

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**PREPARACIÓN y CARACTERIZACIÓN DE SENSORES A BASE DE
ZEOLITA CON ÓXIDO DE ESTAÑO DOPADO CON Pt y SU APLICACIÓN
COMO NARIZ ELECTRÓNICA**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR

Henry Alonso Cárcamo Cabrera

ASESOR

Dra. María Del Rosario Sun Kou

San Miguel, Agosto del 2017

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SENSORES A BASE DE ZEOLITA CON ÓXIDO DE ESTAÑO DOPADO CON Pt Y SU APLICACIÓN COMO NARIZ ELECTRÓNICA

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR

CÁRCAMO CABRERA HENRY ALONSO

RESUMEN

La presente tesis se centra en realizar una diferenciación entre vinos peruanos tintos semisecos jóvenes y la diferenciación de éstos vinos con vinos posiblemente adulterados, utilizando para ello una nariz electrónica constituida por un arreglo de 10 sensores a base de óxido de estaño dopados con Pt y recubiertos con zeolita-Y. La caracterización de estos materiales se realiza mediante FRX, DRX, ATR, FTIR, SEM-EDX, TGA-DTGA, adsorción-desorción de N₂ y AA. Se realiza un estudio computacional de la interacción de los centros activos de la zeolita con alcoholes y con algunos componentes volátiles de los vinos, evaluando la energía de adsorción para cada interacción, utilizando el programa Gaussian 09. Se realiza el sensado de los alcoholes, con el software Labview, de los vinos comerciales y vinos posiblemente adulterados utilizando la nariz electrónica, bajo condiciones óptimas de temperatura, tiempo de sensado, concentración de la fase metálica en el dopaje del sensor con y sin recubrimiento de zeolita. Se obtiene las mejores señales de respuesta de los sensores en presencia de etanol al 12 % y metanol al 3 %. La mejor temperatura de sensado es de 260 °C y los mejores sensores son S-0,1 %Pt/SnO₂; S-0,2 %Pt/SnO₂; S-0,1 %Pt/SnO₂/ZY y S-0,2 %Pt/SnO₂/ZY. Los datos obtenidos son procesados mediante Análisis de Componentes Principales (PCA). Este método es un tratamiento estadístico que permite reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos iniciales de manera que la varianza total sea la mayor posible, el análisis de estas nuevas variables sirve para obtener un patrón característico de una muestra determinada que al ser comparado con otras, permita observar variaciones en base a un patrón inicial. Los PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos utilizando los mejores sensores, muestran una varianza más alta y una mejor diferenciación de los vinos comerciales de los vinos posiblemente adulterados, a la vez que se logra diferenciar mejor los vinos comerciales por marca y tipo (tinto y rose).

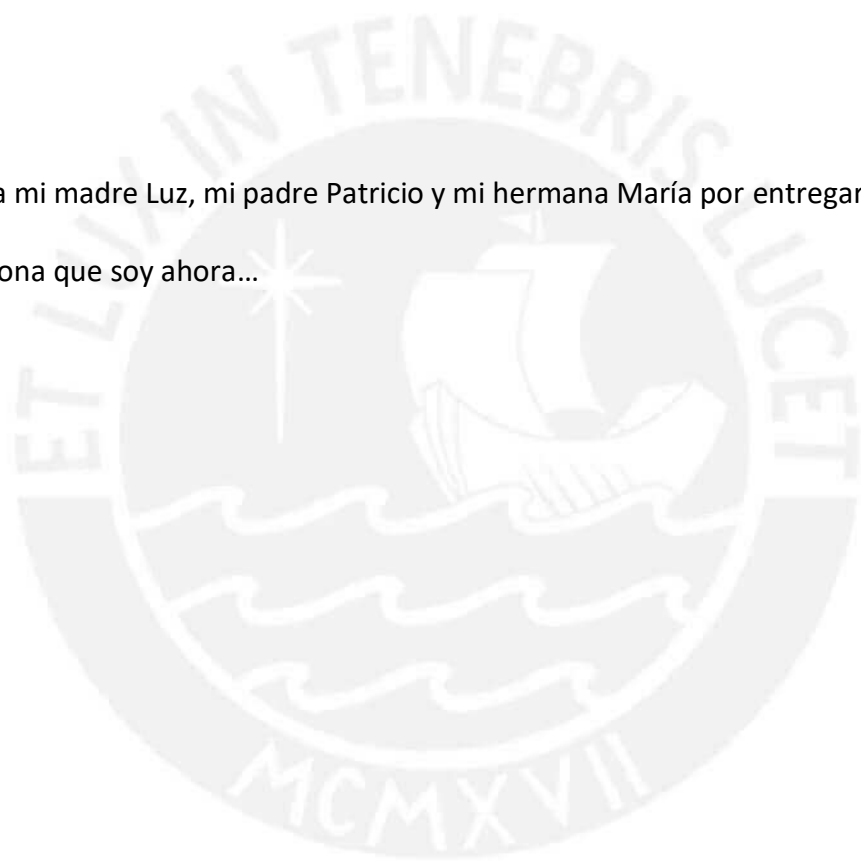
Palabras claves: Sensores de gases, zeolita-Y, nariz electrónica, diferenciación de vinos.

ABSTRACT

The present thesis focuses on differentiating between young semi - young red Peruvian wines and the differentiation of these wines with possibly adulterated wines, using an electronic nose consisting of an arrangement of 10 tin oxide - based sensors doped with Pt and coated with zeolite-Y. The characterization of these materials is performed by FRX, DRX, ATR, FTIR, SEM-EDX, TGA-DTGA, adsorption-desorption of N₂, DRX and AA. A computational study of the interaction of the active centers of the zeolite with alcohols and with some volatile components of the wines is carried out, evaluating the adsorption energy for each interaction using the Gaussian program 09. The sensing of the alcohols is performed by the Labview software, of the commercial wines and possibly adulterated wines using the electronic nose, under optimum conditions of temperature, sensing time, concentration of the metallic phase in the doping of the sensor with and without covering of Zeolite. The best response signals from the sensors are obtained in the presence of 12 % ethanol and 3 % methanol. The best sensing of temperature is 260 °C and the best sensors are S-0,1 %Pt/SnO₂; S-0,2 %Pt/SnO₂; S-0,1 %Pt/SnO₂/ZY and S-0,2 %Pt/SnO₂/ZY. The data obtained are processed through Principal Component Analysis (PCA). This method is a statistical treatment that allows to reduce the dimensionality of a set of initial data, so that the total variance is as large as possible, the analysis of these new variables serves to obtain a characteristic pattern of a given sample that when is compared with others, allow to observe variations based on an initial pattern. The PCA obtained from the data of the measurements of the wines using the best sensors, show a higher variance and a better differentiation of the commercial wines of the wines possibly adulterated, whereas it is possible to differentiate better the commercial wines by brand and type (red and rose).

Keywords: Gas sensors, zeolite-Y, electronic nose, wine differentiation.

Dedicada a mi madre Luz, mi padre Patricio y mi hermana María por entregar todo para ser la persona que soy ahora...



AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme estar en este camino, a mi familia por su apoyo constante. A mi asesora de tesis Dra. María del Rosario Sun Kou por compartir sus conocimientos conmigo. A la profesora Elizabeth Doig por el asesoramiento. A los profesores Dr. Luis Ortega, Dra. Betty Galarreta, Dr. Gino Picasso y Dra. Pilar Hidalgo por su ayuda en los análisis. A los miembros del jurado Dr. Yves Coello y Dra. Juana Robles por sus consejos en la elaboración de la tesis. A los miembros del Laboratorio Anais, Liz, Flor, Fabiola, Ana Lucia y en especial a Omar por toda su ayuda. A Milka Cajahuanca y Moraima Molina por su ayuda en los análisis. Al proyecto de investigación básica y aplicada FONDECYT 2015 contrato N° 159 – 2015. Al programa Cienciactiva-FONDECYT-CONCYTEC convenio 035-2015 por brindarme una beca para realizar los estudios de Maestría en Química; a la Pontificia Universidad Católica del Perú y a los profesores de la maestría de la Sección Química por el apoyo brindado durante el desarrollo de la maestría.

ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

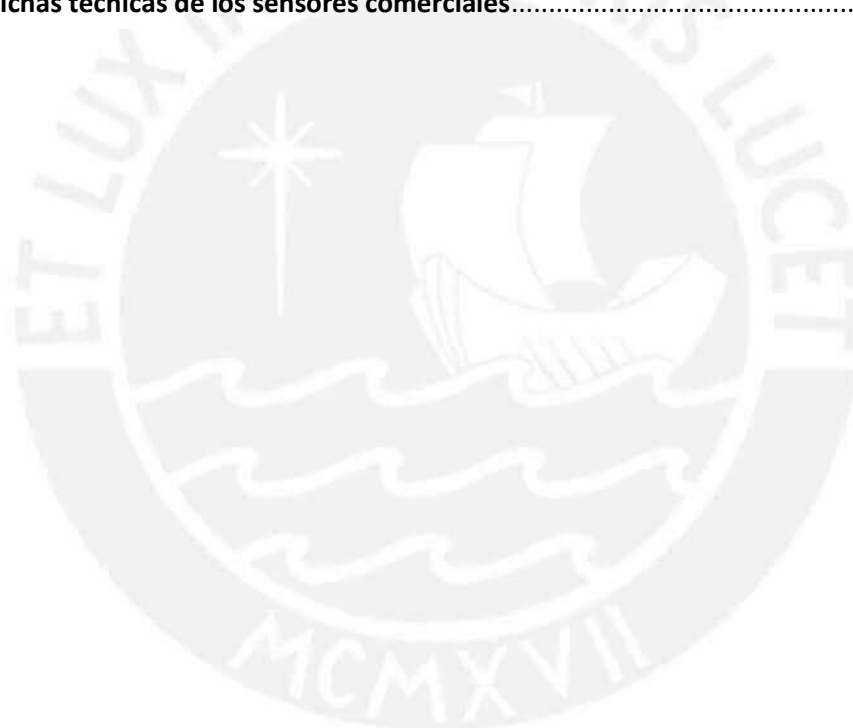
ÍNDICE DE TABLAS

LISTA DE ABREVIATURAS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Formulación del problema	4
1.2 Hipótesis	5
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo principal	6
2.2. Objetivos específicos	6
3. MARCO TEÓRICO	7
3.1. Propiedades del SnO₂	7
3.1.1. Vacancias del SnO ₂	8
3.1.2. Superficie del SnO ₂	8
3.1.3. Aplicación del SnO ₂ como sensor	9
3.1.4. Efectos de la temperatura sobre el SnO ₂	11
3.1.5. Importancia del platino como material dopante en los sensores de SnO ₂	13
3.2. Zeolita	14
3.2.1. Zeolita-Y (Faujasita)	15
3.3. Nariz Electrónica	16
3.4. Los Vinos	17
3.4.1. Componentes del vino peruano	17
4. METODOLOGÍA	20
4.1. Preparación de los óxidos de estaño dopados con platino (Pt)	20
4.2. Activación de la Zeolita-Y	21
4.3. Preparación de los sensores a base de óxido de estaño y Zeolita-Y	22
4.4. Caracterización de la zeolita y de los óxidos de estaño dopados con platino	24
4.4.1. Análisis mediante fluorescencia de rayos X (FRX)	25
4.4.2. Análisis estructural	25
4.4.3. Análisis de los grupos funcionales	26
4.4.4. Análisis morfológico	26
4.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	27

4.4.6. Análisis textural	27
4.4.7. Análisis por absorción atómica.....	29
4.5. Caracterización de los vinos mediante GC-MS, HPLC y UV-Visible	29
4.6. Modelamiento de las interacciones de la zeolita-Y con los alcoholes presentes en los vinos.....	32
4.6.1 Estudio computacional de la estructura de la zeolita-Y activada.....	32
4.6.2. Estudio computacional de la interacción zeolita-alcohol (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol)	32
4.6.3. Estudio computacional de la interacción zeolita-componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-butanol)	33
4.7. Conformación de la nariz electrónica.....	33
4.8. Tratamiento estadístico de las señales obtenidas del sensado de los vinos utilizando la nariz electrónica	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
5.1. Caracterización de los óxidos de estaño dopados con platino y de la zeolita-Y.....	39
5.1.1. Análisis mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX)	39
5.1.2. Análisis estructural	42
5.1.3. Análisis de grupos funcionales.....	49
5.1.4. Análisis morfológico de los óxidos de estaño dopados con Pt y de la zeolita-Y	52
5.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA).....	54
5.1.6. Adsorción-desorción de N ₂	56
5.1.7. Análisis de sodio remanente utilizando adsorción atómica.....	61
5.2. Caracterización de los vinos	61
5.2.1. Análisis de antocianinas, flavonoides y fenoles mediante UV-Visible	61
5.2.2. Análisis de quercetina y trans-resveratrol utilizando cromatografía líquida de alta performance (HPLC)	62
5.2.3. Análisis de los compuestos volátiles presentes en el aroma de los vinos mediante cromatografía de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GC-MS)	64
5.3 Modelamiento computacional de la estructura de la zeolita-Y en presencia de alcoholes y de los compuestos volátiles presentes en el aroma los vinos.	67
5.3.1 Modelamiento de las interacciones zeolita - alcohol	67
5.3.2. Estudio computacional de la interacción zeolita – componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (1-feniletanol, 2-feniletanol, nerol, geraniol, 2-metil-butanol) ...	73
5.4 Pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de los sensores a diferentes temperaturas en presencia de alcoholes	80
5.5 Pruebas de sensibilidad de los sensores en presencia de ácido acético y n-butanol.....	86
5.6 Análisis de Componentes Principales (PCA) de los alcoholes (etanol al 12 % y metanol al 3 %)	87

5.7. Análisis de Componentes Principales (PCA) de los vinos	89
5.7.1. Análisis de Componentes Principales (PCA) aplicado a los resultados obtenidos mediante HPLC.....	89
5.7.2 Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados obtenidos mediante GC-MS	92
5.7.3. Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados obtenidos en las mediciones de sensado de los vinos utilizando la nariz electrónica	94
6. CONCLUSIONES	107
7. BIBLIOGRAFÍA	110
ANEXO 1. Fichas de difracción de rayos X	118
ANEXO 2. Cromatogramas de los vinos seleccionados utilizando la técnica de HPLC	120
ANEXO 3. Cromatogramas de los vinos seleccionados utilizando la técnica GC-MS	130
ANEXO 4. Señales obtenidas en el sensado del vino	135
ANEXO 5. Fichas técnicas de los sensores comerciales	141



ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructuras de los polimorfos de SnO ₂ : (a) tipo rutilo o tipo R-PbO ₂ , (b) tipo α-PbO ₂ , (c) tipo pirita, (d) tipo ZrO ₂ , (e) tipo fluorita y (f) tipo cotunnita (PbCl ₂)	7
Figura 2. Modos de coordinación del oxígeno con el estaño	9
Figura 3. Barrera potencial formada debido a la presencia de O ₂	10
Figura 4. Reducción de la barrera potencial en presencia de un gas reductor	10
Figura 5. Efectos en los niveles de energía del semiconductor por la introducción de metales nobles	14
Figura 6. Esquema de: (a) mecanismo spill-over; (b) mecanismo de sensitización electrónica	14
Figura 7. Estructura de la zeolita-Y	15
Figura 8. Comparación del sistema olfativo biológico con la nariz electrónica	16
Figura 9. Superficie de alúmina con electrodos de platino.	23
Figura 10. Capa de óxido de estaño dopado sobre depositado sobre la superficie de alúmina	23
Figura 11. Capa de zeolita-Y activada sobre la superficie de óxido de estaño dopado	23
Figura 12. Arreglo de sensores	34
Figura 13. Cámara diseñada donde se ubicó la nariz electrónica	35
Figura 14. Panel de control de los sensores que conforman la nariz electrónica	35
Figura 15. Curva característica del sensado donde se muestran los parámetros de tiempos empleados	36
Figura 16. Espectro FRX del SnO ₂ sin dopar	39
Figura 17. Espectro FRX de la muestra 0,1 %Pt/SnO ₂	40
Figura 18. Espectro FRX de la muestra 0,2 %Pt/SnO ₂	40
Figura 19. Espectro FRX de la muestra 0,3 %Pt/SnO ₂	41
Figura 20. Espectro FRX de la muestra 0,5 %Pt/SnO ₂	41
Figura 21. DRX de la muestra SnO ₂ sin dopar	43
Figura 22. DRX de la muestra 0,1 %Pt/SnO ₂	44

Figura 23. DRX ampliado de la muestra 0,1 %Pt/SnO ₂	44
Figura 24. DRX de la muestra 0,2 %Pt/SnO ₂	45
Figura 25. DRX ampliado de la muestra 0,2 %Pt/SnO ₂	45
Figura 26. DRX de la muestra 0,3 %Pt/SnO ₂	46
Figura 27. DRX ampliado de la muestra 0,3 %Pt/SnO ₂	46
Figura 28. DRX de la muestra 0,5 %Pt/SnO ₂	47
Figura 29. DRX ampliado de la muestra 0,5 %Pt/SnO ₂	47
Figura 30. DRX de la muestra ZY-c sin calcinar	48
Figura 31. DRX de la muestra ZY-c calcinada	48
Figura 32. Espectro ATR de los óxidos de estaño dopados con platino	50
Figura 33. Espectro FTIR de los óxidos de estaño dopados con platino	51
Figura 34. Espectros FTIR ampliado de los óxidos de estaño dopados con platino	51
Figura 35. Micrografías de la muestra 0,1 %Pt/SnO ₂ con aumentos de a)200X b)1600X	52
Figura 36. Micrografías de la muestra 0,2 %Pt/SnO ₂ con aumentos de a)200X b)1600X	52
Figura 37. Micrografías de la muestra 0,3 %Pt/SnO ₂ con aumentos de a)200X b)1600X	53
Figura 38. Micrografías de la muestra 0,5 %Pt/SnO ₂ con aumentos de a)200X b)1600X	53
Figura 39. Micrografías de la zeolita-Y activada con aumentos de a) 3000X y b) 6000X	53
Figura 40. Termograma TGA y su derivada (DTGA) del SnO ₂ sin dopar	55
Figura 41. Termograma (TGA) y su derivada (DTGA) de la zeolita Y- activada sin calcinar	56
Figura 42. Isotermas de Adsorción de N ₂ del SnO ₂ calcinado (SnO ₂ -C) y sin calcinar (SnO ₂ -SC)	57
Figura 43. Isoterma de Adsorción de N ₂ de la muestra 0.1 %Pt/SnO ₂	58
Figura 44. Isoterma de Adsorción de N ₂ de la muestra 0.2 %Pt/SnO ₂	58
Figura 45. Distribución de poros de las muestras SnO ₂ -C y SnO ₂ -SC	59

Figura 46. Distribución de poros de las muestras de SnO ₂ dopadas con Pt	59
Figura 47. Isotermas de adsorción de N ₂ de las zeolitas con (Z-Y-c-c) y sin activación (Z-Y-Na)	60
Figura 48. Distribución de poro de las zeolitas sin (Z-Y-Na) y con activación (Z-Y-c-c)	60
Figura 49. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino comercial 3 (SQM)	64
Figura 50. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino comercial 2 (TB)	64
Figura 51. Cromatograma GC-MS del vino comercial 5 (TT)	65
Figura 52. Cromatograma GC-MS del vino artesanal 1 (SLB)	66
Figura 53. Estructura de la cavidad de la zeolita-Y	67
Figura 54. Molécula de metanol dibujada en el interior cavidad de la zeolita-Y	68
Figura 55. Molécula de etanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	68
Figura 56. Molécula de 1-propanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	69
Figura 57. Molécula de 1-butanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	69
Figura 58. Molécula de 1-octanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	70
Figura 59. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-metanol	71
Figura 60. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-etanol	72
Figura 61. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-propanol	72
Figura 62. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-butanol	73
Figura 63. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-octanol	73
Figura 64. Molécula de 1-feniletanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	74
Figura 65. Molécula de 2-feniletanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	74

Figura 66. Molécula de nerol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	75
Figura 67. Molécula de geraniol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	75
Figura 68. Molécula de 2-metilbutanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y	76
Figura 69. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-feniletanol	78
Figura 70. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-2-feniletanol	78
Figura 71. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-nerol	79
Figura 72. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-geraniol	79
Figura 73. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-2-metilbutanol	80
Figura 74. Señales obtenidas con etanol al 12 % a la temperatura de 200 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	82
Figura 75. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 220 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	83
Figura 76. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 240 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	83
Figura 77. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 260 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	83
Figura 78. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 280 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	84

Figura 79. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 200 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	84
Figura 80. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 220 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	84
Figura 81. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 240 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	85
Figura 82. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 260 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	85
Figura 83. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 280 °C utilizando sensores a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita	85
Figura 84. Señales obtenidas con ácido acético a 260 °C utilizando a) sensores sin zeolita. b) sensores con zeolita	87
Figura 85. Señales obtenidas con n-butanol a 260 °C utilizando a) sensores sin zeolita. b) sensores con zeolita	87
Figura 86. PCA de los resultados del análisis de los alcoholes utilizando la nariz electrónica	89
Figura 87. PCA de los resultados del análisis de los vinos adulterados y comerciales obtenidos mediante HPLC	91
Figura 88. PCA de los resultados del análisis de los vinos adulterados y comerciales obtenidos mediante GC-MS	92
Figura 89. PCA de los resultados del análisis de los vinos comerciales obtenidos mediante GC-MS	94
Figura 90. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica con 10 sensores	96
Figura 91. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores sin zeolita	98

Figura 92. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores con zeolita	99
Figura 93. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles sin recubrimiento de zeolita	100
Figura 94. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 5 (TT) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) sensor S-0,2 %Pt/SnO ₂	101
Figura 95. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 4 (SQR) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) sensor S-0,2 %Pt/SnO ₂	101
Figura 96. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles con recubrimiento de zeolita	102
Figura 97. Señales obtenidas en el sensado del vino vino comercial 5 (TT) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	103
Figura 98. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 4 (SQR) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	103
Figura 99. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita	104
Figura 100. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por tres sensores comerciales	106
Figura 101. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TGR	120
Figura 102. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TGR	120
Figura 103. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TB	121
Figura 104. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TGB	121
Figura 105. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SQM	122

Figura 106. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SQM	122
Figura 107. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SQR	123
Figura 108. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SQR	123
Figura 109. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TT	124
Figura 110. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TT	124
Figura 111. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TR	125
Figura 112. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TR	125
Figura 113. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino OB	126
Figura 114. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino OB	126
Figura 115. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SLB	127
Figura 116. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SLB	127
Figura 117. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SB	128
Figura 118. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SB	128
Figura 119. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino VC	129
Figura 120. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino VC	129
Figura 121. Cromatograma GC-MS del vino TGR	130

Figura 122. Cromatograma GC-MS del vino TB	130
Figura 123. Cromatograma GC-MS del vino SQM	131
Figura 124. Cromatograma GC-MS del vino SQR	131
Figura 125. Cromatograma GC-MS del vino TT	132
Figura 126. Cromatograma GC-MS del vino TR	132
Figura 127. Cromatograma GC-MS del vino OB	133
Figura 128. Cromatograma GC-MS del vino SLB	133
Figura 129. Cromatograma GC-MS del vino SB	134
Figura 130. Cromatograma GC-MS del vino VC	134
Figura 131. Señales obtenidas en el sensado del vino TGR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	135
Figura 132. Señales obtenidas en el sensado del vino TGR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	135
Figura 133. Señales obtenidas en el sensado del vino TB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	135
Figura 134. Señales obtenidas en el sensado del vino TB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	136
Figura 135. Señales obtenidas en el sensado del vino SQM utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	136
Figura 136. Señales obtenidas en el sensado del vino SQM utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	136
Figura 137. Señales obtenidas en el sensado del vino TR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	137
Figura 138. Señales obtenidas en el sensado del vino TR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2%Pt/SnO ₂ -ZY	137
Figura 139. Señales obtenidas en el sensado del vino OB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	137
Figura 140. Señales obtenidas en el sensado del vino OB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	138
Figura 141. Señales obtenidas en el sensado del vino SLB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	138

Figura 142. Señales obtenidas en el sensado del vino SLB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	138
Figura 143. Señales obtenidas en el sensado del vino SB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	139
Figura 144. Señales obtenidas en el sensado del vino SB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	139
Figura 145. Señales obtenidas en el sensado del vino VC utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ . b) S-0,2 %Pt/SnO ₂	139
Figura 146. Señales obtenidas en el sensado del vino VC utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO ₂ -ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO ₂ -ZY	140



ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Componentes de vinos determinados mediante análisis por HPLC y UV-Visible	18
Tabla 2. Componentes de vinos determinados mediante análisis por GC-Masas	19
Tabla 3. Nomenclatura utilizada para los óxidos de estaño preparados con diferentes contenidos de platino	21
Tabla 4. Nomenclatura de las zeolitas con diferentes intercambios iónicos	22
Tabla 5. Nomenclatura de los sensores preparados	24
Tabla 6. Descripción de los vinos utilizados en los análisis	30
Tabla 7. Alcoholes de mayor concentración encontrados en los vinos y analizados utilizando la nariz electrónica compuesta por 10 sensores	38
Tabla 8. Vinos analizados con la nariz electrónica	38
Tabla 9. Intensidades (cps) en las capas L1 y L2 de los óxidos de estaño dopados con platino	42
Tabla 10. Tamaño de cristal para cada óxido de estaño dopado y sin dopar	49
Tabla 11. Porcentaje en peso de los elementos contenidos en las muestras de óxidos de estaño dopados con platino	54
Tabla 12. Resultados del análisis textural de las muestras de óxido de estaño y óxidos de estaño dopados con Pt	60
Tabla 13. Resultados del análisis textural de las muestras de Zeolita-Y con y sin activación	61
Tabla 14. Resultados del contenido de sodio remanente en la zeolita-Y realizados por Absorción Atómica	61
Tabla 15. Concentración de antocianinas, flavonoides y fenoles totales en los vinos seleccionados	62
Tabla 16. Concentración de trans-resveratrol y quercetina presente en los vinos	63
Tabla 17. Componentes del aroma de los 10 vinos en estudio	66

Tabla 18. Identificación de color para cada átomo representado en el sistema zeolita-alcohol	67
Tabla 19. Energía de adsorción para cada sistema zeolita-alcohol estudiado	71
Tabla 20. Energía de adsorción para cada sistema zeolita-componente volátil	77
Tabla 21. Relación de sensores utilizados en la nariz electrónica	82
Tabla 22. Porcentaje de sensibilidad de cada señal obtenida en las mediciones de los sensores utilizando etanol al 12%	86
Tabla 23. Porcentaje de sensibilidad de cada señal obtenida en las mediciones de los sensores utilizando metanol al 3%	86
Tabla 24. Nomenclatura utilizada para el análisis PCA de los alcoholes	88
Tabla 25. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos mediante HPLC	90
Tabla 26. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos comerciales mediante GC-MS	93
Tabla 27. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos utilizando la nariz electrónica	95
Tabla 28. Relación de sensores utilizados en la nariz electrónica	96
Tabla 29. Relación de sensores sin zeolita utilizados en la nariz electrónica	97
Tabla 30. Relación de sensores con zeolita utilizados en la nariz electrónica	99
Tabla 31. Relación de sensores más sensibles sin zeolita utilizados en la nariz electrónica	100
Tabla 32. Relación de sensores más sensibles con zeolita utilizados en la nariz electrónica	102
Tabla 33. Relación de sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita utilizados en la nariz electrónica	104
Tabla 34. Relación de sensores comerciales utilizados en la nariz electrónica	105

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Nombre completo
FRX	Fluorescencia de Rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
ATR	Reflectancia total atenuada
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Dispersión de energía de rayos X
TGA	Análisis termogravimétrico
DTGA	Diferencial análisis termogravimétrico
AA	Absorción atómica
PCA	Análisis de Componentes Principales
GC-MS	Cromatografía de gases-Masas
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
CB	Banda de conducción
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
ZY	Zeolita-Y
BET	Brunauer-Emmett-Teller
UV/Vis	Ultravioleta-visible
ADC	Conversor analógico digital
GLP	Gas licuado de petróleo

1. INTRODUCCIÓN

El vino es una bebida obtenida por la fermentación alcohólica total o parcial de las uvas, una vez terminado este proceso le sigue la etapa de crianza y añejamiento el cual, dependiendo de la forma en que se realiza (barricas de roble, acero inoxidable o botellas), aportará las características principales para la formación de su último nivel aromático conocido como el *bouquet del vino* [1]. Este nivel aromático es de suma importancia ya que influirá en gran medida en las características organolépticas de cada tipo de vino, ya sea un vino joven o añejo [2]. Dichas características son usadas para evaluar la calidad sensorial de esta bebida, siendo el aroma uno de los factores más importantes al momento que realizan la identificación y clasificación de los vinos, las personas expertas en ello, denominados *sommelier*, ya que pueden obtener hasta un 75 % de información acerca de un vino simplemente por el aroma que posee y esto es debido a que el sentido del olfato es más preciso y detallado que el sentido del gusto. El sentido del olfato puede detectar hasta 5 000 aromas diferentes mientras que el paladar solo puede detectar básicamente cuatro gustos distintos [3].

Otra forma de evaluar la calidad de los vinos es a través de técnicas analíticas instrumentales generalmente cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Se ha reportado varios trabajos en este campo como el de Laszlo et al. [4], donde se describió un procedimiento para determinar los componentes fenólicos de los vinos como trans-reservatrol en 70 vinos tintos y 3 vinos blancos de dos bodegas. Otro trabajo similar es el de Ratola et al. [5] donde se reportó un procedimiento para la determinación de trans-resveratol en vinos tintos y blancos mediante inyección directa al HPLC. Careri et al. [6] desarrollaron un método para la determinación simultánea de trans-resveratrol y quercetina en los vinos y subproductos; Dourtoglou et al. [7] describieron una modificación de los métodos de análisis existentes por HPLC para determinar el contenido de trans-resveratrol en vinos. También mediante el uso de la cromatografía de gases se han desarrollado trabajos como el de Salazar et al. [8], donde utilizaron cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para determinar cuatro compuestos volátiles de mayor concentración en el aroma de los vinos peruanos; Košmerl y Zlatić [9], mostraron la cuantificación de

2-aminoaceptofenona en vinos mediante el uso de la cromatografía de gases (GC) y la detección de nitrógeno-fósforo (NPD), ellos observaron que la concentración en vinos añejos fue más alta en comparación a los vinos jóvenes; Fedrizzi et al. [10] reportaron el análisis de 3-mercaptohexan-1-ol y 3-mercaptohexyl acetato en vinos, ellos utilizaron microextracción en fase sólida, reportando que fue posible medir la calidad de los vinos conforme varió la concentración de estos componentes; Gulyaim et al. [11] lograron la identificación de propilenglicol, ácidos sórbico y benzoico en vinos mediante el uso de una microextracción en fase sólida de la muestra que luego fue analizada por cromatografía de gases (GC), este procedimiento se pudo utilizar para el control de la calidad de los vinos.

Si se tomara en cuenta que el análisis del aroma del vino está formado en su mayoría por sustancias gaseosas, los cuales pueden brindar información confiable de las características del vino, se podría utilizar algún dispositivo químico-electrónico, como un sensor de gas, que permita captar la señal química de los componentes del aroma y transformarla en una señal analítica que pueda ser cuantificable y comparable con un patrón previamente determinado.

Los sensores son dispositivos que producen una respuesta a un cambio de alguna propiedad física, como por ejemplo la conductividad térmica. Entre los materiales más usados para constituir sensores de gas se encuentran los óxidos semiconductores (SnO_2 , ZnO , WO_2 , entre otros). Estos óxidos se emplean en una variedad de aplicaciones: fiscalización de productos nocivos para la salud, tráfico de drogas [12], adulteración de alimentos, monitoreo ambiental [13], cosmetología y también se utilizan para detectar y mejorar la sensibilidad hacia un gas en estudio. Entre estas investigaciones se puede mencionar el trabajo de Li et al. [14], quienes describieron el uso de sensores a base de microesferas de SnO_2 para la detección de formaldehído; Xu et al. [15], prepararon SnO_2 mesoporosos empleando un método solvotérmico y los utilizaron como sensores para la detección de n-butanol.

Una alternativa confiable para determinar la calidad de una bebida alcohólica (como el vino) mediante su aroma, es a través del uso de una *nariz electrónica*, la cual procesa la fracción volátil del vino (aroma) de forma global de la misma manera que una nariz

humana, permitiendo clasificar los vinos en función a su similitud aromática. La nariz electrónica es un dispositivo conformado por un arreglo de sensores de óxidos metálicos (SnO_2 , WO_2 , etc). Estos sensores vienen siendo estudiados para mejorar la sensibilidad a cada tipo de aroma en estudio, los principales sensores son a base de óxidos metálicos semiconductores, ya que aprovechan su propiedad de aumentar su conductividad en presencia de gases reductores, uno de estos óxidos es el SnO_2 . Entre los trabajos referentes a este tema se tiene el de Hu et al. [16], quienes propusieron un nuevo método para cuantificar la actividad de alcohol acetiltransferasa usando un sensor basado en SnO_2 en una nariz electrónica; Peris y Escuder [17], estudiaron la forma de detectar alimentos adulterados mediante el uso de la nariz electrónica; Radi et al. [18] en su estudio detallaron el uso de una nariz electrónica para clasificar tres sabores diferentes de fruta (durian, jaca y mango); Kiani et al. [19] centraron su estudio en el desarrollo y la evaluación de un sistema de nariz electrónica portátil (e-nose) y lo utilizaron para la identificación de diferentes tipos de azafrán mediante su aroma.

Adicionalmente, estos óxidos metálicos, en especial el SnO_2 , presentan la desventaja de ser sensible a varios gases contaminantes y combustibles que interfieren en la medición. Algunas formas de aumentar la sensibilidad de estos sensores es haciendo variaciones en el tamaño de la partícula o dopándolos con metales nobles, este último proceso además de aumentar la sensibilidad del sensor a los gases, reduce la temperatura de trabajo. En la investigación realizada por Hübner et al. [20], se estudió el mecanismo de conducción de películas de SnO_2 dopadas con Pt y su respuesta en presencia de gases reductores como CO y H_2 ; Bong-Hoon et al. [21] estudiaron la síntesis de nanofibras de SnO_2 dopadas con nanopartículas de Pt y reportaron que había una respuesta selectiva del sensor hacia los gases H_2 y NO_2 ; Kocemba y Rynkowski [22], estudiaron la preparación de sensores de SnO_2 dopados con Pt a diferentes temperaturas de calcinación y la respuesta del sensor en presencia de CO y H_2 ; Jana et al. [23], describieron la preparación y caracterización de películas de SnO_2 dopadas y sin dopar con Pt, y su actividad electrocatalítica hacia la oxidación del metanol.

También se ha investigado el uso de nanopartículas de oro soportadas en óxido de titanio (Au/TiO_2), cerio (Au/CeO_2) [24], hierro ($\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$) [25] y en superficies de Pt/SnO_2

catalizada por Au/Fe₂O₃ (para el monitoreo selectivo de propano y metano en presencia de CO_(g) y alcohol) [26]. En los últimos años, se ha acoplado al uso del SnO₂, tamices moleculares (como las zeolitas A, LTA, Y y ZSM5) [27] estos materiales actúan como filtros y tienen además como función catalítica la de convertir los gases interferentes presentes en el medio a CO_{2(g)} y H₂O_(g), o pueden presentar propiedades discriminantes que permiten diferenciar dos especies de alcoholes.

Se ha encontrado trabajos como el de Fukui y Nishida [28], en donde se reportó el uso de zeolita como tamiz molecular para filtrar el etanol de una mezcla; Li y Kawi [29], estudiaron la preparación de sensores a base de SnO₂ con el zeotipo MCM-41, analizando su sensibilidad y selectividad hacia CO y CH₄; Binions et al.[30], describieron el uso de zeolitas en sensores de trióxido de tungsteno y óxido de titanio y sus respuestas en presencia de monóxido de carbono y etanol; Varsani et al.[31], reportaron el uso de zeolitas con los sensores de WO₃, su sensibilidad y estabilidad en presencia de NO₂.

1.1 Formulación del problema

Actualmente la evaluación de la calidad de los vinos y su clasificación se realiza mediante dos métodos, uno de ellos son los métodos analíticos (GC y HPLC) [32, 33] y el otro es mediante el análisis organoléptico, realizado por personal calificado denominado *sommelier* [34]. Si bien estos métodos vienen siendo desarrollados por las empresas vitivinícolas, no son los adecuados para ser adoptados por la industria que procesa los vinos ya que presentan algunas limitaciones, como por ejemplo, los métodos analíticos solo se centran en el análisis de ciertos componentes del vino mas no en su totalidad, por lo que no permite realizar una evaluación completa de la calidad de los vinos, tampoco es factible detectar posibles vinos adulterados (los cuales afectan severamente la salud de las personas que los beben). Adicionalmente, el elevado costo del ensayo y el prolongado tiempo de análisis, dificultan la posibilidad de utilizarlo en cada etapa de la fabricación de vino. Otra limitación es que los resultados de estas mediciones analíticas no proporcionan información que pueda ser correlacionada con la apreciación sensorial del *sommelier*, tampoco es factible para una empresa de vinos disponer de un

staff de *sommerlier* que puedan valorar cada etapa del proceso en la fabricación de vinos.

Hay un gran interés en la búsqueda de un método de análisis que pueda evaluar la calidad de los vinos e identificar los vinos adulterados de una manera rápida, confiable, económica y de fácil interpretación. Esto conduce a las siguientes interrogantes, ¿es posible utilizar sistemas olfativos electrónicos (nariz electrónica) a base de SnO₂ dopados con Pt, que sean principalmente sensibles a los componentes esenciales del aroma y que permitan realizar una diferenciación de los vinos e identificación de los vinos adulterados? ¿Cómo se verá afectada la respuesta del sensor de SnO₂ al variar la cantidad de platino?

Por otro lado, el análisis de los vinos no es fácil de realizar debido a la alta complejidad de la composición del aroma, en la que están presentes numerosos compuestos. Es por ello que un punto importante a tomar en cuenta es considerar que las diferencias sutiles existentes en las propiedades organolépticas entre distintos vinos, según su calidad, denominación de origen, cosecha, tipo de uva, etc., son consecuencia de las variaciones en la composición del vino por la presencia de una serie de compuestos que se encuentran en una proporción minoritaria. Esto conduce a la siguiente interrogante, ¿el uso de zeolitas actuará como tamiz molecular que permita discriminar ciertos compuestos volátiles interferentes, o actuará como catalizador?

1.2 Hipótesis

En este trabajo de tesis se plantea como hipótesis de trabajo lo siguiente:

- El óxido de estaño dopado con Pt, incrementa la sensibilidad del sensor al tener una superficie más rica en electrones (O²⁻), dando una señal eléctrica característica de los gases que interaccionan con la superficie del óxido, la cual puede variar dependiendo de las características del vino.
- Dentro de los metales nobles el Pt y el Pd son los que muestran mayor actividad, por tanto se espera que los óxidos de estaño dopados con mayor cantidad de Pt presenten una mayor sensibilidad en la respuesta para detectar los componentes volátiles del vino.

- La discriminación de algunas moléculas interferentes del aroma del vino que puedan interactuar con la superficie del óxido de estaño, se puede lograr utilizando una zeolita-Y activada con tamaño de poro de 7,5 Å.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Preparación y caracterización de sensores a base de zeolita-Y con óxido de estaño dopado con Pt y su aplicación conformando una nariz electrónica, para la diferenciación de vinos tintos semisecos peruanos.

2.2. Objetivos específicos

1. Preparar y caracterizar óxidos de estaño dopados con diferentes porcentajes de platino (0,1; 0,2; 0,3 y 0,5 %).
2. Activar y caracterizar la zeolita-Y mediante intercambio iónico con una sal de amonio.
3. Preparar un arreglo de sensores a base de zeolita-Y con óxido de estaño dopado con Pt mediante las técnicas de serigrafía y microgoteo.
4. Elaborar un patrón de los componentes volátiles principales del aroma del vino, detectados previamente por HPLC y GC-MS.
5. Diseñar y construir una nariz electrónica conformada por los sensores de mayor sensibilidad y realizar el sensado de diferentes vinos tintos semisecos peruanos
6. Realizar una diferenciación de los vinos mediante su comparación con un patrón y la aplicación de un análisis estadístico (PCA) a los resultados obtenidos del sensado de los vinos empleando la nariz electrónica.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Propiedades del SnO₂

El SnO₂ es un material semiconductor, transparente y de gran estabilidad química y mecánica. Posee varios polimorfos (figura 1), tales como el tipo rutilo ($P4_2 = mnm$), tipo PbCl₂ ($Pnmm$), tipo PbO₂ ($Pbcn$), tipo pirita ($Pa3$), fase ortorrómbica de ZrO₂ ($Pbca$), tipo fluorita ($Fm3m$); siendo la más estable la fase rutilo o casiterita [35]. Los parámetros de red son $a = 4,737 \text{ \AA}$ ($a=b$ en la estructura tetragonal) y $c = 3,186 \text{ \AA}$. El calor de formación, ΔH_f de esta estructura es $1,9 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ y la capacidad calorífica C_p del material es $52,59 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$. La densidad a 300 K es $6,95 \text{ g cm}^{-3}$ y el punto de fusión del material es $1630 \text{ }^\circ\text{C}$.

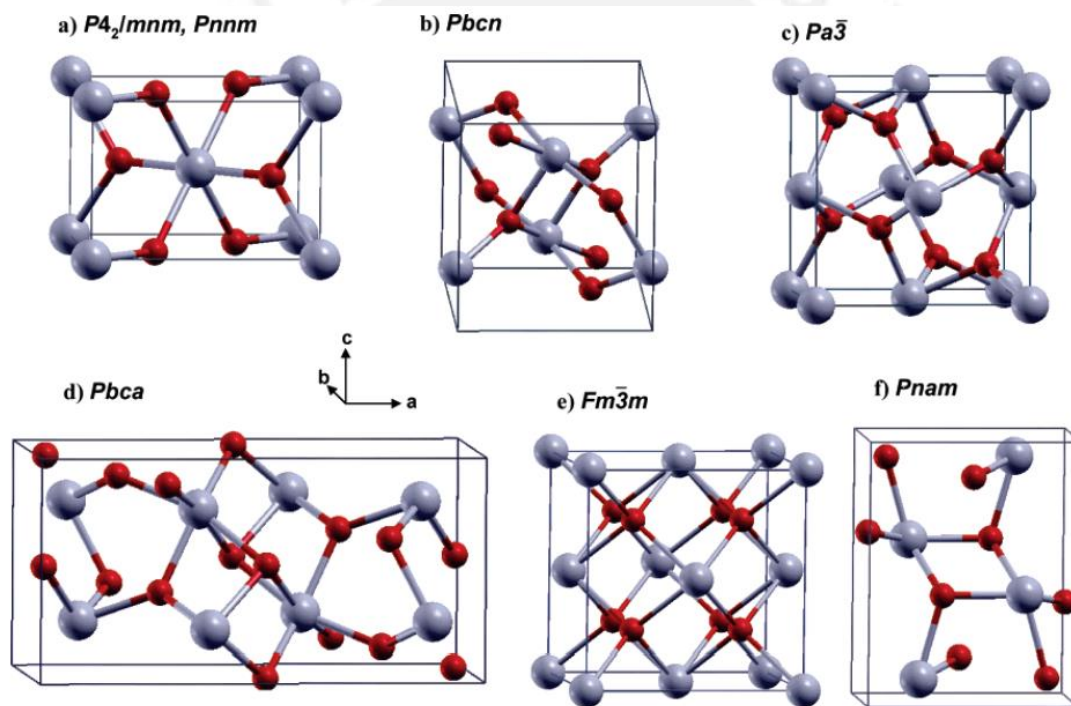


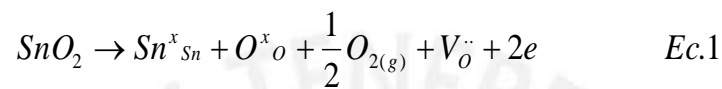
Figura 1. Estructuras de los polimorfos de SnO₂: (a) tipo rutilo o tipo R-PbO₂, (b) tipo α-PbO₂, (c) tipo pirita, (d) tipo ZrO₂, (e) tipo fluorita y (f) tipo cotunnita (PbCl₂)

EL SnO₂ es un semiconductor tipo n, presenta gran sensibilidad en presencia de gases reductores, que lo hace útil para ser usado como sensor de gases [36]. Presenta niveles donadores de energía nativos, propio de los semiconductores tipo n, estos niveles tienen energías de 0,03-0,04 eV y 0,14-0,15 eV por debajo del límite inferior de la banda de

conducción y se atribuyen generalmente a la mono y doble ionización de las vacantes de oxígeno [37]. El SnO₂ es un semiconductor degenerado, con una concentración de portadores de carga del orden de 10¹⁹ - 10²⁰ cm⁻³, una movilidad de entre 5-30 cm²V⁻¹s⁻¹ y una resistividad de 10⁻³ a 10⁻² Ωcm. El óxido de estaño en forma de película tiene un ancho de banda prohibida directo que va de 3,87 a 4,3 eV [38].

