stability, and defect healing with organic acids. *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 18860–18865.
37. Morazzoni, F.; Scotti, R.; Volonte, S. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86** (1990) 1587–1591.
38. P. Grundler; Chemical Sensors: An introduction for Scientists and Engineers. Berlín: Springer, 2007.
39. R. Sankar Ganesh, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa. Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and

- nanoellipsoids at low temperature. *Sens Actuators B: Chem.* **255** (2018) 672–683.
40. Das, S.; Jayaraman, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, **66** (2014) 112–225.
 41. Kim, Y.-I.; Jung, M.-J.; Kim, K.H. Application of inverse pole figure to Rietveld refinement: III. Rietveld refinement of SnO₂ thin film using X-ray diffraction data. *The Korean Journal of Ceramics*, **6** (2000) 354–358.
 42. Gurlo, A. Insights into the Mechanism of Gas Sensor Operation, en *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*, Carpenter, M.; Mathur, S.; Kolmakov, A. (ed.) New York: Springer, 2013.
 43. Yamazoe, N.; Shimano, K. Fundamentals of semiconductor gas sensors, en *Semiconductor Gas Sensors*, Jaaniso, R.; Kiang Tan (ed.) Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013.
 44. Habgood, M.; Harrison, N. An ab initio study of oxygen adsorption on tin dioxide. *Surf. Sci.*, **602** (2008) 1072–1079.
 45. Sahm, T.; Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U. Basics of oxygen and SnO₂ interaction; work function change and conductivity measurements. *Sens. Actuators B*, **118** (2006) 78.
 46. Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides, en *Metal Oxides, Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro. (ed.) Boca Raton: CRC Press, 2006.
 47. Tan, W.; Yu, Q.; Ruan, X.; Huang, X. Design of SnO₂-based highly sensitive ethanol gas sensor based on quasi molecular-cluster imprinting mechanism. *Sens Actuators B: Chem*, **212** (2015) 47–54.
 48. Degler, D.; Pereira de Carvalho, H.; Kvashnina, K.; Grunwaldt, J.D.; Weimara, U.; Barsan, N. Structure and chemistry of surface-doped Pt:SnO₂ gas sensing materials. *RSC Adv.* **6** (2016) 28149–28155.
 49. Degler, D.; Müller, S.; Doronkin, D.; Wang, D.; Grunwaldt, J.D.; Weimar, U.; Barsan, N. Platinum Loaded Tin Dioxide: A Model System for Unravelling the Interplay between Heterogeneous Catalysis and Gas Sensing. *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 2034–2046.
 50. Frising, T.; Leflaive, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, **114** (2008) 27–63.
 51. Baur, W.H. On the cation and water positions in faujasite. *Am. Mineral.*, **49** (1964) 697–704.
 52. McCusker, L.B.; Baerlocher, C. Zeolite Structures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **137** (2001) 37–67.

53. Belaya, L.A.; Doronin, V.P.; Sorokina, T.P.; Gulyaeva, T.I. Thermal Stability of Zeolites Y and ZSM-5 in Matrices of Various Compositions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **82**, 2 (2009) 236–242.
54. Halasz, I.; Kim, S.; Marcus, B. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites. *Molecular Physics*, **100**, 19 (2002) 3123–3132.
55. Baerlocher, Ch.; McCusker, L.; Olson, D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Sexta edición. Elsevier, 2007.
56. Afonja, A.; Binions, R.; Dungey, S.; Parkin, I.; Lewis, D.; William, D.E. Zeolites as transformation elements in discriminating semiconductor metal oxide sensors. *Procedia Engineering* **5** (2010) 103–106.
57. Binions, R.; Davies, H.; Afonja, A.; Dungey, S. Zeolite-Modified Discriminating Gas Sensors, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) 46–51.
58. Cetó, X.; González-Calabuig, A.; Capdevila, J.; Puig-Pujol, A.; del Valle, M. Instrumental measurement of wine sensory descriptors using a voltammetric electronic tongue. *Sens Actuators B: Chem.* **207** (2015) 1053–1059.
59. Fija Reglamento de la Denominación de Origen Pisco [en línea]. Santiago: Ministerio de Agricultura; 2000. [Fecha de acceso: 9 de junio de 2018]. Disponible en: <https://www.leychile.cl/N?i=169561&f=2009-04-13&p>
60. Courtney Harrell. Pisco por la Razon o la Fuerza El Debate Entre Perú y Chile Sobre la Denominacion de Origen del Pisco, y sus Implicaciones [en línea]. *Independent Study Project (ISP) Collection*, 712; 2009. [Fecha de acceso: 5 de junio de 2018]. Disponible en: https://digitalcollections.sit.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1712&context=isp_collection
61. Produce. En el 2017 el consumo nacional de pisco alcanzó su pico más alto en los últimos diez años [en línea]. Lima: Ministerio de la Producción; 2 de febrero del 2018. [Fecha de acceso: 26 de junio de 2018]. Disponible en: <https://www.produce.gob.pe/index.php/k2/noticias/item/776-ministra-schol-en-el-2017-el-consumo-nacional-de-pisco-alcanzo-su-pico-mas-alto-en-los-ultimos-diez-anos>
62. Produce. Directorio de Productores de Pisco 2015 [en línea]. Lima: Ministerio de la Producción; 2016 [Fecha de acceso: 14 de mayo de 2018]. Disponible en: <http://ogeiee.produce.gob.pe/index.php/shortcode/oe-directorio/directorio-productores-pisco>
63. Listado de Autorizaciones de Uso de Denominación de Origen [en línea]. Lima: Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual; 2017 [Fecha de acceso: 5 de mayo de 2018]. Disponible

en:

<https://www.indecopi.gob.pe/documents/20795/200046/Listado+de+Autorizaciones+de+Uso+%28Actualizado+al+18-05-2018%29.pdf>

64. Encuesta Nacional de Hogares [recurso en línea]. Lima: Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI); 2017 [Fecha de acceso: 7 de mayo de 2018]. Disponible en: https://webinei.inei.gob.pe/anda_inei/index.php/catalog/613
65. Buiatti S. Beer composition: an overview. En: *Beer in health and disease prevention*. Preedy, V. (Ed.) San Diego: Elsevier, 2009.
66. Bonte W. Alcoholic beverages impurities. Biogenesis, occurrence, pharmacology, physiology and assessment. Lübeck: Schmidt-Römhild, 1987.
67. Rodda, L.N., Beyer, J., Gerostamoulos, D., Drummer, O.H. Alcohol congener analysis and the source of alcohol: A review. *Forensic Science, Medicine, and Pathology*, **9**, 2 (2013) 194–207.
68. de Miranda, M.B.; Martins, N.G.S.; Belluco, A.E.S.; Horii, J.; Alcarde, A.R. Chemical profile of aguardente—Brazilian sugar cane alcoholic drink—aged in oak casks. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, **28** (2008) 84–89.
69. Lachenmeier, D.W.; Musshoff F. Volatile congeners in alcoholic beverages: retrospective trends, batch comparisons and current concentration ranges. *Rechtsmedizin*, **14**, 6 (2004) 454–262.
70. Huckenbeck W, Freudenstein P, Jeszenszky E, Scheil H. Congeners in spirits produced by moonshine distillers. *Blutalkohol*, **40**, 4 (2003) 294–301.
71. Bonte, W.; Decker, J.; Busse J. Congener content of highproof alcoholic beverages. *Blutalkohol*. **15**, 5 (1978) 323–338.
72. Stroehmer, G.; Fauth, R.; Extraktfreie und extraktarme Spirituosen. En: *Spirituosentechnologie*, Kolb, E. (editor). Hamburg: B. Behr's Verlag, 2004.
73. Schulz, K.; Dreßler, J.; Sohnius, E.M.; Lachenmeier, D.W. Determination of volatile constituents in spirits using headspace trap technology. *J Chromatogr A*. **1145** (2007) 204–209.
74. López-Vázquez, C., Herminia Bollaín, M., Berstsch, K.; Drriols, I. Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits. *Food Control*, **21**, 11 (2011) 1436–1441.
75. Shalev-Shwartz, S.; Ben-David, S. Understanding Machine Learning: From Theory to Algorithms. New York: Cambridge University Press, 2014.
76. Hayashi, S.; Nakamori, N.; Kanamori H. Generalized theory of average dielectric constant and its application to infrared absorption by ZnO small particles. *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** (1979) 176–183.

77. Yang, Z.; Liu, Q.H. The structural and optical properties of ZnO nanorods via citric acid-assisted annealing route. *Journal of Materials Science*, **43**, 19 (2008) 6527–6530.
78. Yang, Z.; Zong, X.; Ye, Z.; Zhao, B.; Wang, Q.; Wang, P. The application of complex multiple forklike ZnO nanostructures to rapid and ultrahigh sensitive hydrogen peroxide biosensors. *Biomaterials*, **31**, 29 (2010) 7534–7541.
79. Wahab, R.; Ansari, S. G.; Kim, Y. S.; Song, M.; Shin, H.S. The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9 (2009) 4890–4896.
80. Hosseinpour-Mashkani, S. M., & Ramezani, M. Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition. *Materials Letters*, **130** (2014) 259–262.
81. Epifani, M.; Alvisi, M.; Mirengi, L.; Leo, G.; Siciliano, P.; Vasanelli, L. Sol–Gel Processing and Characterization of Pure and Metal-Doped SnO₂, *Journal of the American Ceramic Society Thin Films*, **84** (2001) 48–54.
82. Gu, F.; Wang, S.F.; Lü, M.K.; Qi, Y.X.; Zhou, G.J.; Xu, D.; Yuan, D. R. Luminescent properties of Mn²⁺-doped SnO₂ nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, **6**, 7 (2003) 882–885.
83. Martyla, A., Kopczyk, M., Marciniak, P., & Przekop, R. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane Complex as a Pt Source for Pt/SnO₂ Catalyst. *Journal of Nanomaterials*, **2014** (2014) 1–9.

ANEXO I

Requisitos organolépticos y fisicoquímicos del Pisco

Tabla 17. Requisitos organolépticos del Pisco según el reglamento de la Denominación de Origen Pisco. Tomado de [1].

Requisitos Organolépticos	Pisco			
Descripción	Pisco puro: de uvas no aromáticas	Pisco puro: de uvas aromáticas	Pisco acholado	Pisco mosto verde
Aspecto	Claro, límpido y brillante	Claro, límpido y brillante	Claro, límpido y brillante	Claro, límpido y brillante
Color	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Olor	Ligeramente alcoholizado, no predomina el aroma a la materia prima de la cual procede, limpio, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.	Ligeramente alcoholizado, recuerda a la materia prima de la cual procede, frutas maduras o sobre maduras, intenso, amplio, perfume fino, estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.	Ligeramente alcoholizado, intenso, recuerda ligeramente a la materia prima de la cual procede, frutas maduras o sobre maduras, muy fino, estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.	Ligeramente alcoholizado, intenso, no predomina el aroma a la materia prima de la cual procede o puede recordar ligeramente a la materia prima de la cual procede, ligeras frutas maduras o sobre maduras, muy fino, delicado, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño.
Sabor	Ligeramente alcoholizado, ligero sabor, no predomina el sabor a la materia prima de la cual procede, limpio, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño	Ligeramente alcoholizado, sabor que recuerda a la materia prima de la cual procede, intenso, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño	Ligeramente alcoholizado, ligero sabor que recuerda ligeramente a la materia prima de la cual procede, intenso, muy fino, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño	Ligeramente alcoholizado, no predomina el sabor a la materia prima de la cual procede o puede recordar ligeramente a la materia prima de la cual procede, muy fino y delicado, aterciopelado, con estructura y equilibrio, exento de cualquier elemento extraño

Tabla 18. Requisitos físicos y químicos del Pisco según el reglamento de la Denominación de Origen Pisco. Tomado de [1].

Requisitos Físicos y Químicos	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Grado alcohólico volumétrico a 20/20 °C (%) ^a	38,0	48,0	NTP 210.052:2013
Extracto seco a 100 °C (g/L)	-	0,6	NTP 211.041:2012
Componentes volátiles y congéneres (mg/100 mL de alcohol anhidro)^b			
Ésteres	10,0	330,0	NTP
- Formiato de etilo ^c	-	-	211.035:2015
- Acetato de etilo	10,0	280,0	
- Acetato de iso-amilo ^c	-	-	
Furfural	-	5,0	NTP 210.025:2010 NTP 211.035:2015
Aldehídos	3,0	60,0	NTP 211.051:2012 NTP 211.035:2015
Alcoholes superiores	60,0	350,0	NTP
- Isopropanol ^d	-	-	211.035:2015
- Propanol ^e	-	-	
- Butanol ^e	-	-	
- Isobutanol ^e	-	-	
- 3-metil-1-butanol ^e	-	-	
- 2-metil-1-butanol ^e	-	-	
Acidez volátil (como ácido acético)	-	200,0	
Alcohol metílico			
- Pisco Puro y Mosto Verde de uvas no aromáticas	4,0	100,0	NTP
- Pisco Puro y Mosto Verde de uvas aromáticas y Pisco acholado	4,0	150,0	210.022:2010 NTP 211.035:2015
Total de componentes volátiles y congéneres	150,0	750,0	

^aLa tolerancia al valor declarado en la etiqueta es de +-1,0 %.

^bSe consideran componentes volátiles y congéneres del Pisco las siguientes sustancias: ésteres, furfural, ácido acético, aldehídos, alcoholes superiores y alcohol metílico.

^cEs posible que no estén presentes.

^dEs posible que no esté presente.

^eDeben estar presentes sin precisar exigencias de máximos y mínimos

ANEXO II

Respuestas de los sensores en el análisis de Pisco

1. Pisco AD

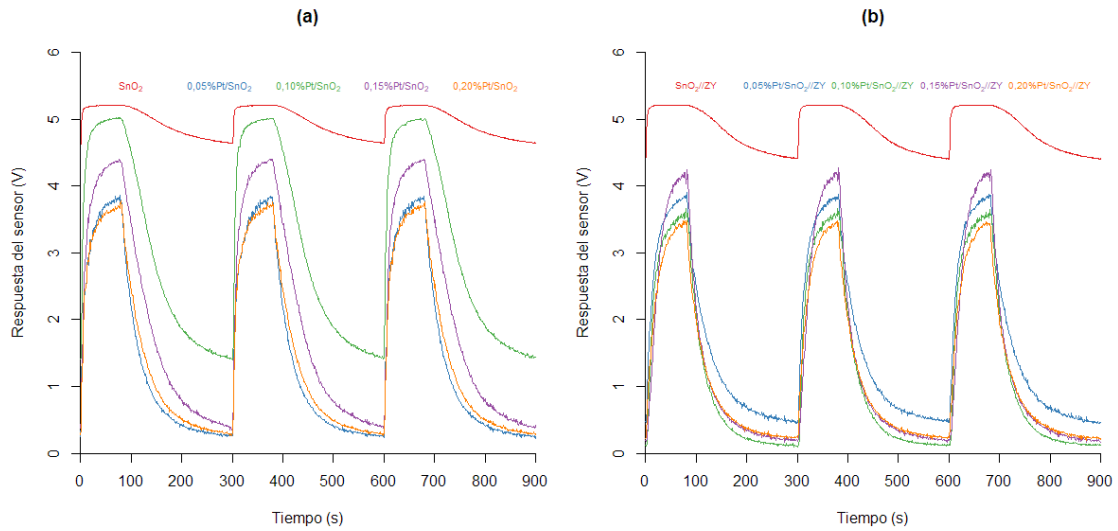


Figura 41. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AD.

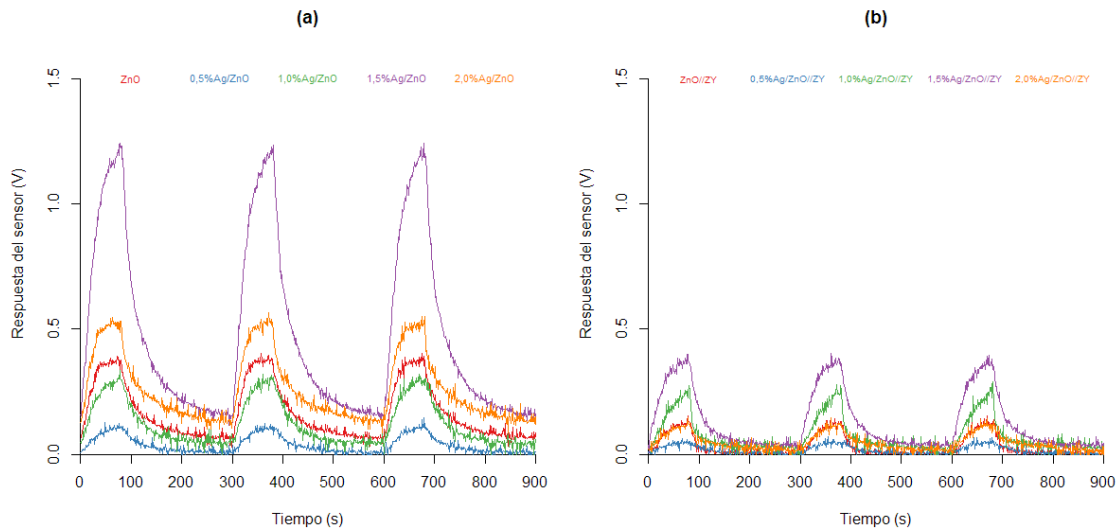


Figura 42. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AD.