3.1.1. Vacancias del SnO₂

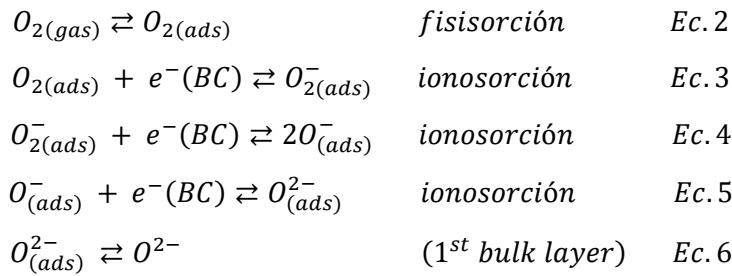
El SnO₂ presenta vacancias de oxígeno que se forman durante el tratamiento térmico al que es sometido el óxido. Se puede expresar a través de la siguiente reacción:



Donde, $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ representa una vacancia de oxígeno con dos cargas positivas, y Sn^x_{Sn} y O^x_{O} las posiciones normales del Sn y el O en la red, respectivamente. La generación de vacancias de oxígeno y electrones libres contribuyen al incremento de la conductividad del óxido de estaño [39]. Por debajo de 400 °C la concentración de esas vacantes de oxígeno puede considerarse constante, independiente de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno, por ello la posición del nivel de Fermi es fija y está entre el límite inferior de la banda de conducción y la posición intrínseca del nivel de Fermi (que está muy cercana al centro del 'gap').

3.1.2. Superficie del SnO₂

Debido a que el SnO₂ es un semiconductor tipo n, provoca que las especies que se adsorben más fácilmente sean las que tienden a atraer electrones del semiconductor, esto implica que la superficie del SnO₂ está mayoritariamente cubierta por especies provenientes del oxígeno y del agua [40]. Siguiendo el modelo de ionosorción [41], en el cual se asume que los procesos térmicamente estimulados de adsorción, disociación y transferencia de carga de oxígeno involucran sólo electrones de la banda de conducción (BC), se tiene que las especies de oxígeno adsorbidas se transforman en la superficie del óxido según el siguiente esquema general:



Con el cual se explica que la superficie del semiconductor se va haciendo más rica en electrones [40, 41].

El ion oxígeno induce los cambios eléctricos en las capas de SnO₂ en el intervalo de temperatura entre 500 a 800 K. La naturaleza de las especies de oxígeno ionizadas depende de la temperatura de adsorción. A bajas temperaturas (150-200 °C), el oxígeno se adsorbe en la superficie del SnO₂ en forma molecular (como iones cargados de O_{2(ads)}⁻). A altas temperaturas (entre 200 y por encima de 400 °C) se disocia al oxígeno atómico (iones cargados O_{ads}}⁻ o O_{ads}²⁻) [41]. El ión oxígeno cargado atómicamente (O_{ads}}⁻) es de particular importancia en la detección de gases porque es el más reactivo de las dos posibilidades y por lo tanto, más sensible a la presencia de vapores orgánicos o agentes reductores [42].}

El oxígeno molecular puede coordinar a un metal en geometrías diferentes, variando de la forma lineal a una estructura ligada simétricamente. En la figura 2 se observan los diferentes modos de coordinación del oxígeno con el estaño [41, 43].

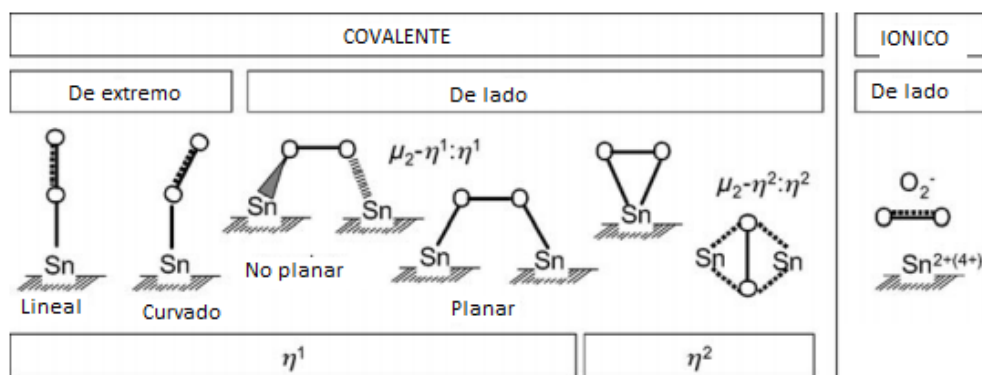


Figura 2. Modos de coordinación del oxígeno con el estaño

3.1.3. Aplicación del SnO₂ como sensor

En la superficie del SnO₂ en presencia de aire limpio, los electrones donantes son atraídos hacia el oxígeno que es adsorbido en la superficie del material de detección,

evitando el flujo de corriente eléctrica, formando una barrera potencial (eVs en el aire) (figura 3)

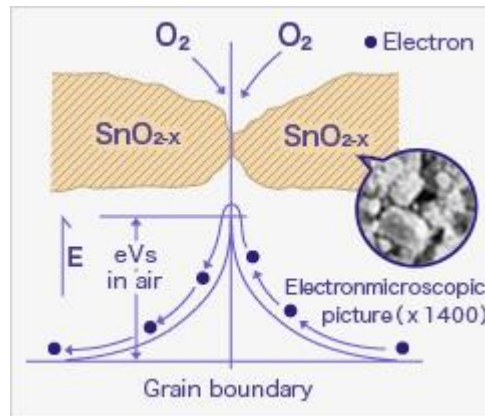


Figura 3. Barrera potencial formada debido a la presencia de O₂ [44]

En presencia de gases reductores, la densidad superficial del oxígeno adsorbido disminuye a medida que reacciona con los gases reductores. A continuación, los electrones se liberan en el dióxido de estaño, permitiendo que la corriente fluya libremente a través del sensor. Como resultado, la densidad de oxígeno adsorbido en la superficie del dióxido de estaño disminuye y la altura de la barrera potencial se reduce (figura 4). Los electrones fluyen fácilmente a través de la barrera potencial con una altura reducida y la resistencia del sensor disminuye. La concentración de gas en el aire se puede detectar midiendo el cambio de la resistencia de los sensores de gas. La reacción química de los gases y del oxígeno adsorbido en la superficie del dióxido de estaño varía dependiendo de la reactividad de los materiales de detección y de la temperatura de trabajo del sensor.

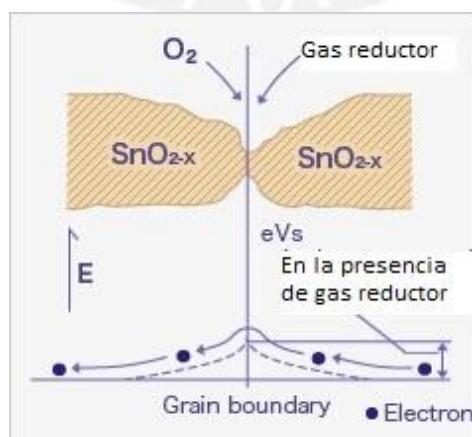


Figura 4. Reducción de la barrera potencial en presencia de un gas reductor [44]

La adsorción de gas, entendida como una interacción química directa entre las moléculas de gas y la superficie del semiconductor, está acompañada por un intercambio de carga que, desde el punto de vista electrónico, se interpreta como la creación de un nivel en el 'gap' cuya probabilidad de ocupación viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac. Su comportamiento como donador o aceptor dependerá del tipo de molécula adsorbida. Así, los gases que capturan electrones del 'bulk' del SnO₂ cuando se adsorben, crean niveles aceptores, mientras que gases que dan electrones al SnO₂ a través de la creación de una vacante de oxígeno introducen niveles donadores. Por otro lado, la reacción entre las moléculas del gas con las existentes en la superficie del semiconductor se interpreta como la aniquilación de los estados de 'gap' previamente creados [45].

3.1.4. Efectos de la temperatura sobre el SnO₂

La temperatura es un factor importante para la sensibilidad de los sensores de gases a base de SnO₂ debido a que influyen en las propiedades físicas de los semiconductores, a la vez de que las reacciones que ocurren en la superficie del semiconductor dependen de la temperatura, entre las cuales se observa una temperatura de sensibilidad máxima.

Debido a que el óxido de estaño es un semiconductor tipo n provoca que las especies que se adsorben más fácilmente sean las que tienden a atraer los electrones del semiconductor, de esta manera, a temperatura ambiente la superficie del óxido de estaño estará mayoritariamente cubierta por especies provenientes del oxígeno y del agua. Es por ello que la influencia de la temperatura será principalmente en estas moléculas [46].

Como ya se describió en las ecuaciones 2 a 6, la superficie del óxido de estaño se va haciendo cada vez más rica en electrones. A temperatura ambiente todas las formas están adsorbidas, estando el recubrimiento de las especies en la superficie restringido por el límite de Weiz [47]. Con un aumento de la temperatura, la especie (O_{2 ads})⁻ se convierte en (2O_{ads})⁻ cuando atrae un electrón del bulk, ocasionando un aumento de la densidad de carga superficial. El oxígeno se desorbe a una temperatura máxima de 80 °C; para el O²⁻ ocurre a 150 °C y para las especies O⁻ se desorben a 520 °C, mientras que a temperaturas superiores a 600 °C tiene lugar la reducción térmica del óxido de

estaño y la desorción del oxígeno de la red cristalina. El O^- (especie más reactiva) es la especie dominante en la superficie del óxido de estaño, a temperaturas entre 150 y 660 °C, mientras que las especies O^{2-} son muy inestables y no juegan un papel importante en la sensibilidad.

Por otro lado, el agua puede ser adsorbida en dos estados: agua en forma molecular (H_2O) y como grupo hidroxilo (OH^-). La adsorción de estas especies producen un gran aumento de la conductividad electrónica del óxido de estaño debido a que el grupo hidroxilo está enlazado a los átomos de estaño y los iones hidrógeno restantes reducen a los átomos de oxígeno, creando así centros donadores en el óxido de estaño. Los procesos responsables de las alteraciones de la conductividad respecto a la temperatura son las siguientes transiciones [48]:

<i>Transición</i>	$O_2 \rightarrow O^-$	$T > 150\text{ }^\circ\text{C}$
<i>Desorción</i>	O_2^-	$T > 150\text{ }^\circ\text{C}$
<i>Pérdida de agua</i>		$T = 280 - 440\text{ }^\circ\text{C}$
<i>Desorción de</i>	O^-	$T > 520\text{ }^\circ\text{C}$

Las características específicas del comportamiento de esta conductividad frente a la temperatura pueden explicarse teniendo en cuenta la desorción de agua fisisorbida en forma molecular que ocurre en el rango de $T = 20-100\text{ }^\circ\text{C}$ (con el máximo a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y sin desorción completa hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$), la quimisorción disociativa de H_2O a $T > 160\text{ }^\circ\text{C}$ y la desorción del grupo OH^- , que empieza a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y se prolonga hasta los $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Hay diferentes pasos elementales de reconocimiento molecular con los sensores de gas semiconductores que dependen de la temperatura y que se han de optimizar para la detección específica de una cierta molécula. Estos pasos incluyen en primer lugar, las reacciones superficiales a baja temperatura, como las reacciones de adsorción y las catalíticas que ocurren en sitios activos y reacciones similares que se producen en los bordes de grano o en los límites entre tres fases. En todas estas reacciones actúan especies de oxígeno cargadas negativamente que están adsorbidas, bien sean especies moleculares (O_2^-) o atómicas (O^-), así como grupos hidroxilo (OH^-) en diferentes sitios superficiales. En segundo lugar, están las reacciones de 'bulk' que se producen a alta temperatura entre los defectos puntuales del cristal de SnO_2 y el oxígeno en fase gaseosa (O_2). La clave para un trabajo controlado de estos sensores es el ajuste

cuidadoso de la temperatura de trabajo, ya que los cambios de la conductividad que se producen frente a distintos gases tienen normalmente diferentes máximos en función de la temperatura.

3.1.5. Importancia del platino como material dopante en los sensores de SnO₂

Para modificar o controlar las propiedades superficiales del SnO₂ se suelen introducir aditivos, usualmente metales nobles. Los efectos más importantes de esta adición son el aumento de sensibilidad, así como la disminución de la temperatura a la que se presenta el máximo de sensibilidad. Todos estos efectos surgen del aumento de la actividad catalítica que se produce al adicionar metales nobles. Se ha estudiado el uso de muchos metales, pero el Pd y el Pt son los más usados [49].

Como se mencionó anteriormente, la adición de un elemento catalizador en la región superficial del óxido semiconductor puede incrementar su sensibilidad, así como puede incrementar la selectividad de la respuesta a un gas específico. El efecto del catalizador se debe a que se crea una barrera que está completamente caracterizada por la afinidad electrónica del semiconductor, la función trabajo del metal y la densidad de los estados superficiales del semiconductor que se encuentran en el 'gap' (figura 5). Las tres contribuciones crean una barrera Schottky para los electrones formados en la unión del semiconductor en contacto con el clúster. Al ponerlos en contacto se produce un vacío de electrones hacia la región de la superficie que conlleva al incremento de la cantidad de oxígeno previamente adsorbido. En consecuencia, como se describió antes, este oxígeno adsorbido superficialmente puede reaccionar con los gases de la atmósfera en una segunda etapa; este fenómeno es evidenciado a través del cambio de la resistencia eléctrica de la superficie. De esta manera, entre mayor sea la cantidad de oxígeno adsorbido, mayor será la magnitud de la sensibilidad [50]. El mecanismo de interacción del gas con un óxido dopado puede ser de dos formas (figura 6):

- a) Mecanismo spill-over, en el cual el clúster metálico presenta un coeficiente de adhesión de los gases más alto que el semiconductor, es por ello que casi todas las moléculas de gas están disociadas sobre el clúster y los productos de disociación se difunden hacia el soporte semiconductor.
- b) Mecanismo de sensitización electrónica, en el cual hay una interacción electrónica entre las partículas añadidas y el semiconductor. Los aditivos de la superficie del

3.2.1. Zeolita-Y (Faujasita)

La Faujasita (zeolita natural) o Zeolita-Y (zeolita sintética) forma parte de un grupo mineral en la familia de las zeolitas, cuya denominación más específica se da dependiendo del catión de cambio predominante, así se tiene Faujasita-Na, Faujasita-Mg y Faujasita-Ca. Todos comparten la misma fórmula básica: $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3,5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}]\cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ variando las cantidades de sodio, magnesio y calcio [52].

La estructura de la Faujasita está conformada por cavidades de sodalita que están conectadas a través de prismas hexagonales. Los poros están dispuestos perpendicularmente entre sí. La cavidad más grande está formado por un anillo de 12 miembros y tiene un diámetro de 7,4 Å. La cavidad interna tiene un diámetro de 12 Å y está rodeada a su vez por 10 cavidades de sodalita. La celda unitaria es cúbica, se identifica con el símbolo de Pearson cF576, simetría Fd3m, nº 227, constante de red 24,7 Å [53]. La zeolita-Y tiene una fracción hueca de 48 % y una relación Si/Al de 2,43. Tiene una buena resistencia térmica y se descompone térmicamente a 793 °C. En la figura 7 se observa la estructura de la zeolita-Y.

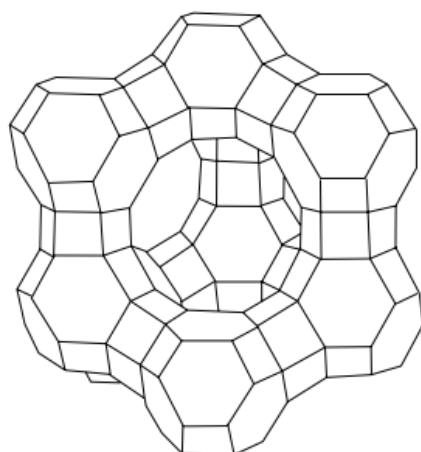


Figura 7. Estructura de la zeolita-Y

Las zeolitas son materiales cristalinos térmicamente estables, con una gran capacidad de intercambio iónico, alta área superficial, y con un tamaño de poro definido (selectividad de forma), lo que le proporciona una capacidad para separar gases o líquidos por tamaño molecular (tamiz molecular). Su alta reactividad y acidez superficial

contribuye a su uso como catalizadores en muchos procesos industriales. En el caso de la zeolita-Y, ésta tiene además una relación Si/Al más alta en comparación con otras zeolitas, esto le da un carácter más ácido y le da una mayor posibilidad de adsorción de compuestos hidrófobos [54].

3.3. Nariz Electrónica

La nariz electrónica es un dispositivo conformado por un arreglo de sensores químicos y de un programa quimiométrico de reconocimiento de modelos, que puede ser capaz de reconocer y comparar olores individuales o complejos. Al igual que el sistema olfativo humano, su objetivo es relacionar los componentes volátiles (aroma) que se percibe de algún alimento o sustancia determinada con una respuesta digital que, tras ser almacenada en la memoria, servirá como modelo en análisis posteriores (figura 8).

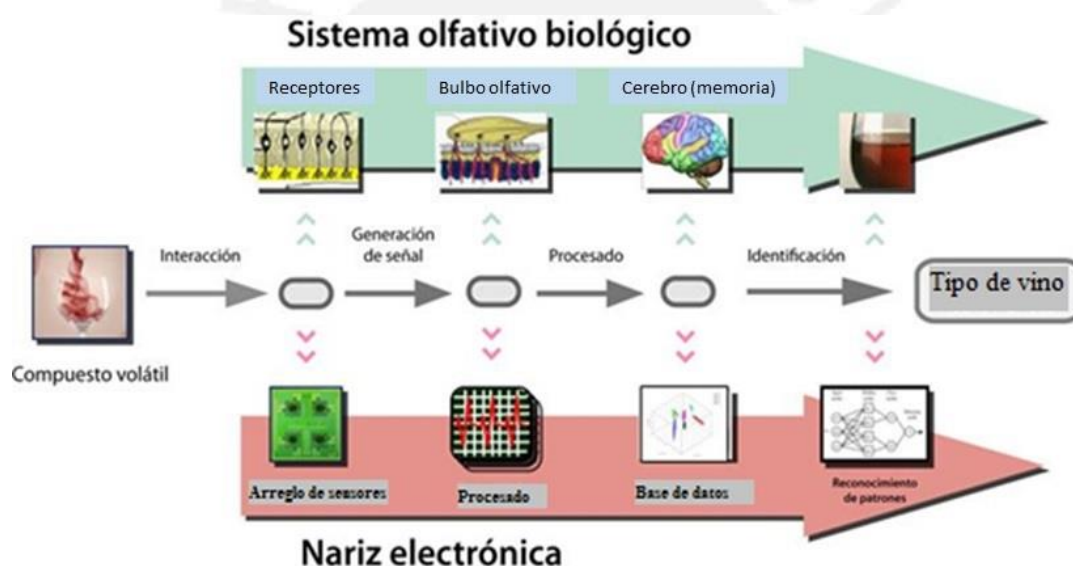


Figura 8. Comparación del sistema olfativo biológico con la nariz electrónica [55]

Todos los sistemas que conforman una nariz electrónica constan de tres partes bien diferenciadas: la primera de ellas implica la toma de muestra, la cual se realiza en una cavidad herméticamente cerrada, la segunda son los sensores, a los cuales se les introduce los compuestos volátiles de la muestra (líquida o sólida), concentrados previamente por calentamiento en la fase vapor. Dichos sensores medirán las diferentes propiedades físico-químicas de los componentes del aroma, convirtiendo la señal

química (el olor) en una señal digital que un ordenador se encargará de procesar (tratamiento de datos) mediante técnicas quimiométricas (tercera parte), proporcionando un gráfico que representará la huella digital de dicho olor.

La diferencia fundamental entre los sistemas de nariz electrónica reside en las características específicas que tenga los sensores empleados. Los llamados sensores de gases son los más utilizados. Estos sensores, funcionan en batería (sistemas multisensor) y están constituidos por diferentes materiales (óxidos metálicos, polímeros conductores, cristales piezoeléctricos, etc.), que modifican sus propiedades eléctricas cuando interaccionan con los compuestos volátiles, proporcionando una huella olfativa de la fracción volátil que han percibido.

3.4. Los Vinos

El vino es la bebida que se obtiene de la fermentación alcohólica total o parcial, del zumo de uvas maduras. El vino está formado por diferentes componentes, de los cuales el principal es el agua, que está presente entre 84 a 88 %. El segundo componente más importante es el alcohol, que se produce debido a la fermentación, y le da consistencia (cuerpo). El contenido alcohólico o también denominado graduación del vino, suele variar entre 7 y 18 %, dependiendo del tipo de vino. El resto de los componentes aparecen en menor cantidad, entre estos se tiene: los azúcares, que influyen en el sabor del vino; taninos, que le dan color y textura al vino; sustancias volátiles, que constituyen parte del aroma; ácidos, que participan también en el sabor del vino; flavonoides, antocianinas, compuestos fenólicos y algunos otros de menor importancia.

Todos estos componentes son los que hacen que cada vino sea diferente, pero la cantidad en la que aparecen estos en el vino, se debe sobre todo al clima, al suelo y a la vid que da las uvas. Estos factores influyen en la calidad de la uva y por tanto, hace que ciertos componentes aparezcan en una cantidad u otra, afectando en la calidad final del vino [1, 56].

3.4.1. Componentes del vino peruano

Los principales componentes químicos de los vinos peruanos se presentan en las tablas 1 y 2, las cuales fueron determinadas mediante análisis por cromatografía líquida de alta

performance (HPLC), por espectroscopia UV-Visible y por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS) en el Laboratorio 209 de la Unidad de Investigación de Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia (UPCH) [8].

Tabla 1. Componentes de vinos determinados mediante análisis por HPLC y UV-Visible

Marca (Variedad)	Ácido gálico (mg/L)	Quercetina (ug/L)	Antocianinas totales (mg/L)	Trans-resveratrol (ug/L)
Tabernero (M/M)	3117,66±0,84	2,71 ± 0,13	180,03±4,79	0,56 ± 0,03
Santiago Queirolo (Borgoña)	2556,91±0,75	0,47 ± 0,06	102,64±2,09	0,11 ± 0,01
La Casona del Valle (Borgoña)	3610,43±1,04	2,57 ± 0,07	173,36±4,80	0,08 ± 0,01
La Casona del Valle (Quebranta)	3257,85±0,89	2,39 ± 0,21	179,09±6,11	0,11 ± 0,02
Santiago Queirolo (Tannat)	3572,20±1,03	0,16 ± 0,01	219,66±2,31	No detectable
Santiago Queirolo (Shiraz)	2990,22±0,79	3,23 ± 0,29	115,73±1,32	0,28 ± 0,01
E. Copello (RR/GM)	2374,25±0,83	0,24 ± 0,15	213,69±4,33	No detectable
Tacama (M/T/S)	3321,57±0,92	0,17 ± 0,04	317,50±1,16	0,38 ± 0,01

Tabla 2. Componentes de vinos determinados mediante análisis por GC-Masas

Compuestos	tR (min.)	% en la muestra (áreas relativas)							
		Borgoña (La Casona del Valle)	Borgoña (SQ)	Quebranta (La Casona del Valle)	E.Copello (RR/G/)	Tannat (SQ)	Shiraz (SQ)	Tabernero (M M)	Tacama (M/T/S)
3- Hidroxi-2-butanona	4,49	--	--	--	--	--	--	--	12,7
2-Hidroxipropanoato de etilo	5,42	8,3	5,0	9,2	39,5	27,6	34,4	29,8	27,9
Ácido acético	8,10	2,2	--	2,2	0,7	--	--	--	--
2,3-Butanodiol	10,20	--	--	--	--	--	4,3	--	--
Butirolactona	12,60	2,5	--	3,7	0,7	1,9	4,3	1,7	--
Dietil éster del ácido succínico	13,37	--	3,8	1,2	2,3	9,8	11,4	6,5	6,9
Etil éster del ácido isovalérico	16,74	--	--	--	--	1,0	--	--	1,0
1,2,4,5-Tetraetil- ciclohexano	18,02	0,6	--	--	--	--	--	--	--
Alcohol bencílico	18,45	0,9	--	0,7	1,3	--	--	--	--
2-Feniletanol	19,16	18,5	23,6	18,5	9,1	23,1	31,4	28,7	23,1
Dietil éster del ácido hidroxibutanodioico	22,29	--	2,6	--	--	--	--	--	--
Ácido octanoico	22,48	--	--	--	0,5	--	1,6	--	--
Ácido sórbico	24,94	58,2	44,7	57,3	25,4	7,9	--	--	--
5-Oxotetrahidro furan-2- carboxilato de etilo	26,82	--	--	--	--	0,1	--	--	--
Ácido n-decanoico	26,92	--	--	--	1,8	--	1,3	--	--
2,4-Diterbutilfenol	27,65	1,1	--	0,6	0,4	1,2	1,6	--	0,7
2,5-Dihidrotiofeno	28,99	1,0	--	--	--	--	1,5	--	--
N-Aminopirrolidina	28,99	--	--	0,8	0,3	--	--	--	--
Monoetil éster del ácido butanodioico	29,90	6,8	13,7	5,7	12,9	25,9	8,1	33,3	27,6
Ácido dodecanoico	31,02	--	--	--	1,3	--	--	--	--
5-Hidroximetilfurfural	32,80	--	6,6	--	0,5	--	--	--	--
Ácido tetradecanoico	36,41	--	--	--	3,5	1,7	--	--	--

4. METODOLOGÍA

4.1. Preparación de los óxidos de estaño dopados con platino (Pt)

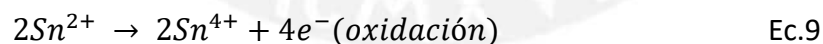
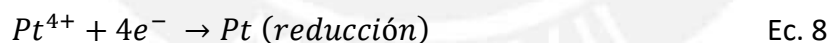
Se utilizó SnO₂ como material de partida, la incorporación de platino a concentraciones de 0,1; 0,2; 0,3 y 0,5 % se realizó mediante el proceso de impregnación húmeda utilizando H₂Cl₆Pt como precursor de platino [57]. Para ello se mezcló una cantidad de SnO₂ en polvo con una disolución acuosa de la sal de Pt con un contenido metálico prefijado y en medio ácido.

La mezcla se agitó por 40 min a una temperatura de 30 °C, posteriormente se añadió lentamente una solución de SnSO₄, a la misma temperatura y se dejó agitando durante 50 min. Se añadió etilenglicol (0,3 % w/w) gota a gota y se dejó en reposo durante 12 h a temperatura ambiente. En esta etapa el metal noble fue reducido hasta su estado basal y las partículas formadas se depositaron sobre la superficie del óxido de estaño, lográndose el dopado. La mezcla resultante se filtró y el sólido resultante se lavó primero con una solución ácida (H₂SO₄ 0,025 M) y luego con agua destilada. Posteriormente, el producto obtenido se secó a 80 °C durante 24 h. Finalmente el sólido se calcinó a 400 °C durante 1 h utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

La reacción redox que se produce fue:



Semi-reacciones:



En la tabla 3, se describe la nomenclatura utilizada para los óxidos preparados.

Tabla 3. Nomenclatura utilizada para los óxidos de estaño preparados con diferentes contenidos de platino

Muestra	Descripción
SnO ₂	Óxido de estaño sin dopar
0,1 %Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0,1 %
0,2 %Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0,2 %
0,3 %Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0,3 %
0,5 %Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0,5 %

4.2. Activación de la Zeolita-Y

La activación de la zeolita-Y se realizó mediante intercambio iónico utilizando nitrato de amonio [58].

Se preparó una solución de NH₄NO₃ 1 M la cual se combinó con una cantidad determinada de zeolita-Y en un balón de reacción. La mezcla fue llevada a un sistema de reflujo durante 24 h a una temperatura de 60 °C bajo agitación constante. Se realizó este procedimiento tres veces para que todos los iones sodio de la zeolita sin activar sean reemplazados por iones amonio. La mezcla resultante se centrifugó y se decantó. El sólido obtenido se secó a 100 °C durante 24 h, posteriormente para la formación de los centros activos de la zeolita se calcinó a 300 °C por 120 min y a 500 °C durante 180 min. Se verificó el intercambio mediante la determinación del contenido de sodio residual por absorción atómica.

En la tabla 4, se describe la nomenclatura utilizada para la zeolita-Y con diferentes intercambios iónicos.

Tabla 4. Nomenclatura de las zeolitas con diferentes intercambios iónicos

Muestra	Descripción
ZY-a	Zeolita-Y con un intercambio iónico
ZY-b	Zeolita-Y con dos intercambios iónicos
ZY-c	Zeolita-Y con tres intercambios iónicos
Muestra comercial ZY-NH ₃	Zeolita-Y amoniaca (muestra comercial)

4.3. Preparación de los sensores a base de óxido de estaño y Zeolita-Y

Se realizó la preparación de los sensores de óxido de estaño dopados con platino en concentraciones de 0,1; 0,2; 0,3 y 0.5%, sobre un sustrato de alúmina al que se le incorporó electrodos de platino, para permitir la conducción de la carga. Se utilizó la técnica de serigrafado para formar una película gruesa de SnO₂ que se depositó sobre un sustrato de alúmina. Para ello se mezcló 0,05 g de óxido de estaño con 0,01 g de etilcelulosa y 32 µL de α-terpineol hasta formar una pasta, la cual fue depositada sobre la superficie de alúmina a la que se colocó previamente dos electrodos de platino (figura 9), posteriormente se calcinó a 600 °C por 10 min utilizando una rampa de calentamiento de 3 °C/min. En la figura 10 se muestra el sensor luego de la calcinación. Para recubrir los sensores preparados con una capa de zeolita-Y se utilizó la técnica de microgoteo [59], para ello se preparó una solución de zeolita-Y en etilenglicol al 35 % w/w, las mezclas se agitaron constantemente hasta dispersar la zeolita en el solvente, posteriormente con ayuda de una micropipeta se extrajo una pequeña cantidad, la cual fue depositada por goteo sobre la superficie del óxido de estaño previamente formado sobre la lámina de alúmina conteniendo los electrodos de platino. Finalmente, el sistema formado se calcinó a 600 °C durante 10 min utilizando una rampa de calentamiento de 3 °C/min. En la figura 11 se muestra el sensor con zeolita al 35 % luego de ser aplicado el tratamiento térmico. En la tabla 5, se describe la nomenclatura utilizada para los sensores preparados

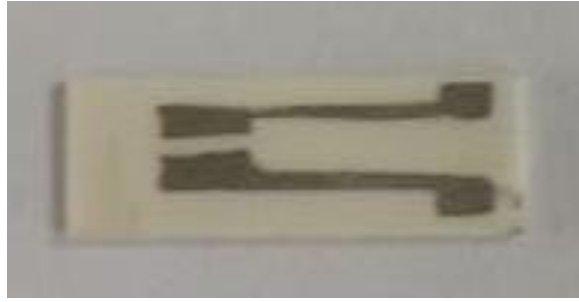


Figura 9. Superficie de alúmina con dos electrodos de platino.

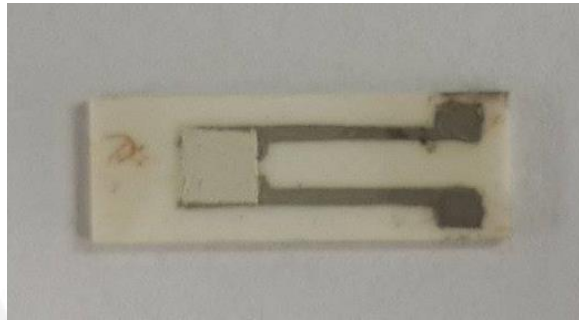


Figura 10. Capa de óxido de estaño dopado con Pt depositado sobre la superficie de alúmina



Figura 11. Capa de zeolita-Y activada sobre la superficie de óxido de estaño dopado

Tabla 5. Nomenclatura de los sensores preparados

Sensor sin zeolita	Descripción	Sensor con zeolita	Descripción
S-SnO ₂	Sensor de óxido de estaño sin dopar	S-SnO ₂ /ZY	Sensor de óxido de estaño sin dopar recubierto con zeolita
S-0,1 %Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,1 %	S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,1 % recubierto con zeolita
S-0,2 %Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,2 %	S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,2 % recubierto con zeolita
S-0,3 %Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,3 %	S-0,3 %Pt/SnO ₂ /ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,3 % recubierto con zeolita
S-0,5 %Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,5 %	S-0,5 %Pt/SnO ₂ /ZY	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0,5 % recubierto con zeolita

4.4. Caracterización de la zeolita y de los óxidos de estaño dopados con platino

La caracterización de los óxidos de estaño dopados y de la zeolita-Y se realizó utilizando las siguientes técnicas instrumentales: Fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR),

espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), análisis termogravimétrico (TG-DTG), adsorción-desorción de N₂ y absorción atómica (AA). Los resultados obtenidos permitieron establecer las características estructurales, texturales y morfológicas tanto del óxido de estaño dopado como de la zeolita.

4.4.1. Análisis mediante fluorescencia de rayos X (FRX)

Se realizó un análisis de los óxidos de estaño dopados con Pt mediante fluorescencia de rayos X para determinar la presencia de Pt. Para ello se utilizó un equipo Bruker AXS Handheld Inc. S1PXRF Spectrum ubicado en la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Las condiciones de análisis fueron HV DAC = 198, HV ADC = 40, longitud de pulso = 200 nm y periodo de pulso = 254 s.

4.4.2. Análisis estructural

El análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS, ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Se utilizó un tubo de Cu con una longitud de onda Cu K α = 1,5406 Å, con un rango angular de análisis (2 θ) entre 4° a 80°, con un paso de 0,02°/s, un generador de rayos X de 40 kV y 40 mA.

Se obtuvieron los difractogramas DRX de los óxidos de estaño dopados con Pt para observar las fases cristalinas formadas del óxido y del platino luego del tratamiento térmico. En el caso de la Zeolita-Y el DRX permitió observar su estructura cristalina después del intercambio iónico y del tratamiento térmico al que fue sometido durante el proceso de activación.

Se realizó el cálculo del tamaño de cristal para los óxidos de estaño dopados y sin dopar empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo (Ec. 10).

$$\beta = \frac{k \cdot \alpha}{w \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

β : tamaño medio de los granos.

k: factor de forma del cristal cuyo valor es de 0,9 (granos cúbicos).

λ : longitud de onda de la radiación utilizada.

θ : posición angular del pico de difracción que presenta la máxima intensidad.

w: ancho medido a la altura media del pico de difracción de máxima intensidad (expresado en radianes)

4.4.3. Análisis de los grupos funcionales

Las espectroscopias infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la de reflectancia total atenuada (ATR) permitieron estudiar los grupos funcionales presentes en los óxidos dopados, ambos análisis se realizaron en un 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. Para el análisis FTIR las muestras fueron pulverizadas y mezcladas al 1 % con KBr usando un mortero de ágata, posteriormente la mezcla fue comprimida en una prensa hidráulica, con una presión de 127 kg.cm⁻², hasta obtener una pastilla fina, la cual fue colocada en el espectrómetro y analizada en el rango espectral de 4000-400 cm⁻¹. Para el caso del análisis por ATR la muestra fue colocada directamente en el equipo utilizando el mismo rango espectral.

4.4.4. Análisis morfológico

El análisis morfológico de los óxidos de estaño dopados y de la zeolita-Y se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 650 ubicado en el Laboratorio de Microanálisis de la Pontificia Universidad Católica del Perú. El equipo presenta tres sistemas de detección: electrones secundario (ETD), electrones retrodispersivos (CBS) y detección mixta (MIX). Las muestras fueron secadas previamente a 100 °C durante 24 h, colocadas sobre una cinta de carbono para hacerlas conductoras y analizadas a diferentes aumentos. Adicionalmente se determinó la composición química de las muestras mediante la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), cuyo dispositivo se encuentra acoplado al microscopio.

4.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) de los óxidos dopados permitió evaluar su estabilidad térmica y determinar los posibles cambios térmicos que pueden ocurrir durante la preparación del sensor. El análisis TGA se llevó a cabo en el equipo NETZSCH STA 449F3 ubicado en la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú, para ello se utilizó una masa aproximada de 40 a 60 mg de muestra por análisis, una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un rango de temperatura de 23-900 °C y en una atmósfera de aire.

4.4.6. Análisis textural

El análisis textural de los materiales se realizó mediante la adsorción – desorción de nitrógeno en un equipo Micrometrics Gemini VII, modelo 2390t ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Este estudio permitió conocer la superficie específica, el área mesoporosa, el área microporosa y la distribución de poros, tanto de los óxidos de estaño dopados como de la zeolita.

Para este análisis las muestras fueron desgasificadas a 250 °C durante 4 h. Para la obtención de la isoterma de adsorción se cuantificó la cantidad de nitrógeno gaseoso retenido en la superficie del material a 77 K variando las presiones relativas entre 0,01 hasta valores cercanos a 1. Para ello se utilizó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (modelo BET) que se muestra en la Ec. 11.

$$\frac{P}{V_{ad}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{C V_m P_o} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde, V_{ad} = volumen adsorbido de N_2 por gramo de muestra ($cm^3 g^{-1}$), V_m = volumen de la monocapa por gramo de muestra ($cm^3 g^{-1}$), P_o = presión de saturación de N_2 medido a condiciones normales (mmHg), P = presión de equilibrio de N_2 (mmHg), C = constante BET relacionada con el calor de adsorción.

Las isotermas de adsorción de N_2 se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N_2 versus la presión relativa P/P_o . Para la determinación del área superficial (S_{BET}) se correlacionó los datos experimentales con el modelo BET hasta presiones relativas $0.01 < P/P_o < 0,4$. Mediante un análisis de regresión lineal, se determinó el valor de V_m utilizando la Ec. 12.

$$V_m = \frac{1}{P+M} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde, P = valor de la pendiente de la recta, M = valor del intercepto.

Para el cálculo del área superficial (S_{BET}) se utilizó la Ec. 13.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2} 10^{-20}}{V_N} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde, V_N = volumen molar del gas a condiciones normales = $22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ g}^{-1}$,
 N_A = número de Avogadro, A_{N_2} = área proyectada por una molécula de N_2 (16,2 Å),
 10^{-20} = factor de conversión de unidades para expresar el valor S_{BET} en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

V_m = Volumen de la monocapa ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

Reemplazando valores en la ecuación anterior se obtiene:

$$S_{BET} = 4,353 V_m (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$$

Se determinó el volumen y el área microporosa empleando el método t-plot (Ec. 14) y el área mesoporosa se calculó por diferencia entre la superficie específica (S_{BET}) y el área microporosa.

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde, t (nm) es la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida de N_2 como una función de la presión relativa (P/P_0).

El diámetro medio de poro se obtuvo empleando el método BJH aplicando la Ec. 15

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad \text{Ec. 15}$$

Donde, P^* es la presión de condensación crítica, γ es la tensión superficial líquida, v es el volumen molar del agente de adsorción condensado, θ es el ángulo de contacto entre la fase sólida y la fase condensada, r_m es el radio medio de curvatura del menisco líquido y R es la constante de gas real.

4.4.7. Análisis por absorción atómica

Este análisis solo se realizó con la zeolita-Y para determinar la cantidad de sodio remanente al finalizar cada intercambio iónico realizado con nitrato de amonio. Este análisis se llevó a cabo por absorción atómica, utilizando un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo PinAAcle 900H ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Adicionalmente se determinó la cantidad de sodio en una muestra comercial de zeolita-Y activada, con fines comparativos. Para elaborar la curva de calibración se prepararon estándares de sodio de 0,5; 0,3 y 0,1 ppm. En la tabla 4 se presenta la nomenclatura de la zeolita con diferentes intercambios iónicos.

4.5. Caracterización de los vinos mediante GC-MS, HPLC y UV-Visible

En base a las recomendaciones de los especialistas en el tema de los vinos (Mg. Roberto Robles e Ing. Henry Martin) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos se seleccionaron 10 vinos tintos jóvenes semisecos de diferentes marcas.

Para realizar los análisis de los vinos se utilizaron las técnicas instrumentales recomendadas por la Dra. Rosario Rojas de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Para el análisis del contenido de antocianinas, flavonoides y fenoles totales en los 10 vinos seleccionados se utilizó un Espectrofotómetro Shimadzu UV/Vis 1240 ubicado en el Laboratorio 209 de la Unidad de Investigación de Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia. Se aplicó el método de Folin-Ciocalteu descrito por Cicco et al. [60] para el análisis de compuestos fenólicos. El contenido de flavonoides fue determinado mediante el ensayo colorimétrico con $AlCl_3$ propuesto por Ivanova et al. [61]. La determinación de antocianinas totales se hizo usando el método propuesto por Di Stefano et al. [62].

Para el análisis de quercetina y trans-resveratrol se utilizó un Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC) marca Elite LaChrom acoplado con una bomba L-2130, un detector DAD L-2455, un Software EZChrom Elite Client/Server versión 3.2 con la columna analítica Purospher STAR RP-18e (250 mm x 4,6 mm, 5 mm de tamaño de partícula); todo el equipo HPLC está ubicado en el laboratorio 209 de la Unidad de Investigación de Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia. Para

realizar los análisis se utilizaron las condiciones cromatográficas del método propuesto por Lamuela-Raventós et al. [63].

Para el análisis de los componentes volátiles contenidos en los vinos se utilizó un Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 7890A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975 (GC-MS) con una columna capilar polar HP-FFAP (30 m x 250 μm x 0,25 μm), este equipo también se encuentra ubicado en el Laboratorio 209 de la Unidad de Investigación de Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia, para este análisis se utilizó el método descrito por Ortega et al. [64].

En la tabla 6 se describe los vinos seleccionados y la nomenclatura utilizada para los análisis utilizando GC-MS, HPLC y UV-Visible.