2. Pisco ID

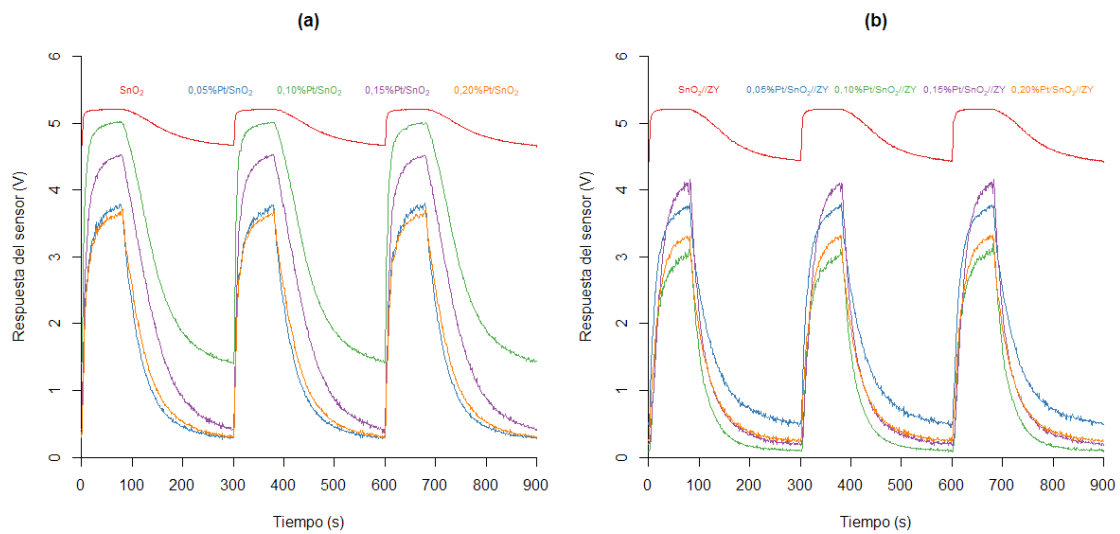


Figura 43. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco ID.

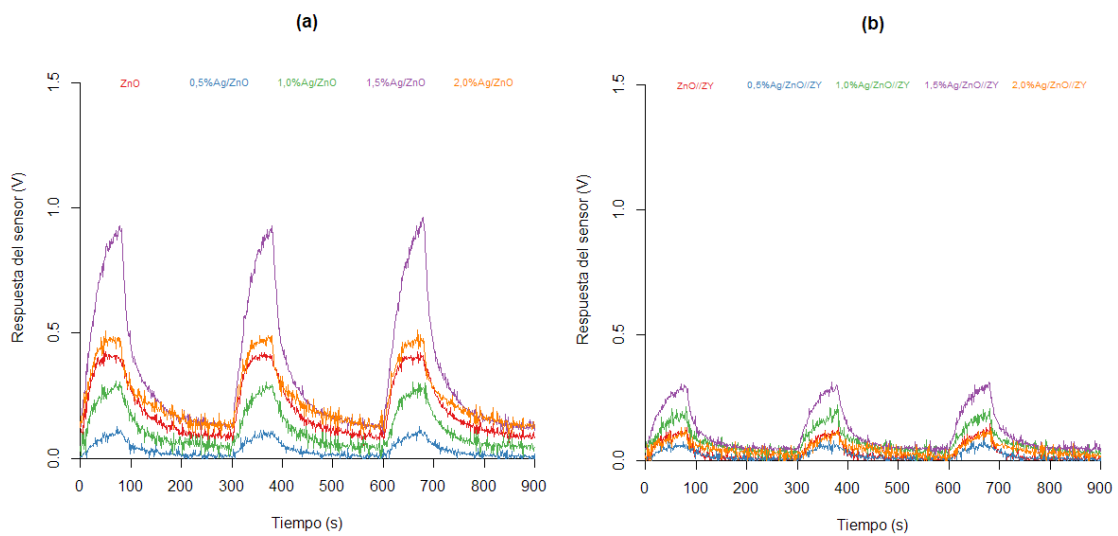


Figura 44. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco ID.

3. Pisco QD

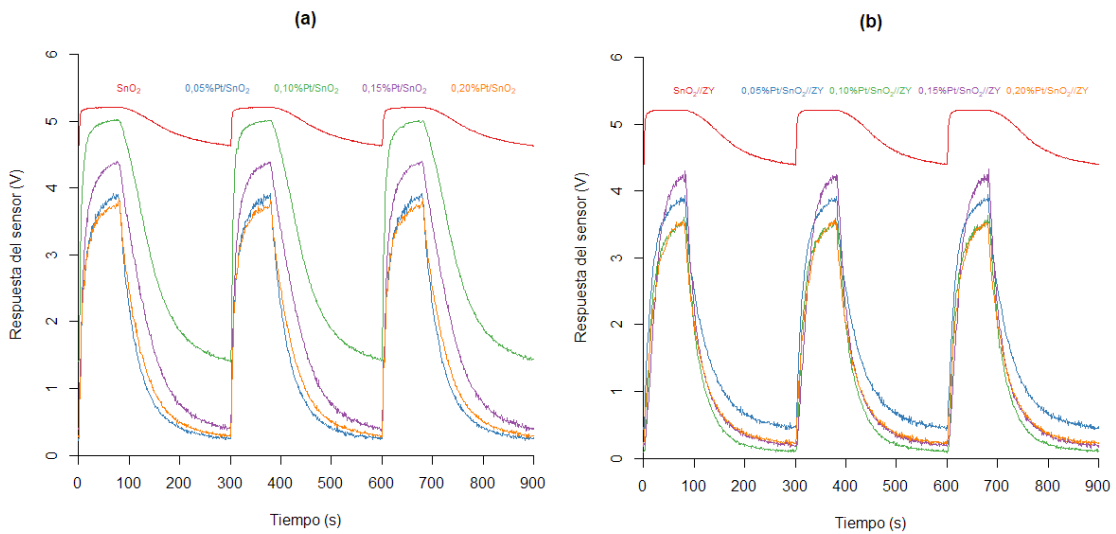


Figura 45. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QD.

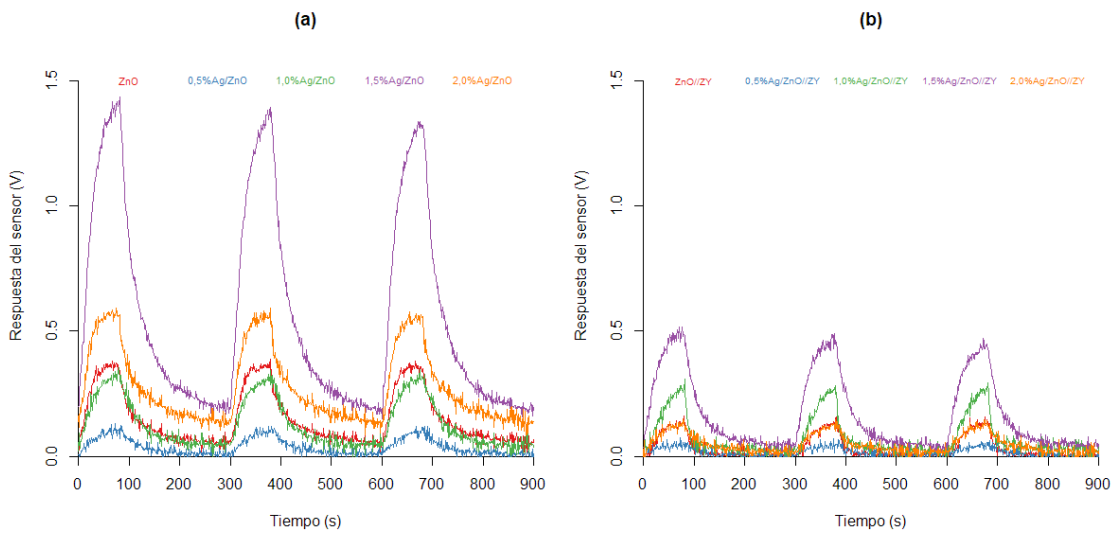


Figura 46. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QD.

4. Pisco AQ

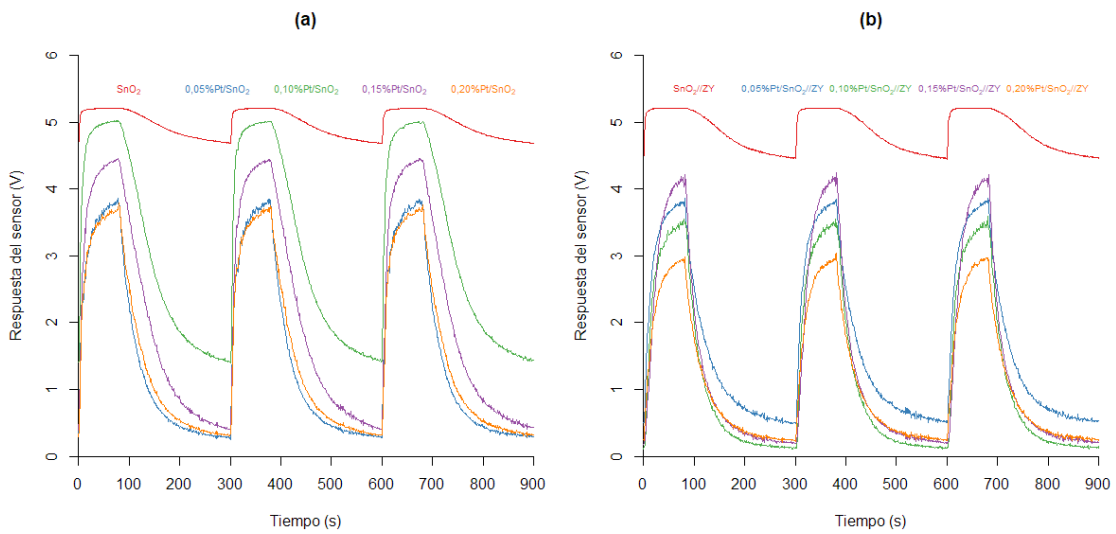


Figura 47. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AQ.

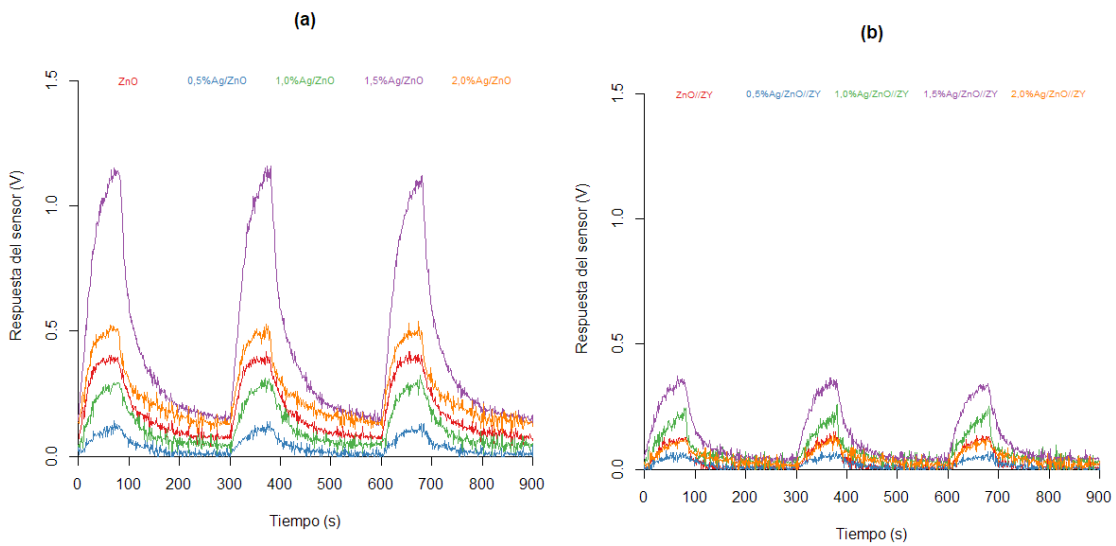


Figura 48. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco AQ.

5. Pisco IQ

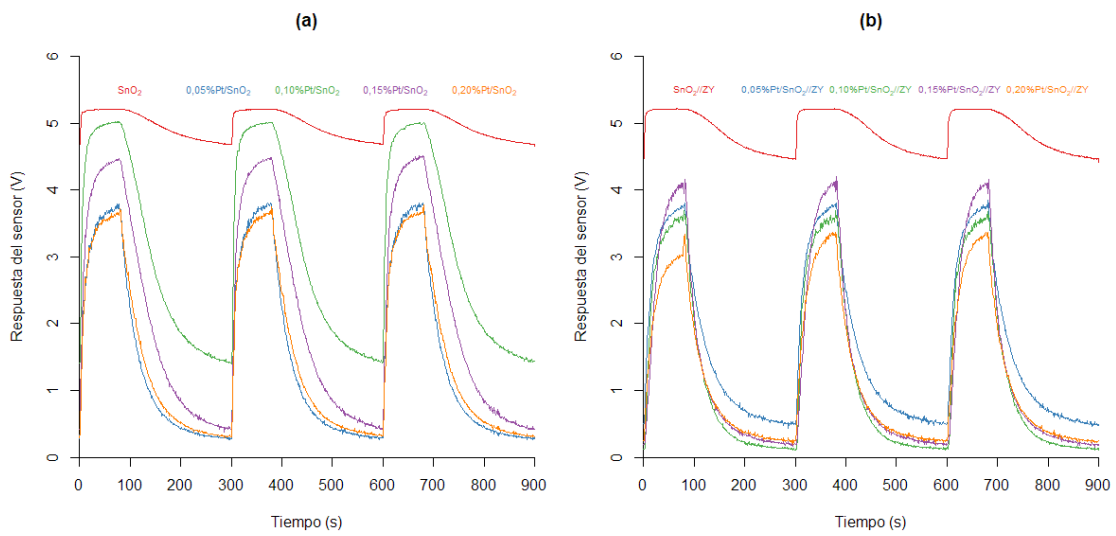


Figura 49. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco IQ.

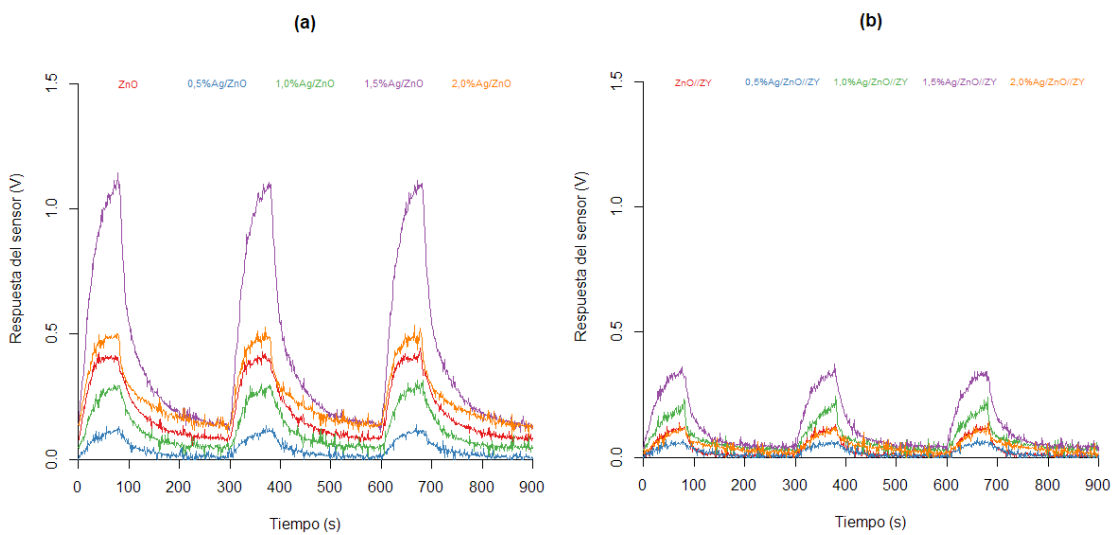


Figura 50. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco IQ.