Tabla 6. Descripción de los vinos utilizados en los análisis

Vino	Nomenclatura	Descripción
Vino comercial 1	TGR	Cepa: Merlot, Chennin, Muscat de Alejandría Vino Joven Rose Semi Seco Año: 2016 Grado alcohólico (G.A): 11 %
Vino comercial 2	TB	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 11 %
Vino comercial 3	SQM	Cepa: Malbect y Tannat Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2015 G.A: 11.5 %
Vino comercial 4	SQR	Cepa: Shiraz Vino Joven Rose Semi Seco Año: 2015 G.A: 11.5 %

Vino comercial 5	TT	Cepa: No indica la empresa Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 12.5 %
Vino comercial 6	TR	Cepa: Predomina Malbec Vino Joven Rose Semi Seco Año: 2015 G.A: 12.5 %
Vino comercial 7	OB	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2015 G.A: 11 %
VINOS POSIBLEMENTE ADULTERADOS		
Vino artesanal 1	SLB	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 12 %
Vino artesanal 2	SB	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto Semi Seco Año: 2016 G.A: 10 %
MOSTO		
Mosto artesanal	VC	Cepa: Borgoña Vino Joven Tinto G.A: 10 %

4.6. Modelamiento de las interacciones de la zeolita-Y con los alcoholes presentes en los vinos

4.6.1 Estudio computacional de la estructura de la zeolita-Y activada

Se realizó el modelamiento computacional de la estructura interna de la cavidad de la zeolita-Y, utilizando el programa Gaussian 09, con el cual se determinó la conformación estructural más estable. Para este cálculo se utilizó el método ONIOM, el cual es un método híbrido que permite aplicar diversos métodos de cálculos a diferentes partes de la estructura de la zeolita. Se realizó el modelamiento en dos zonas de la estructura de la zeolita: una zona central (cálculo principal) y una en la capa externa (cálculo secundario). Se utilizó un cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita, el cual permitió obtener la energía y la distribución electrónica de cada sistema zeolita-alcohol estudiada y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 (cálculo secundario) para la capa externa de la estructura, el cual fue un modelamiento diferente en comparación con el realizado en la cavidad principal ya que la capa externa presentó mayor complejidad por tener un tamaño mayor, este cálculo permitió predecir la estructura más probable. Para este estudio se utilizó una computadora de 16 RAM con un sistema operativo LINUX.

4.6.2. Estudio computacional de la interacción zeolita-alcohol (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol)

Se realizó el estudio computacional de diferentes alcoholes con los centros activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita-Y activada, utilizando el programa Gaussian 09. Para este estudio se dibujó cada molécula de alcohol (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y con el programa GaussView 5. Para el estudio computacional se siguió la misma metodología aplicada para el modelamiento de la estructura de la zeolita-Y, utilizando el mismo cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita con el alcohol y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 para la capa externa de la estructura. Se obtuvo la distribución de carga de Mulliken para cada sistema zeolita-alcohol, el cual permitió observar en qué zona de la estructura de los alcoholes se encontraba concentrada la densidad de carga negativa, representada por una coloración roja.

4.6.3. Estudio computacional de la interacción zeolita-componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-butanol) Se realizó el estudio computacional de la interacción de algunos de los componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-butanol) con los centros activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita-Y, utilizando el programa Gaussian 09. Se dibujó cada molécula (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-butanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y con el programa GaussView 5. Para el modelamiento computacional se aplicó la misma metodología indicada para el modelamiento de la estructura de la zeolita-Y, utilizando el mismo cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita con las moléculas y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 para la capa externa de la estructura. Se obtuvo la distribución de carga de Mulliken para cada sistema zeolita-componente volátil, el cual permitió observar en qué zona de la estructura de las moléculas se encontraba concentrada la densidad de carga negativa, representada por una coloración roja.

4.7. Conformación de la nariz electrónica

Se conformó un arreglo de 10 sensores (nariz electrónica) con los óxidos de estaño dopados con platino y zeolita que presentaron mayor sensibilidad, los cuales fueron los sensores con dopaje de 0,1; 0,2; 0,3 y 0,5 % de platino (figura 12). El conjunto de sensores se colocó dentro de una cámara especialmente diseñada para tal fin (figura 13), se incorporó además un sistema hidráulico que permitió el ingreso y salida de los componentes volátiles a la cámara y otro dispositivo para registrar el cambio de conductividad y controlar la estabilidad de las señales emitidas por cada sensor. Se realizaron medidas de sensado de los componentes volátiles y de diferentes alcoholes, toda esta información se registró luego en el programa LabView 2016 (adquirido por la Pontificia Universidad Católica del Perú) mediante la tarjeta de adquisición National Instruments (USB 6213), la cual posee un conversor analógico digital (ADC) con una resolución de 16 bits. En la figura 14 se observa el panel de control del programa desarrollado.

Para cada medición en la nariz electrónica se preparó 100 mL de cada muestra a analizar. Se colocó cada muestra en un burbujeador de vidrio y se mantuvo en contacto con aire hasta la saturación del mismo. Previo a la medición se dejó pasar un flujo de aire a través del sistema (tiempo de purga inicial) y el valor en voltios que se obtuvo en los sensores definió el valor base de la señal. Luego utilizando aire como gas de arrastre y mediante una bomba se introdujo el aire saturado con el vapor de la muestra en estudio, dentro de la cámara en donde se tenía instalado la nariz electrónica compuesta por un arreglo de 10 sensores. En esta etapa que duró 30 s (tiempo de arrastre de muestra) la señal de los sensores incrementó su valor. Posteriormente, se cerraron la entrada y la salida de la cámara y se midió la señal de los sensores durante un cierto tiempo, denominado tiempo de lectura. Finalmente, se abrieron las válvulas de entrada y de salida de la cámara y se introdujo un flujo de aire por un determinado tiempo (tiempo de purga final) con el objetivo de purgar la cámara. En la figura 15 se detalla la curva característica del sensado que se obtiene en cada medida, en donde se muestran los parámetros de tiempos empleados.

Los parámetros empleados para cada ensayo fueron:

Temperatura de sensado:	260 °C
Tiempo de purga inicial:	120 segundos
Tiempo de arrastre de muestra:	30 segundos
Tiempo de lectura:	40 segundos
Tiempo de purga final:	240 segundos
Tiempo de ciclo:	430 segundos

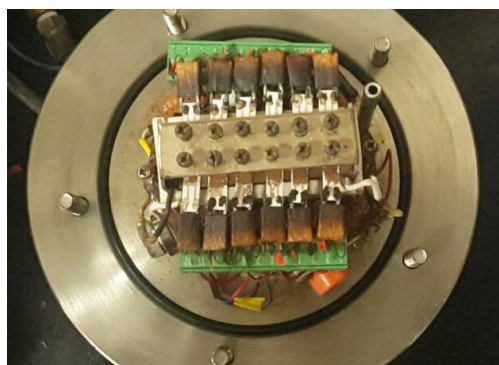


Figura 12. Arreglo de sensores



Figura 13. Cámara diseñada donde se ubicó la nariz electrónica

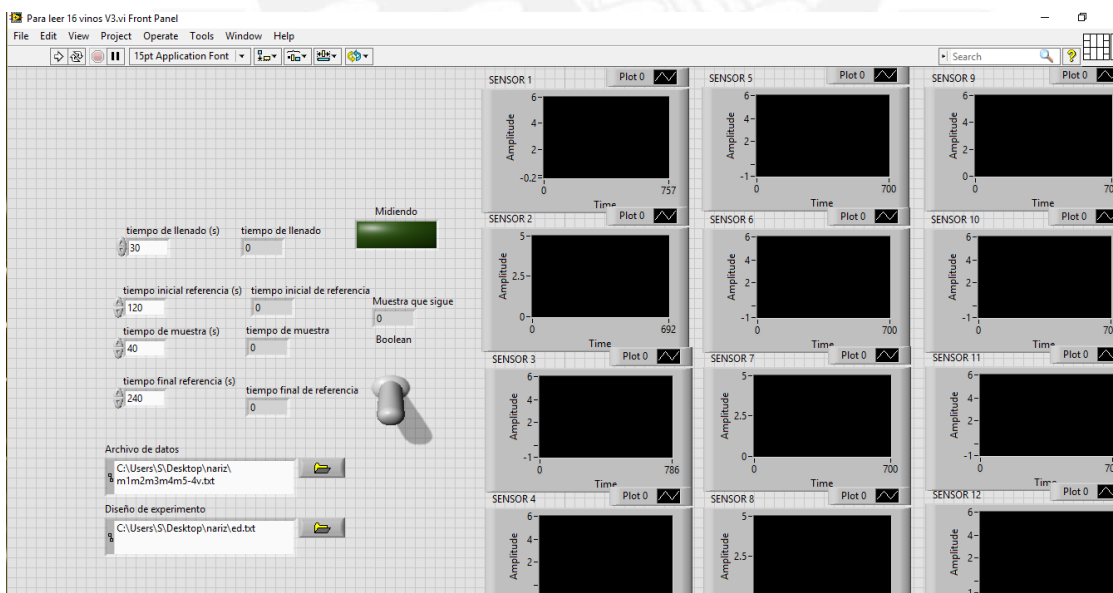


Figura 14. Panel de control de los sensores que conforman la nariz electrónica

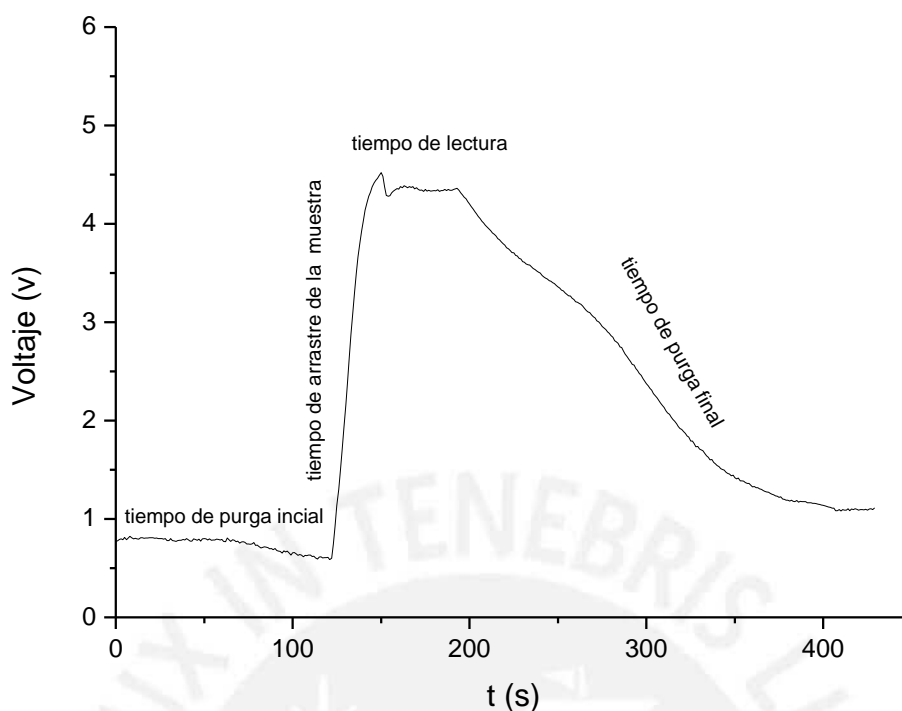


Figura 15. Curva característica del sensado donde se muestran los parámetros de tiempos empleados

4.8. Tratamiento estadístico de las señales obtenidas del sensado de los vinos utilizando la nariz electrónica

Para el tratamiento estadístico se utilizaron los programas Origin 8.6.0 y Matlab 2015 para ordenar los datos obtenidos en cada medición y el programa XLSTAT 2017 para el tratamiento estadístico. En la tabla 7 se muestra la descripción de los alcoholes analizados y la nomenclatura empleada en el Análisis de Componentes Principales (PCA), de la misma forma en la tabla 8 se presenta la relación de los vinos analizados y la nomenclatura utilizada en el PCA.

Para el tratamiento estadístico de las señales, el Análisis de Componentes Principales utilizado en esta tesis se tomó en cuenta todas las medidas de sensado realizadas (valores de voltaje en un determinado tiempo), para los alcoholes (estas medidas fueron por quintuplicado) y para los componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (estas medidas fueron por triplicado). Adicionalmente se consideró el uso de una nariz electrónica compuesta por los 10 sensores previamente preparados (tabla 5); todos

estos datos formaron un conjunto de 64500 datos por medida, para los alcoholes y 86500 datos por medida, para los vinos, estos valores se obtuvieron multiplicando el número de sensores por el número de repeticiones luego por el número de muestras y finalmente por el tiempo de sensado.

Este conjunto de datos formaron una matriz temporal del voltaje de cada sensor/muestra analizada, los cuales conformaron un vector característico inicial.

Una vez ingresados todos estos datos al sistema PCA, este aplicó un tratamiento estadístico a la matriz inicial, el cual permitió seleccionar las variables que fueron más representativas de cada medida, de manera que la varianza total fuera la más alta posible, reduciendo de esta manera la dimensionalidad del conjunto de datos iniciales a una cantidad aproximada de 4297 nuevas variables, formando conjuntos los cuales reemplazaron a los datos iniciales de la matriz. Estos conjuntos lineales de nuevas variables se denominan componentes, conformando un nuevo patrón de reconocimiento para cada muestra. Los primeros componentes son los que tienen el mayor porcentaje de la varianza y son los que mayoritariamente se utilizan. Para los análisis posteriores se seleccionaron entre estos primeros componentes y se construyó una gráfica biplot; dicha gráfica permitió mostrar visualmente la información de las filas (que en este caso representaron, tipo de alcoholes y vinos) y las columnas (que representaron las variables) de una matriz de datos multivariantes. El prefijo bi se refiere a este hecho y no a que el gráfico se hace normalmente en dos dimensiones. La reducción de la dimensión a solamente dos o tres se consigue cuando las variables están relacionadas entre sí. Por otro lado, las variables que se formaron son denominadas categóricas, las cuales se representan mediante regiones de predicción y puntos para cada nivel.

La siguiente etapa es el análisis de la distribución de los datos en el espacio 2D obtenidos de la gráfica biplot, para esto se analizaron los valores de cosenos cuadrados para cada variable de los componentes principales, los cuales indicaron qué tan separados están los puntos gráficos unos de otros. También se analizaron los valores de las correlaciones de cada variable, los cuales indicaron su independencia, de manera que ninguna variable fuera similar a otra. Finalmente, se analizó el valor de varianza, el cual indicó que tan confiable fueron los resultados obtenidos en el PCA.

La secuencia realizada en este estudio fue aplicar el PCA a los alcoholes de mayor concentración en los vinos y posteriormente a los datos obtenidos del análisis de los vinos por GS-MS y HPLC. Finalmente, se realizó el PCA a los datos obtenidos en el sentido de los componentes volátiles de los vinos utilizando la nariz electrónica compuesta por 10 sensores.

Tabla 7. Alcoholes de mayor concentración encontrados en los vinos y analizados utilizando la nariz electrónica compuesta por 10 sensores

Alcohol	Nomenclatura
Etanol 12%	E
Metanol 3%	M
Mezcla de etanol al 12% con metanol al 3%	EM

Tabla 8. Vinos analizados con la nariz electrónica

Vino	Nomenclatura
Vino comercial 1	TGR
Vino comercial 2	TB
Vino comercial 3	SQM
Vino comercial 4	SQR
Vino comercial 5	TT
Vino comercial 6	TR
Vino comercial 7	OB
Vino artesanal 1	SLB
Vino artesanal 2	SB
Mosto artesanal	VC

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Caracterización de los óxidos de estaño dopados con platino y de la zeolita-Y

5.1.1. Análisis mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la figura 16 se presenta el espectro de FRX del SnO_2 en el cual se observa las señales características de la emisión de energía de rayos X del Sn en las capas L3, L2 y K. Utilizando la misma metodología se obtuvieron los espectros de FRX de los óxidos de estaño dopados con platino (figura 17 - 20), en los cuales se observa las señales características de la emisión de energía de rayos X del Pt en las siguientes capas: L1 y L2. La intensidad de las señales aumenta conforme aumenta la cantidad del porcentaje de platino. Este análisis permite comprobar cualitativamente la presencia de platino en los óxidos dopados. En la tabla 9 se muestra las intensidades en cuentas por segundo (cps) para cada óxido de estaño dopado con platino en las capas L1 y L2.

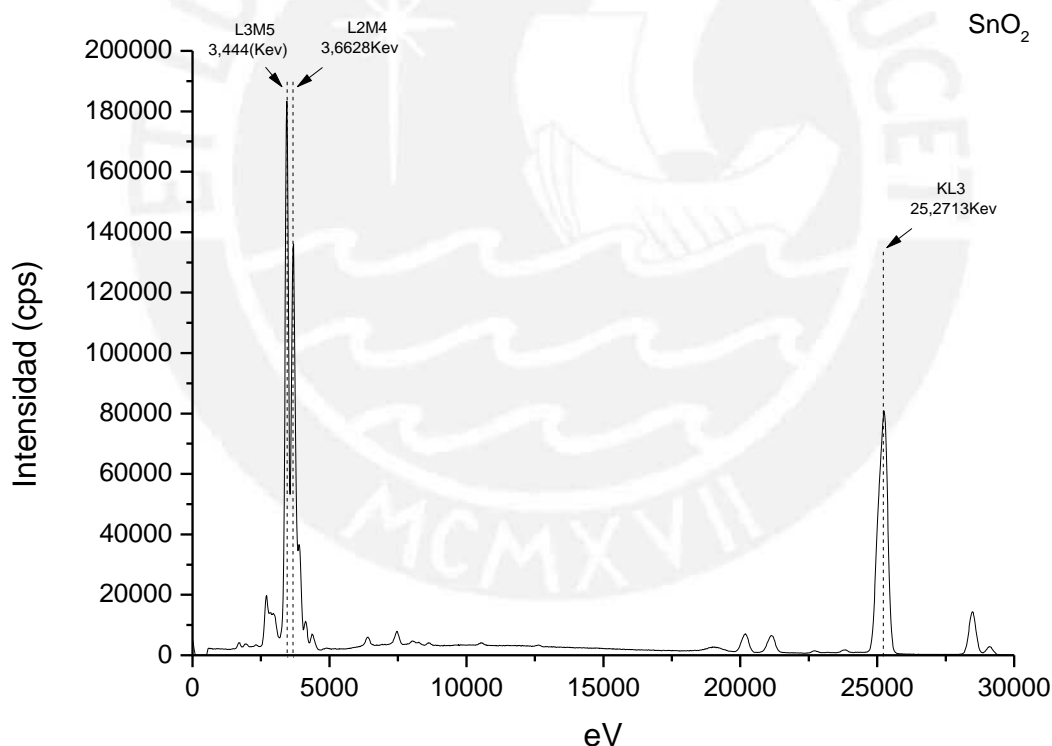


Figura 16. Espectro FRX del SnO_2 sin dopar

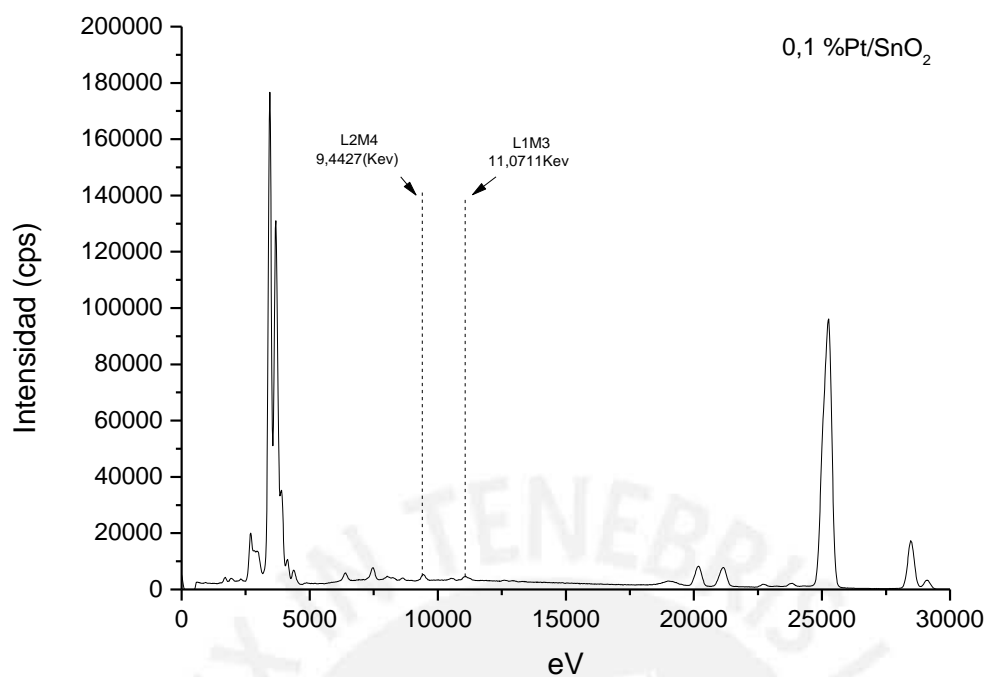


Figura 17. Espectro FRX de la muestra 0,1 %Pt/SnO₂

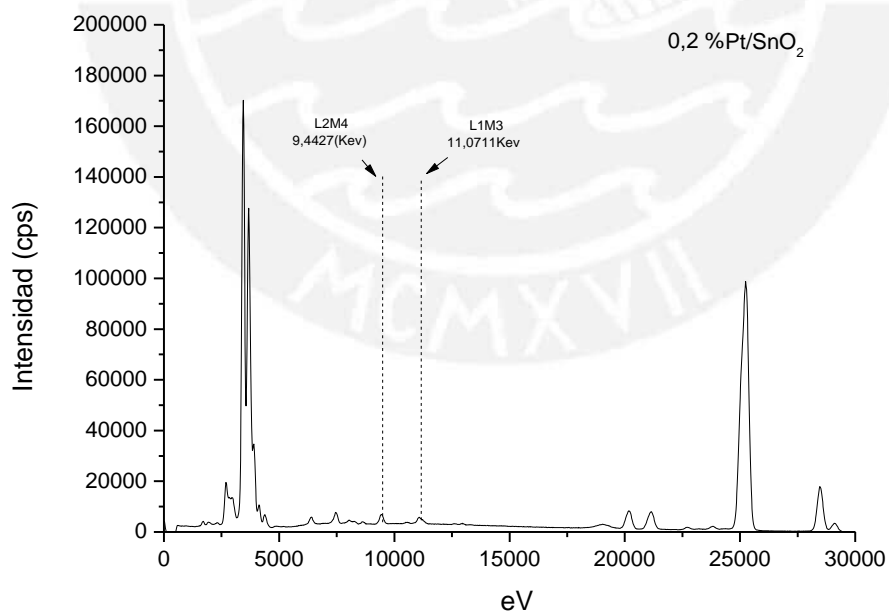


Figura 18. Espectro FRX de la muestra 0,2 %Pt/SnO₂

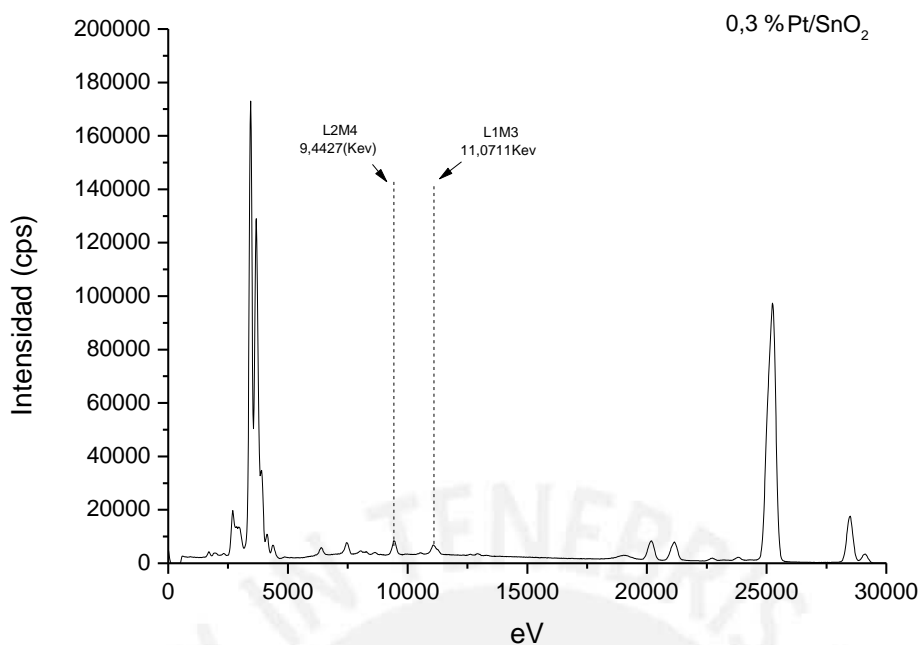


Figura 19. Espectro FRX de la muestra 0,3 %Pt/SnO₂

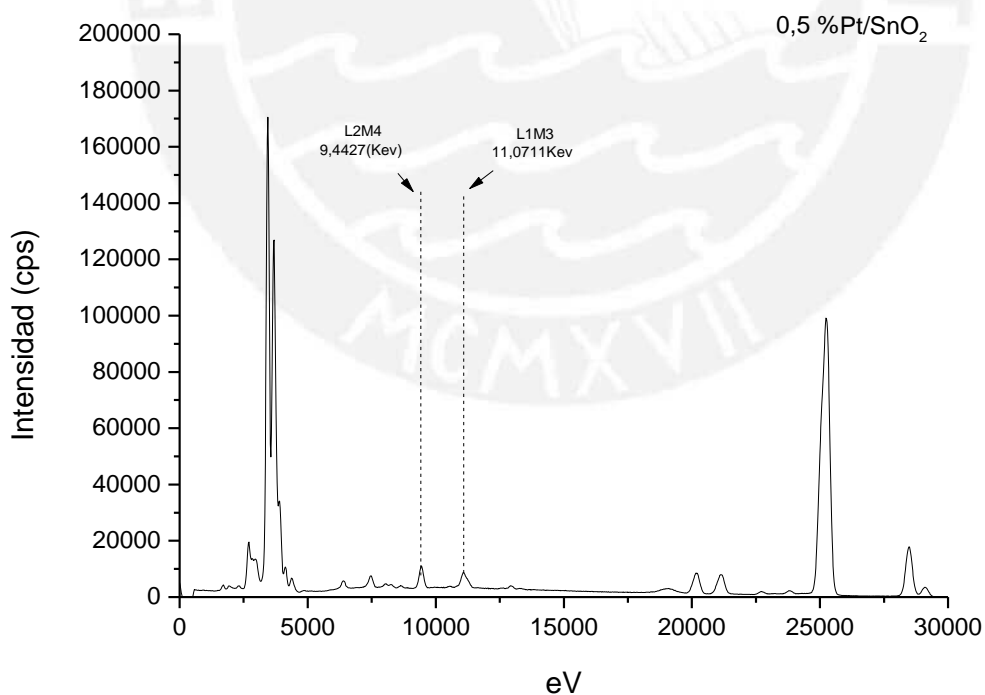


Figura 20. Espectro FRX de la muestra 0,5 %Pt/SnO₂

Tabla 9. Intensidades (cps) en las capas L1 y L2 de los óxidos de estaño dopados con platino

Muestra	Intensidad (cps)	
	Capa L1	Capa L2
0,1 %Pt/SnO ₂	11048	9426
0,2 %Pt/SnO ₂	11069	9427
0,3 %Pt/SnO ₂	11071	9429
0,5 %Pt/SnO ₂	11075	9432

5.1.2. Análisis estructural

En las figuras 21-29 se presentan los difractogramas de los óxidos de estaño sin dopar y dopados con platino en los cuales se observa claramente las señales características de la *Cassiterita* (SnO₂), estas señales se corresponden con la ficha 41-1445 JCPDS-PDF [65] (Anexo 1), en la cual se describe una estructura tetragonal para el óxido de estaño con grupo espacial P42/mnm y parámetros: $a = 4,73820$ $c = 3,18710$. En ningún difractograma de los óxidos de estaño dopados (incluso en los DRX ampliados) se pudo apreciar las señales correspondientes al platino, esto puede ser debido al bajo contenido metálico y/o que la temperatura de calcinación que fue muy baja (400°C), y no permitió la formación de agregados cristalinos de mayor tamaño que pudieran ser detectados mediante la difracción de rayos X [66]. En general, se puede observar que la estructura del óxido de estaño no se ve afectada después del dopado con platino. Tampoco se pudo detectar la formación de otras fases diferentes a la del óxido de estaño luego del tratamiento térmico aplicado.

En la tabla 10 se muestra los resultados del tamaño de cristal para cada óxido de estaño dopado y sin dopar, en el cual se observa que a medida que aumenta la cantidad del platino en el dopado, el tamaño de cristal del óxido de estaño disminuye evidenciando la presencia del metal dopante.

De la comparación de los difractogramas de la zeolita-Y activada sin calcinar (figura 30) y calcinada (figura 31). Se puede observar que los picos y las intensidades de los mismos coinciden en ambas muestras y se corresponden con la estructura cristalina del *Sodium*

Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate, cuya fórmula molecular es: $\text{Na}_{2.1}\text{Mg}_{21.7}(\text{NH}_4)_{13.5}\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$. La ficha JCPDS-PDF asociada a este material es la 40-0336 [67] (Anexo 1). Este resultado parece indicar que no se ha afectado la estructura cristalina de la zeolita-Y luego del intercambio iónico y del tratamiento térmico al que fue sometido, lo cual asegura la estabilidad térmica de la estructura de la zeolita-Y para la preparación de los sensores.

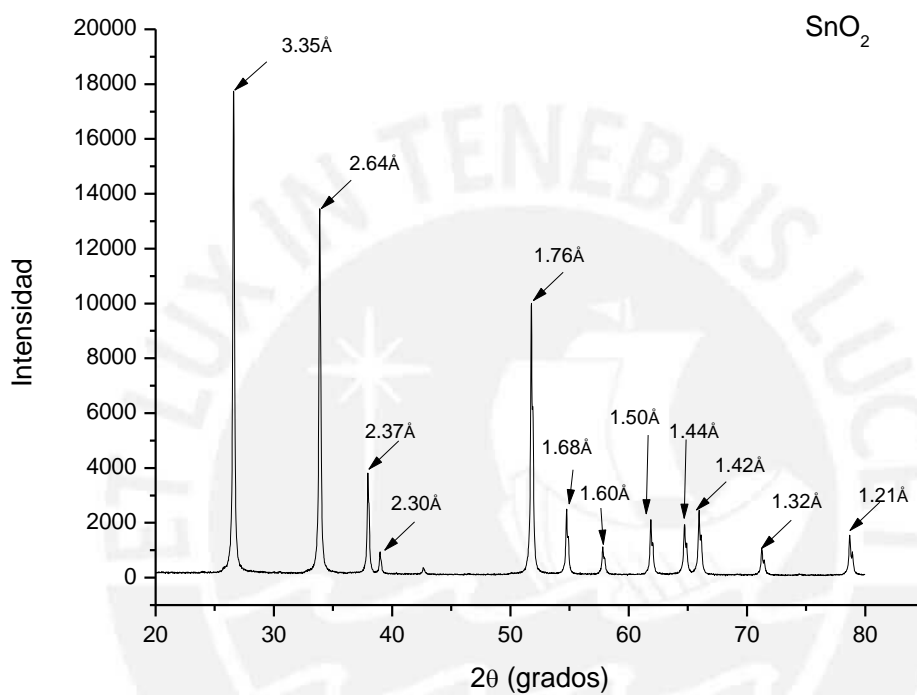


Figura 21. DRX de la muestra SnO_2 sin dopar

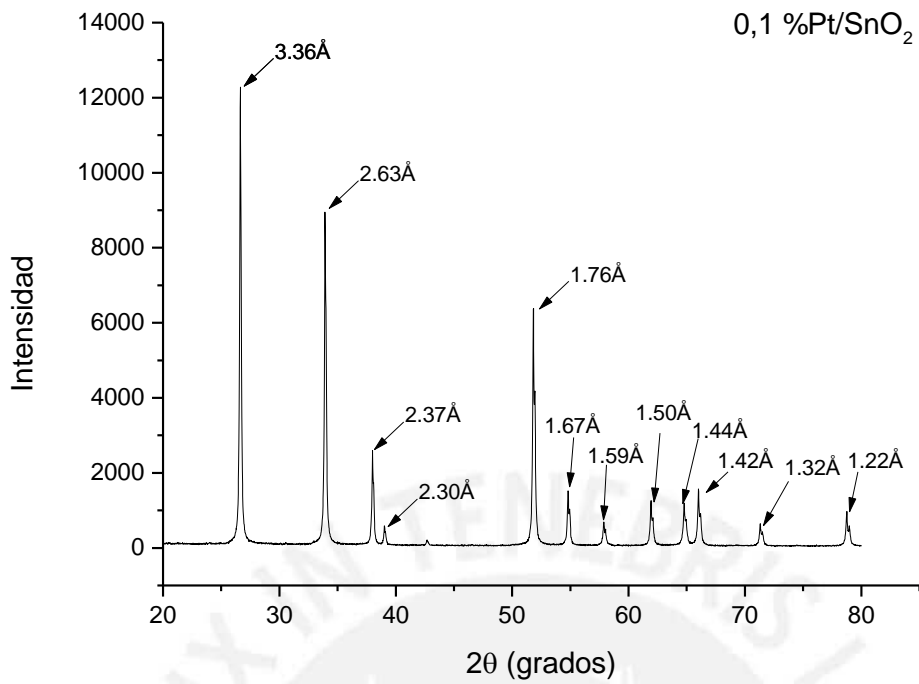


Figura 22. DRX de la muestra 0,1 %Pt/SnO₂

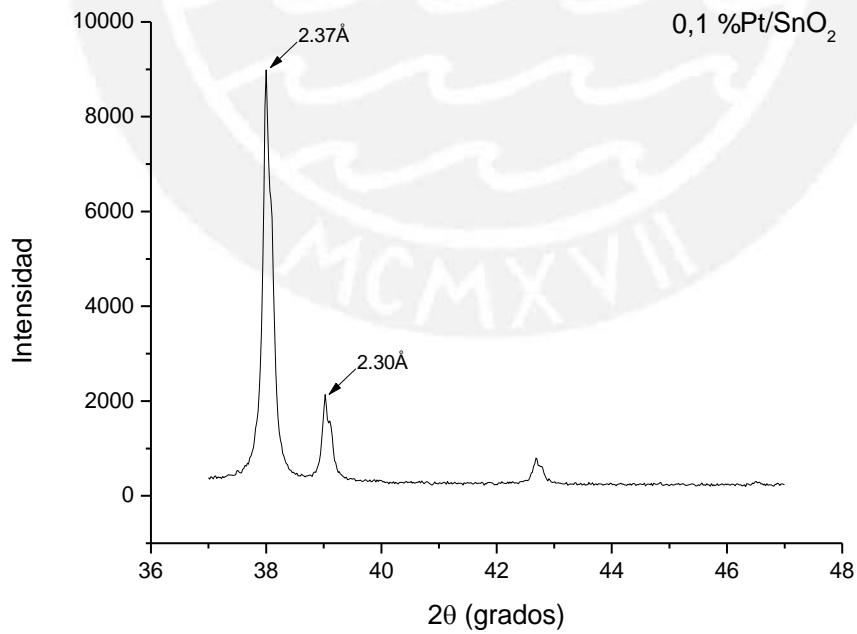


Figura 23. DRX ampliado de la muestra 0,1 %Pt/SnO₂

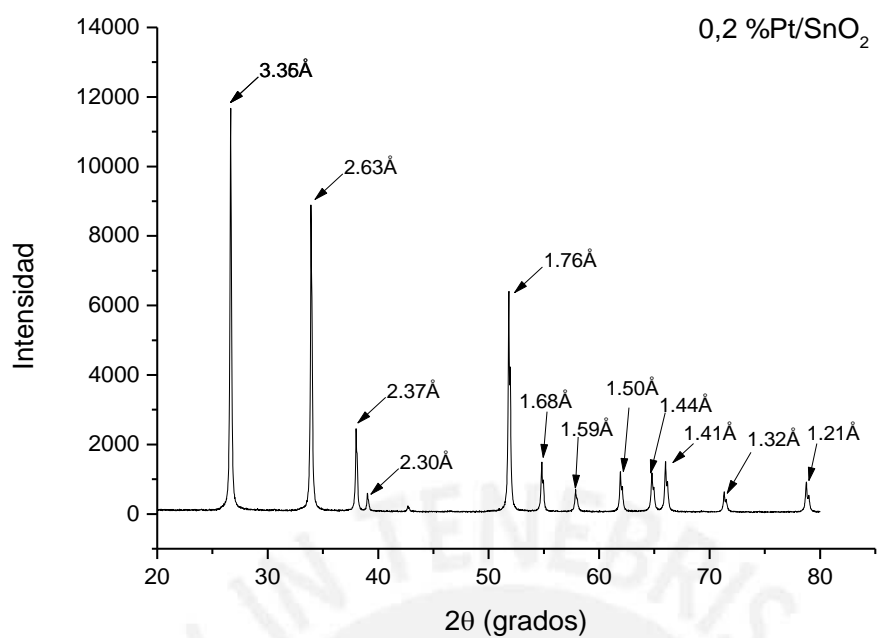


Figura 24. DRX de la muestra 0,2 %Pt/SnO₂

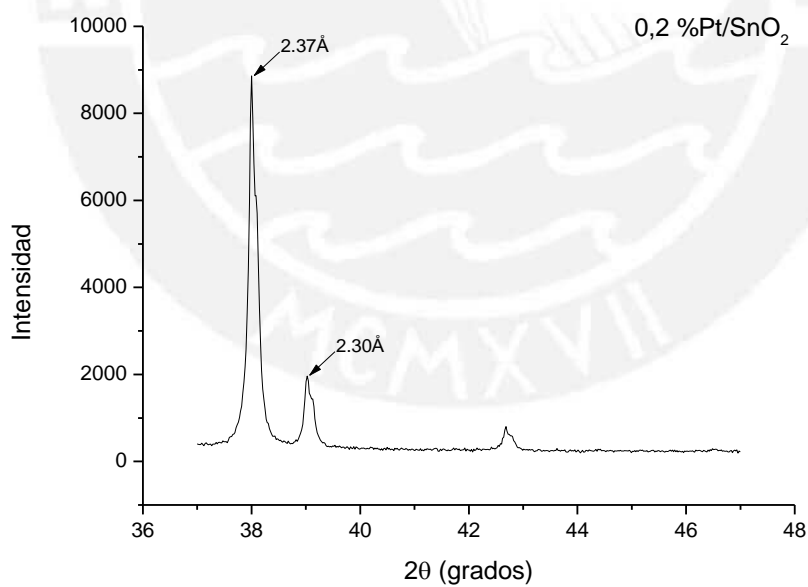


Figura 25. DRX ampliado de la muestra 0,2 %Pt/SnO₂

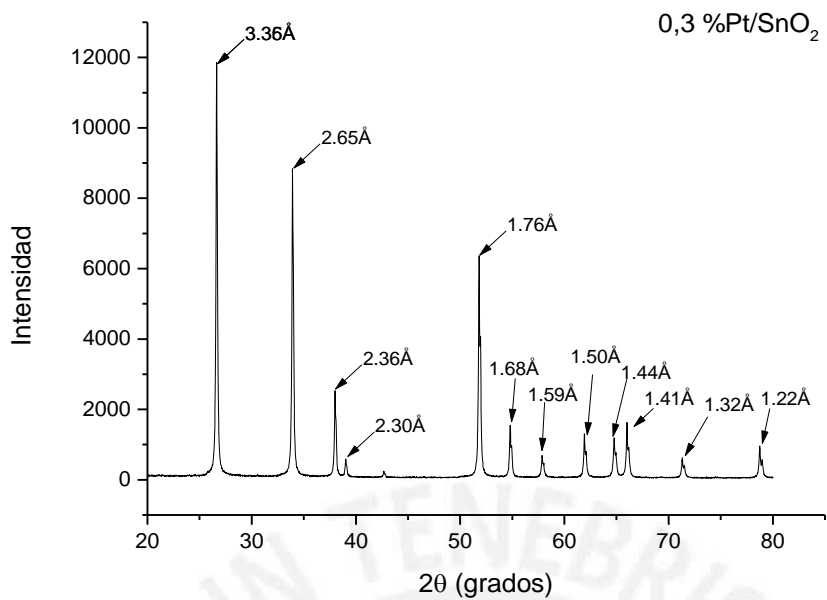


Figura 26. DRX de la muestra 0,3 %Pt/SnO₂

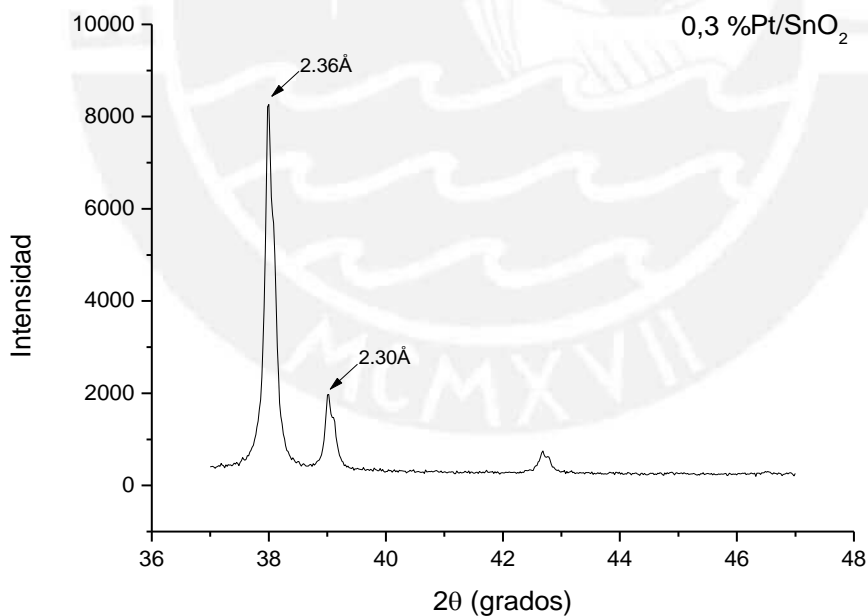


Figura 27. DRX ampliado de la muestra 0,3 %Pt/SnO₂

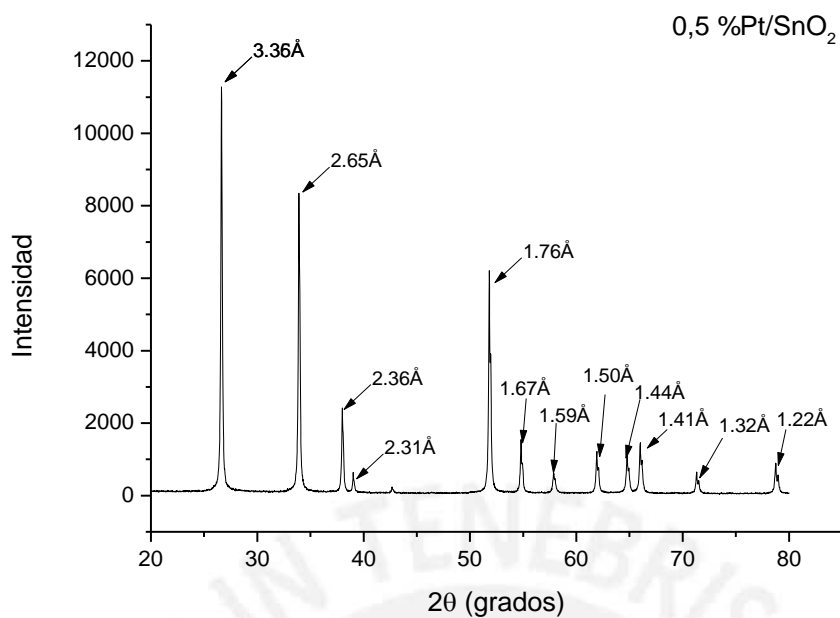


Figura 28. DRX de la muestra 0,5 %Pt/SnO₂

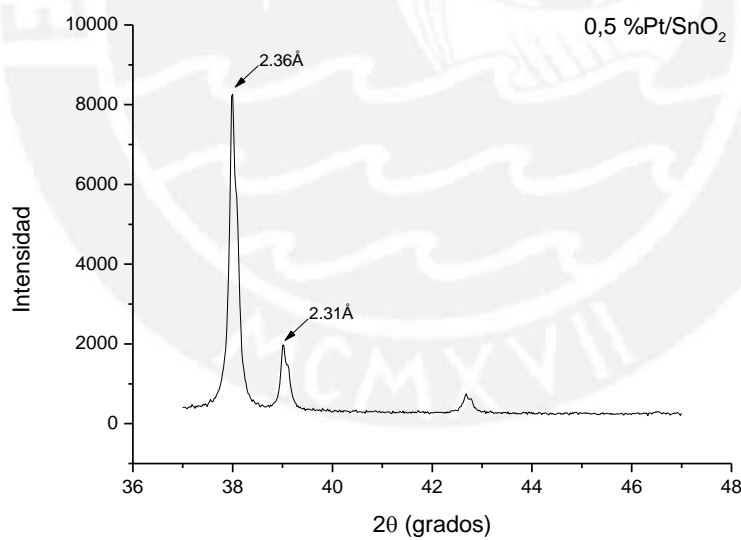


Figura 29. DRX ampliado de la muestra 0,5 %Pt/SnO₂

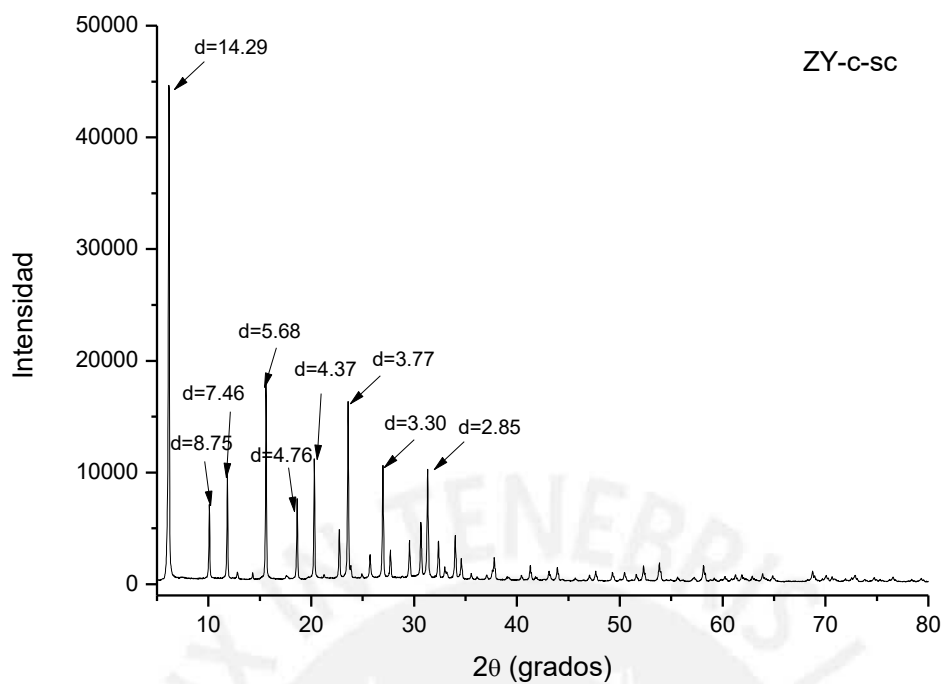


Figura 30. DRX de la muestra ZY-c sin calcinar

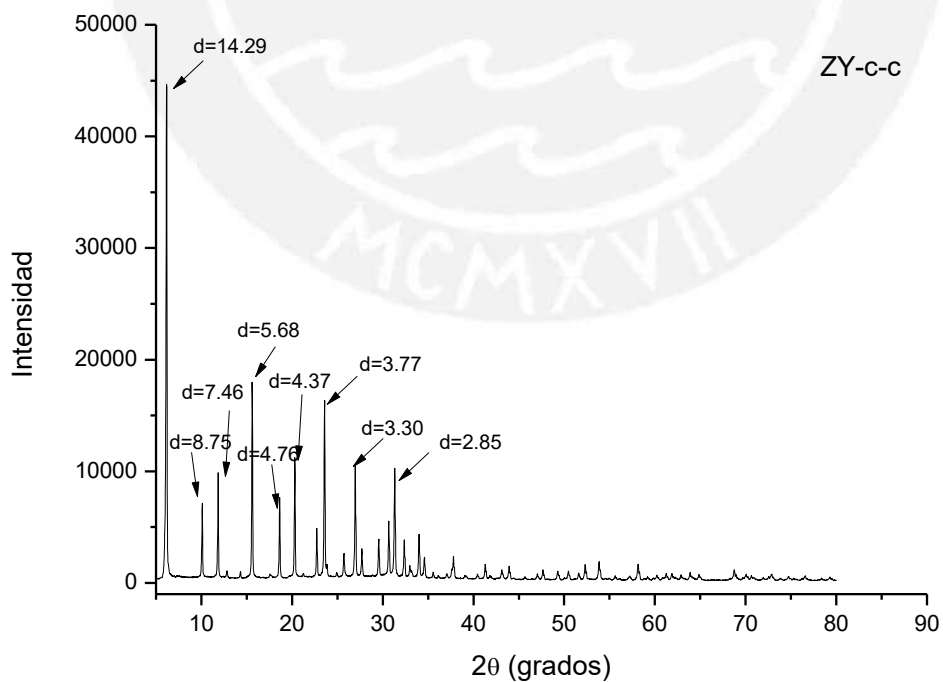


Figura 31. DRX de la muestra ZY-c calcinada

Tabla 10. Tamaño de cristal para cada óxido de estaño dopado y sin dopar

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
SnO ₂	43,78
0,1 %Pt/SnO ₂	39,79
0,2 %Pt/SnO ₂	38,91
0,3 %Pt/SnO ₂	37,67
0,5 %Pt/SnO ₂	35,43

5.1.3. Análisis de grupos funcionales

5.1.3.1. Caracterización utilizando Reflectancia Total Atenuada (ATR)

En la figura 32 se presenta los espectros ATR del SnO₂ sin dopar y dopados con platino, en el rango 1400 a 400 cm⁻¹, esto se hizo dado que en el rango entre 4000 a 1400 cm⁻¹ no hubo ninguna señal característica. Como se observa en la figura 32, hay dos modos de vibración del Sn-O a 471 cm⁻¹ y 602 cm⁻¹, también se aprecia la formación de un pequeño hombro alrededor de los 680 cm⁻¹ que se puede atribuir al estiramiento del enlace Sn-O-Sn. Con esta técnica tampoco se pudo apreciar una señal atribuida a la presencia de las fases metálicas, posiblemente debido a la poca cantidad empleada en el dopaje.

Estas señales en el ATR fueron muy similares en todos los óxidos de estaño, independientemente del contenido de Pt.

Todas las señales antes mencionadas se presentan a la misma frecuencia para todos los óxidos dopados, debido a que el tratamiento térmico durante la síntesis de cada sensor fue a las mismas condiciones y las morfologías de los óxidos obtenidos fueron todas muy similares [68, 69].

Por otro lado, tampoco se observó un cambio en la forma de la señal, por lo que esta podría indicar que el estado de agregación de las partículas formadas no se ha modificado apreciablemente, de haberse presentado tales variaciones se podrían deber

a la polarización de las cargas inducidas en la superficie de los microcristales por su interacción con el campo electromagnético de la radiación incidente [66, 67].

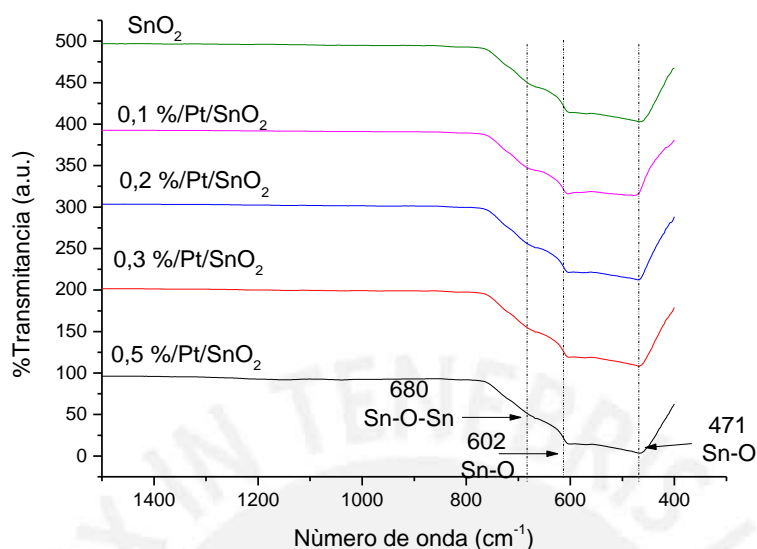


Figura 32. Espectro ATR de los óxidos de estaño dopados con platino

5.1.3.2. Caracterización utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 33 se presenta en forma comparativa los espectros FTIR de los óxidos de estaño dopados con platino en el rango entre 4000 a 400 cm⁻¹ y en la figura 34 se observa los espectros FTIR ampliados en el rango entre 1400 a 400 cm⁻¹ para las mismas muestras.

En los espectros FTIR de la figura 33 se observa un pico ancho de baja intensidad a 3426 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H del agua y del enlace Sn-OH [70], un pequeño pico a 1634 cm⁻¹ que se atribuye a la deformación en el plano del H-O-H [71] y una señal de baja intensidad a 1050 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de flexión de dos posibles enlaces Sn-OH o Sn-O [72]. Las señales más intensas aparecen a bajos números de onda (<1000 cm⁻¹), en donde se observa las vibraciones de estiramiento de los enlaces Sn-O (602 cm⁻¹) y de Sn-O-Sn (667 cm⁻¹). Esta última señal es más intensa que la observada a 602 cm⁻¹.

Estas señales que aparecen a números de onda menores de 1000 cm^{-1} pueden variar según la forma y el estado de agregación de las partículas formadas, tales variaciones se pueden producir por la polarización de las cargas inducidas en la superficie de los microcristales [68, 69], como se puede apreciar dichas señales no han cambiado de forma pero si de intensidad y puede estar asociado con el grado de dispersión de la fase metálica impregnada (Figura 34).

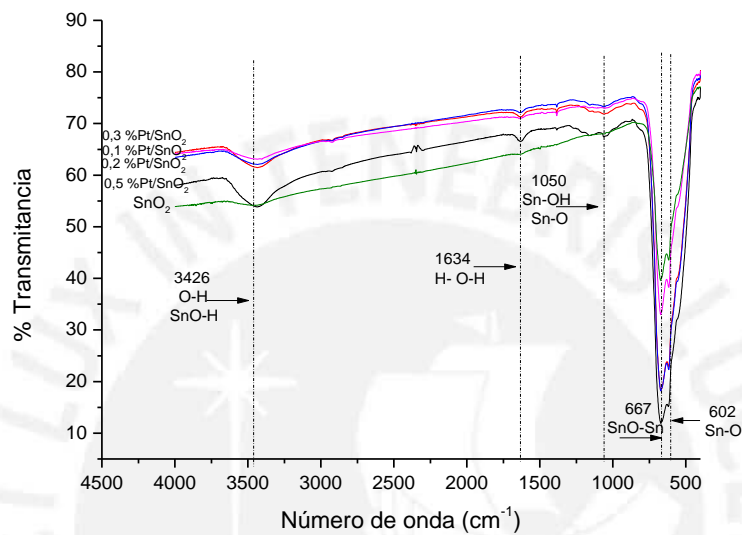


Figura 33. Espectro FTIR de los óxidos de estaño dopados con platino

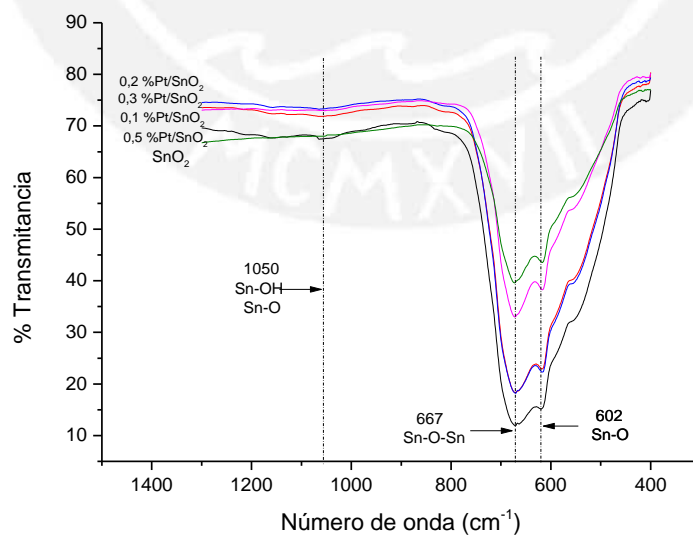


Figura 34. Espectros FTIR ampliado de los óxidos de estaño dopados con platino

5.1.4. Análisis morfológico de los óxidos de estaño dopados con Pt y de la zeolita-Y

En las figuras 35 – 38 se presentan las micrografías a los óxidos de estaño dopados con platino con un contenido metálico de 0,1; 0,2; 0,3 y 0,5 %, respectivamente, en las cuales claramente se observó la formación de aglomerados sin ninguna forma definida, al parecer los agregados se formaron independientemente del contenido de platino que tenía la muestra. En la figura 39 se presenta las micrografías de la zeolita-Y activada con aumentos de 3000X y 6000X, se puede apreciar la forma granulada de la zeolita-Y con un tamaño promedio de 1 μm y en algunos casos formando pequeños aglomerados.

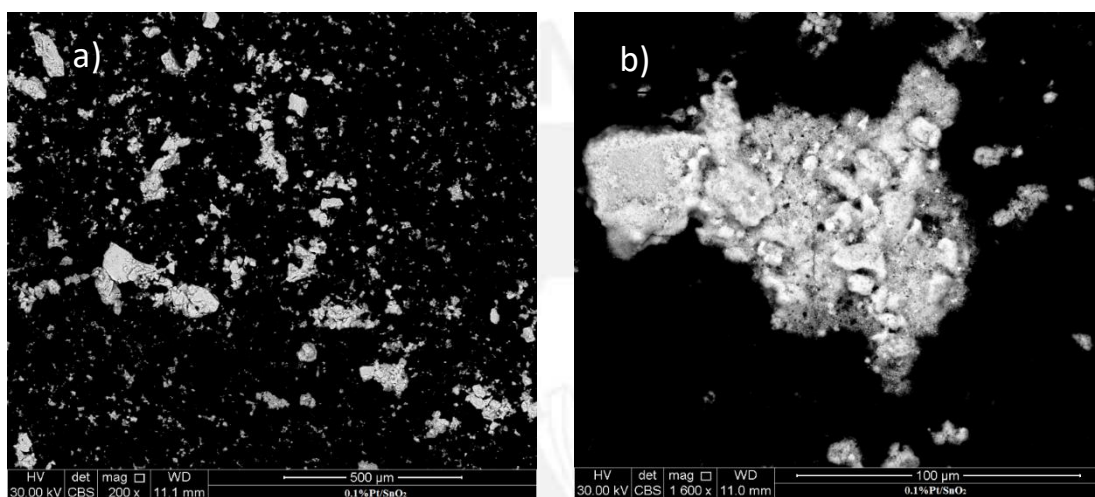


Figura 35. Micrografías de la muestra 0,1 %Pt/SnO₂ con aumentos de a)200X
b)1600X

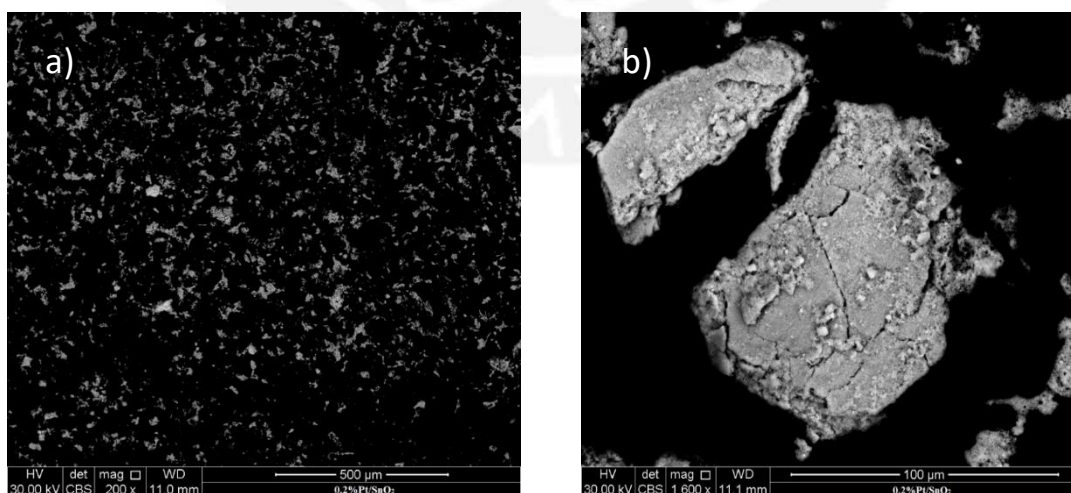


Figura 36. Micrografías de la muestra 0,2 %Pt/SnO₂ con aumentos de a)200X
b)1600X

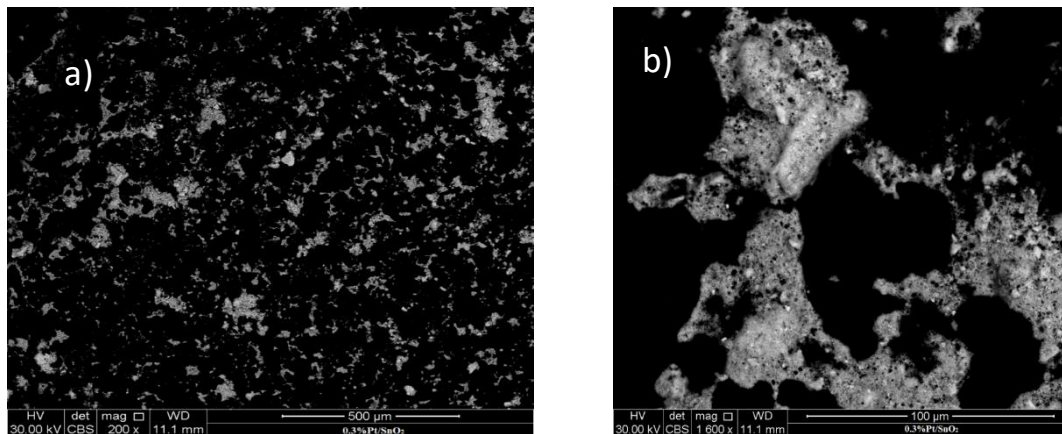


Figura 37. Micrografías de la muestra 0,3 %Pt/SnO₂ con aumentos de a)200X
b)1600X

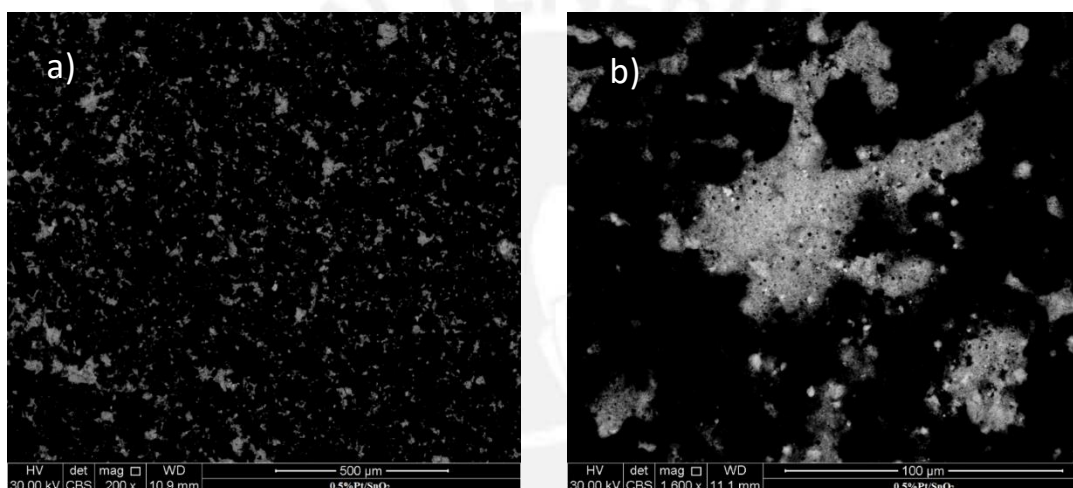


Figura 38. Micrografías de la muestra 0,5 %Pt/SnO₂ con aumentos de a)200X
b)1600X

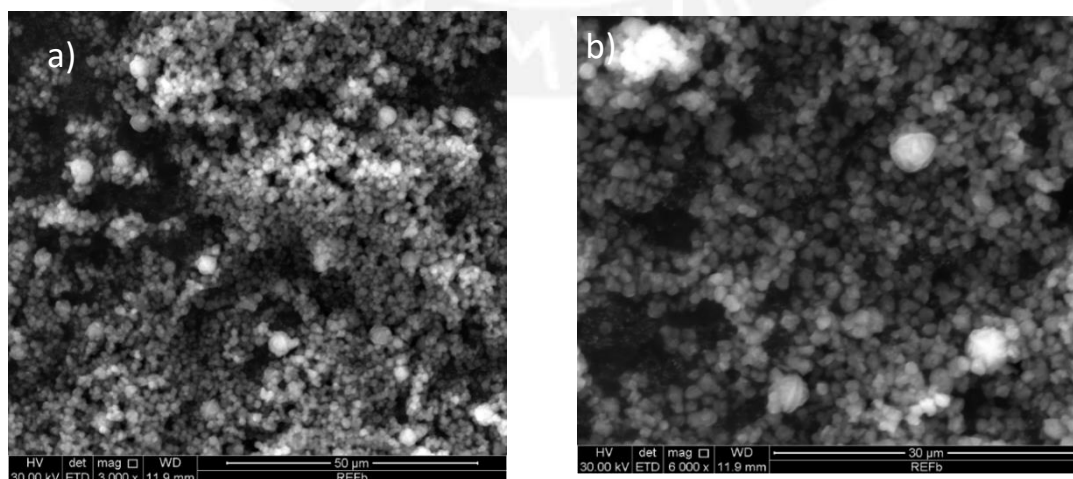


Figura 39. Micrografías de la zeolita-Y activada con aumentos de a) 3000X y b) 6000X

En la tabla 11 se muestran los resultados del análisis EDX de las muestras de óxidos de estaño dopados con Pt en donde se observa que los elementos mayoritarios son estaño y oxígeno, y que los porcentajes de platino no concuerdan con el valor teórico, esto posiblemente se debe a que el análisis EDX solo toma una pequeña porción de la muestra para el análisis, no siendo estos resultados representativos de la muestra en su totalidad, como puede estar ocurriendo en este caso en que el contenido metálico empleado es bajo.

Tabla 11. Porcentaje en peso de los elementos contenidos en las muestras de óxidos de estaño dopados con platino

Muestra	Porcentaje en peso (%)		
	Sn	O	Pt
0,1 %Pt/SnO ₂	89,40	9,27	1,33
0,2 %Pt/SnO ₂	87,11	11,75	1,13
0,3 %Pt/SnO ₂	90,50	7,96	1,54
0,5 %Pt/SnO ₂	84,14	14,27	1,59

5.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 40, se presenta los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) con su respectiva derivada (DTGA) del SnO₂ sin calcinar. Como se puede observar el TGA presenta una pérdida de peso continuo a partir de la temperatura de 197 °C, hasta un valor de $\Delta W = 1$ %. La curva DTGA indica que dicha pérdida de peso ocurre a las temperaturas de 278 y 452 °C y se relacionan con la pérdida de agua que forma parte de la red de cristalización. De este análisis se puede determinar que el tratamiento térmico que se aplicó al óxido de estaño (calcinación a 400 °C) no afectó su estructura cristalina y no formaron otros compuestos o fases cristalinas.

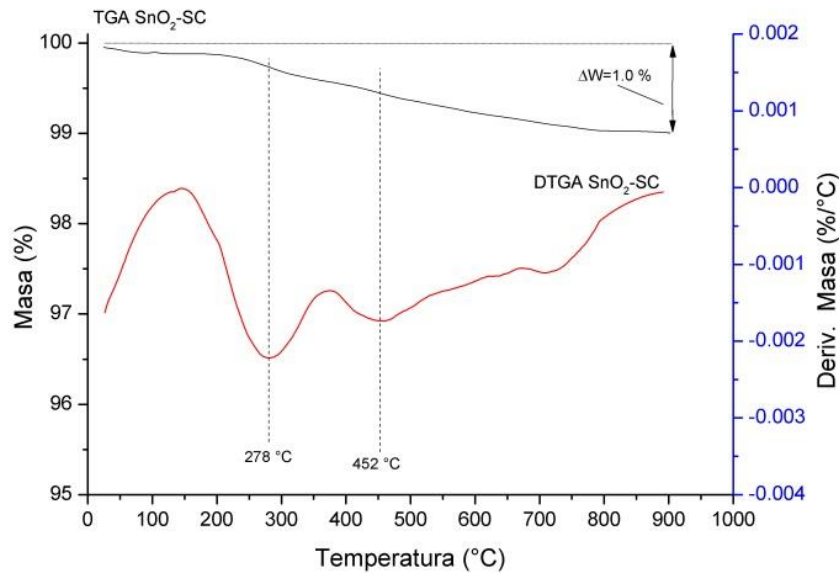


Figura 40. Termograma TGA y su derivada (DTGA) del SnO₂ sin dopar

En la Figura 41 se presenta la curva TGA de la zeolita tipo Y activada sin calcinar (HY-SC), en donde se observa tres pérdidas de peso muy bien marcadas, las cuales se encuentran asociadas con los tres picos endotérmicos a 120 °C, 274 °C y 656 °C (grafica DTGA). La primera pérdida de peso que ocurre a 120 °C se asocia al contenido de humedad (agua fisisorbida) con $\Delta w = 12,9\%$, la segunda (274 °C) se asocia a la pérdida del agua de hidratación de los cationes con $\Delta w = 13,7\%$ y la tercera (656 °C) se relaciona con la pérdida del agua de cristalización asociada a los OH⁻ en la red con $\Delta w = 2,2\%$. [73, 74]. De este análisis se puede establecer que el tratamiento térmico que se aplicó a la zeolita-Y para su activación (calcineración a 300 °C y 500 °C) no afectó la naturaleza del material, confirmando de esta manera la resistencia térmica de la zeolita.

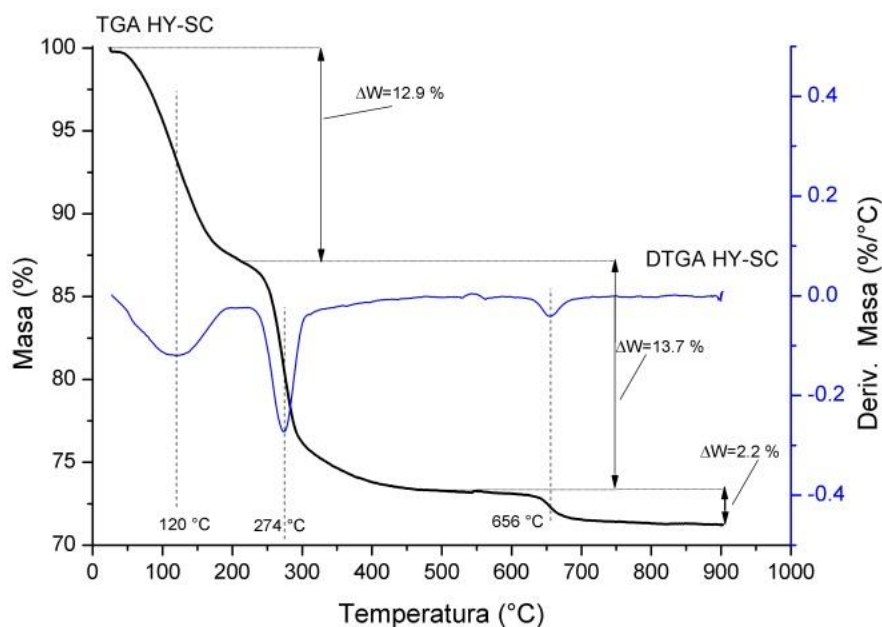


Figura 41. Termograma (TGA) y su derivada (DTGA) de la zeolita Y- activada sin calcinar

5.1.6. Adsorción-desorción de N_2

En la figura 42 se observa que las isothermas de adsorción - desorción de N_2 para las muestras de SnO_2 -SC (precursor) y SnO_2 -C (calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora) son del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la International Union Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [75], al ser ambas isothermas coincidentes indicarían que la calcinación del óxido precursor (SnO_2) no ha ocasionado un cambio apreciable en la textura de la muestra.

En las figuras 43 y 44 se muestran las isothermas para los óxidos de estaño dopados con platino (0,1 y 0,2 %) las cuales son del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [75], en estas gráficas se puede apreciar que el volumen de adsorción de N_2 disminuye conforme aumenta el dopado, esto es debido a que el material dopante impide la adsorción de las moléculas de N_2 en la estructura del óxido de estaño.

Los resultados del análisis textural de las muestras se presenta en la tabla 12. Como puede apreciarse los valores del área superficial son bastantes bajos y similares para el caso de las muestras SnO_2 -SC y SnO_2 -C, formada mayoritariamente por mesoporos (Smp). Se aprecia que el tratamiento térmico aplicado al SnO_2 no ha ocasionado cambios significativos en la porosidad de la muestra ya que el área microporosa y mesoporosa

no varían mucho antes y después de la calcinación. La similitud en la distribución de poros de ambas muestras, corrobora esta observación (figura 45). Para el caso de los óxidos de estaño dopados se observa que el área superficial aumenta a $9 \text{ m}^2/\text{g}$ manteniéndose constante este valor en ambas muestras dopadas; en la figura 46 se observa que la distribución de poros se encuentran en el rango de $2 - 50 \text{ nm}$ lo que indica de que se tratan de mesoporo.

Por otro lado, las isotermas de adsorción de la zeolita-Y antes (Z-Y-Na) y después de la activación (Z-Y-c-c) son del tipo I de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (figura 47), mostrando una fuerte adsorción inicial y alcanzando el equilibrio a bajas presiones relativas (P/P_0). El análisis textural de ambas zeolitas indica que la activación incrementa ligeramente el área específica de 632 a $659 \text{ m}^2/\text{g}$, aumentando principalmente la zona mesoporosa (tabla 13), sin embargo la distribución de poros no presenta cambios significativos (figura 48).

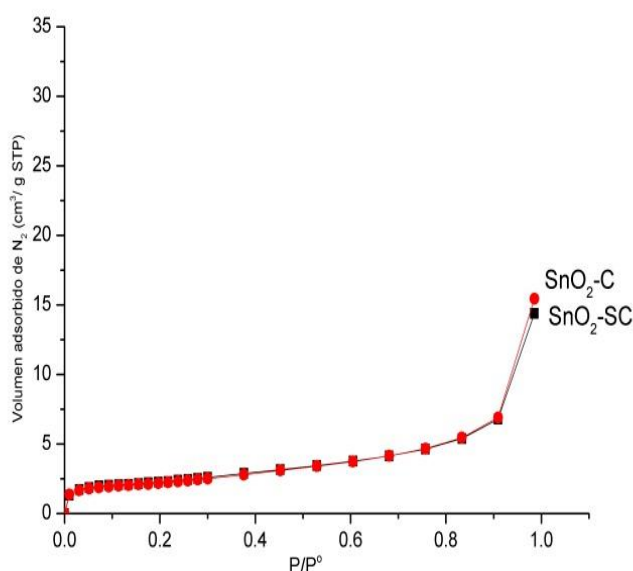


Figura 42. Isotermas de Adsorción de N₂ del SnO₂ calcinado (SnO₂-C) y sin calcinar (SnO₂-SC)

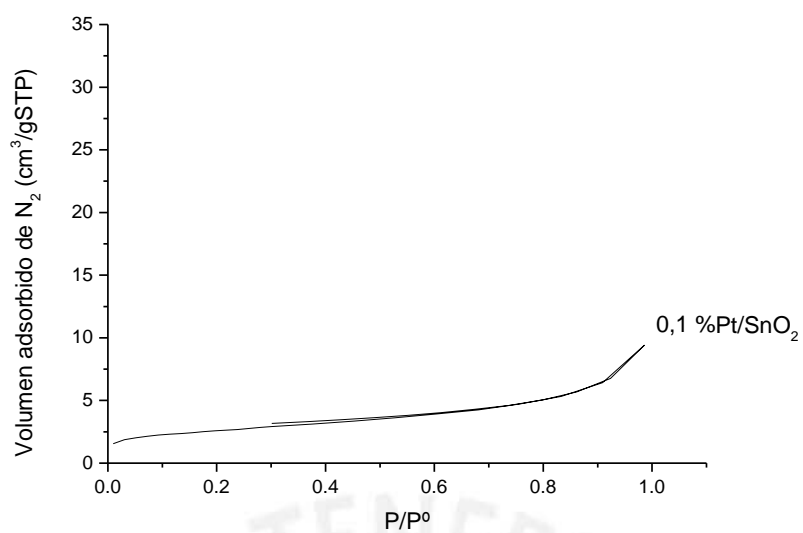


Figura 43. Isotherma de Adsorción de N₂ de la muestra 0,1 %Pt/SnO₂

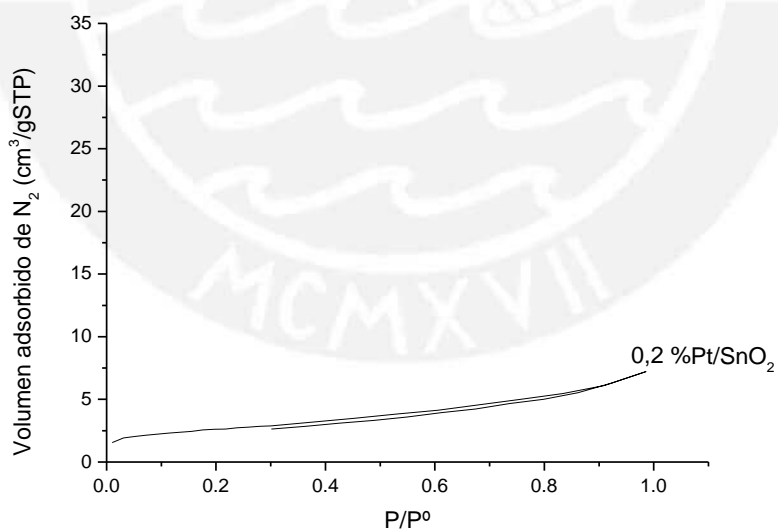


Figura 44. Isotherma de Adsorción de N₂ de la muestra 0,2 %Pt/SnO₂

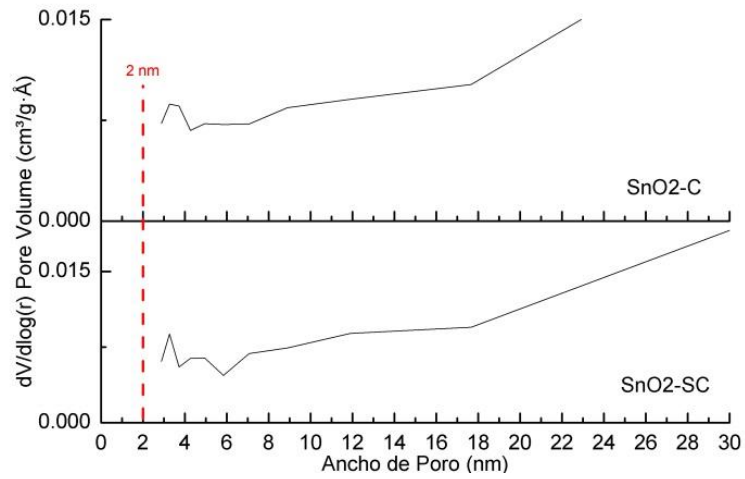


Figura 45. Distribución de poros de las muestras SnO₂-C y SnO₂-SC

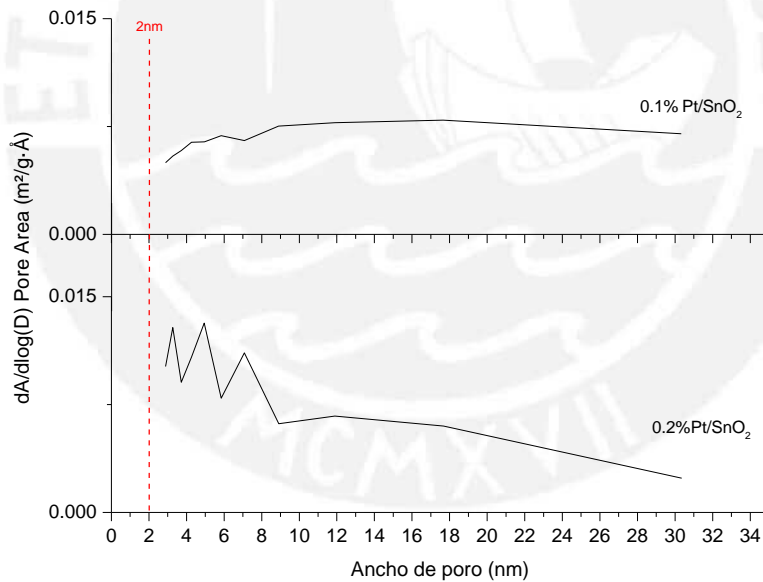


Figura 46. Distribución de poros de las muestras de SnO₂ dopadas con Pt

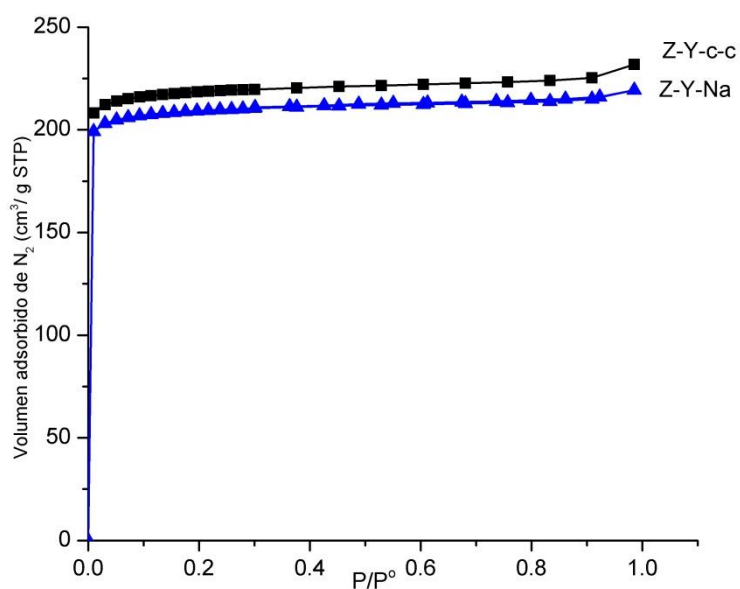


Figura 47. Isothermas de adsorción de N₂ de las zeolitas con (Z-Y-c-c) y sin activación (Z-Y-Na)

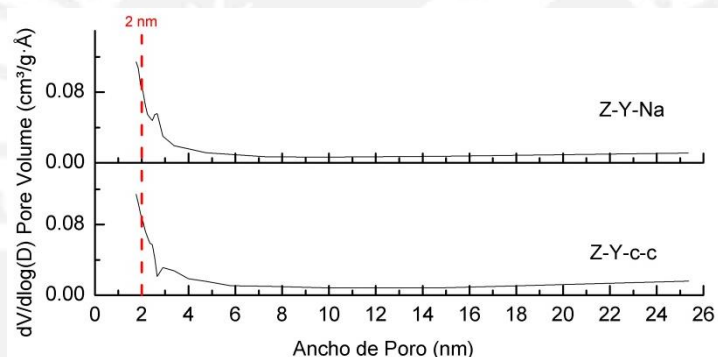


Figura 48. Distribución de poro de las zeolitas sin (Z-Y-Na) y con activación (Z-Y-c-c)

Tabla 12. Resultados del análisis textural de las muestras de óxido de estaño y óxidos de estaño dopados con Pt

Muestra	SBET(m ² /g)	S _{μp} (m ² /g)	S _{mp} (m ² /g)
SnO ₂ -SC	7,9	1,8	6,1
SnO ₂ -C	7,7	1,7	6,0
0,1 %Pt/SnO ₂	9,0	1,6	7,4
0,2 %Pt/SnO ₂	9,0	1,4	7,6

Tabla 13. Resultados del análisis textural de las muestras de zeolita-Y con y sin activación

Muestra	SBET(m ² /g)	S _{μp} (m ² /g)	S _{mp} (m ² /g)
Z-Y-c-c	659	21	638
Z-Y-Na	632	20	612

5.1.7. Análisis de sodio remanente utilizando adsorción atómica

Los resultados del análisis de sodio remanente en la zeolita después de cada intercambio iónico (tabla 14) indican que la mayor cantidad de sodio contenido inicialmente en la zeolita fue reemplazo por amonio en el segundo intercambio, siendo esta cantidad constante luego del tercer intercambio. A la vez se observa que la cantidad de sodio remanente luego del segundo intercambio, es menor que el sodio presente en una muestra de zeolita-Y comercial tomada como referencia. Estos resultados indican que solo se necesitan dos tratamientos de intercambio iónico para reemplazar el sodio inicial de la zeolita por amonio en casi su totalidad.

Tabla 14. Resultados del contenido de sodio remanente en la zeolita-Y realizados por Adsorción atómica

Muestra	Na remanente (ppm)
Z-Y-a	0,052
Z-Y-b	0,037
Z-Y-c	0.034
Muestra comercial Z-Y-NH ₃	0,195

5.2. Caracterización de los vinos

5.2.1. Análisis de antocianinas, flavonoides y fenoles mediante UV-Visible

Mediante el análisis por UV-Visible se determinó la concentración de antocianinas totales, siendo el vino comercial 5 (TT) el que presentó mayor concentración, los vinos vino comercial 1 (TGR) y vino comercial 4 (SRQ) fueron los que presentaron la menor concentración de este compuesto (tabla 15).

Utilizando la misma técnica instrumental se determinó la concentración de flavonoides totales, siendo el vino comercial 5 (TT) el que presentó mayor concentración de flavonoides (tabla 15). En forma general, los vinos tintos fueron los que presentaron mayor concentración de flavonoides y antocianinas en comparación con los vinos rose semisecos.

Se obtuvo también la concentración de fenoles totales, siendo el vino comercial 5 (TT) el que presentó mayor cantidad de fenoles, en este análisis se observa una clara diferencia de los vinos posiblemente adulterados con los vinos tintos de marcas reconocidas, ya que la concentración de fenoles en los vinos posiblemente adulterados es menor (tabla 15).