6. Pisco QQ

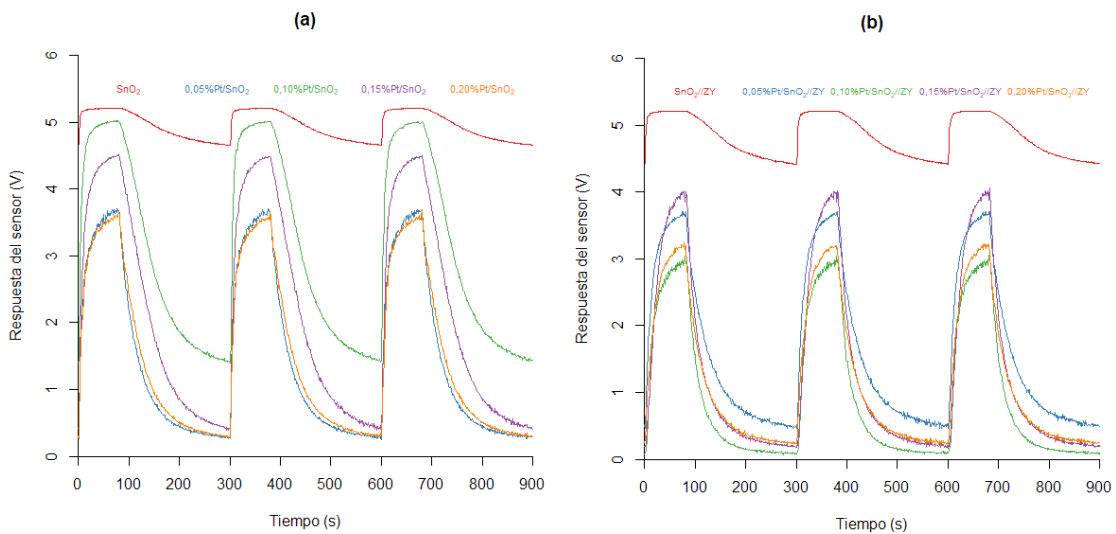


Figura 51. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QQ.

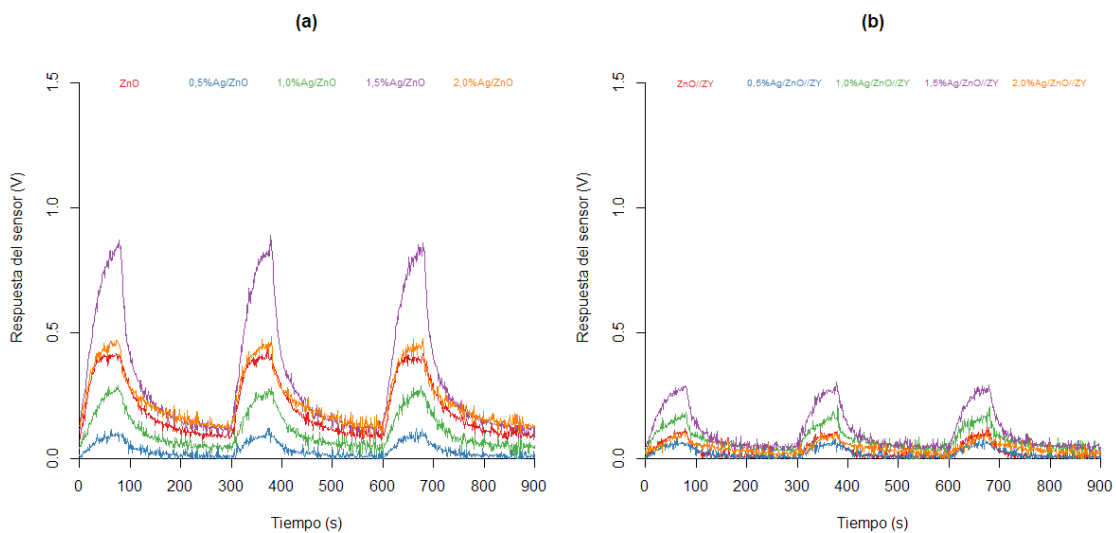


Figura 52. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y al Pisco QQ.

7. Aguardiente de caña

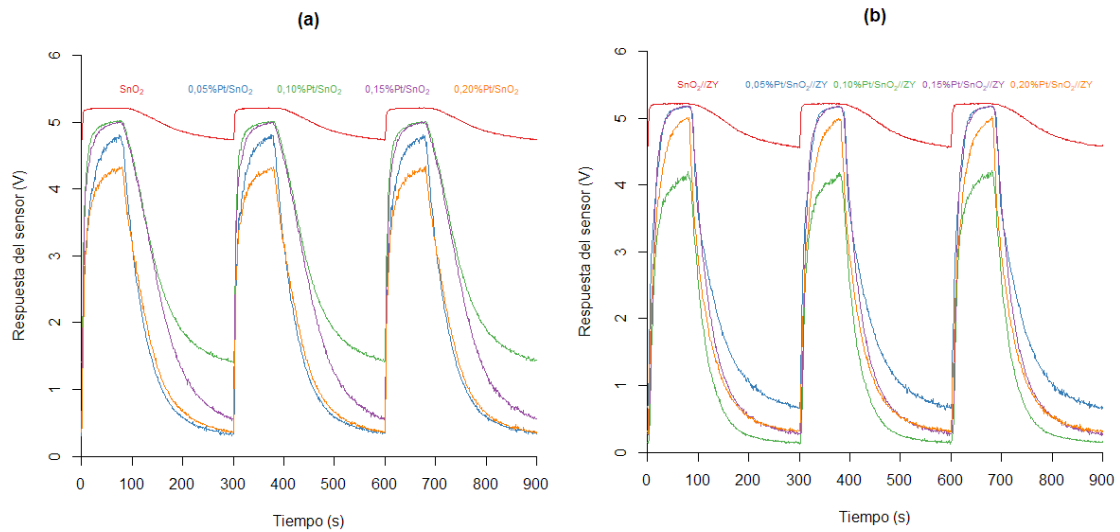


Figura 53. Respuestas de los sensores basados en SnO₂ (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a la muestra de Aguardiente de caña.

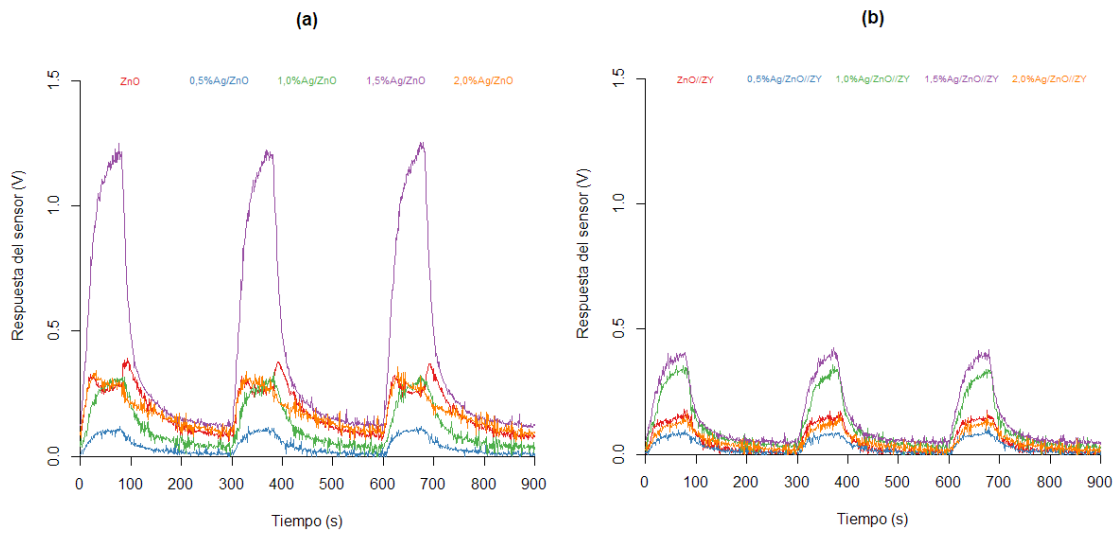


Figura 54. Respuestas de los sensores basados en ZnO (a) sin y (b) con recubrimiento de zeolita-Y a la muestra de Aguardiente de caña.