Tabla 15. Concentración de antocianinas, flavonoides y fenoles totales en los vinos seleccionados

Nomenclatura empleada para el vino	Antocianinas totales (mg/L)	Flavonoides Totales (mg catequina/L)	Fenoles Totales (mg AG/L)
TGR	17,96 ± 0,33	158,4 ± 4,6	549,9 ± 6.6
TB	87,09 ± 0,17	623,5 ± 4,4	1340,6 ± 34.6
SQM	85,69 ± 0,33	911,1 ± 6,7	2574,4 ± 43.5
SQR	25,60 ± 2,50	278,0 ± 3,8	740,9 ± 10.0
TT	249,82 ± 2,60	1093,0 ± 19,7	3514,3 ± 43,5
TR	50,38 ± 0,66	451,1 ± 2,5	977,3 ± 17,3
OB	46,64 ± 1,52	827,4 ± 6,4	1392,4 ± 51,9
SLB	46,64 ± 0,57	430,6 ± 7,1	424,5 ± 9,0
SB	67,80 ± 2,17	471,6 ± 13,4	247,2 ± 10,9
VC	49,45 ± 0,76	566,3 ± 6,6	604,7 ± 9,0

5.2.2. Análisis de quercetina y trans-resveratrol utilizando cromatografía líquida de alta performance (HPLC)

Se determinó las concentraciones de quercetina y trans-resveratrol de todos los vinos (tabla 16) mediante un análisis por HPLC. La importancia del análisis de estos

compuestos se debe a que la quercetina presenta propiedades antioxidantes y el trans-resveratrol tiene un efecto benéfico en la reducción de enfermedades cardiovasculares.

Los resultados mostrados en la tabla 16 indican que el vino comercial 3 (SQM) presenta mayor concentración de trans-resveratrol y el vino comercial 2 (TB) presenta mayor concentración de quercetina. Los vinos posiblemente adulterados presentan menor concentración tanto en quercetina como trans-resveratrol en comparación con los vinos tintos de marcas reconocidas, esto posiblemente se debe a la calidad de la uva usada y a que el proceso de fabricación de los vinos adulterados difiere del usado en los vinos de marcas reconocidas, no permitiendo la formación de estos componentes. En la figura 49 se presenta el cromatograma HPLC para el trans-resveratrol del vino comercial 3 (SQM) y en la figura 50 se muestra el cromatograma HPLC para la quercetina del vino comercial 2 (TB). En el Anexo 2 se presentan los cromatogramas HPLC de los demás vinos seleccionados.

Con los datos obtenidos en este análisis se realizó posteriormente un análisis de componentes principales (PCA), para evaluar la capacidad de esta técnica instrumental (HPLC) para diferenciar los vinos.

Tabla 16. Concentración de trans-resveratrol y quercetina presente en los vinos

Nomenclatura empleada para el vino	trans-resveratrol (µg/mL)	Quercetina (µg/mL)
TGR	0,1 ± 0,0	0,02 ± 0,00
TB	2,4 ± 0,0	1,70 ± 0,00
SQM	2,5 ± 0,0	1,10 ± 0,00
SQR	1,1 ± 0,0	0,26 ± 0,00
TT	2,0 ± 0,0	0,95 ± 0,00
TR	0,5 ± 0,0	0,44 ± 0,00
OB	2,2 ± 0,0	1,65 ± 0,00
SLB	0,2 ± 0,0	0,20 ± 0,00
SB	ND	0,03 ± 0,00
VC	0.1 ± 0.0	0,22 ± 0,00

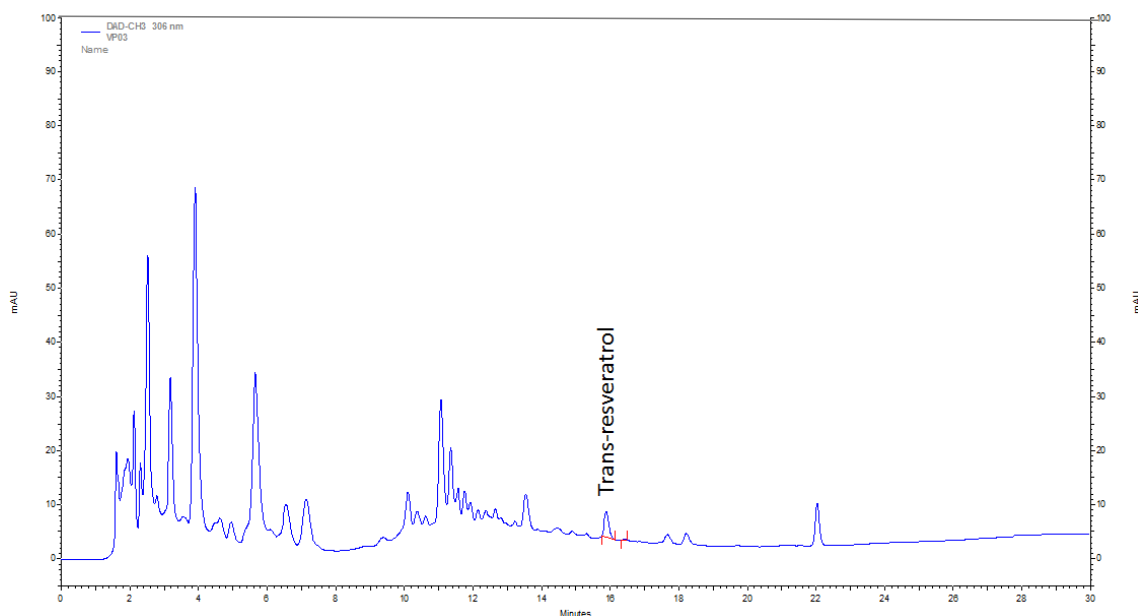


Figura 49. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino comercial 3 (SQM)

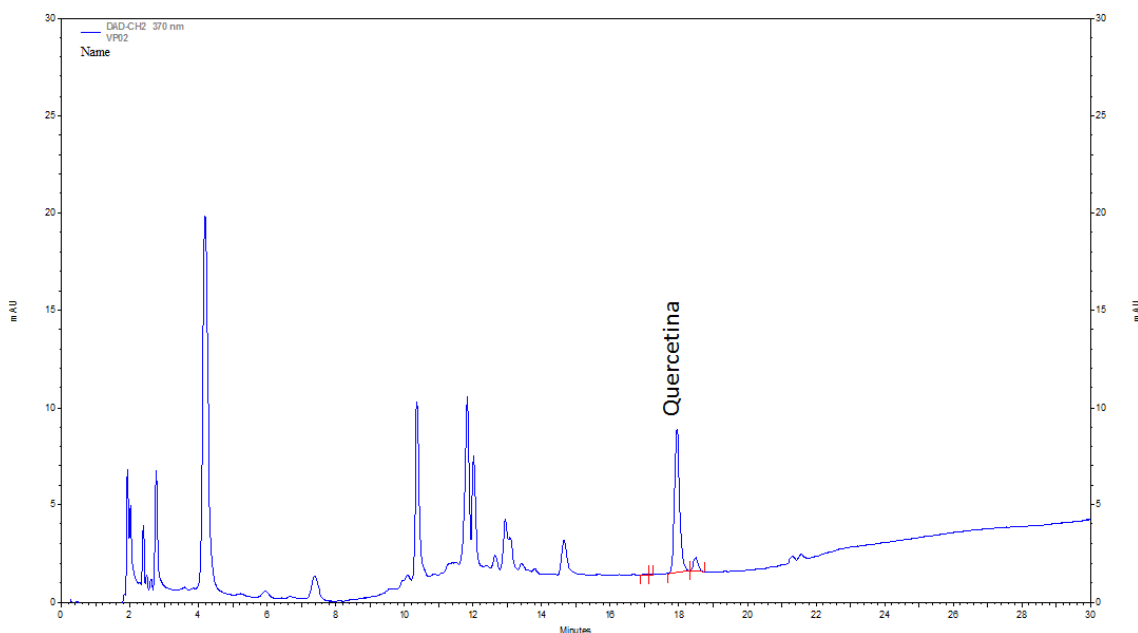


Figura 50. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino comercial 2 (TB)

5.2.3. Análisis de los compuestos volátiles presentes en el aroma de los vinos mediante cromatografía de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GC-MS)

La detección de los compuestos volátiles presentes en el aroma de los vinos se realizó mediante cromatografía de gases acoplada con un espectrómetro de masas (GC-MS),

los resultados mostraron la presencia de etanol, metanol, 1-butanol, ácido propanoico, ácido sórbico, feniletanol, etil succinato y ácido butanodioico, para los vinos de marcas reconocidas. Para el caso de los vinos posiblemente adulterados el estudio mostró menor concentración de 1-butanol, feniletanol, ácido sórbico, feniletanol, etil succinato, ácido butanodioico y mayor concentración de ácido propanoico, se identificó la presencia de otros componentes principales como 2-butanona, ácido benzoico, ciclopentano, ciclobutano, ácido octadecanoico y ácido n-hexadecanoico; esto puede ser debido a que para la fabricación de estos vinos utilizan otros insumos químicos diferentes a los empleados en un proceso normal de elaboración de un vino de calidad. Se observa que el contenido de metanol en los vinos de marcas reconocidas es del 2 % y en los vinos posiblemente adulterados es del 4 %, el contenido de etanol en todos los vinos está en el rango del 30 – 40 %. En la figura 51 se presenta el cromatograma GC-MS del vino comercial 5 (TT) y en la figura 52 se observa el cromatograma GC-MS del vino artesanal 1 (SLB), en donde se han omitido las señales del etanol y metanol, debido a que estas señales presentan una gran intensidad y minimizan las señales de los demás componentes volátiles. Con los datos obtenidos en este análisis se realizó posteriormente un análisis de componentes principales (PCA), para evaluar la capacidad de esta técnica instrumental para diferenciar los vinos. En la tabla 17 se describe los porcentajes (áreas relativas) de los compuestos volátiles presentes en el aroma de los 10 vinos seleccionados. En el Anexo 3 se presenta los cromatogramas (GC-MS) de los vinos analizados.

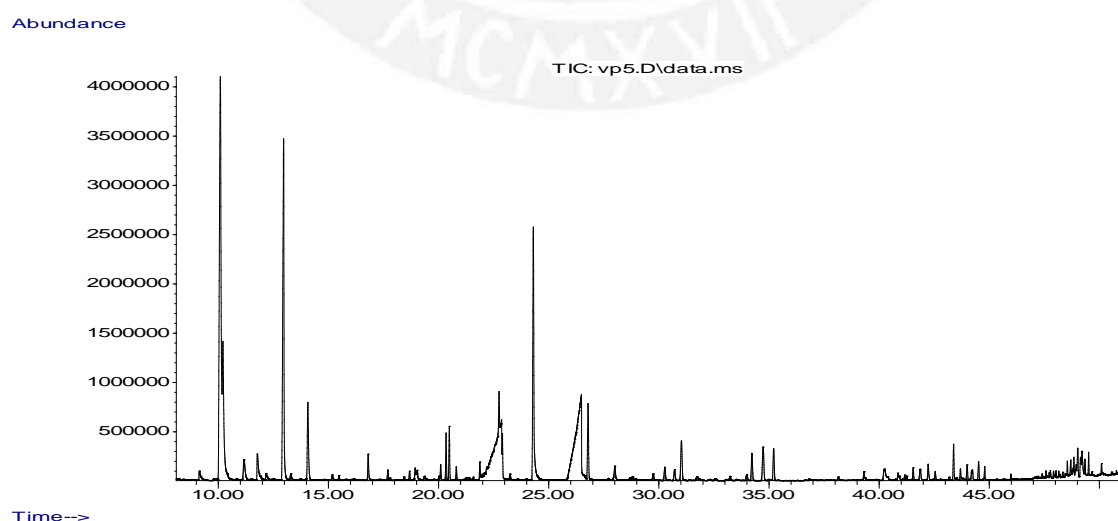


Figura 51. Cromatograma GC-MS del vino comercial 5 (TT)

Abundance

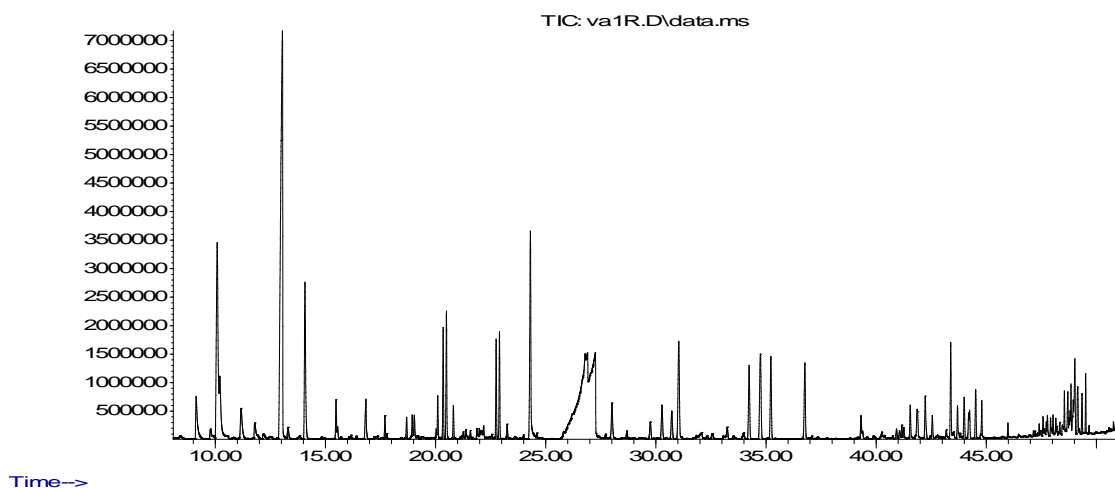


Figura 52. Cromatograma GC-MS del vino artesanal 1 (SLB)

Tabla 17. Componentes del aroma de los 10 vinos en estudio

Compuestos	tR (min.)	% en la muestra (áreas relativas)									
		TGR	TR	SQM	SQR	TT	TR	OB	SLB	SB	VC
etanol	2,8	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40
metanol	2,6	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	2,0
1-butanol	11,7	12,2	13,5	11,1	15,7	13,1	20,6	4,4	3,7	4,3	4,4
1-propanol	23,9	---	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	---	---	---	---
1-octanol	18,9	---	---	---	---	---	---	---	0,01	---	---
feniletanol	29,1	3,3	8,4	4,7	4,9	5,6	6,2	4,0	2,1	2,2	2,5
nerol	71,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
geraniol	14,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ácido propanoico	16,0	1,4	7,5	5,1	5,7	7,9	4,5	20,6	14,3	10,1	---
ácido sorbico	27,5	5,4	6,3	2,7	8,4	2,9	4,4	1,5	---	---	1,8
etil succinato	31,2	4,2	11,4	9,3	8,0	8,9	6,3	1,6	---	---	4,7
ácido butanodioico	31,7	0,9	2,0	1,7	1,4	1,4	1,0	0,5	0,4	0,2	---
2-butanona	10,2	---	---	---	---	---	---	---	4,4	0,8	0,3
ácido benzoico	31,1	---	---	---	---	---	---	---	3,4	8,2	1,2
ciclopentano	11,9	---	---	---	---	---	---	---	1,4	0,3	0,2
ciclobutano	8,7	---	---	---	---	---	---	---	---	3,0	2,2
ácido octadecanoico	58,9	---	---	---	---	---	---	---	0,7	1,3	1,1
ácido n-Hexadecanoico	56,7	---	---	---	---	---	---	---	1,4	2,4	2,3

5.3 Modelamiento computacional de la estructura de la zeolita-Y en presencia de alcoholes y de los compuestos volátiles presentes en el aroma los vinos.

5.3.1 Modelamiento de las interacciones zeolita - alcohol

Haciendo uso del programa GaussView 5, se dibujaron las estructuras de la zeolita-Y (figura 53) y de las moléculas de los alcoholes (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y (figuras 54-58). En la tabla 18 se presenta la identificación de color utilizada para representar cada átomo en el sistema zeolita-alcohol.

Tabla 18. Identificación de color para cada átomo representado en el sistema zeolita-alcohol

Color de la esfera	Átomo representado
Rojo	Oxígeno
Blanco	Hidrógeno
Plomo	Silicio
Rosado	Aluminio

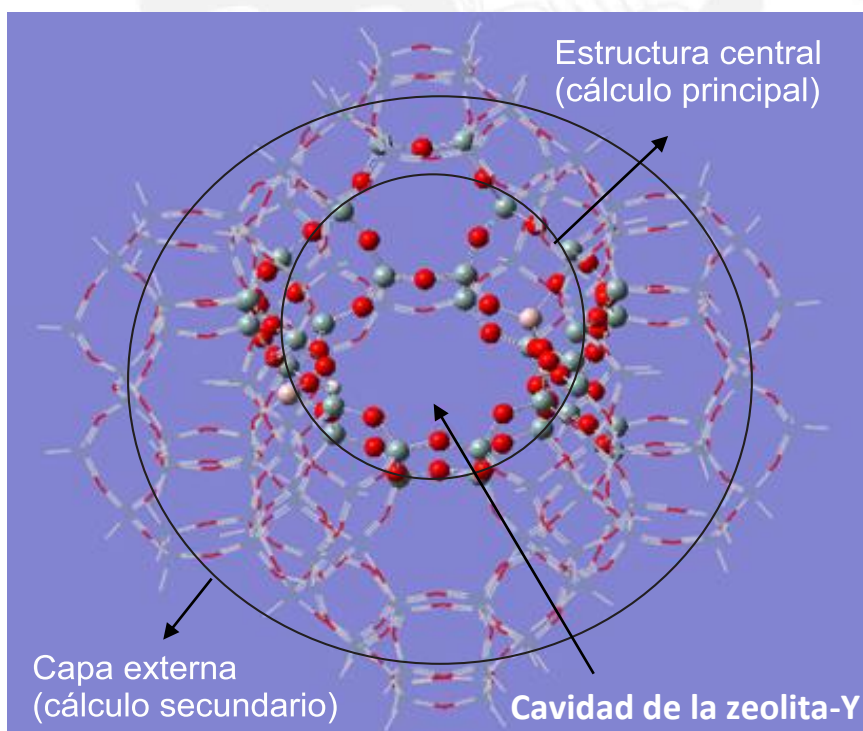


Figura 53. Estructura de la cavidad de la zeolita-Y

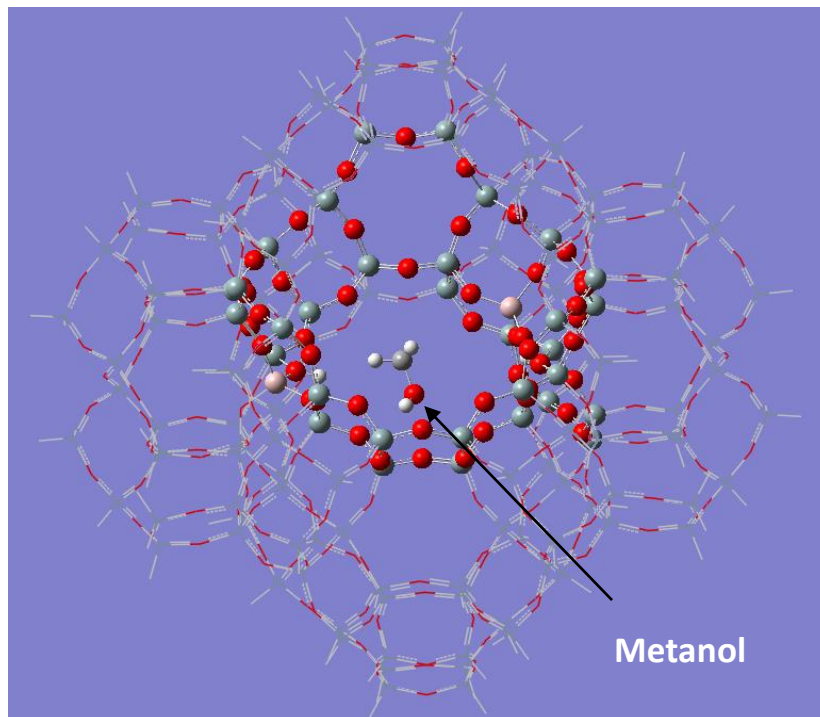


Figura 54. Molécula de metanol dibujada en el interior cavidad de la zeolita-Y

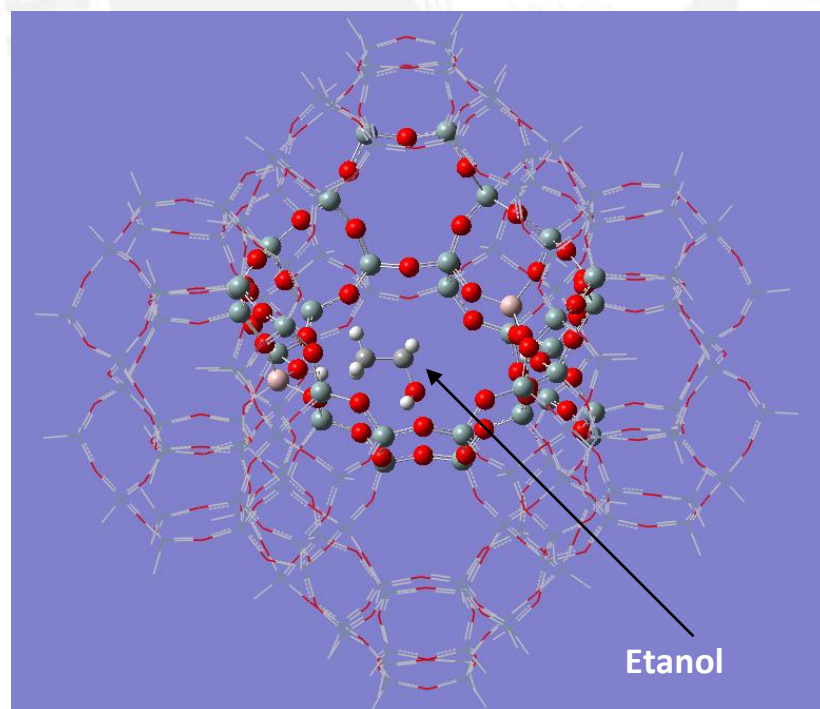


Figura 55. Molécula de etanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

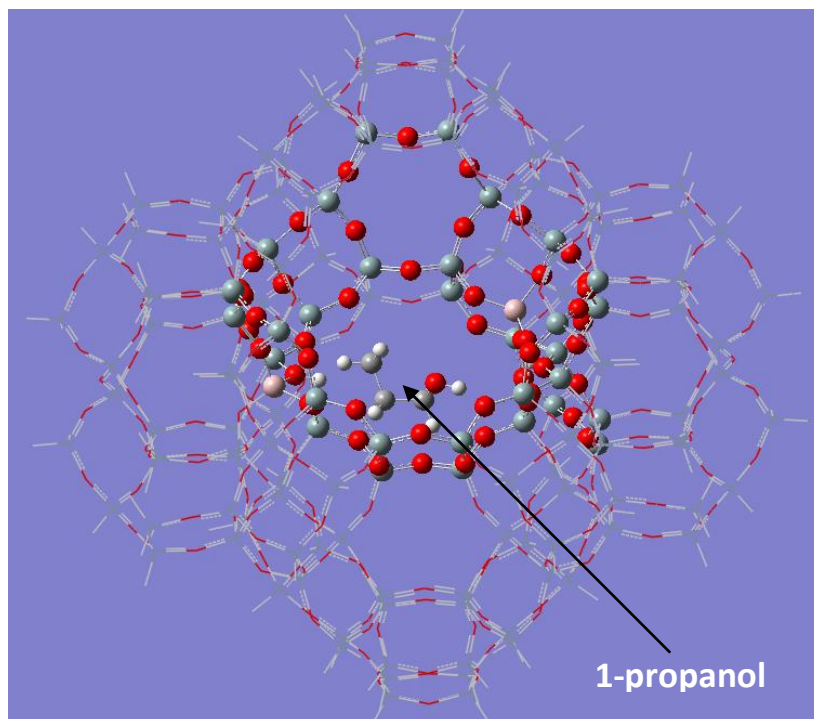


Figura 56. Molécula de 1-propanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

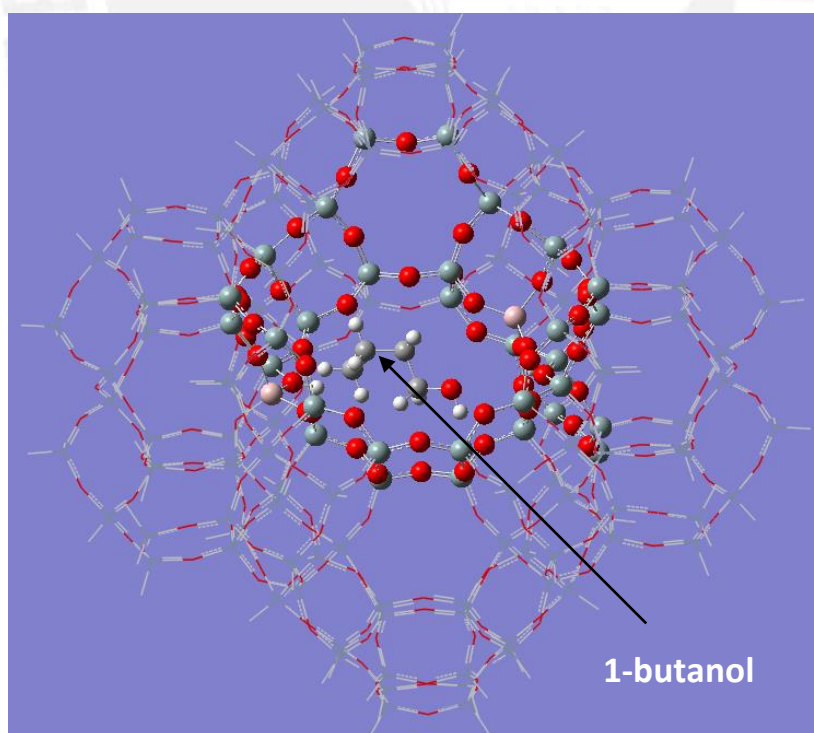


Figura 57. Molécula de 1-butanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

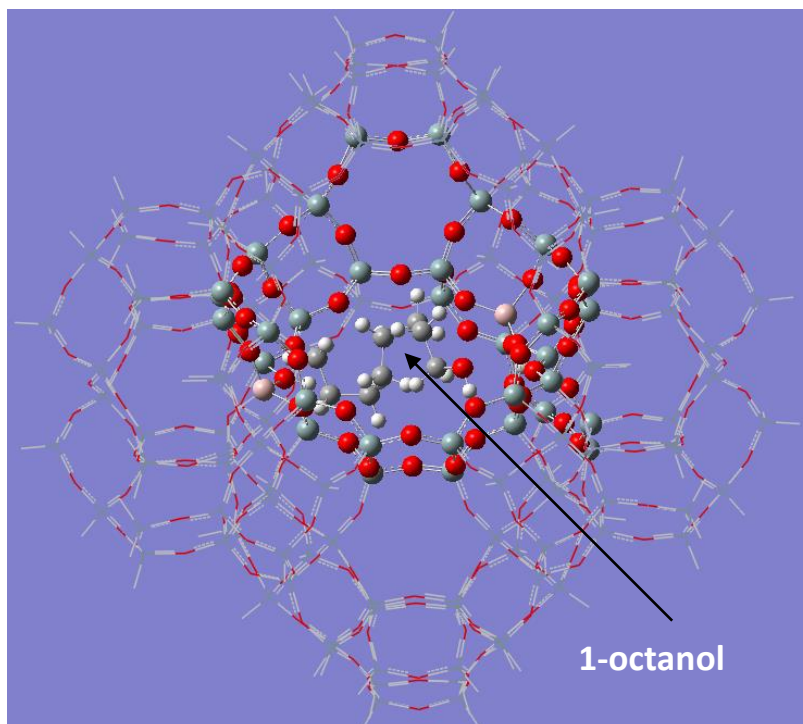


Figura 58. Molécula de 1-octanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

En la tabla 19 se presentan las energías de adsorción para cada sistema zeolita-alcohol en estudio. Se obtuvo para el sistema zeolita-metanol una energía de adsorción de -96,23 kJ/mol; siendo el metanol la molécula que presenta una interacción más fuerte con el centro activo (H^+) ubicado en el interior de la cavidad de la zeolita, el cual se observa en la estructura optimizada del sistema zeolita-metanol (figura 59), donde el grupo OH^- del metanol está orientado hacia el hidrógeno activo de la zeolita. Esto puede ser debido a que la mayor distribución de carga negativa se encuentra en el OH^- del alcohol el cual interacciona eficazmente con los hidrógenos activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita, tal como lo indica la distribución de carga de Mulliken (Figura 59), donde se observa que el oxígeno del alcohol presenta la mayor densidad de carga negativa (coloración roja).

Para los sistemas: zeolita-etanol (figura 60), zeolita-1-propanol (figura 61), zeolita-butanol (Figura 62) y zeolita-1-octanol (figura 63), se observa que el grupo OH^- de cada alcohol no se orienta hacia el hidrógeno activo de la zeolita, por lo que estos alcoholes no son retenidos eficazmente en el interior de la cavidad de la zeolita, lo que puede estar asociado con sus bajas energías de adsorción (-15,38 kJ/mol; -19,79 kJ/mol; -9,06 kJ/mol y -5,11 kJ/mol, respectivamente). Esto puede ser debido a que la distribución de carga

negativa ya no se centra en el oxígeno del grupo OH⁻ de los alcoholes, sino en la cadena carbonada; mientras más grande es la cadena este efecto puede incrementarse, tal como se observa en la distribución de carga de Mulliken de cada sistema zeolita – alcohol, donde la cadena carbonada de cada alcohol lleva parte de la densidad de carga negativa, esto se refleja en una baja interacción entre el alcohol y el hidrógeno activo de la zeolita.

En general, los resultados muestran que los alcoholes pueden ser retenidos en la estructura de la zeolita-Y, dependiendo de su grado de interacción, influyendo en su sensibilidad. Conforme aumenta la cadena carbonada de los alcoholes la energía de adsorción va disminuyendo debido a que las moléculas más grandes no logran ingresar fácilmente a la cavidad de la zeolita-Y, donde son finalmente retenidas.

Tabla 19. Energía de adsorción para cada sistema zeolita-alcohol estudiado

Alcohol	Energía de adsorción (kJ/mol)
Metanol	-96,23
Etanol	-15,38
1-propanol	-19,79
1-butanol	-9,06
1-octanol	-5,11

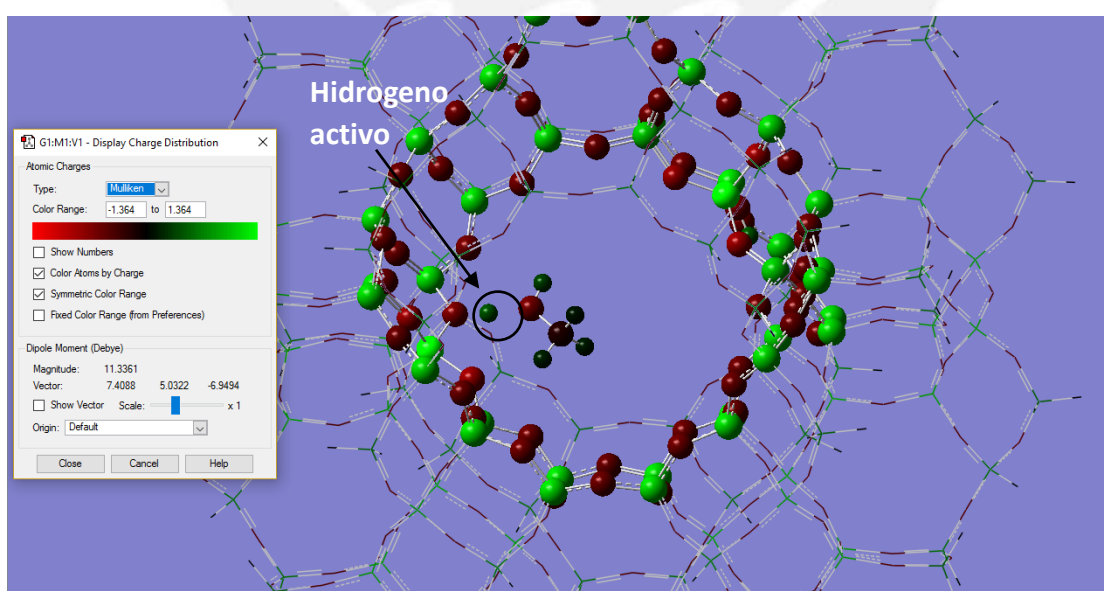


Figura 59. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-metanol

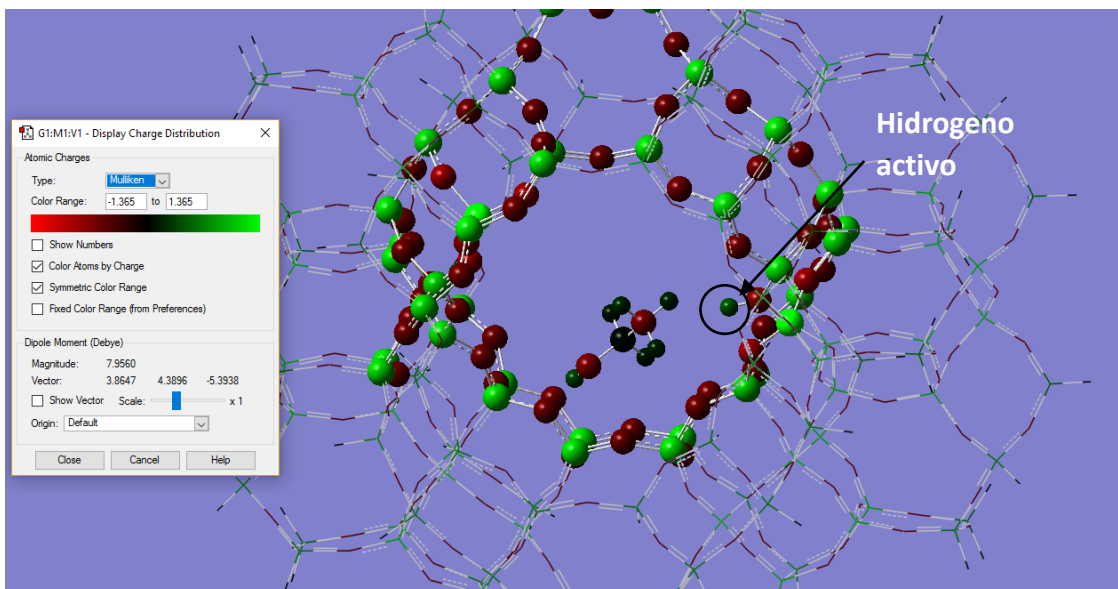


Figura 60. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-etanol

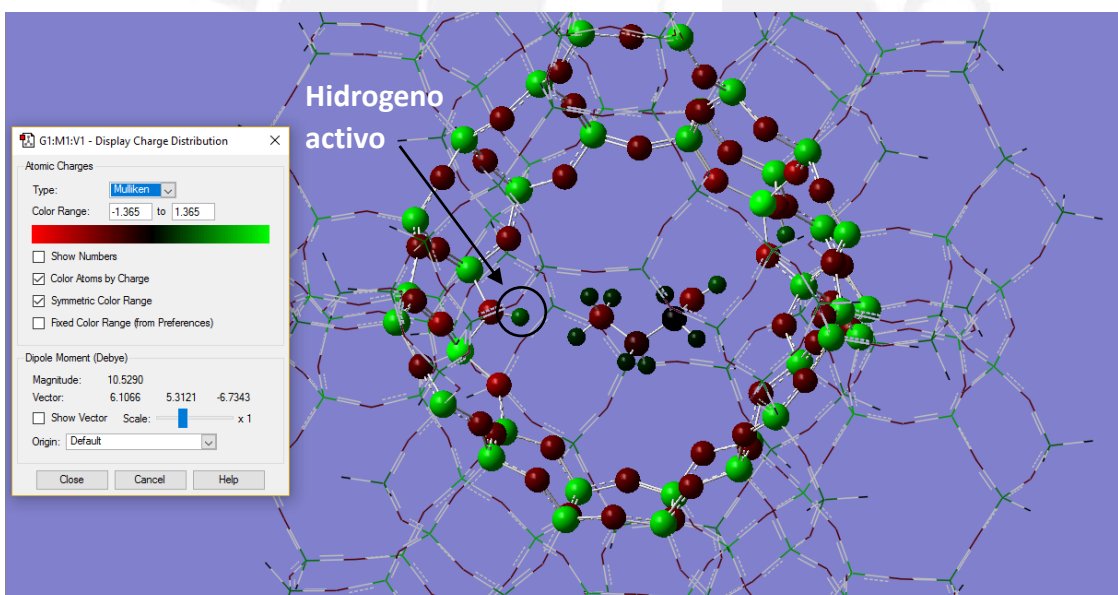


Figura 61. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-propanol

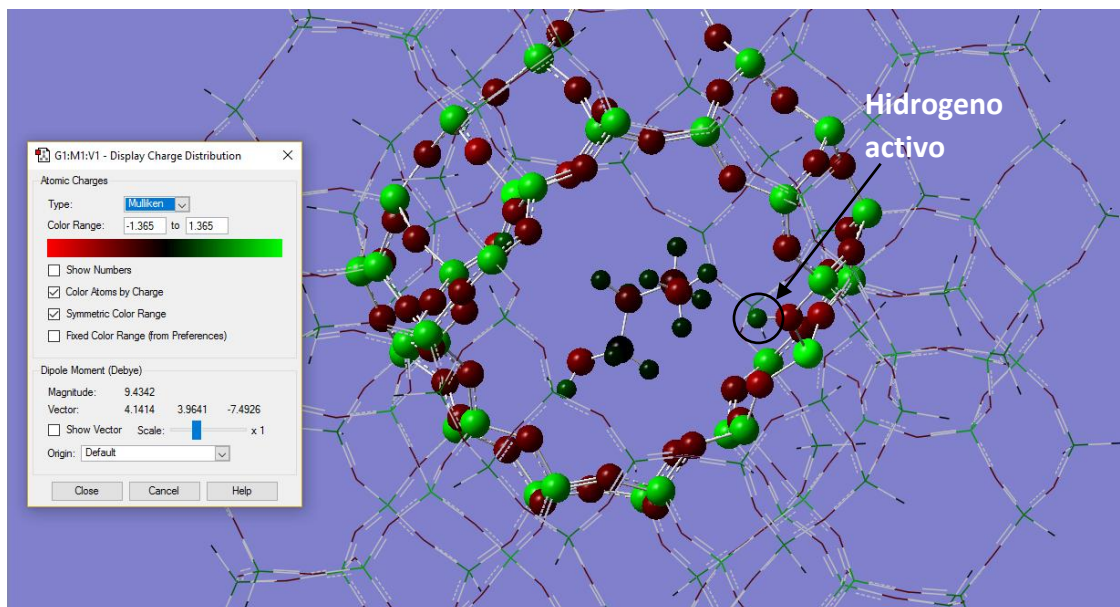


Figura 62. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-butanol

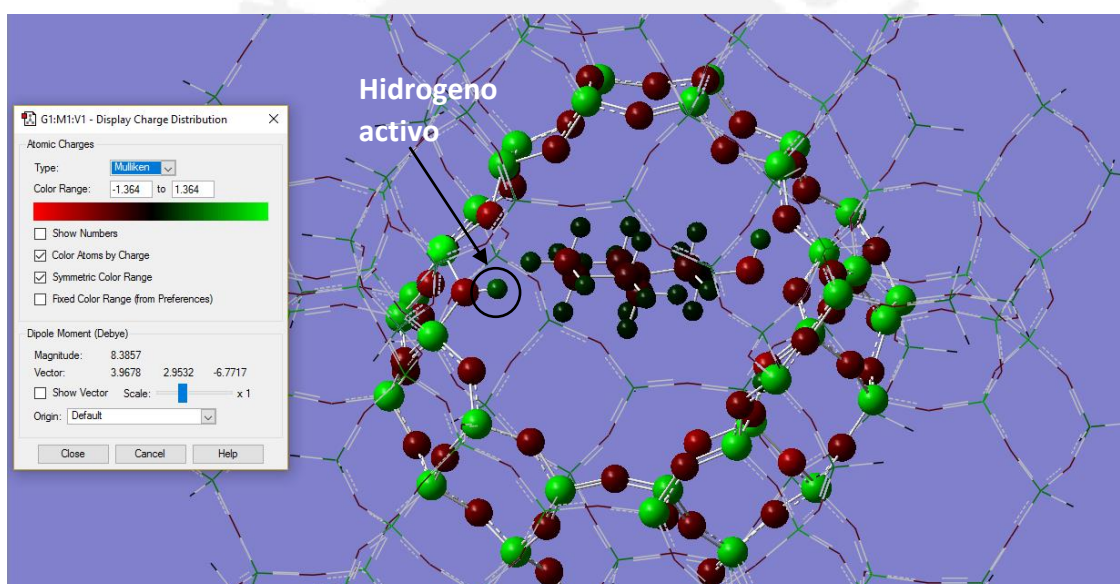


Figura 63. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-octanol

5.3.2. Estudio computacional de la interacción zeolita – componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (1-feniletanol, 2-feniletanol, nerol, geraniol, 2-metil-butanol)

Se dibujó la estructura de los componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (1-feniletanol, 2-feniletanol, nerol, geraniol y 2-metil-butanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y (Figuras 64-68) utilizando el programa GaussView 5.

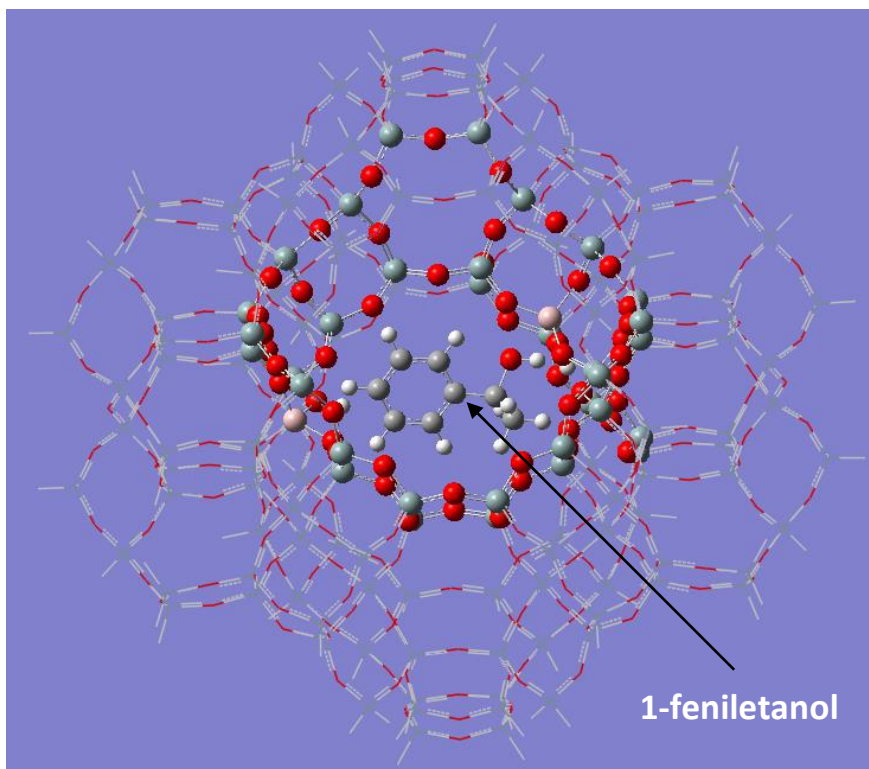


Figura 64. Molécula de 1-feniletanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

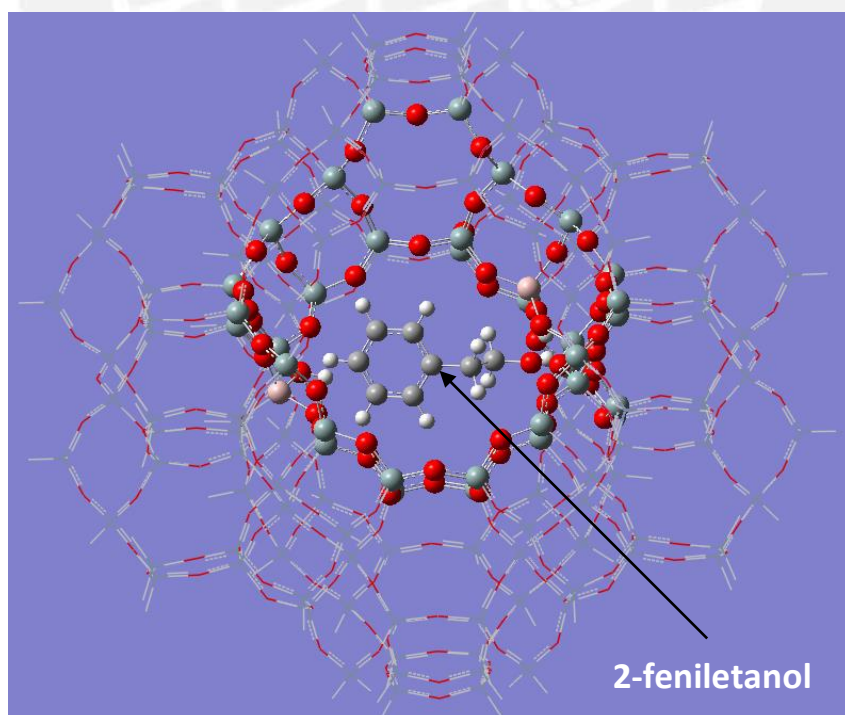


Figura 65. Molécula de 2-feniletanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

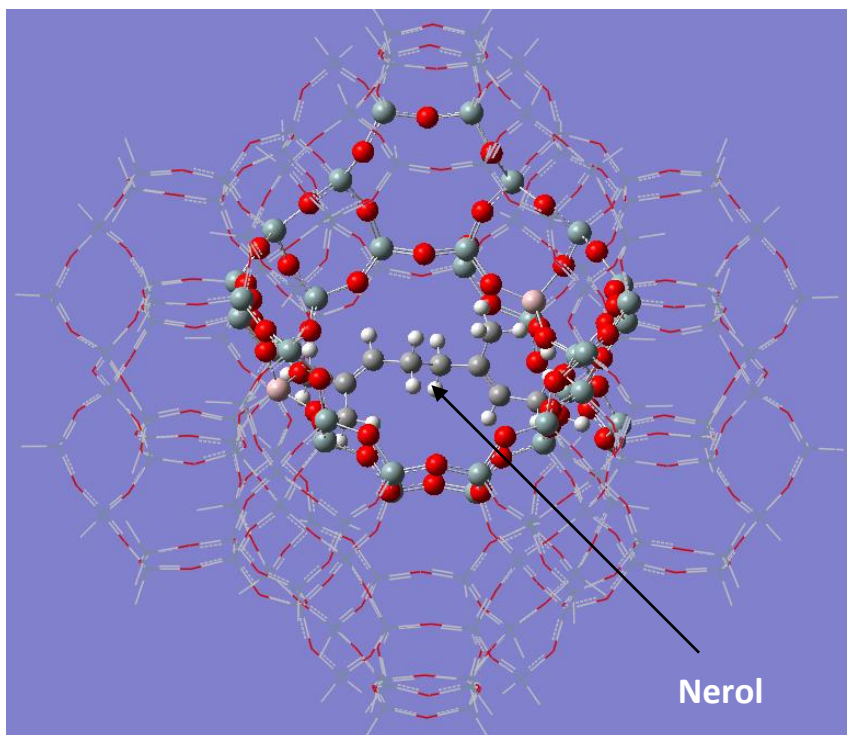


Figura 66. Molécula de nerol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

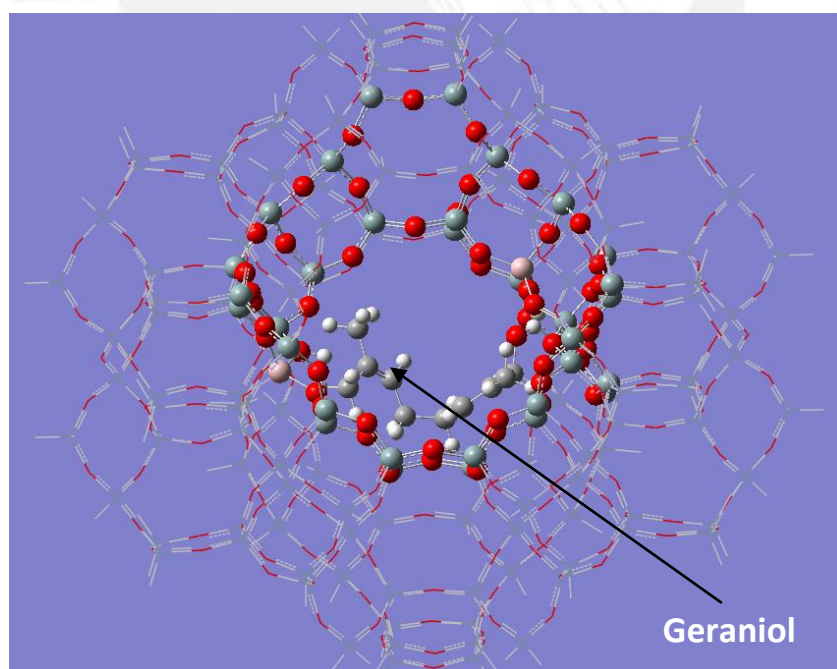


Figura 67. Molécula de geraniol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

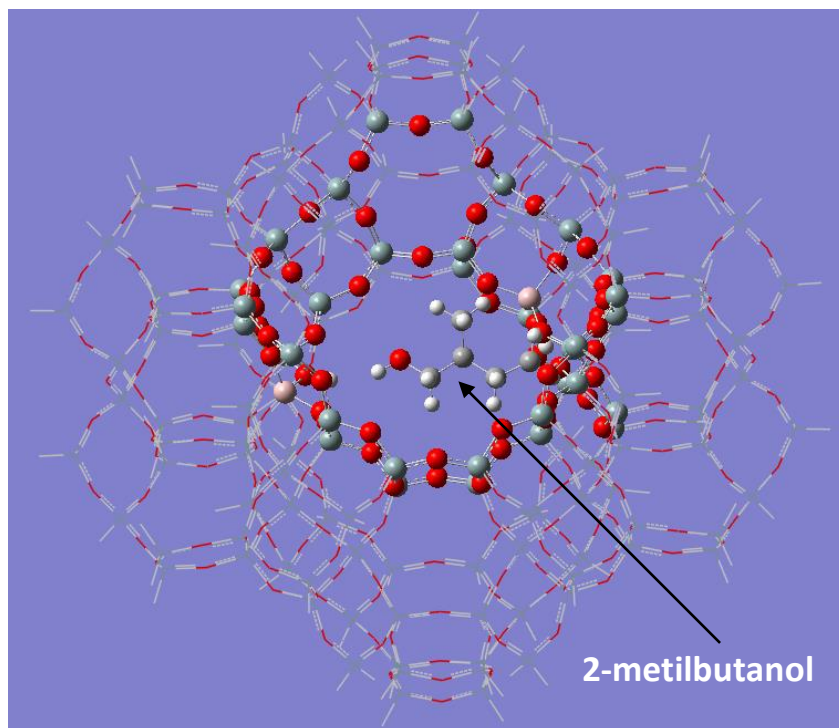


Figura 68. Molécula de 2-metilbutanol dibujada en el interior de la cavidad de la zeolita-Y

En la tabla 20 se presentan las energías de adsorción para cada sistema zeolita – componente volátil en estudio. Para el sistema zeolita-geraniol se obtuvo una energía de adsorción de $-48,64$ kJ/mol; siendo el geraniol la molécula que presenta la mayor interacción con el centro activo de la zeolita (H^+), lo cual se observa en la estructura optimizada del sistema zeolita – componente volátil de la figura 72, donde los grupos OH^- y $-CH_3$ terminal del geraniol están orientados hacia el hidrógeno activo de la zeolita. Esto puede ser asociado probablemente a la mayor distribución de carga negativa que se encuentra en ambos grupos (OH^- y $-CH_3$ terminal), los cuales interaccionan favorablemente con los hidrógenos activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita, tal como se muestra en la distribución de carga de Mulliken (figura 72), donde se observa que el oxígeno de los grupos OH^- y el $-CH_3$ terminal presentan la mayor densidad de carga negativa (coloración roja).

En los sistemas zeolita-1-feniletanol (figura 69) y zeolita-2-feniletanol (figura 70), se observa que las energías de adsorción son: $-13,50$ kJ/mol y $-17,15$ kJ/mol, respectivamente; esto puede estar asociado a que el anillo aromático del compuesto

volátil compite con el OH⁻ presente en la misma molécula para la distribución de carga negativa (distribución de carga de Mulliken), debilitando la interacción con los hidrógenos activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita, como se puede apreciar el valor es menor comparado con el obtenido con la molécula del geraniol, la cual no presenta un anillo aromático en su estructura. En general, al igual que en el caso de los alcoholes estudiados anteriormente, estas moléculas posiblemente quedarán retenidas en la cavidad de la zeolita-Y dependiendo del grado de su interacción.

En el caso de los sistemas zeolita-nerol y zeolita-2-metilbutanol, presentan energías de adsorción positivas muy grandes que parecen indicar que se produce una quimisorción de estos compuestos con la zeolita (figuras 71 y 73). De los resultados expuestos se puede establecer que algunos compuestos volátiles presentes en el aroma de los vinos jóvenes pueden formar fuertes enlaces con los centros activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita-Y, afectando en diferentes grados la sensibilidad de los sensores.

Tabla 20. Energía de adsorción para cada sistema zeolita-componente volátil

Componente volátil	Energía de adsorción (kJ/mol)
1-feniletanol	-13,50
2-feniletanol	-17,15
nerol	123,24
geraniol	-48,64
2-metilbutanol	141,30

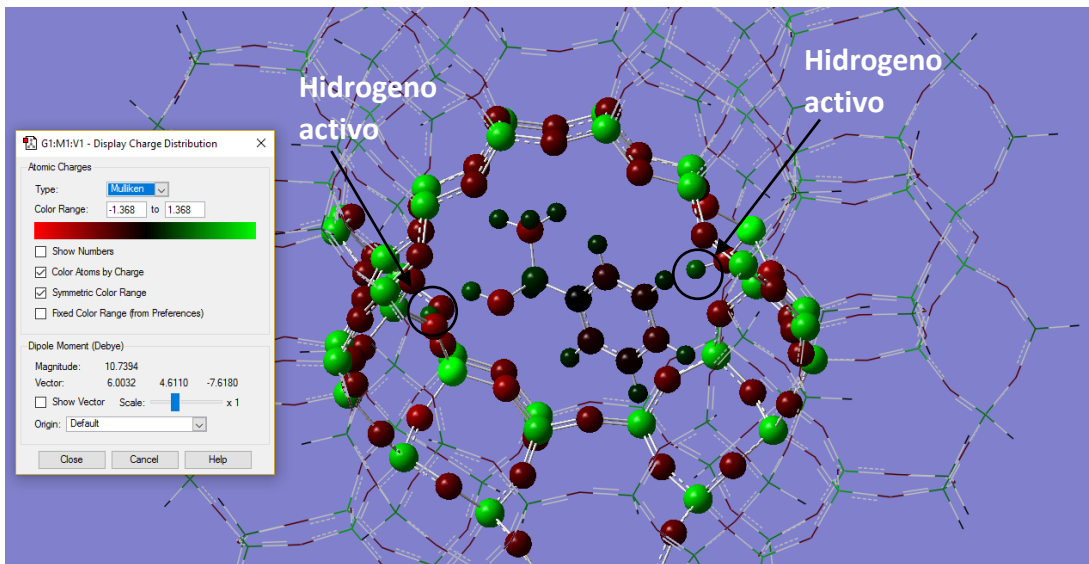


Figura 69. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-1-feniletanol

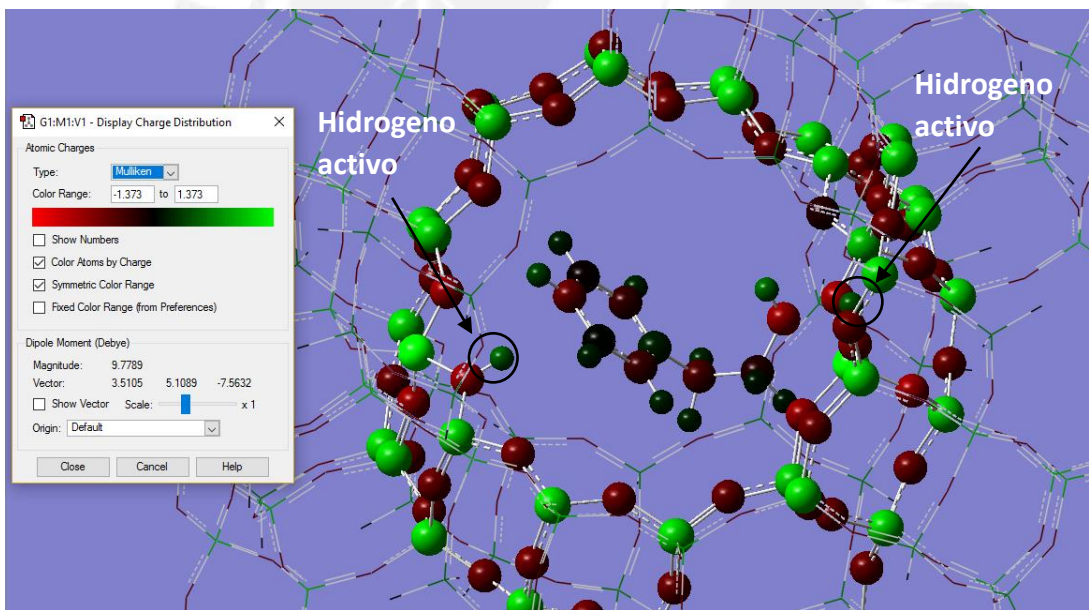


Figura 70. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-2-feniletanol

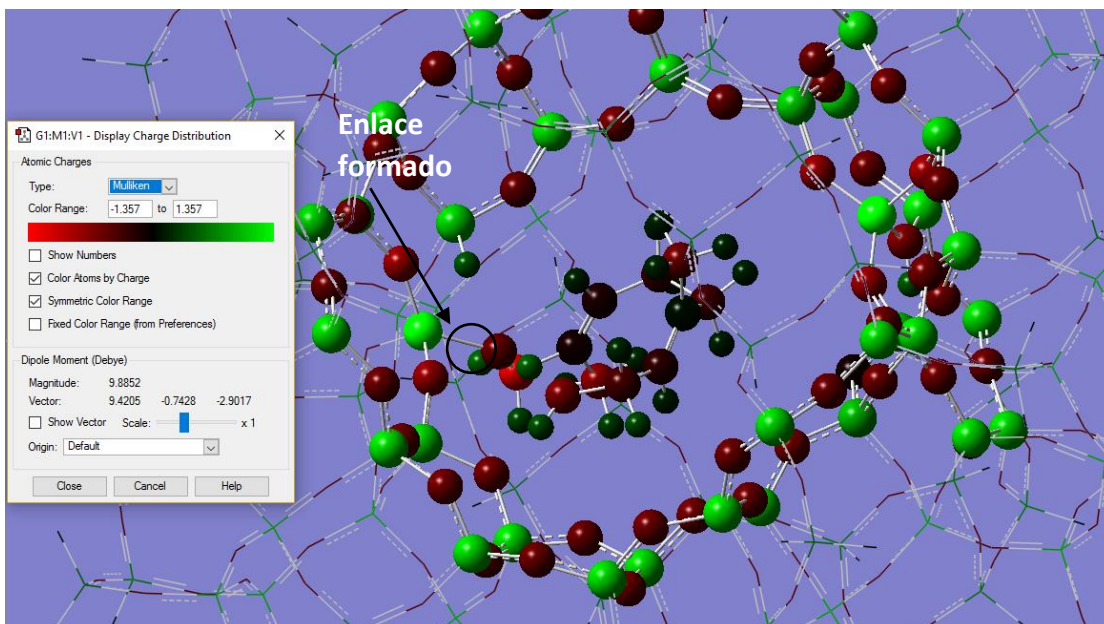


Figura 71. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-nerol

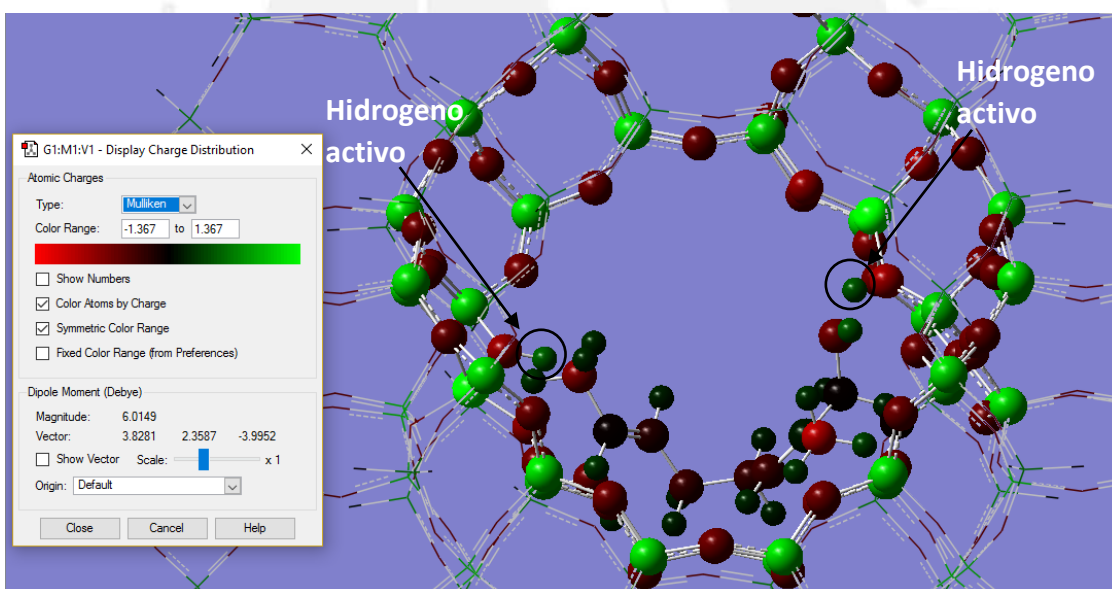


Figura 72. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-geraniol

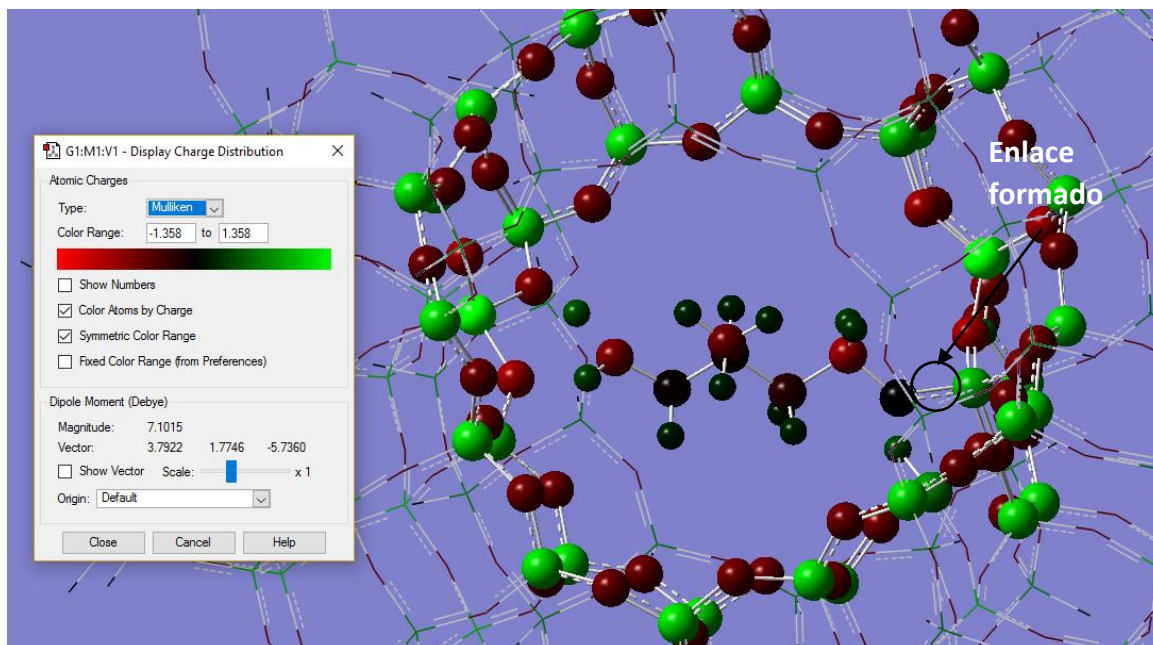


Figura 73. Distribución de la densidad de carga del sistema zeolita-2-metilbutanol

5.4 Pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de los sensores a diferentes temperaturas en presencia de alcoholes

Se realizaron las mediciones de sensado utilizando un arreglo de sensores (nariz electrónica), en presencia de etanol al 12 % y metanol al 3 % a diferentes temperaturas (200, 220, 240, 260 y 280 °C) con un voltaje constante de 5,22 V. Para este caso se utilizó un arreglo de 10 sensores que conformaron la nariz electrónica, los cuales se describen en la tabla 21.

Se obtuvieron las gráficas de la señal de sensado obtenida para cada sensor en presencia de etanol al 12 % (figuras 74-78), en donde se observa que conforme aumenta la temperatura de 200 a 260 °C la sensibilidad de los sensores dopados con platino y los sensores dopados con platino recubiertos con zeolita aumenta, esto podría deberse a la naturaleza semiconductor del óxido de estaño. Al aumentar la temperatura los componentes volátiles, como los alcoholes, se difunden a mayor velocidad, la superficie del óxido se va haciendo más rica en electrones debido al aumento del O^- adsorbido (especie más reactiva) aumentando su conductividad y por consiguiente la sensibilidad aumenta. Adicionalmente el sensor al ser dopado con una determinada cantidad de platino ($\leq 0,2$ %) presentó una mayor sensibilidad debido a que el agente dopante

mejoró las propiedades semiconductoras del óxido. Este patrón se ve alterado a la temperatura de 280 °C, en donde se observa que las señales pierden estabilidad, posiblemente debido a que puede producirse una desorción del oxígeno adsorbido (O⁻) en la superficie del sensor. Se obtuvo el porcentaje de sensibilidad de cada señal obtenida en las mediciones utilizando etanol al 12 % dividiendo el valor máximo de voltaje alcanzado de cada sensor entre 5.22 V (tabla 22), en donde se observó que el sensor S-0,1 %Pt/SnO₂/ZY presentó mayor sensibilidad (76.40 %) seguido del sensor S-0,1 %Pt/SnO₂ (72,97 %) a la temperatura de 260°C. En general, los sensores recubiertos con zeolita-Y presentaron mayor sensibilidad que los sensores sin recubrimiento, lo cual puede estar asociado a que en la cavidad de la zeolita se puede retener a las moléculas del etanol, permitiendo que estas interactúen con la superficie del óxido de estaño de una manera más eficaz. Por otro lado, se observó que al aumentar el dopado de los óxidos de estaño (> 0,2 %) su sensibilidad disminuye, esto podría deberse a que con una mayor concentración de metal dopante no se obtiene una buena dispersión del metal, por consiguiente, el área de contacto se reduce afectando la sensibilidad del sensor en forma negativa (baja señal de sensado).

Se obtuvieron las gráficas de la señal obtenida para cada sensor en las mediciones con metanol al 3 % (Figuras 79-83), en las cuales se observó que conforme aumentó la temperatura de 200 a 260 °C se incrementó la intensidad de la señal en los sensores dopados con platino con y sin recubrimiento con zeolita, mostrando un comportamiento similar al observado con el etanol al 12 %.

La estabilidad de la señal de sensado se vio alterada a la temperatura de 280 °C, posiblemente debido a que puede producirse una desorción de la especie reductora (oxígeno adsorbido) en la superficie del sensor. Se obtuvo el porcentaje de sensibilidad de cada señal obtenida en presencia del metanol al 3 % dividiendo el valor máximo de voltaje alcanzado de cada sensor entre 5.22 V (tabla 23), en donde se observa que el sensor S-0,1 %Pt/SnO₂ presenta mayor sensibilidad (51,78 %) seguido del sensor S-0,2 %Pt/SnO₂/ZY (51,21 %) a la temperatura de 260°C. Esto último puede estar asociado a que en la cavidad de la zeolita-Y se puede retener con más fuerza a la molécula del metanol, tal como se observó en los resultados del modelamiento computacional,

haciendo que estas moléculas migren lentamente hacia la superficie del óxido de estaño en los sensores recubiertos con zeolita.

En todos estos casos se realizaron tres medidas consecutivas con cada alcohol, la señal obtenida de los sensores fue muy similar al igual que el ciclo voltaje-tiempo, evidenciando la repetitividad de la señal, además las señales de sensado mantuvieron su forma, lo que evidencia la estabilidad de la señal.

Tabla 21. Relación de sensores utilizados en la nariz electrónica

Sensor sin recubrimiento de zeolita	Sensor con recubrimiento de zeolita
S-SnO ₂	S-SnO ₂ /ZY
S-0,1 %Pt/SnO ₂	S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,2 %Pt/SnO ₂	S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,3 %Pt/SnO ₂	S-0,3 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,5 %Pt/SnO ₂	S-0,5 %Pt/SnO ₂ /ZY

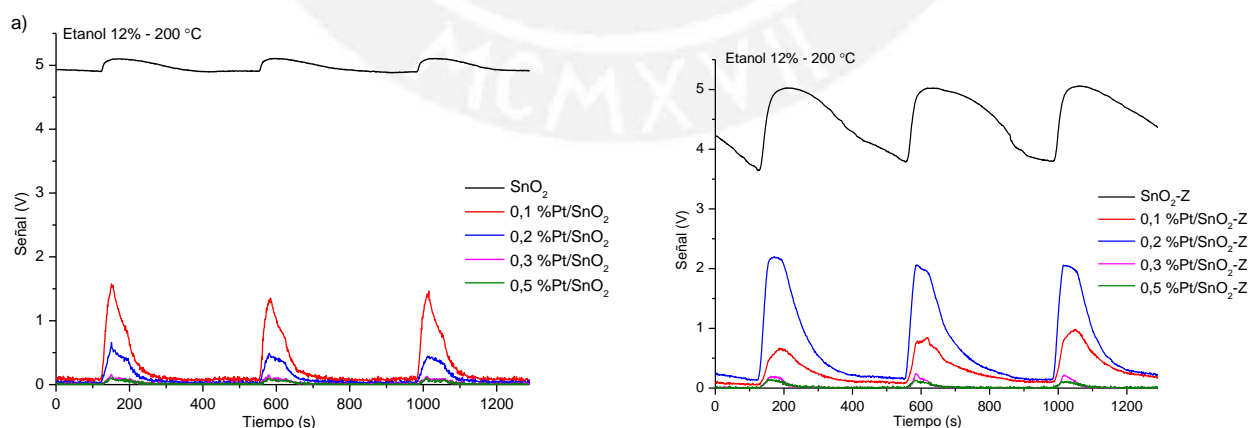


Figura 74. Señales obtenidas con etanol al 12 % a la temperatura de 200 °C utilizando sensores
a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

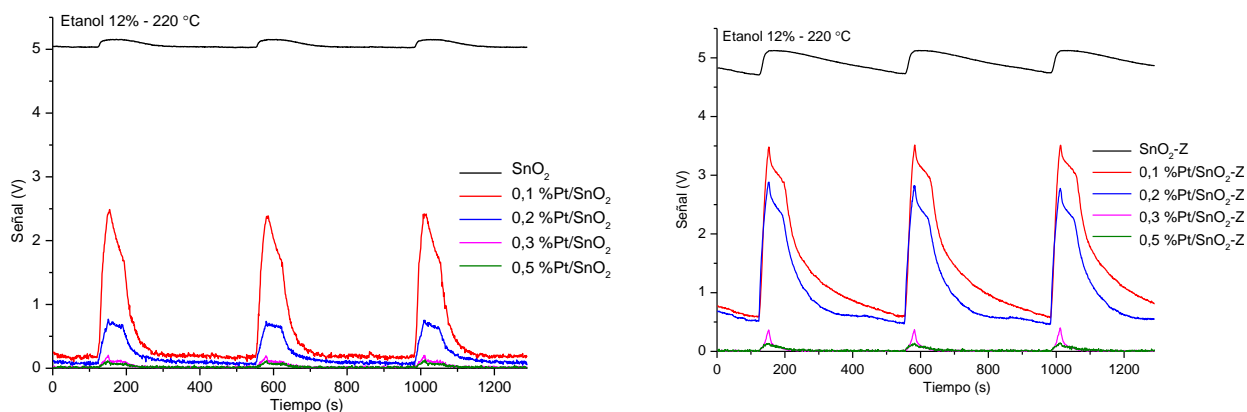


Figura 75. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 220 °C utilizando sensores
 a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

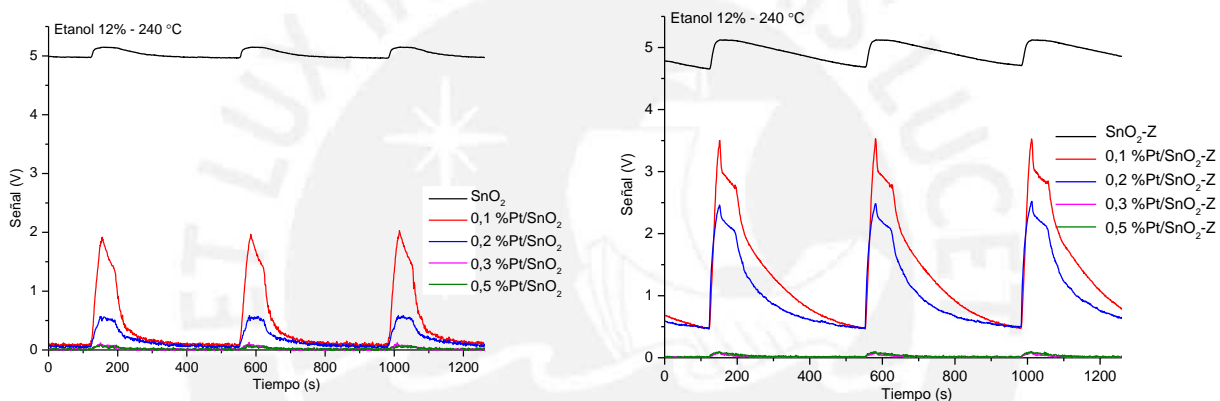


Figura 76. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 240 °C utilizando sensores
 a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

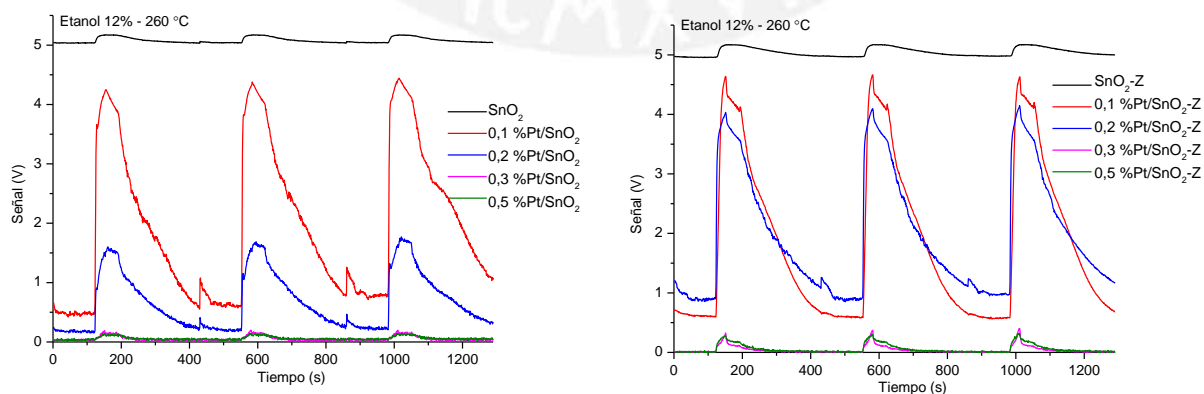


Figura 77. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 260 °C utilizando sensores
 a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

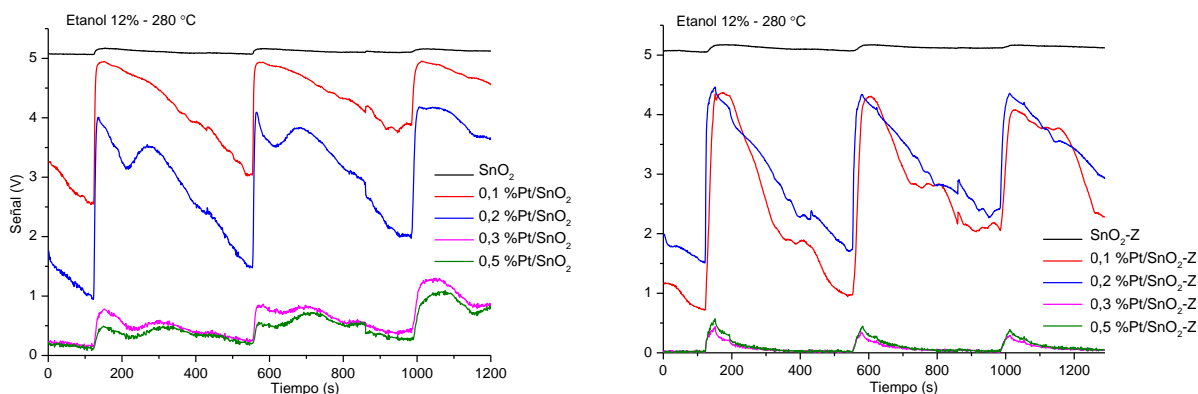


Figura 78. Señales obtenidas con etanol al 12 % a temperatura de 280 °C utilizando sensores
 a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

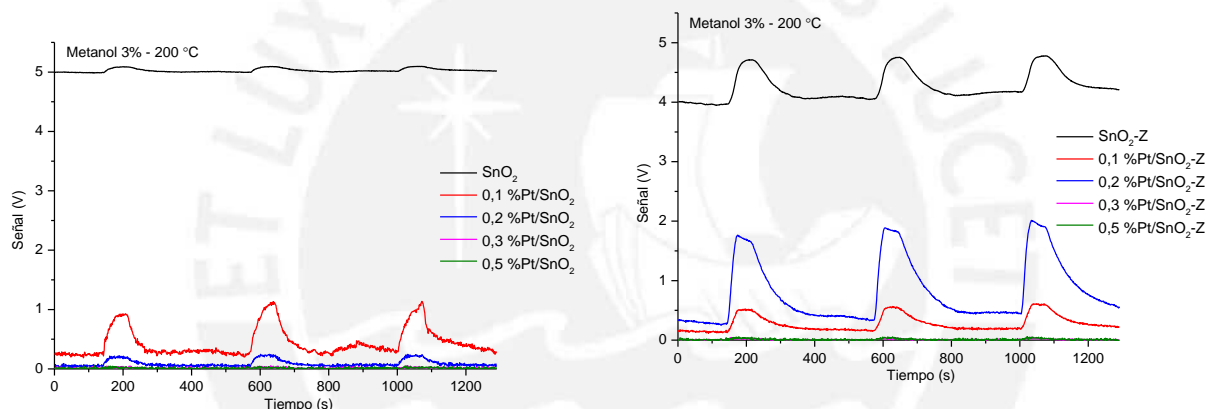


Figura 79. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 200 °C utilizando sensores
 a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

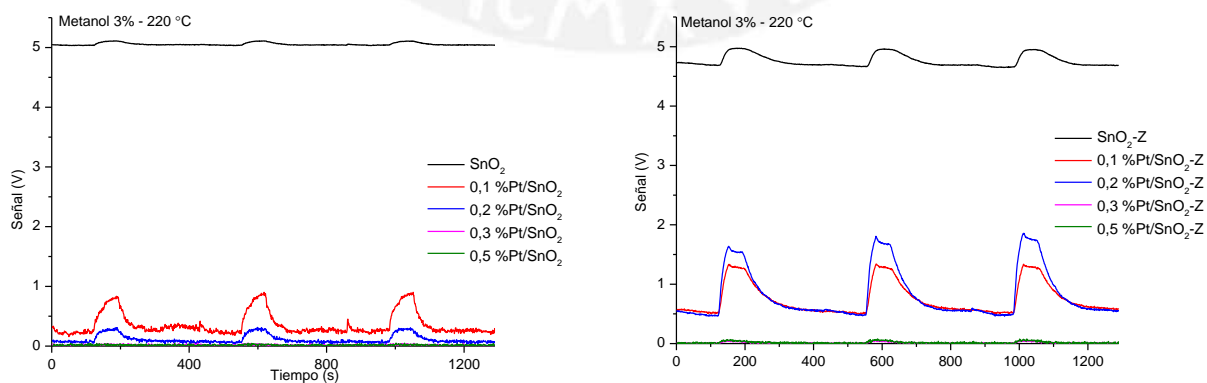


Figura 80. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 220 °C utilizando sensores
 a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

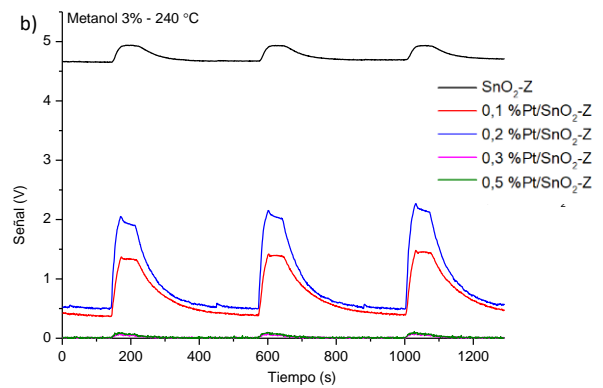
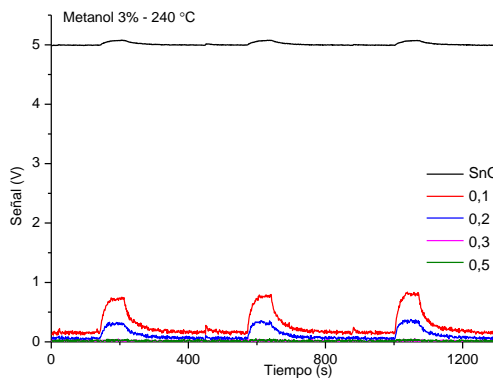


Figura 81. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 240 °C utilizando sensores
a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

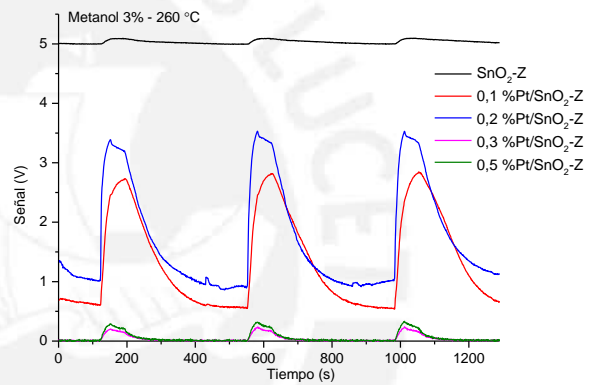
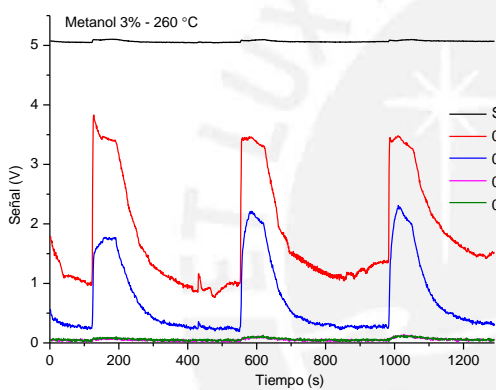


Figura 82. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 260 °C utilizando sensores
a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

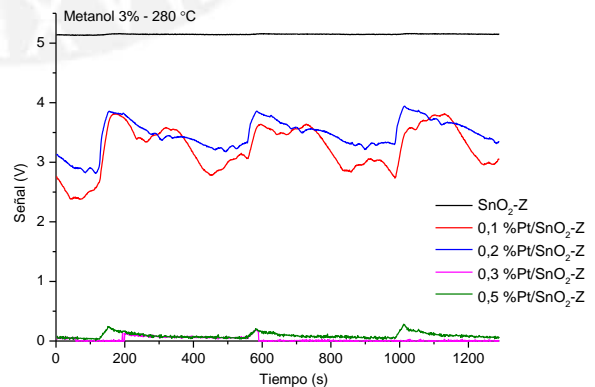
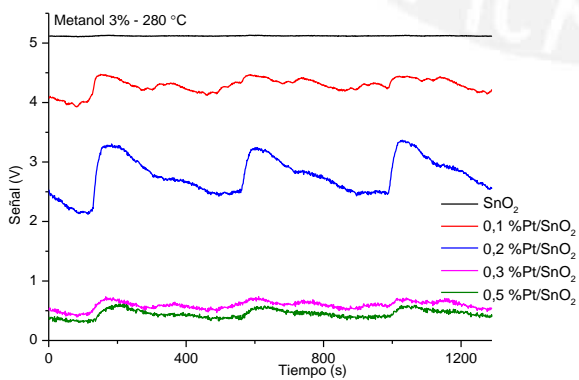


Figura 83. Señales obtenidas con metanol al 3 % a temperatura de 280 °C utilizando sensores
a) sin recubrimiento de zeolita. b) con recubrimiento de zeolita

Tabla 22. Porcentaje de sensibilidad de cada señal obtenida en las mediciones de los sensores utilizando etanol al 12%

	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C
S-SnO ₂	3,37 %	2,34 %	3,26 %	2,70 %
S-0,1 %Pt/SnO ₂	37,39 %	50,00 %	37,41 %	72,97 %
S-0,2 %Pt/SnO ₂	14,54 %	15,65 %	10,69 %	27,13 %
S-0,3 %Pt/SnO ₂	3,62 %	4,60 %	2,62 %	3,72 %
S-0,5 %Pt/SnO ₂	2,72 %	2,85 %	1,70 %	2,64 %
S-SnO ₂ -Z	24,79 %	8,26 %	9,64 %	4,25 %
S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY	9,67 %	55,10 %	57,15 %	76,40 %
S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY	42,97 %	48,58 %	39,71 %	59,41 %
S-0,3 %Pt/SnO ₂ /ZY	5,02 %	7,55 %	2,15 %	5,36 %
S-0,5 %Pt/SnO ₂ /ZY	4,29 %	3,68 %	2,28 %	5,82 %

Tabla 23. Porcentaje de sensibilidad de cada señal obtenida en las mediciones de los sensores utilizando metanol al 3 %

	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C
S-SnO ₂	2,16 %	1,53%	1,80 %	1,07 %
S-01 %Pt/SnO ₂	11,82 %	12,99	11,07 %	51,78 %
S-0,2 %Pt/SnO ₂	3,81 %	5,13%	6,05 %	38,74 %
S-0,3 %Pt/SnO ₂	1,44 %	1,44%	1,30 %	2,16 %
S-0,5 %Pt/SnO ₂	1,59 %	1,28%	1,32 %	2,16 %
S-SnO ₂ -Z	15,63 %	5,57%	5,61 %	1,92 %
S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY	7,41 %	16,00%	18,74 %	43,49 %
S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY	26,38 %	22,53%	28,10 %	51,21 %
S-0,3 %Pt/SnO ₂ /ZY	1,19 %	1,42%	1,63 %	4,79 %
S-0,5 %Pt/SnO ₂ /ZY	1,53 %	1,76%	2,09 %	6,36 %

5.5 Pruebas de sensibilidad de los sensores en presencia de ácido acético y n-butanol.

Se realizaron pruebas de sensibilidad de los sensores en presencia de ácido acético (figura 84) y n-butanol (figura 85), para ello se realizaron tres medidas continuas utilizando el mismo arreglo de sensores descritos en la tabla 21, a la temperatura de 260 °C. De este análisis se observó que los sensores preparados no son sensibles a estos componentes.