ANEXO III

Análisis clasificatorios en R

```
# -----  
# ANÁLISIS CLASIFICATORIO NO SUPERVISADO  
# -----  
  
library(FactoMineR)  
library(factoextra)  
library(RColorBrewer)  
  
ListaPiscos.Var <- c("QD", "AD", "AQ", "IQ", "ID", "QQ")  
pisco.sample <- as.factor(c(rep(ListaPiscos.Var,each=7)))  
  
# -----  
# Análisis de Componentes Principales  
# -----  
  
# PCA con tratamiento previo de escalado de los datos  
pca.MOS1.Var <- PCA(MOS1.Var, scale.unit=TRUE, graph = FALSE)  
  
# Scree plot con la varianza explicada  
# por Los Componentes Principales  
fviz_eig(pca.MOS1.Var, addlabels = TRUE,  
         main="Scree plot",  
         xlab="Componentes Principales",  
         ylab="Porcentaje de la varianza explicada")  
  
# PCA de individuos  
fviz_pca_ind(pca.MOS1.Var, col.ind = pisco.sample,  
            palette = brewer.pal(7,"Set1")[-6],  
            legend.title = "Piscos",  
            title = "PCA de individuos")  
  
# PCA de individuos con elipses de significancia del 66%  
fviz_pca_ind(pca.MOS1.Var, geom.ind = c("point"),  
            col.ind = pisco.sample, mean.point = FALSE,  
            palette = brewer.pal(7,"Set1")[-6],  
            addEllipses = TRUE, ellipse.type = "norm",  
            ellipse.level = 0.66, ellipse.alpha = 0.05,  
            legend.title = "Piscos",  
            title = "(a)\n\nObservaciones  
            (ejes PC1 y PC2: 81,7 %)" +  
            xlab("PC1 (65,6 %)" ) + ylab("PC2 (16,1 %)" ) +  
            theme(plot.title = element_text(hjust = 0.5),  
                  panel.border = element_rect(colour = "black",  
                                              fill=NA, size=1))
```

```

# -----
# Análisis de Agrupamiento Jerárquico
# -----

# HCA sobre Componentes Principales
hcpc.MOS1.Var <- HCPC(pca.MOS1.Var, graph = FALSE)

# Dendograma
fviz_dend(hcpc.MOS1.Var,
  main = "(a)\n\nDendograma", cex = 0.6,
  palette = brewer.pal(3,"Set1"),
  rect = TRUE, rect_fill = TRUE,
  rect_border = brewer.pal(3,"Set1")) +
  ylab("Disimilitud") +
  theme(plot.title = element_text(hjust = 0.5),
    panel.border = element_rect(colour = "black",
      fill=NA, size=1))

# -----
# ANÁLISIS CLASIFICATORIO SUPERVISADO
# -----

library(caret)
library(e1071)
library(kernlab)

# Número de variedades de Pisco analizadas
NM <- 6

# Número de repeticiones empleadas en el entrenamiento
NR <- 4

# Tipos de Pisco (conjunto de entrenamiento)
type <- rep(1:NM, each = NR)

# Tipos de Pisco (conjunto de prueba)
realVal <- rep(1:NM, each = 3)

# Tipo de medición del análisis predictivo: por precisión
metric <- "Accuracy"

# Número de repeticiones en el análisis
training <- trainControl(method="repeatedcv",
  number=NR, repeats= 5)
analysis <- trainControl(method="repeatedcv",
  number=NR, repeats= 10)

# Adición del Tipo de Pisco como un factor
MOS.TRN.A.Var$type <- as.factor(type)

# Definición de Los conjuntos de entrenamiento y prueba
trainset <- MOS.TRN.A.Var
testset <- MOS.TST.A.Var

```

```

# -----
# Máquina de Soporte Vectorial
# SVM Lineal
# -----

# Cuadrícula de entrenamiento para
# La optimización de parámetros
svmLinear.training <- expand.grid(C=c(0.1,0.5,1,2))
svmLinear.trFit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                        method="svmLinear",
                        metric=metric,
                        preProc=c("center", "scale"),
                        tuneGrid=svmLinear.training,
                        trControl=training, fit=FALSE)

# Entrenamiento
# Modelo evaluados por validación cruzada
svmLinear.trained <- expand.grid(C=0.1)
svmLinear.fit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                      method="svmLinear",
                      metric=metric,
                      preProc=c("center", "scale"),
                      tuneGrid=svmLinear.trained,
                      trControl=analysis, fit=FALSE)

# Análisis Predictivo
svmLinear.pred <- predict(svmLinear.fit, MOS.TST.A.Var)

# -----
# Máquina de Soporte Vectorial con kernel Polinomial
# SVM Poli
# -----

# Cuadrícula de entrenamiento para
# La optimización de parámetros
svmPoli.training <- expand.grid(degree=c(1,2,3),
                              scale=10^c(-2,0,2),
                              C=c(0.1,0.5,1))
svmPoli.trFit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                      method="svmPoly",
                      metric=metric,
                      preProc=c("center", "scale"),
                      tuneGrid=svmPoli.training,
                      trControl=training, fit=FALSE)

# Entrenamiento
# Modelo evaluado por validación cruzada
svmPoli.trained <- expand.grid(degree=1, scale=1, C=0.1)
svmPoli.fit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                    method="svmPoly",
                    metric=metric,
                    preProc=c("center", "scale"),
                    tuneGrid=svmPoli.trained,
                    trControl=analysis, fit=FALSE)

```



```

# Análisis Predictivo
svmPoli.pred <- predict(svmPoli.fit, MOS.TST.A.Var)

# -----
# Máquina de Soporte Vectorial con kernel Radial
# SVM Radial
# -----

# Cuadrícula de entrenamiento para
# La optimización de parámetros
svmRadial.training <- expand.grid(sigma=2^c(-2,-1,0),
                                  C=2^c(-2,0,2))
svmRadial.trFit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                        method="svmRadial",
                        metric=metric,
                        preProc=c("center", "scale"),
                        tuneGrid=svmRadial.training,
                        trControl=training, fit=FALSE)

# Entrenamiento
# Modelo evaluado por validación cruzada
svmRadial.trained <- expand.grid(sigma=0.5, C=0.25)
svmRadial.fit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                      method="svmRadial",
                      metric=metric,
                      preProc=c("center", "scale"),
                      tuneGrid=svmRadial.trained,
                      trControl=analysis, fit=FALSE)

# Análisis Predictivo
svmRadial.pred <- predict(svmRadial.fit, MOS.TST.A.Var)

# -----
# Algoritmo de Los K vecinos más próximos
# KNN = 1
# -----

# Entrenamiento
# Modelo supervisado por validación cruzada
knn1.grid <- expand.grid(k=1)
knn1.fit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                 method="knn",
                 metric=metric,
                 preProc=c("center", "scale"),
                 tuneGrid=knn1.grid,
                 trControl=analysis)

# Análisis Predictivo
knn1.pred <- predict(knn1.fit, MOS.TST.A.Var)

# -----
# Bosques Aleatorios
# RF

```

```

# -----
# Cuadrícula de entrenamiento para
# La optimización de parámetros
rf.training <- expand.grid(mtry=c(1:5)*4)
rf.trFit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
                 method="rf",
                 metric=metric,
                 tuneGrid=rf.training,
                 trControl=training)

# Entrenamiento
# Modelo evaluado por validación cruzada
rf.trained <- expand.grid(mtry=8)
rf.fit <- train(type~., data=MOS.TRN.A.Var,
               method="rf",
               metric=metric,
               tuneGrid=rf.trained,
               trControl=analysis)

# Análisis Predictivo
rf.pred <- predict(rf.fit, MOS.TST.A.Var)

# -----
# Análisis de resultados
# -----

# Evaluación de modelos por validación cruzada
results.A.Var <- resamples(list(SVMlineal=svmLinear.fit,
                               SVMpoli=svmPoli.fit,
                               SVMRadial=svmRadial.fit,
                               RF=rf.fit, KNN1=knn1.fit))

# Diagrama de cajas y bigotes con la precisión
# de los modelos evaluados por validación cruzada
bwplot(results.A.Var)

# Evaluación de modelos predictivos
resultsPRED.A.Var <- c(mean(svmLinear.pred == realVal),
                      mean(svmPoli.pred == realVal),
                      mean(svmRadial.pred == realVal),
                      mean(rf.pred == realVal),
                      mean(knn1.pred == realVal))

methods <- c("SVM Linear", "SVM Poli",
            "SVM Radial", "RF", "KNN k=1")
level_order <- methods

dt.res.A.Var <- data.frame(Method <- methods,
                          Result <- resultsPRED.A.Var)