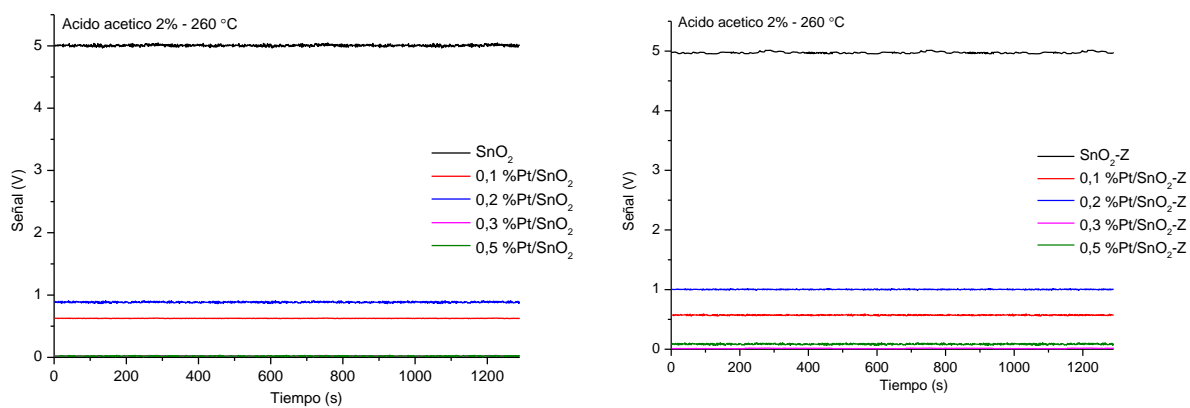


Figura 84. Señales obtenidas con ácido acético a 260 °C utilizando a) sensores sin zeolita. b) sensores con zeolita

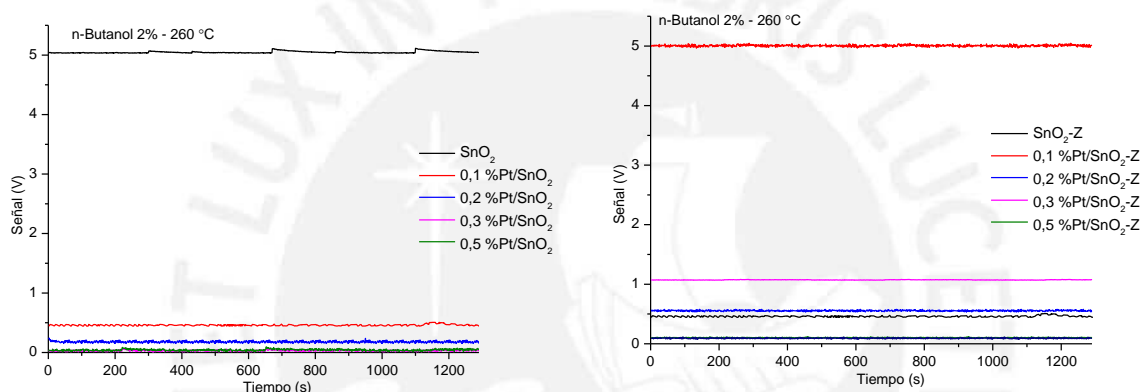


Figura 85. Señales obtenidas con n-butanol a 260 °C utilizando a) sensores sin zeolita. b) sensores con zeolita

5.6 Análisis de Componentes Principales (PCA) de los alcoholes (etanol al 12 % y metanol al 3 %)

Determinadas las condiciones de tiempo y de temperatura de trabajo en una nariz electrónica conformada por 10 sensores, se realizó el sensado por quintuplicado de los siguientes alcoholes: etanol al 12 %, metanol al 3 % y de la mezcla de etanol al 12 % con metanol al 3 % (50:50). Con las señales obtenidas se aplicó el análisis PCA descrito en el ítem 4.8, en este caso se escogieron los componentes F1 y F2, los cuales presentaron mayor contribución, de esta manera se obtuvo su gráfica biplot (figura 86), a través de la cual se observó la diferenciación de ambos alcoholes y su mezcla. Como puede apreciarse en el PCA se agruparon los valores obtenidos para cada alcohol de acuerdo al orden de longitud de la cadena. El metanol que tiene una cadena más corta aparece

al lado izquierdo del gráfico, el etanol aparece cerca del centro y la mezcla de ambos alcoholes aparece claramente diferenciada a la derecha. La varianza total en este caso fue de 95,12 %, lo cual indica que se ha logrado una buena diferenciación de los alcoholes y que los resultados obtenidos son confiables. Del análisis de los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados (tabla de datos no mostrada) se observó que ambos resultados eran cercanos a cero, lo cual indicó una independencia y una buena separación entre las variables seleccionadas en cada componente. En la tabla 24 se presenta la nomenclatura utilizada para cada medición.

Tabla 24. Nomenclatura utilizada para el análisis PCA de los alcoholes

Solución de alcohol utilizada	Identificación	Significado
Etanol al 12 %	E11	Primera medición del etanol
Etanol al 12 %	E12	Segunda medición del etanol
Etanol al 12 %	E13	Tercera medición del etanol
Etanol al 12 %	E14	Cuarta medición del etanol
Etanol al 12 %	E15	Quinta medición del etanol
Metanol al 3 %	M11	Primera medición del metanol
Metanol al 3 %	M12	Segunda medición del metanol
Metanol al 3 %	M13	Tercera medición del metanol
Metanol al 3 %	M14	Cuarta medición del metanol
Metanol al 3 %	M15	Quinta medición del metanol
Etanol al 12 %-Metanol al 3 %	EM11	Primera medición de la mezcla
Etanol al 12 %-Metanol al 3 %	EM12	Segunda medición de la mezcla
Etanol al 12 %-Metanol al 3 %	EM13	Tercera medición de la mezcla
Etanol al 12 %-Metanol al 3 %	EM14	Cuarta medición de la mezcla
Etanol al 12 %-Metanol al 3 %	EM15	Quinta medición de la mezcla

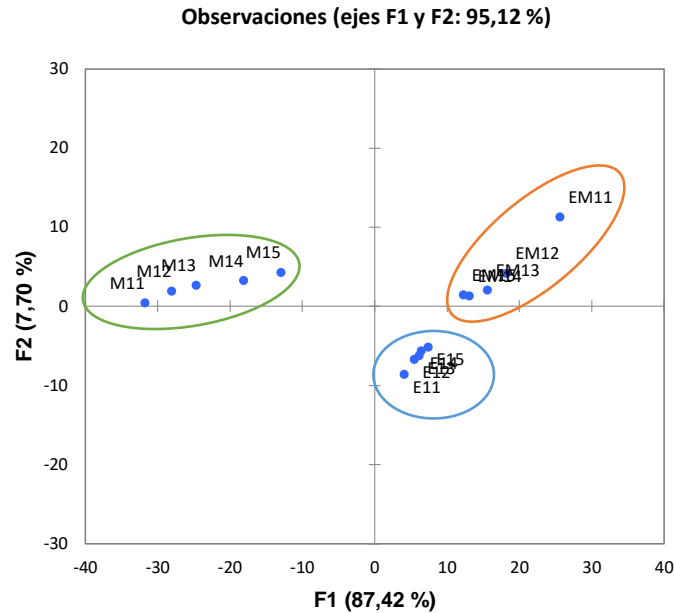


Figura 86. PCA de los resultados del análisis de los alcoholes utilizando la nariz electrónica

5.7. Análisis de Componentes Principales (PCA) de los vinos

5.7.1. Análisis de Componentes Principales (PCA) aplicado a los resultados obtenidos mediante HPLC

Se aplicó el método de Análisis de Componentes Principales a los resultados obtenidos mediante HPLC, obteniéndose su gráfica biplot del PCA que se muestra en la figura 87. Se logró obtener un PCA con una elevada varianza total (89,47 %), considerando tanto los vinos comerciales como los posiblemente adulterados, lo cual indica que los resultados obtenidos son confiables. Se observó que los puntos correspondientes a los vinos posiblemente adulterados (VA) aparecen en el lado izquierdo de la gráfica, separados de los vinos comerciales (VP), los cuales se ubican en forma muy dispersa en la parte central y derecha de la gráfica, esta separación se asocia a que la composición química de los vinos comerciales son diferentes a los otros, en concordancia también con los resultados mostrados por GC-MS. Del análisis del cuadro de datos del PCA (no mostrado) se observó que los valores tanto de las correlaciones como de los cosenos al cuadrado fueron bastante bajas (cercanas a cero) lo que indicó una independencia entre las variables seleccionadas. Por otro lado, como se puede observar en la figura 87, los

puntos no se encuentran agrupados en una misma zona como en el caso de la figura 86, sino que se encuentran más dispersos, tanto para los vinos posiblemente adulterados y más para los vinos comerciales, lo cual estaría indicando que las variables afectan a los datos en distintos puntos de la gráfica biplot. Considerando los resultados obtenidos se puede indicar que la técnica instrumental de HPLC no es una buena alternativa para poder diferenciar los tipos de vino mediante PCA. En la tabla 25 se muestra la nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos mediante HPLC.

Tabla 25. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos mediante HPLC

Vino	Identificación	Significado
Vino comercial 1	VP11	Primera medición del VP1
	VP12	Segunda medición del VP1
	VP13	Tercera medición del VP1
Vino comercial 2	VP21	Primera medición del VP2
	VP22	Segunda medición del VP2
	VP23	Tercera medición del VP2
Vino comercial 3	VP31	Primera medición del VP3
	VP32	Segunda medición del VP3
	VP33	Tercera medición del VP3
Vino comercial 4	VP41	Primera medición del VP4
	VP42	Segunda medición del VP4
	VP43	Tercera medición del VP4
Vino comercial 5	VP51	Primera medición del VP5
	VP52	Segunda medición del VP5
	VP53	Tercera medición del VP5
Vino comercial 6	VP61	Primera medición del VP6
	VP62	Segunda medición del VP6
	VP63	Tercera medición del VP6

Vino comercial 7	VP71	Primera medición del VP7
	VP72	Segunda medición del VP7
	VP73	Tercera medición del VP7
Vino artesanal 1	VA11	Primera medición del VA1
	VA12	Segunda medición del VA1
	VA13	Tercera medición del VA1
Vino artesanal 2	VA21	Primera medición del VA2
	VA22	Segunda medición del VA2
	VA23	Tercera medición del VA2
Mosto artesanal	VA31	Primera medición del VA
	VA32	Segunda medición del VA2
	VA33	Tercera medición del VA3

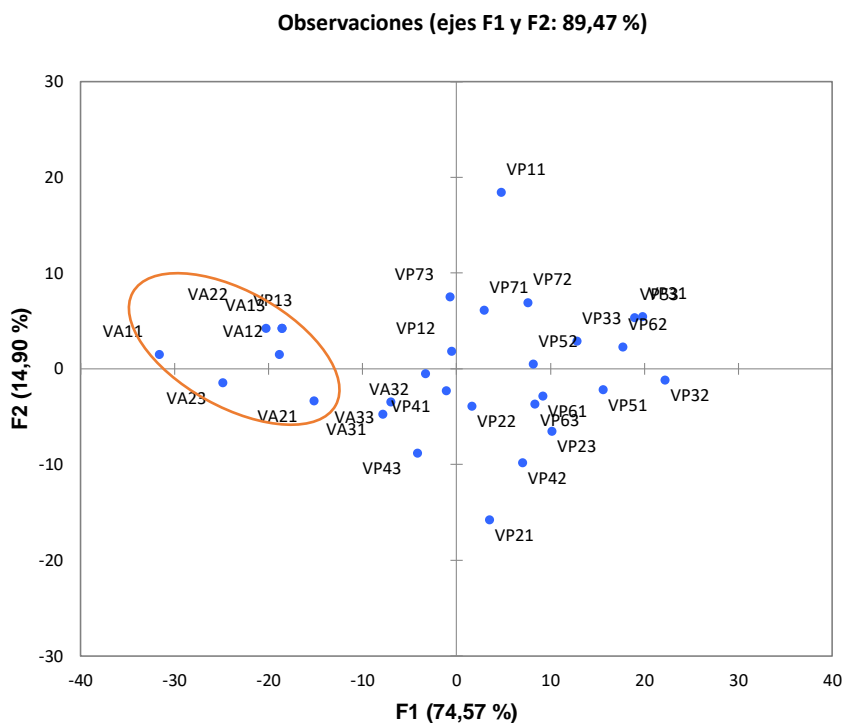


Figura 87. PCA de los resultados del análisis de los vinos adulterados y comerciales obtenidos mediante HPLC

5.7.2 Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados obtenidos mediante GC-MS

5.7.2.1 Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados obtenidos mediante de GC-MS para los vinos posiblemente adulterados y comerciales

Con los resultados obtenidos en la evaluación de los vinos por GC-MS se aplicó el PCA a los datos, obteniéndose la gráfica biplot mostrada en la figura 88. La nomenclatura utilizada fue la misma que en la tabla 25.

En este caso la varianza total obtenida fue de 61,49 %, dado que este valor es menor al 80 %, se puede interpretar que los resultados obtenidos no son muy confiables. En la figura se observa que existe una gran dispersión en todos los puntos sin lograrse una diferenciación por tipo de vino.

Adicionalmente, del análisis de la tabla de datos del PCA (no mostrada), los valores de las variables de las correlaciones y de los cosenos cuadrados fueron cercanos a 1, lo que se interpreta que existe una dependencia entre los datos y una gran dispersión entre ellos (figura 88). En base a estos resultados se puede establecer que la técnica instrumental de GC-MS no es una buena alternativa para poder diferenciar los tipos de vino mediante PCA.

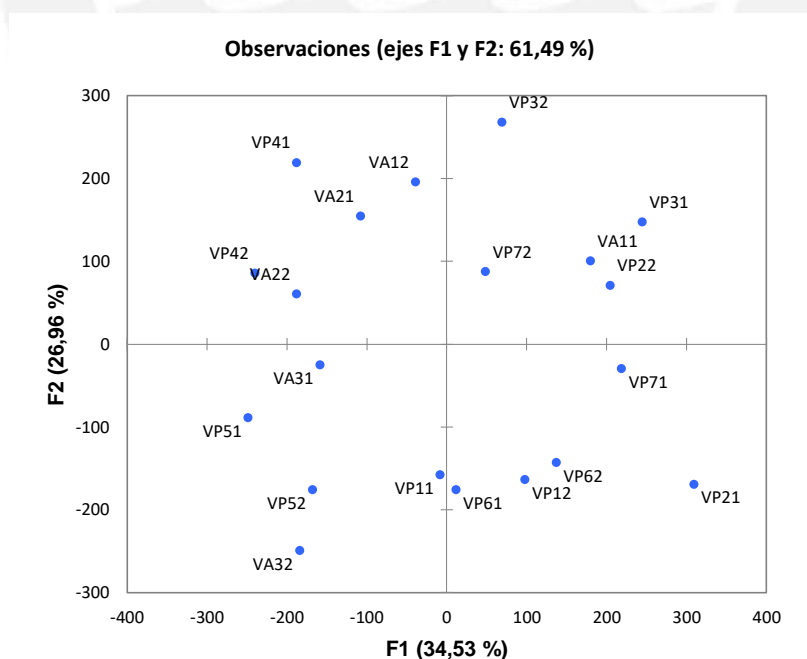


Figura 88. PCA de los resultados del análisis de los vinos adulterados y comerciales obtenidos mediante GC-MS

5.7.2.2. Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados obtenidos mediante GC-MS para los vinos comerciales

Aplicando un PCA a los datos obtenidos solo con los vinos comerciales se obtuvo la figura 89, en la cual se observa un ligero aumento de la varianza total a 66,64 %, en este caso se puede apreciar una mejor diferenciación de los tipos de vinos, en general, los vinos rose se encuentran hacia el lado izquierdo de la figura en tanto que los vinos tintos se ubican hacia el lado derecho, la zona donde se concentra cada vino se identificó con diferentes colores. Del análisis de los datos del PCA (tabla no mostrada), los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados se aproximan más hacia el cero a diferencia que en caso anterior, lo cual evidenció una mayor independencia entre los datos y una mejor separación entre ellos. En la tabla 26 se presenta la nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos comerciales mediante GC-MS.

Tabla 26. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos comerciales mediante GC-MS

Vino	Identificación	Significado
Vino comercial 1	VP11	Primera medición del VP1
	VP12	Segunda medición del VP1
	VP13	Tercera medición del VP1
Vino comercial 2	VP21	Primera medición del VP2
	VP22	Segunda medición del VP2
	VP23	Tercera medición del VP2
Vino comercial 3	VP31	Primera medición del VP3
	VP32	Segunda medición del VP3
	VP33	Tercera medición del VP3
Vino comercial 4	VP41	Primera medición del VP4
	VP42	Segunda medición del VP4
	VP43	Tercera medición del VP4
Vino comercial 5	VP51	Primera medición del VP5
	VP52	Segunda medición del VP5
	VP53	Tercera medición del VP5

Vino comercial 6	VP61	Primera medición del VP6
	VP62	Segunda medición del VP6
	VP63	Tercera medición del VP6
Vino comercial 7	VP71	Primera medición del VP7
	VP72	Segunda medición del VP7
	VP73	Tercera medición del VP7

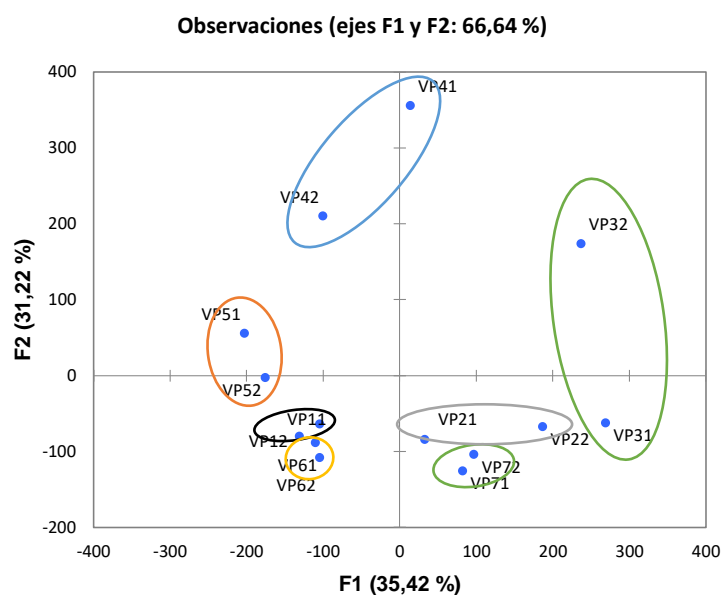


Figura 89. PCA de los resultados del análisis de los vinos comerciales obtenidos mediante GC-MS

5.7.3. Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados obtenidos en las mediciones de sensado de los vinos utilizando la nariz electrónica

Se realizaron las mediciones de sensado por triplicado, de las cuales se seleccionaron las dos medidas que mostraron mayor reproducibilidad y estabilidad de los vinos, usando la nariz electrónica conformada por los 10 sensores preparados (tabla 21). La nomenclatura utilizada para el análisis PCA de los vinos se muestra en la tabla 27. A continuación se presentan el análisis de los resultados de los PCA considerando las mediciones con las siguientes variantes: a) 10 sensores, b) sensores sin recubrimiento de zeolita, c) sensores con recubrimiento de zeolita, d) sensores más sensibles sin recubrimiento de zeolita, e) sensores más sensibles con recubrimiento de zeolita, f) sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita.

Tabla 27. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos utilizando la nariz electrónica

Vino	Identificación	Significado
Vino comercial 1	TGR1	Primera medición del TGR
	TGR2	Segunda medición del TGR
Vino comercial 2	TB1	Primera medición del TB
	TB2	Segunda medición del TB
Vino comercial 3	SQM1	Primera medición del SQM
	SQM2	Segunda medición del SQM
Vino comercial 4	SQR1	Primera medición del SQR
	SQR2	Segunda medición del SQR
Vino comercial 5	TT1	Primera medición del TT
	TT2	Segunda medición del TT
Vino comercial 6	TR1	Primera medición del TR
	TR2	Segunda medición del TR
Vino comercial 7	OB1	Primera medición del OB
	OB2	Segunda medición del OB
Vino artesanal 1	SLB1	Primera medición del SLB
	SLB2	Segunda medición del SLB
Vino artesanal 2	SB1	Primera medición del SB
	SB2	Segunda medición del SB
Mosto artesanal	VC1	Primera medición del VC
	VC2	Segunda medición del VC

5.7.3.1 Análisis de Componentes Principales de las mediciones de los vinos utilizando los resultados obtenidos con 10 sensores

En la figura 90 se muestra la gráfica biplot del PCA obtenido con los datos registrados en las mediciones de los vinos utilizando los 10 sensores mostrados en la tabla 28.

En este caso el PCA muestra una elevada varianza total de 98,77 %, esto indicó que los resultados obtenidos son confiables. Los vinos posiblemente adulterados aparecen al lado izquierdo inferior de la gráfica. El vino comercial 7 (OB) y el mosto artesanal (VC) se

ubican en forma cercana y por encima de los vinos posiblemente adulterados. Los vinos comerciales 5 y 6 (tinto y rose), que son de la misma marca, se observan también en la parte izquierda y por encima de los vinos anteriores. Hacia el lado derecho aparecen diferenciados los vinos tintos (parte inferior) y rose (parte superior) de las otras marcas comerciales. Del análisis de los datos del PCA (tabla no mostrada), los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados oscilan entre 0,1 – 0,6, estos valores son considerados bajos y en base a esto se puede establecer que hay una mediana independencia entre las variables seleccionadas y una mayor separación de los valores tal como se muestra en la figura 90.

Tabla 28. Relación de sensores utilizados en la nariz electrónica

Sensor sin zeolita	Sensor con zeolita
S-SnO ₂	S-SnO ₂ /ZY
S-0,1 %Pt/SnO ₂	S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,2 %Pt/SnO ₂	S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,3 %Pt/SnO ₂	S-0,3 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,5 %Pt/SnO ₂	S-0,5 %Pt/SnO ₂ /ZY

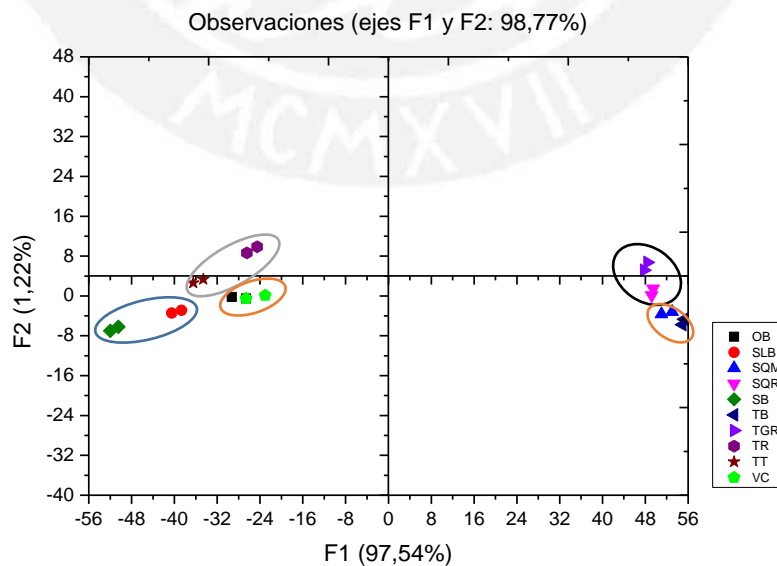


Figura 90. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica con 10 sensores

5.7.3.2 Análisis de Componentes Principales utilizando sensores sin zeolita

Se aplicó un PCA a los datos obtenidos en las mediciones de los vinos utilizando sensores sin zeolita (tabla 29), cuyo resultado se presenta en la gráfica biplot (figura 91).

En este caso los resultados obtenidos son confiables en base a la elevada varianza total (98,99 %) obtenida en el PCA. La distribución es muy similar a la mostrada en la figura 90, con la diferencia que la señal del vino comercial 5 (TT) se ubica muy cerca de los vinos posiblemente adulterados con lo cual no se puede establecer una clara diferenciación. Los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados de los datos de PCA (tabla no mostrada) son también bajos (rango 0,1 – 0,6), lo cual indica una mediana independencia en las variables.

Tabla 29. Relación de sensores sin zeolita utilizados en la nariz electrónica

Sensor
S-SnO ₂
S-0,1 %Pt/SnO ₂
S-0,2 %Pt/SnO ₂
S-0,3 %Pt/SnO ₂
S-0,5 %Pt/SnO ₂

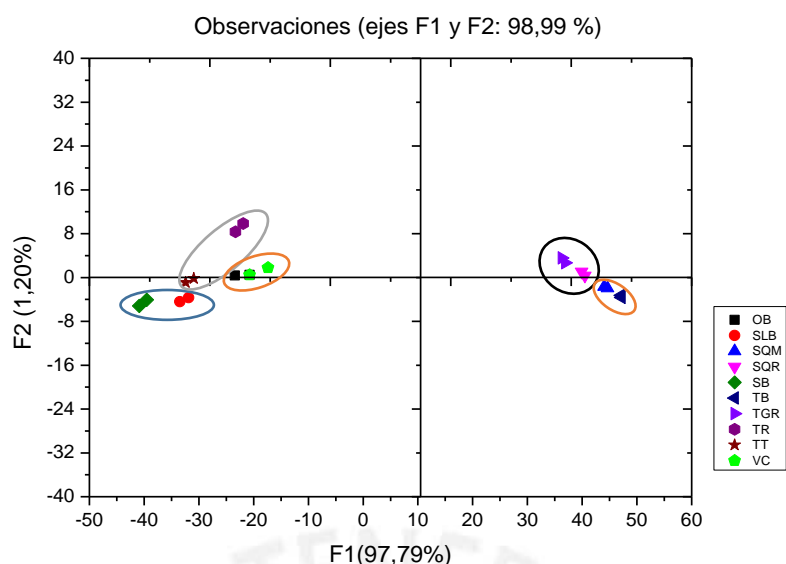


Figura 91. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores sin zeolita

5.7.3.3. Análisis de Componentes Principales utilizando sensores con zeolita

Se realizó el análisis PCA de los datos obtenidos en las mediciones de los vinos empleando sensores con zeolita (tabla 30), lo cual se refleja en la figura 92.

Se logró obtener un PCA con una elevada varianza total (99,21 %). La distribución de los vinos es muy parecida a los dos casos anteriores con la ligera diferencia de que las señales de los vinos comerciales 5 y 6 se agrupan y no se logran diferenciar; pero si se observa una mayor separación con las señales de los vinos posiblemente adulterados. Hacia el lado derecho sucede algo parecido, en donde se observa que las señales de los otros vinos comerciales también se encuentran agrupadas sin ninguna diferenciación clara. Por los resultados mostrados se puede establecer que los sensores sin recubrimientos con zeolita no permite una diferenciación entre los vinos comerciales por marca, pero si se observa diferenciación con los vinos posiblemente adulterados.

Del análisis de los datos del PCA (tabla no mostrada), los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados estuvieron también en el rango entre 0,1 – 0,6, lo que indica una mediana independencia entre las variables.

Tabla 30. Relación de sensores con zeolita utilizados en la nariz electrónica

Sensor
S-SnO ₂ /ZY
S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,3 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,5 %Pt/SnO ₂ /ZY

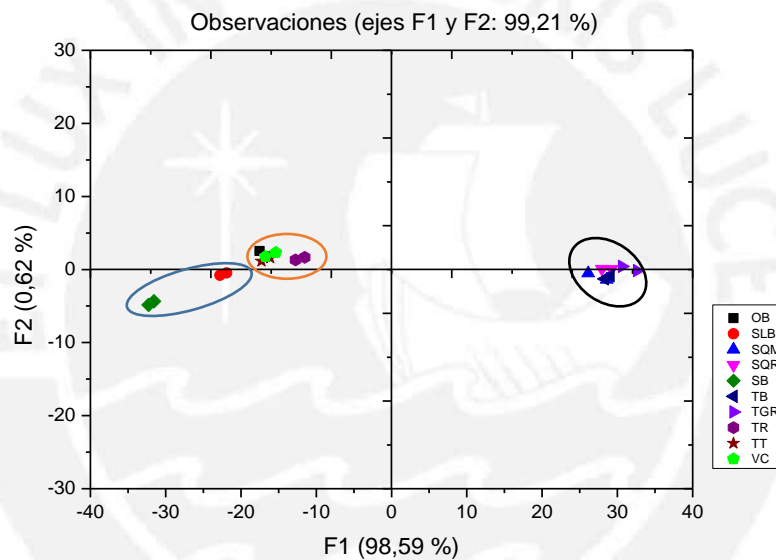


Figura 92. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores con zeolita

5.7.3.4. Análisis de Componentes Principales utilizando los sensores más sensibles sin recubrimiento de zeolita

En la figura 93 se muestra los resultados del PCA de los datos obtenidos en las mediciones de los vinos utilizando los sensores con contenido de 0,1 y 0,2 % de platino (tabla 31), los cuales mostraron tener mayor sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad en la señal del sensado. En las figuras 94 y 95 se muestran las señales obtenidas en el

sensado de los vinos comerciales 4 y 5. Las señales de los demás vinos se presentan en el Anexo 4.

La varianza total obtenida fue de 99,07 %, lo que indica estabilidad en los resultados. La distribución en general de las señales fue muy parecida a la de la figura 90, se observa una mayor diferenciación en la ubicación de los vinos comerciales 5, 6 y 7 y el mosto artesanal, los cuales se encuentran ligeramente más alejados de los vinos posiblemente adulterados.

Se detectó valores similares en las correlaciones y los cosenos cuadrados de los datos del PCA (tabla no mostrada), lo que evidencia que se mantiene una mediana independencia entre las variables.

Tabla 31. Relación de sensores más sensibles sin zeolita utilizados en la nariz electrónica

Sensor
S-0,1 %Pt/SnO ₂
S-0,2 %Pt/SnO ₂

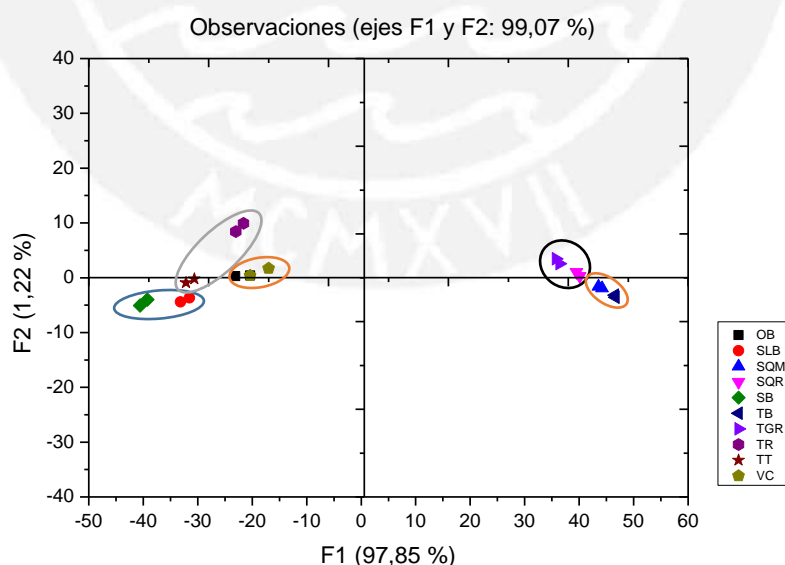


Figura 93. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles sin recubrimiento de zeolita

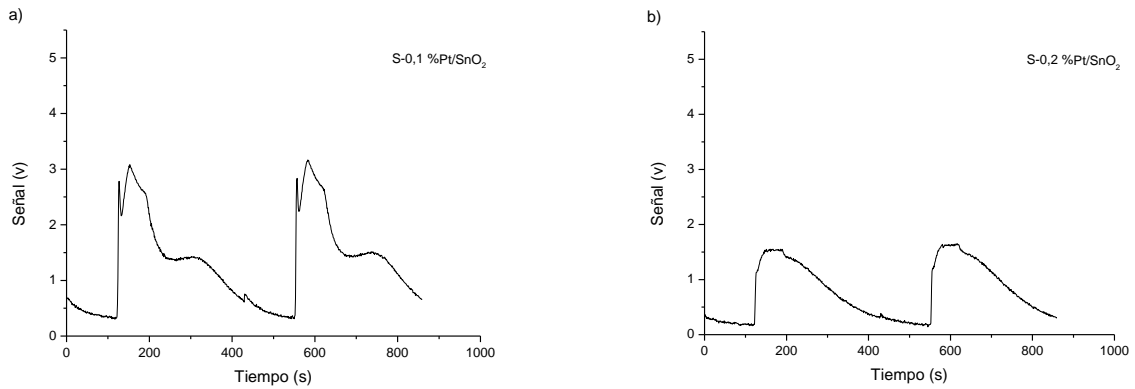


Figura 94. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 5 (TT) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) sensor S-0,2 %Pt/SnO₂

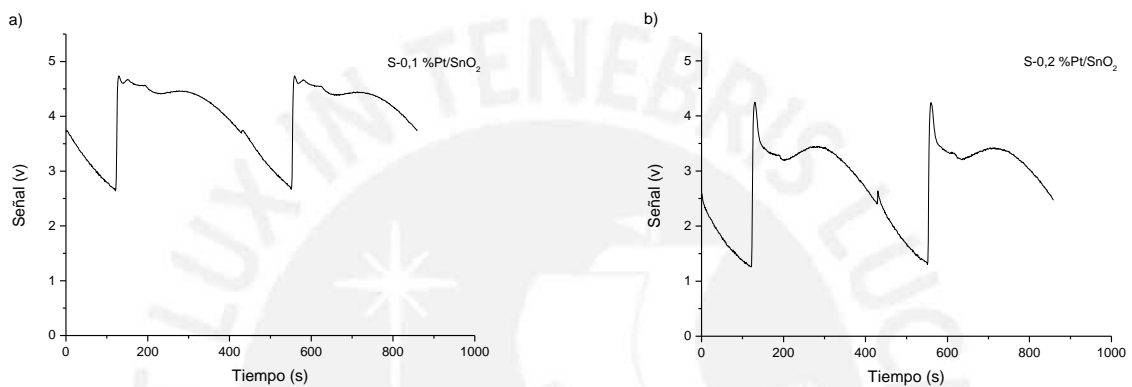


Figura 95. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 4 (SQR) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) sensor S-0,2 %Pt/SnO₂

5.7.3.5. Análisis de Componentes Principales utilizando los sensores más sensibles con recubrimiento de zeolita.

En la figura 96 se presenta los resultados del análisis PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos utilizando los sensores más sensibles con recubrimiento de zeolita denominados S-0,1 %Pt/SnO₂/ZY, S-0,2 %Pt/SnO₂/ZY (tabla 32), los cuales mostraron tener mayor sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad en la señal del sensado. En las figuras 97 y 98 se muestran las señales obtenidas en el sensado de los vinos comerciales 4 y 5. Las señales de los demás vinos se presentan en el Anexo 4.

Se obtuvo la mayor varianza total con un valor de 99,33 % lo que confirmó la estabilidad de los resultados. La distribución de las señales en el PCA fue muy parecida a la reportada en la figura 92, lo que indica que los sensores con zeolita permiten una mayor diferenciación de los vinos comerciales de los posiblemente adulterados, pero no se observó una buena diferenciación de las señales entre los mismos vinos comerciales.

Los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados de los datos del PCA (tabla no mostrada) se mantuvieron en los mismos bajos rangos anteriores, lo que indicó una mediana independencia entre las variables.

Tabla 32. Relación de sensores más sensibles con recubrimiento de zeolita utilizados en la nariz electrónica

Sensor
S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY

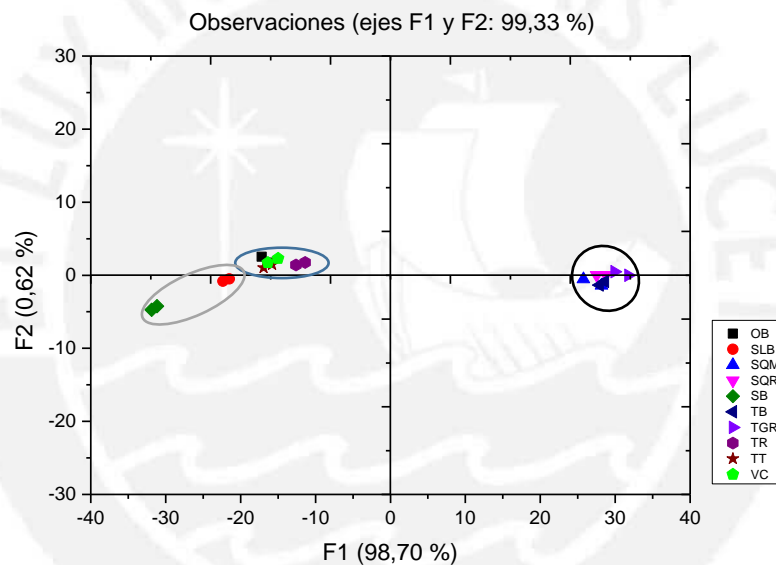


Figura 96. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles con recubrimiento de zeolita

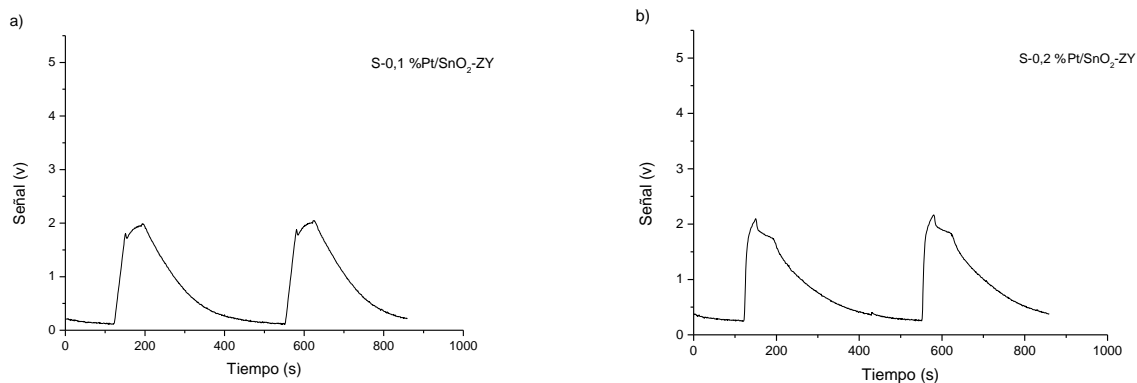


Figura 97. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 5 (TT) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

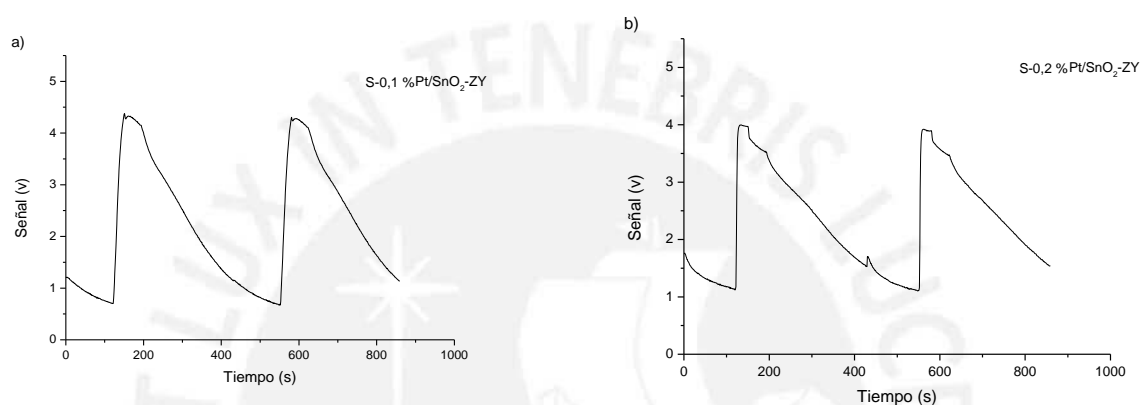


Figura 98. Señales obtenidas en el sensado del vino comercial 4 (SQR) utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

5.7.3.6. Análisis de Componentes Principales utilizando los sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita

En la figura 99 se presenta la gráfica del PCA obtenida de los datos de las mediciones de los vinos utilizando los sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita mostrado en la tabla 33.

La varianza total obtenida fue en este caso de 98,84 %, que fue ligeramente menor comparada con los mismos sensores con y sin recubrimiento de zeolita analizados en forma separada. En este caso la gráfica muestra una distribución donde claramente se observa las señales separadas entre los vinos comerciales con diferentes marcas y a su vez con las señales de los vinos posiblemente adulterados. Esto confirmó que los resultados son mucho más diferenciables cuando se utilizan sensores con y sin recubrimiento de zeolita.

Se observa que se mantienen bajos valores de las variables de las correlaciones y de los cosenos cuadrados (datos de la tabla no mostrada), esto confirmó una mediana independencia entre las variables seleccionadas.