```

ANEXO IV

Análisis de componentes principales de las señales de respuesta de los sensores

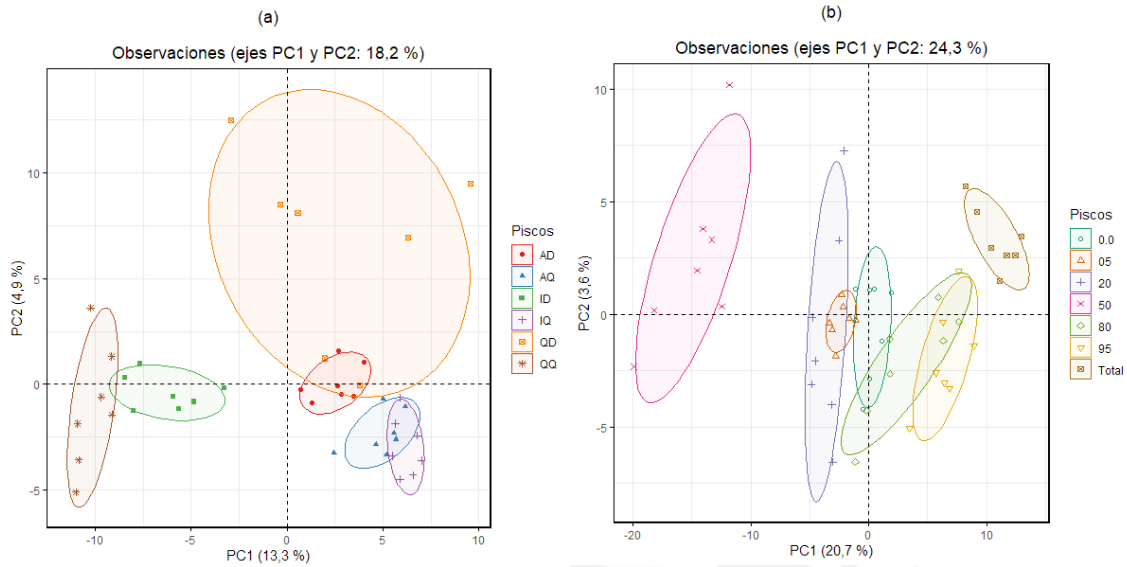


Figura 55. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,5%Ag/ZnO.

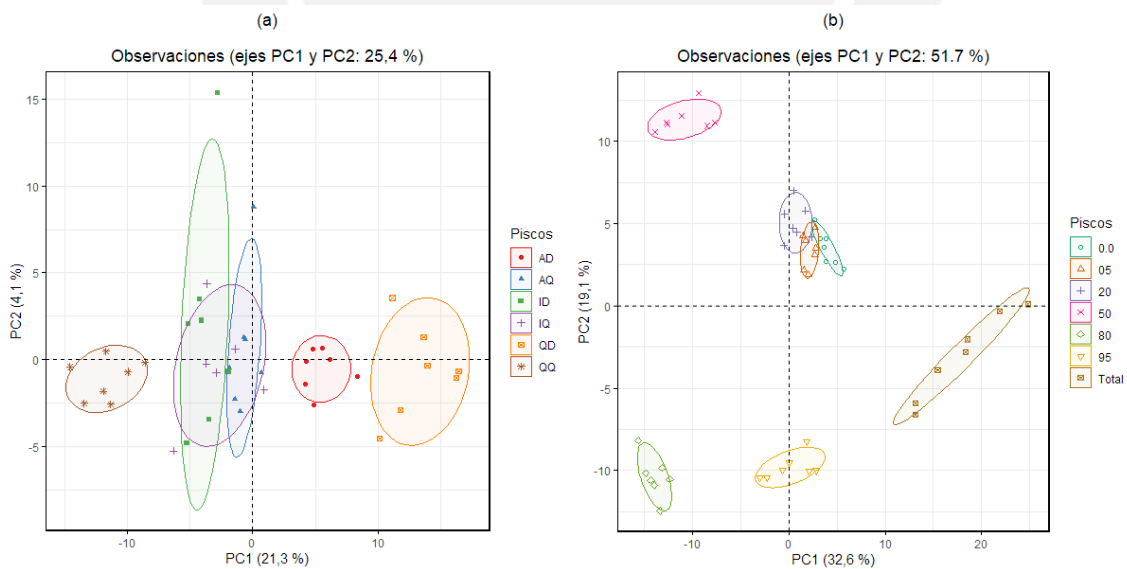


Figura 56. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,0%Ag/ZnO.

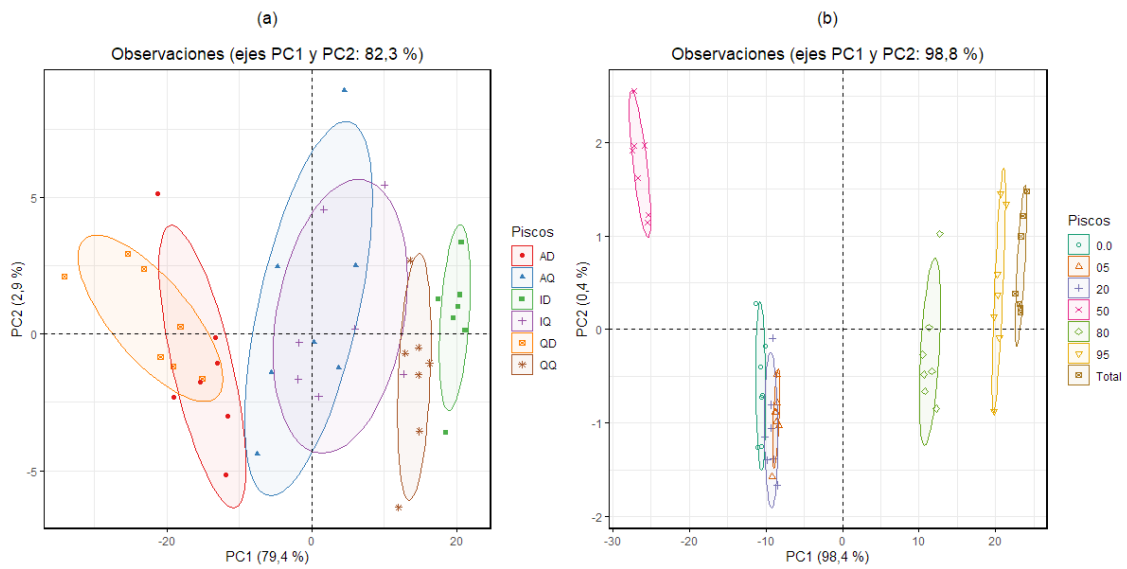


Figura 57. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,15%Pt/SnO₂.

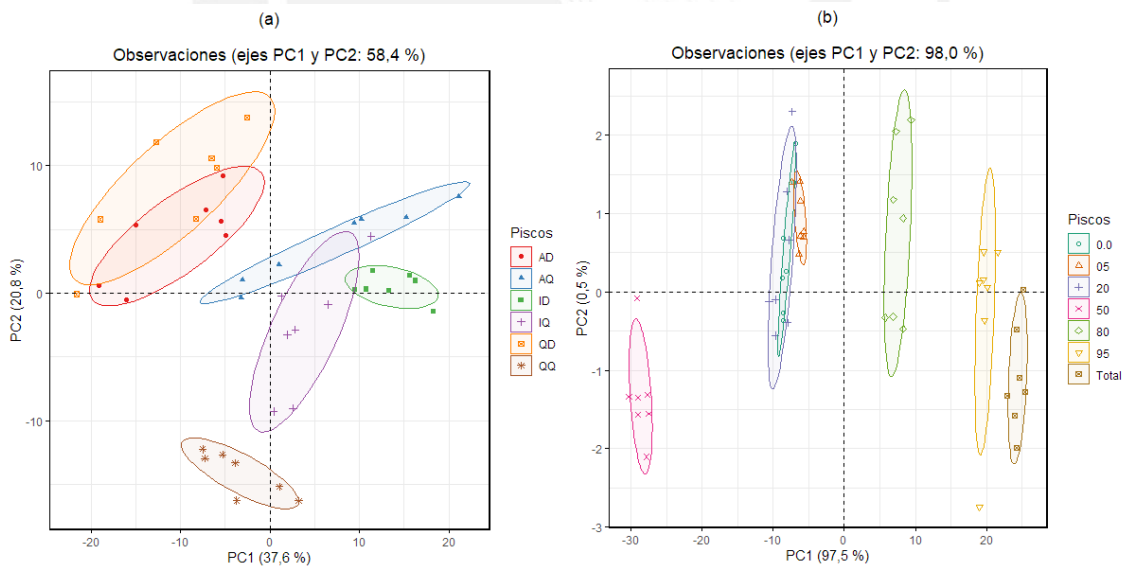


Figura 58. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,20%Pt/SnO₂.

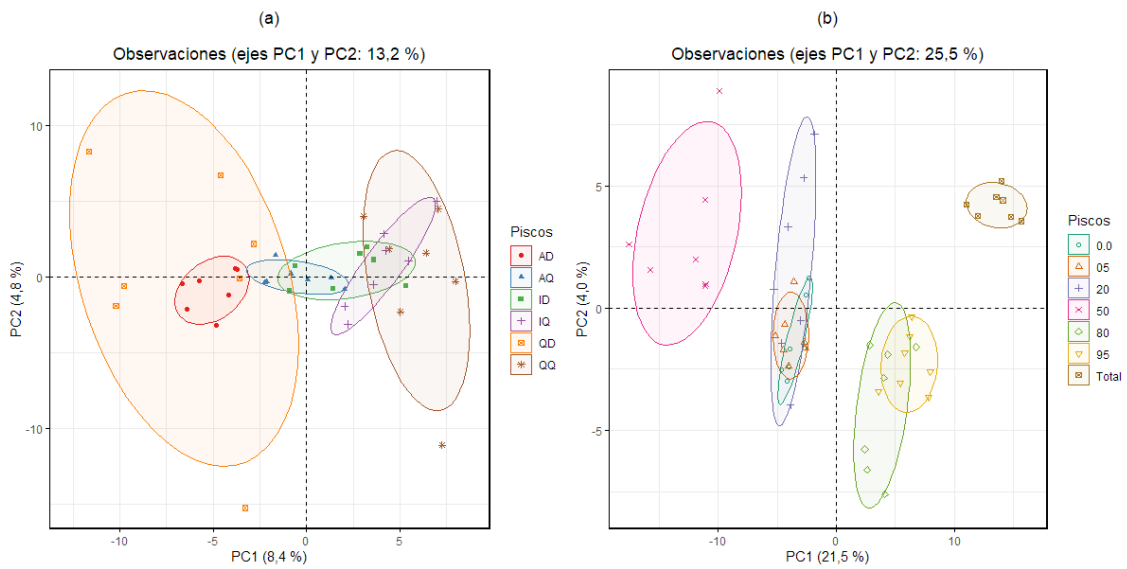


Figura 59. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,5%Ag/ZnO//ZY.

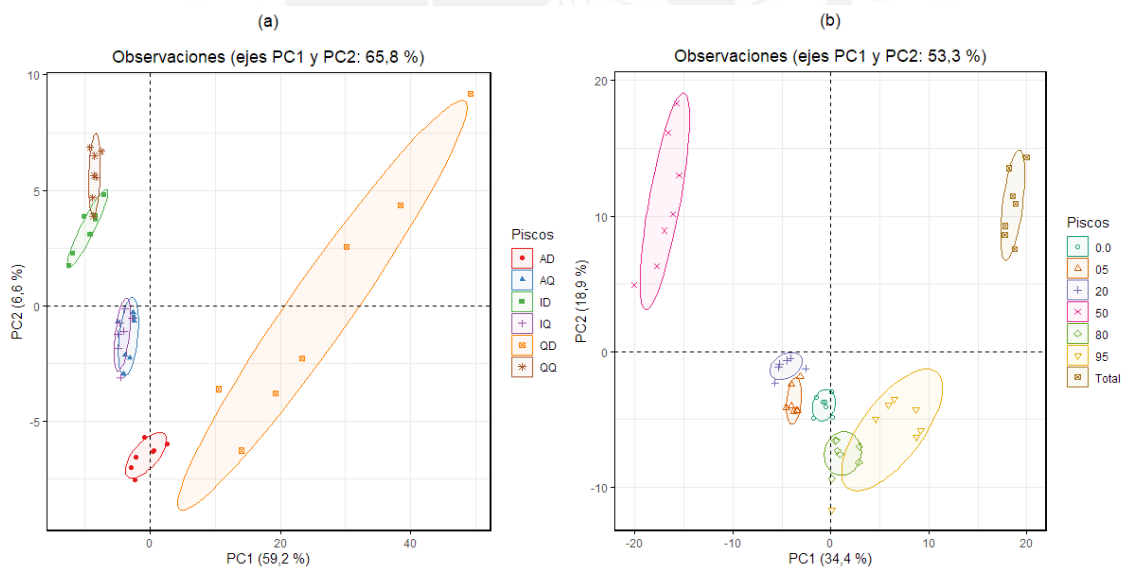


Figura 60. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 1,5%Ag/ZnO//ZY.

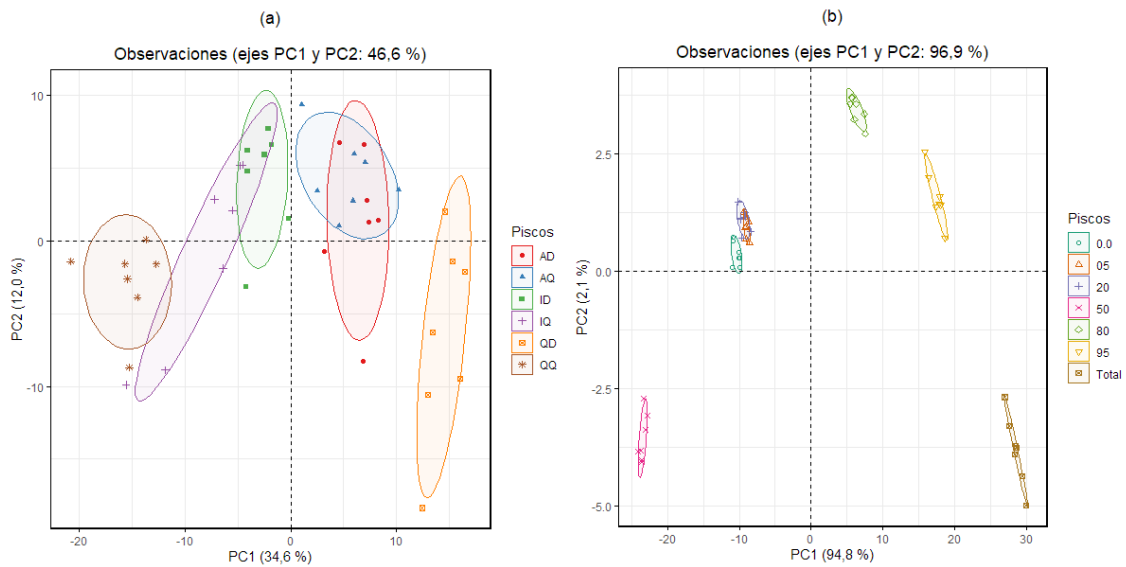


Figura 61. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,15%Pt/SnO₂//ZY.

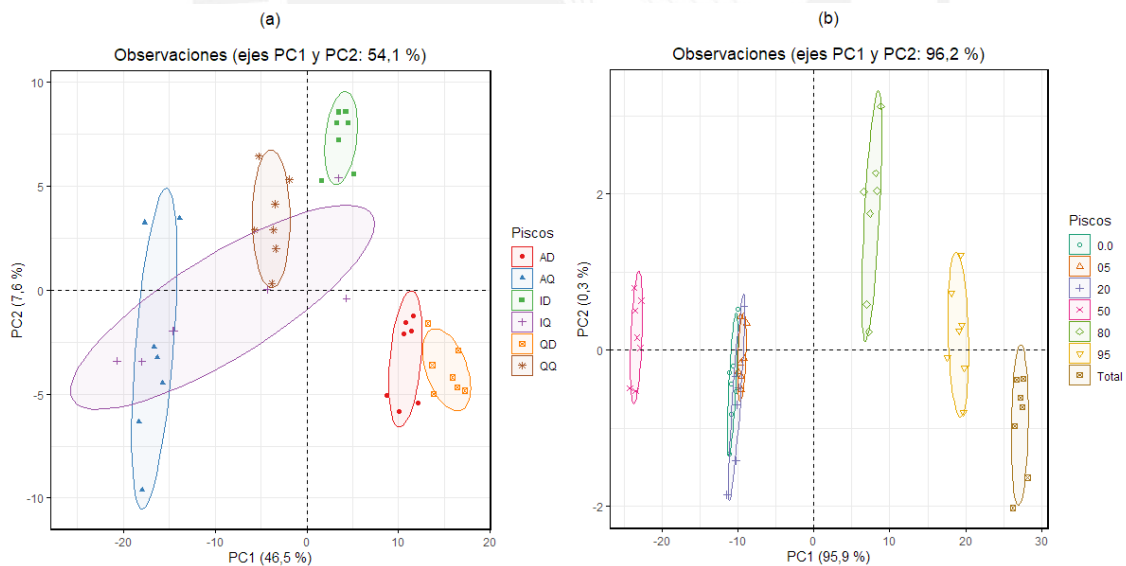


Figura 62. PCA de los resultados del análisis (a) de variedades de Pisco y (b) de mezclas de Pisco con aguardiente de caña, obtenidas con el sensor 0,20%Pt/SnO₂//ZY.