Tabla 33. Relación de sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita utilizados en la nariz electrónica

Sensor
S-0,1 %Pt/SnO ₂
S-0,2 %Pt/SnO ₂
S-0,1 %Pt/SnO ₂ /ZY
S-0,2 %Pt/SnO ₂ /ZY

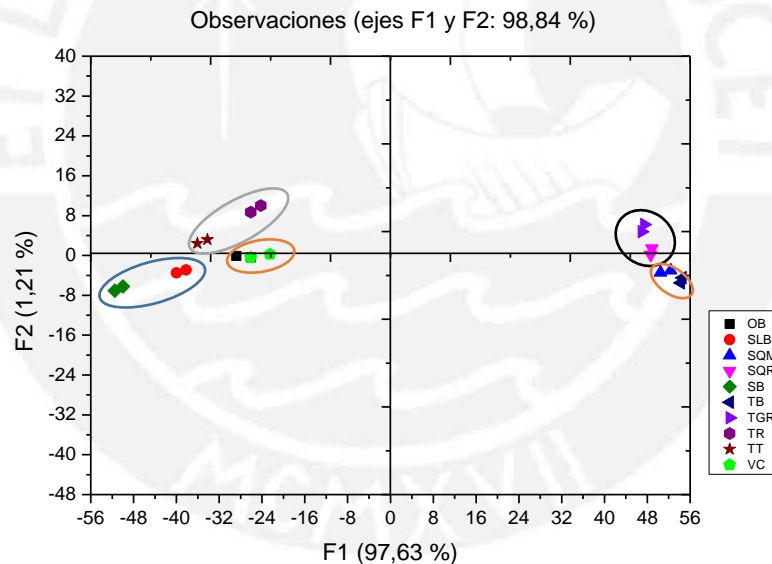


Figura 99. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita

5.7.3.7. Análisis de Componentes Principales utilizando sensores comerciales

Para complementar este estudio se utilizaron tres sensores comerciales de la marca HANWEI SENSORS denominados MQ2, MQ3 y MQ6, los cuales según su ficha técnica

(Anexo 5) eran sensibles a GLP, alcoholes y al GLP, iso-butano, propano y alcoholes, respectivamente (tabla 34). Los resultados del PCA con estos sensores comerciales (figura 100) fueron comparados con su similar obtenido con los sensores más sensibles con y sin recubrimiento de zeolita (figura 99).

En este caso se obtuvo una varianza total ligeramente más baja (97,63 %) comparada con la obtenida con los sensores más sensibles dopados con bajo contenido de platino con y sin recubrimiento de zeolita; esto indicó que los resultados son menos confiables.

Las señales correspondiente al vino comercial 7 (OB) y al mosto artesanal (VC) están muy próximas a los vinos considerados posiblemente adulterados, si bien la señales de los otros vinos comerciales se muestran claramente diferenciados y ubicados al lado derecho de la gráfica. Adicionalmente, no se observó una clara diferenciación entre los vinos tinto y rose por marca (vinos comerciales 1 y 2 con vinos comerciales 3 y 4).

De los resultados relacionados con los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados de los datos del PCA (tabla no mostrada) se mantuvieron en el rango entre 0,1 – 0,6, indicando una mediana independencia entre las variables.

Tabla 34. Relación de sensores comerciales utilizados en la nariz electrónica

Sensor	Marca	Descripción
MQ2	HANWEI SENSORS	Sensor sensible al GLP
MQ3	HANWEI SENSORS	Sensor sensible a los alcoholes
MQ6	HANWEI SENSORS	Sensor sensible al GLP, iso-butano, propano y alcoholes

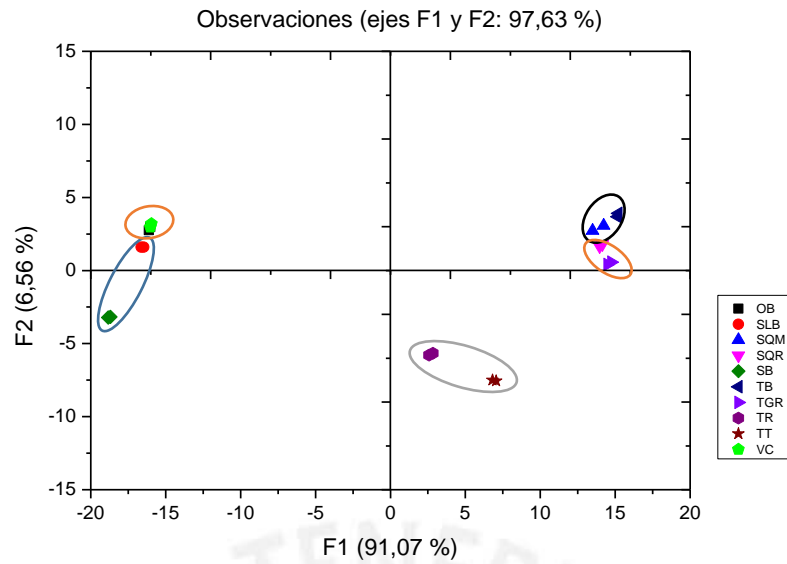
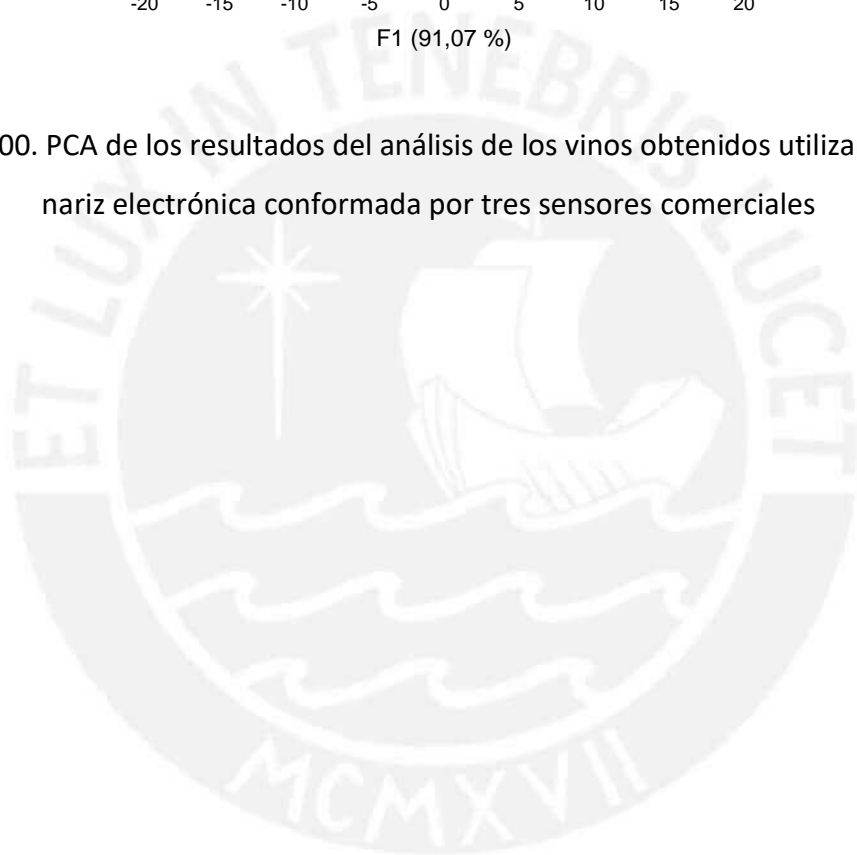


Figura 100. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por tres sensores comerciales



6. CONCLUSIONES

1. Se logró preparar los óxidos de estaño dopados con bajo contenido de platino (0,1 – 0,5 %) mediante la técnica de impregnación húmeda, siendo comprobada la presencia de este metal mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) y mediante la determinación del tamaño del cristal formado. Con la caracterización del óxido de estaño se comprobó que el tratamiento térmico aplicado después del dopado con Pt y para la preparación de los sensores no afectó la naturaleza del óxido de estaño.
2. Por DRX no se logró detectar picos asociados al metal, posiblemente debido al bajo contenido metálico o a la baja temperatura de calcinación (400 °C) que no permitió la formación de agregados cristalinos con suficiente tamaño para ser detectados mediante esta técnica instrumental. Mediante los análisis realizados por FTIR y ATR se pudo detectar las fuertes señales atribuidas a los enlaces Sn-O-Sn y Sn-O. Adicionalmente, a través del análisis SEM se pudo visualizar la morfología de los sensores preparados en la forma de partículas aglomeradas que se forman independientemente del contenido metálico que tenía la muestra.
3. Se obtuvo una zeolita-Y activa mediante dos intercambios iónicos con nitrato de amonio, sin que se hubiera alterado la estructura y estabilidad de la zeolita, comprobada mediante DRX, TGA, AA, y adsorción-desorción de N₂.
4. Se logró preparar 10 sensores a base de óxidos de estaño dopados con platino con y sin recubrimiento de zeolita-Y. Este arreglo de sensores conformó la nariz electrónica utilizada para hacer el estudio de la diferenciación de alcoholes, y de los vinos comerciales y posiblemente adulterados.
5. Se analizó la selectividad, estabilidad y reproducibilidad de la señal de sensado a diferentes temperaturas de trabajo. Se obtuvo las señales de sensado con mayor intensidad en presencia de etanol al 12 % y metanol al 3 %. La temperatura de sensado con la que se obtuvo la más mejor intensidad en la señal de respuesta fue a 260 °C, a esta temperatura los sensores con mejores resultados fueron S-0,1 %Pt/SnO₂; S-0,2 %Pt/SnO₂; S-0,1 %Pt/SnO₂/ZY y S-0,2 %Pt/SnO₂/ZY.

6. Los sensores con recubrimiento de zeolita presentaron mayor estabilidad a bajas temperaturas (menores a 260 °C) comparadas con los que no tenían recubrimiento. En todos los casos se observó que la señal de sensado era repetitiva y estable manteniendo su intensidad y forma durante el análisis, exceptuando los obtenidos a la temperatura de 280 °C.
7. Del estudio teórico computacional de la interacción zeolita-alcohol (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol) y de la zeolita con algunos componentes volátiles presente en el aroma de los vinos (1-feniletanol, 2-feniletanol, nerol, geraniol y 2-metilbutnol) se encontró que para el sistema zeolita-alcohol, la interacción con el metanol fue la más fuerte con una energía de adsorción de -96,23 kJ/mol, mientras que para los demás alcoholes la interacción fue la más débil a medida a que se incrementaba el tamaño de la cadena en el alcohol. Para el sistema zeolita-componente volátil se encontró que algunos compuestos presente en el aroma de los vinos pueden formar fuertes enlaces con los centros activos de la zeolita, afectando en diferentes grados la sensibilidad de los sensores.
8. El PCA de los datos obtenido del análisis de los vinos utilizando HPLC y GC-MS no mostraron una buena separación de las señales, con lo cual se puede establecer que estas técnicas instrumentales no son adecuadas para obtener una buena diferenciación de los vinos.
9. Los PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos utilizando los sensores con recubrimiento de zeolita, mostraron una mayor diferenciación de los vinos comerciales comparados con los posiblemente adulterados, pero no se observó una buena diferenciación de las señales entre los mismos vinos comerciales.
10. Los PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos utilizando los sensores sin recubrimiento de zeolita, mostraron que la señal del vino comercial 5 (TT) se ubicaba muy cerca de los vinos posiblemente adulterados con lo cual no se puede establecer una clara diferenciación. Por otro lado si se observó una mayor diferenciación en la ubicación de los otros vinos comerciales.
11. Los PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos, utilizando los sensores más sensibles, mostraron un varianza más alta y una mejor

diferenciación de los vinos comerciales de los vinos posiblemente adulterados, a la vez que se logró diferenciarse mejor los vinos comerciales por marca y tipo (tinto y rose).



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Blouin, J.; Emile Peynaud, E. *Enología práctica: conocimiento y elaboración del vino* 4ª edición. Madrid. 2003.
- [2] *Degustar el vino, sabor del vino explicado* 1 edición, Phillip Hills. Buenos Aires. 2005
- [3] Cata del vino. Fecha de consulta: 13/11/2015 (<http://www.catadelvino.com/blog-cata-vino/el-sentido-del-gusto-en-la-cata-de-vino-detectar-el-dulce-salado-amargo-y-acido>).
- [4] Laszlo, M.; Nikfardjam, M.; Pour, N.; Avar, P.; Ohmacht, R. A Validated HPLC Method for the Quantitative Analysis of Trans-Resveratrol and Trans-Piceid in Hungarian Wines, *Journal of Chromatographic Science*, **43** (2015) 445-449.
- [5] Ratola, N.; Faria, J.; Alves, A. Analysis and Quantification of trans-Resveratrol in Wines from Alentejo Region (Portugal), *Food Technol. Biotechnol*, **42** (2004) 125–130.
- [6] Careri M.; Corradini C.; Elviri L.; Nicoletti I.; Zagnoni I. Direct HPLC Analysis of QJpuercetin and trans-Resveratrol in Red Wine, Grape, and Winemaking Byproducts, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51** (2003) 5226-5231
- [7] Dourtoglou, V.; Makris, D.; Bois-Dounas, F. Zonas C. Trans-Resveratrol Concentration in Wines Produced in Greece, *Journal of Food Composition and Analysis*, **12**, (1999) 227-233.
- [8] Salazar, R.; Espinoza, G.; Ruiz, C.; Fernandez, M.; Rojas, R. Compuestos fenólicos, actividad antioxidante, contenido de resveratrol y componentes del aroma de 8 vinos peruanos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, **77** (2011) 135-143.
- [9] Košmerl, T.; Zlatić, E. Determination of 2-aminoacetophenone in wine using the Stir Bar Sorptive Extraction method coupled with GC-MS and GC-NPD, *Mitteilungen Klosterneuburg*, **59** (2009) 121-126.
- [10] Fedrizzi, B.; Versini, G.; Lavagnini, I.; Nicolini, G.; Magni, F. Gas chromatography–mass spectrometry determination of 3-mercaptohexan-1-ol and 3-mercaptohexyl acetate in wine A comparison of headspace solid phase microextraction and solid phase extraction methods. *Analytica Chimica Acta*, **596** (2007) 291–297.

- [11] Sagandykov, G.; Alimzhanov, M.; Nurzhanov, Y.; Kenessov, B. Determination of semi-volatile additives in wines using SPME and GC–MS, *Food Chemistry*, **220** (2017) 162–167.
- [12] 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.*, **10** (2014), 1-10.
- [13] 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.
- [14] 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, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **238** (2016) 264–273.
- [15] Xu, G.; Zhang, X.; Cui, H.; Chen, Z.; Ding, J.; Zhan, X. Preparation of mesoporous SnO₂ by solvothermal method using *Stahlianthus involucratu*s leaves and application to n-butanol sensor. *Powder Technology*, **302** (2016) 283–287.
- [16] 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.
- [17] Peris, M.; Escuder-Gilabert, L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration, *Trends in Food Science & Technology*, **58** (2016) 40–54.
- [18] Radi, I.; Ciptohadijoyo, S.; Litananda, W.; Rivai, M.; Purnomo, M. Electronic nose based on partition column integrated with gas sensor for fruit identification and classification, *Computers and Electronics in Agriculture*, **121** (2016) 429–435.
- [19] Kiani, S.; Minaei, S.; Ghasemi-Varnamkhasti, A. A portable electronic nose as an expert system for aroma-based classification of saffron. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **156** (2016) 148–156.
- [20] Hübnera, M.; Hafnera, S.; Bârsana, N.; Weimara, U. The influence of Pt doping on the sensing and conduction mechanism of SnO₂ based thick film sensors, *Procedia Engineering*, **25** (2011) 104 – 107.

- [21] Bong-Hoon, J.; Landau, O.; Seon-Jin, Ch.; Jungwoo, Sh.; Rothschild, A.; Il-Doo, K. Selectivity enhancement of SnO₂ nanofiber gas sensors by functionalization with Pt nanocatalysts and manipulation of the operation temperature. *Sensors and Actuators B*, **188** (2013) 156–168.
- [22] Kocemba, I.; Rynkowski, J. The influence of catalytic activity on the response of Pt/SnO₂ gas sensors to carbon monoxide and hydrogen. *Sensors and Actuators B*, **155** (2011) 659–666.
- [23] Jana, S.; Mondal, G.; Chandra, B.; Bera, P.; Mondal, A. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of SnO₂, Pt–SnO₂ thin films for methanol oxidation. *Chemical Physics*, **439** (2014) 44–48.
- [24] Sgebg, P.; Bowmaker, G.; Idriss, H. The reactions of ethanol over Au/CeO₂. *Applied Catalysis A*, **261** (2004) 171–181.
- [25] Oliae, S.; Khodadadi, A.; Mortazavi, Y.; Alipour, S. Highly selective Pt/SnO₂ sensors to propane or methane in presence of CO and ethanol, using gold nanoparticles on Fe₂O₃ catalytic filter. *Sensors and Actuators*, **4** (2010) 202–214.
- [26] García, M.; Aleixandre, M.; Gutiérrez, J.; Horrillo, M.C. Electronic nose for wine discrimination. *Sensors and Actuators B*, **113** (2006) 911–916.
- [27] 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.
- [28] Fukui, K.; Nishida, S.; CO gas sensor based on Au–La₂O₃ added SnO₂ ceramics with siliceous zeolite coat. *Sensors and Actuators B*, **45** (1997) 101–106.
- [29] Li, G.; Kawi, S. MCM-41 modified SnO₂ gas sensors: sensitivity and selectivity properties, *Sensors and Actuators B*, **59** (1999) 1–8.
- [30] Binions, R.; Davies, H.; Afonja, A.; Dungey, S.; Lewis, D.; Williams, D.; Parkin, I. Zeolite-Modified Discriminating Gas Sensors. *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) 46–51.
- [31] Varsani, P.; Afonja, A.; Williams, D.; Parkin, I.; Binions, R. Zeolite-modified WO₃ gas sensors – Enhanced detection of NO₂. *Sensors and Actuators B*, **160** (2011) 475–482.

- [32] Panighel, A.; Flamini, R. Applications of Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (SPME-GC/MS) in the Study of Grape and Wine Volatile Compounds. *Molecules*, **19** (2014) 21291-21309.
- [33] Gómez, S.; García, E.; Hermosín, I. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, **20** (2007) 618–626.
- [34] Castriota, A.; Hagberg, G.; Cerasa, A.; Committeri, G.; Galati, G.; Patria, F.; Pitzalis, S.; Caltagirone, C.; Frackowiak, R. The appreciation of wine by sommeliers: a functional magnetic resonance study of sensory integration. *NeuroImage*, **25** (2005) 570 – 578.
- [35] Gracia, L.; Beltrán, A.; Andrés, J. Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, **23** (2007) 6479–6485.
- [36] Schipani, F.; Miller, D.; Ponce, M.; Aldao, C.; Akbar, S.; Morris, P.; Xu, J. Conduction mechanisms in SnO₂ single-nanowire gas sensors: An impedance spectroscopy study, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **24** (2017) 99-108.
- [37] Prudenziati, M.; Hormadaly, J. *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors*, Electronics 1st edición. Oxford. 2012
- [38] Vázquez, R.; Aguilar, M.; Guzmán, J.; García, M.; Frago, R.; Falcony, C. Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO₂ nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetonatos. *Revista Mexicana de Física*, **57** (2011) 162-165.
- [39] Montenegro, A.; Ponce, M.; Castro, M.; Rodríguez, J. Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema Sn-Sb, *Dyna*, **151** (2007) 97-105.
- [40] Izydorczyk, W. Numerical Analysis of Oxygen Adsorption on SnO₂ Surface Using Slab Geometry. *Advances in Condensed Matter Physics*, **2014** (2014) 1-7.
- [41] Gutlo, A. Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen. *Chemphyschem*, **7** (2006) 2041-2052.
- [42] Barsan, N.; Weimar, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, **1** (2001) 143–167.

- [43] Valentine, J. The Dioxygen Ligand in Mononuclear Group VIII Transition Metal Complexes, *Chemical Reviews*, **3** (1973) 235–245.
- [44] Operating principle. Fecha de consulta: 15/11/2015 (<http://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/mos-type.html>).
- [45] Xiao, Q.; Mao-Hua, W.; Yong, Ch. Wei-Jie, S.; Rong, Y.; Han-Ping, Z. Facile synthesis of hierarchical SnO₂ twig-like microstructures and their applications in humidity sensors. *Materials Letters*, **186** (2017) 182–185.
- [46] Sipra, B. Charge carrier transport in nanocrystalline SnO₂ thin film sensor and temperature dependence of toxic gas sensitivity. *Sensors and Actuators B*, **237** (2016) 787-794.
- [47] Yang, J.; Wang, S.; Dong, R.; Zhang, L.; Zhu, Z.; Gao, X. One-pot synthesis of SnO₂ hollow microspheres and their formaldehyde sensor application. *Materials Letters*, **184** (2016) 9–12.
- [48] Ahmadnia, S.; Khodadadi, A.; Vesali, M.; Mortazavi, Y. Higly sensitive and selective sesnsors ti volatile organic compounds using MWCNTYs/SnO₂. *Sensors and Actuators B*, **166** (2012) 150-155.
- [49] Saberi, M.; Mortazavi, Y.; Khodadad, A. Dual selectivePt/SnO₂ sensor to CO and propane in exhaust gases of gasoline engines using Pt/LaFeO₃ filter. *Sensors and Actuators B*, **206** (2015) 617–623.
- [50] Sapana, R.; Sudhir, A.; Sunit, R. Hydrogen sensing characteristics of Pt– SnO₂ nano-structured composite thin films. *J. Mater Sci: Mater Electron*, **26** (2015) 3707–3716.
- [51] Shaheen, F.; Abdullah, K.; Saepurahman, G.; Nanapragasam, S.; Raed, H. A review on the fabrication of zeolite and mesoporous inorganic nanofibers formation for catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, **36** (2016) 176-192.
- [52] 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.

- [53] Vilaseca, M.; Coronas, J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J.R.; Santamaría, J. Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors. *Catalysis Today*, **82** (2003) 179–185.
- [54] Binions, R.; Davies, H.; Afonja, A.; Dungey, S. Zeolite-Modified Discriminating Gas Sensors, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) 46-51.
- [55] Electronic Noses Applications in Beer Technology, Fecha de consulta: 15/04/2016 (https://www.researchgate.net/publication/318655293_Electronic_Noses_Applications_in_Beer_Technology)
- [56] Tour y vino. Fecha de consulta: 15/04/2016 (<http://www.touryvino.com/el-vino/que-es-el-vino/>)
- [57] Kocemba I., Rynkowski J. The influence of catalytic activity on the response of Pt/SnO₂ gas sensors to carbon monoxide and hydrogen. *Sensors and Actuators B*, **155** (2011) 659–666.
- [58] Binions R., Davies H., Afonja A., Dungey S., Lewis D., Williams D., Parkin I. Zeolite-Modified Discriminating Gas Sensors. *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) 46-51.
- [59] Vilaseca M.; Coronas J.; Cirera A.; Cornet A.; Morante J.; Santamaria J. Development and application of micromachined Pd/SnO₂ gas sensors with zeolite coatings, **133** (2008) 435–441.
- [60] Cicco N., Lanorte MT., Paraggio M., Viggiano M., Lattanzio V., A reproducible, rapid and inexpensive Folin-Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts, *J. Microchem*, **91** (2009) 107-110.
- [61] Ivanova V., Stefova M., Chinnic F. Determination of the polyphenol contents in Macedonian grapes and wines by standardized spectrophotometric methods. *Journal of the Servian Societey*, **75** (2010) 45–59.
- [62] Di Stefano R., Cravero MC., Gentilini N. Methods for the study of wine polyphenols, *L'enotecnico*, **25** (1989), 83-89
- [63] Ortega, C.; Lopez R.; Cacho, J.; Ferreira, V. Fast analysis of important wine volatile compounds Development and validation of a new method based on gas chromatographic–flame ionisation detection analysis of dichloromethane microextracts. *Journal of Chromatography A*, **923** (2001) 205–214

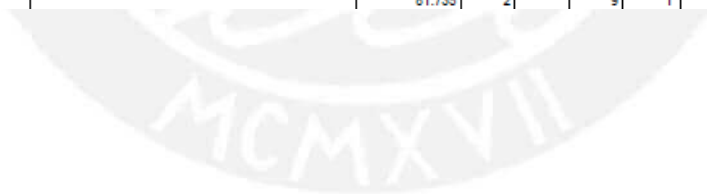
- [64] Lamuela, R.; Romero, A.; Waterhouse A.; De la Torre, C. Direct HPLC Analysis of cis- and trans-Resveratrol and Piceid Isomers in Spanish Red *Vitis vinifera* Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43** (1995) 281-283.
- [65] Diaz, R.; Arbiol, J.; Sanz, F.; Cornet, A.; Morante, J. Electroless Addition of Platinum to SnO₂ Nanopowders, *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 3277-3283.
- [66] Martyla A.; Kopczyk M.; Marciniak .; Przekop R. One-pot method of synthesis of Pt/SnO₂ system and its electrocatalytic activity. *Chemistry Central Journal*, **8** (2014) 1-10.
- [67] Treacy, M.; Higgins, J. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 1st edition. Amsterdam 2001.
- [68] Zhou J.; Zhang M.; Hong J.; Fang J.; Yin Z. Structural and spectral properties of SnO₂ nanocrystal prepared by microemulsion technique. *Applied Physics A*, **81** (2005) 177–182.
- [69] Ristic M.; Ivanda M.; Popovic S.; Musi S. Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **303** (2002) 270–280.
- [70] 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.
- [71] Abello, L.; Bochu, B.; Gaskov, A.; Koudryavtseva, S.; Lucazeau, G.; Roumyantseva, M. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry*, **135** (1998) 78-85.
- [72] Popescu D.; Verduraz, F. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, *Catalysis Today*, **70** (2001)139–154.
- [73] Ergul S., Sappa G., Magaldi D., Piscicella P., Pelino M., Microstructural and phase transformations during sintering of a phillipsite rich zeolitic tuff, *Ceramics International*, **37** (2011) 1843–1850.
- [74] Gil, A., Assis; F.C.C.; Albeniz, S.; Korili, S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, **168** (2011), 1032–1040

- [75] Lowell S.; Shields J. (1984), *Powder Surface Area and Porosity*, Ámsterdam, Países Bajos, Springer Netherlands.



b) Ficha DRX del SnO₂

Pattern : 00-040-0336		Radiation = 1.540600					Quality : High				
Na _{2.1} Mg _{21.7} (NH ₄) _{13.5} Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄ ·240H ₂ O		2θ	I	h	k	l	2θ	I	h	k	l
Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate Also called: Zeolite Y		6.173	100	1	1	1	83.521	1			
		10.080	23	2	2	0	84.062	1			13
		11.828	19	3	1	0	84.392	1			8
		14.280	2	4	1	0	85.735	1			2
		15.573	66	3	3	1	87.103	1			9
		17.510	3	4	2	2	90.301	1			6
		18.583	50	5	1	1	90.643	1			15
		20.258	47	4	4	1	91.493	1			1
		21.203	4	5	3	1	92.436	1			13
		22.671	19	5	2	0	93.365	1			3
		23.526	91	5	3	3	94.278	1			6
		23.808	6	6	2	2	97.430	1			1
		24.873	4	4	4	4	99.534	1			10
		25.546	10	5	5	1					5
		26.803	62	5	4	2					
		27.638	6	5	5	3					
		29.488	20	6	3	3					
		30.586	26	6	5	5					
		31.238	47	6	6	5					
		32.291	19	6	4	5					
		32.906	8	9	1	1					
		33.128	3	4	4	4					
		33.901	19	6	3	4					
		34.473	8	6	4	4					
		35.453	2	6	5	4					
		36.031	1	7	5	5					
		36.961	2	8	7	6					
		37.524	6	7	7	6					
		37.686	8	8	6	4					
		39.108	2	8	6	1					
		40.331	2	11	1	0					
		41.184	9	8	3	1					
		41.656	2	11	3	1					
		42.544	1	10	6	0					
		43.001	5	9	7	3					
		43.161	4	10	6	2					
		43.814	8	8	8	4					
		44.316	1	11	6	5					
		45.561	1	9	7	7					
		46.911	4	8	8	6					
		49.161	5	9	7	7					
		49.874	1	12	6	2					
		50.322	5	9	8	8					
		51.036	1	8	8	8					
		51.472	3	11	7	5					
		52.169	8	10	10	0					
		52.587	1	13	3	3					
		53.689	8	11	9	3					
		54.404	1	12	6	6					
		54.777	1	13	5	5					
		55.474	2	12	8	4					
		57.027	2	14	5	2					
		57.949	8	11	11	4					
		58.827	1	14	6	4					
		59.029	1	11	9	7					
		59.654	1	10	0	0					
		60.052	3	13	3	3					
		60.677	1	10	8	5					
		61.067	4	11	11	5					
		61.894	3	12	8	8					
		62.162	1	12	8	2					
		62.689	3	12	10	6					
		63.687	3	12	12	0					
		64.674	3	12	8	2					
		66.965	1	13	11	5					
		68.039	1	14	8	6					
		68.535	4	13	6	5					
		69.850	4	14	5	2					
		70.420	2	14	12	2					
		71.687	1	15	10	3					
		72.310	1	14	11	7					
		72.642	3	14	7	0					
		73.587	1	13	11	9					
		74.500	2	14	11	3					
		75.075	1	14	8	8					
		75.960	1	11	11	1					
		76.095	1	11	7	3					
		79.070	2	14	8	6					
		80.055	1	14	11	5					
		80.825	2	11	11	2					
		81.403	1	14	6	9					
		81.735	2	9	9	1					



ANEXO 2. Cromatogramas de los vinos seleccionados utilizando la técnica de HPLC

a) Vino comercial 1 (TGR)

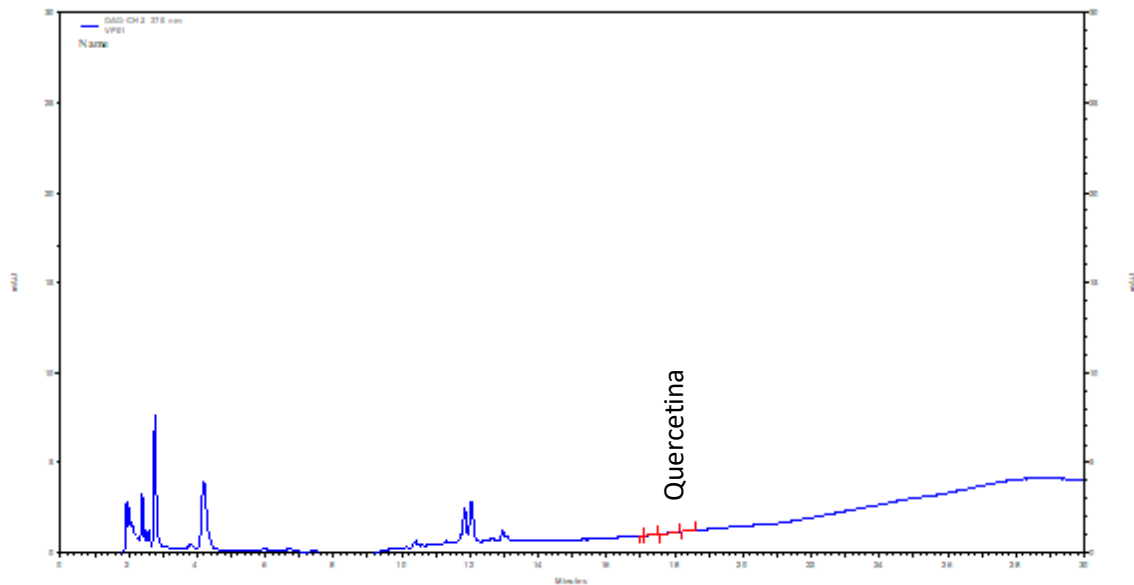


Figura 101. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TGR

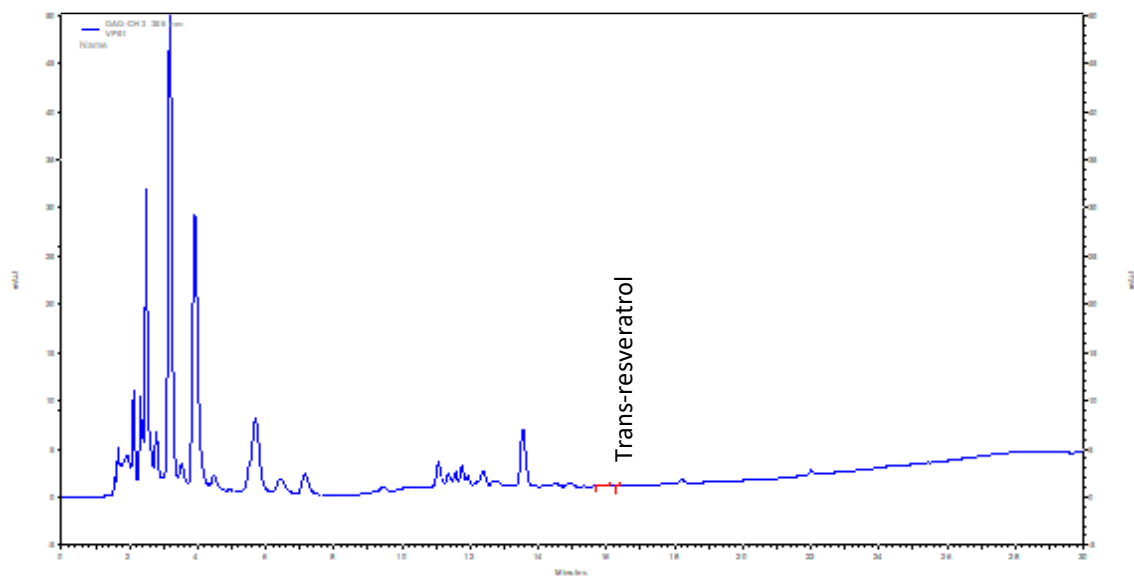


Figura 102. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TGR

b) Vino comercial 2 (TB)

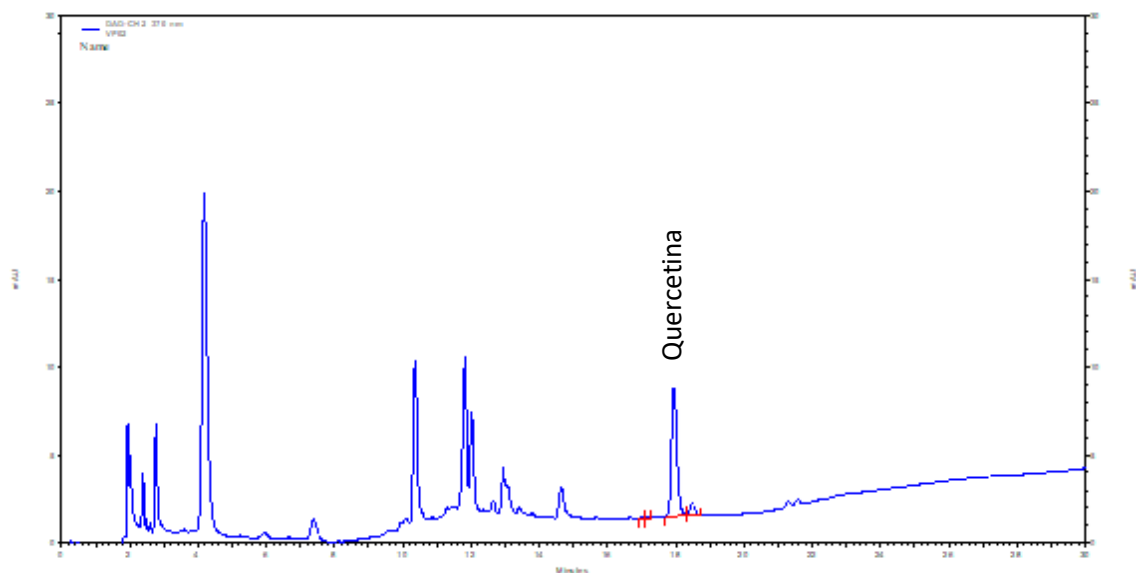


Figura 103. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TB

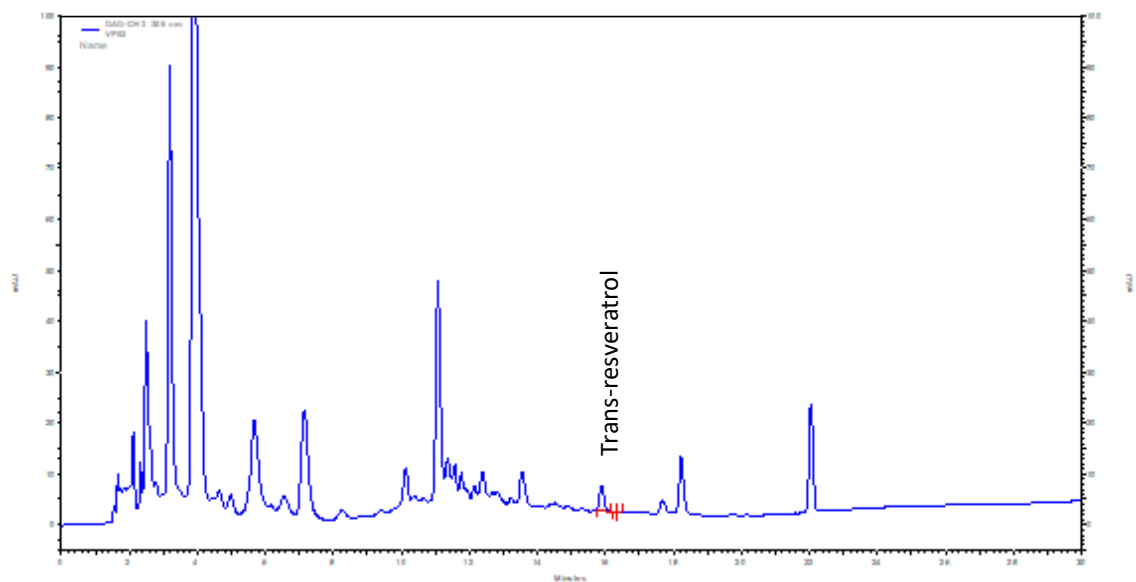


Figura 104. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TGB

c) Vino comercial 3 (SQM)

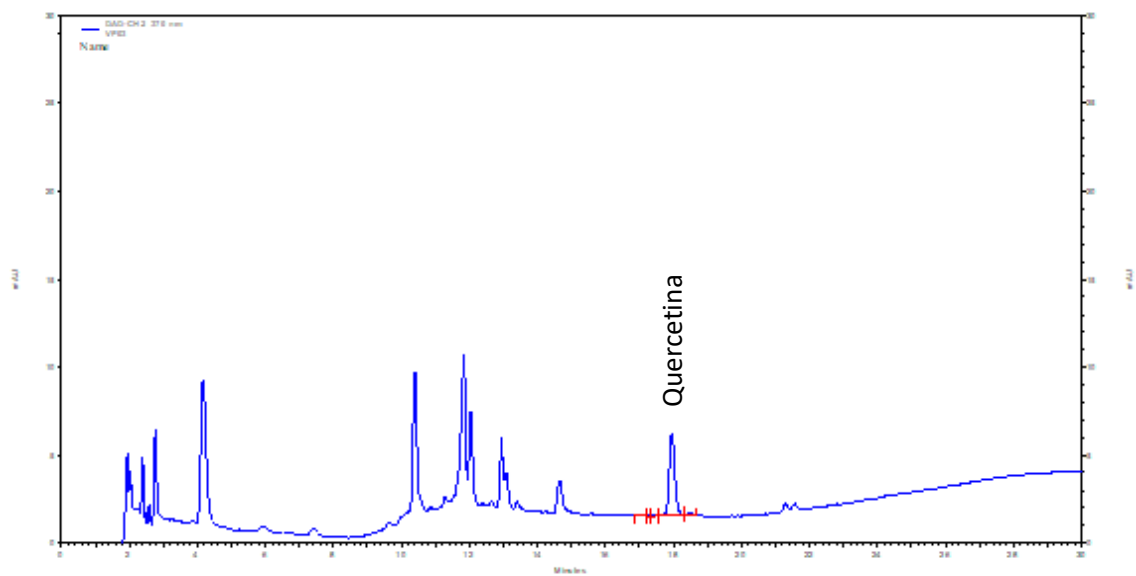


Figura 105. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SQM

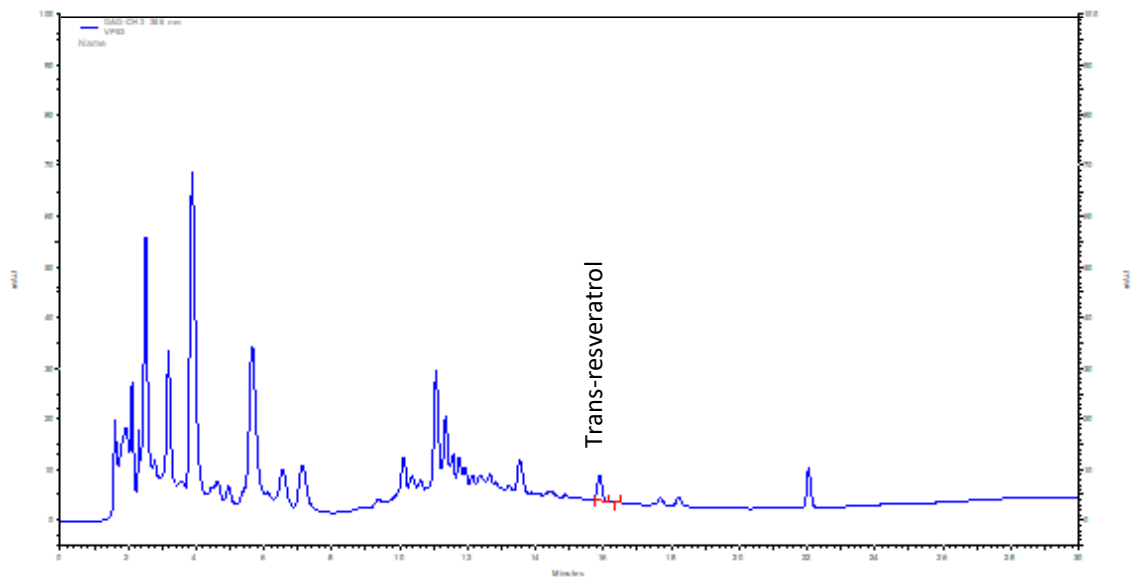


Figura 106. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SQM

d) Vino comercial 4 (SQR)

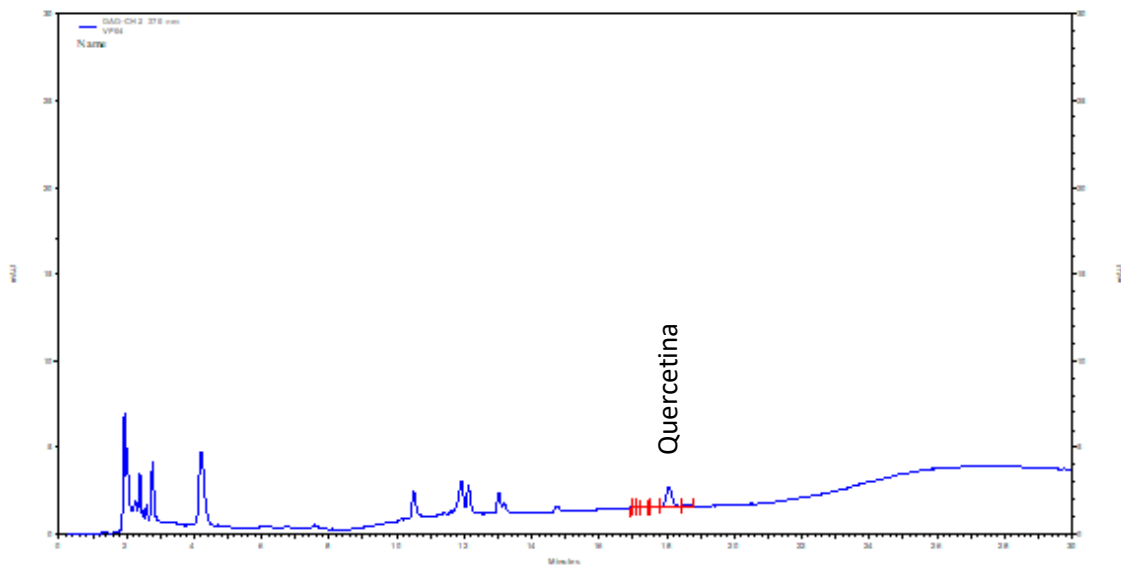


Figura 107. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SQR

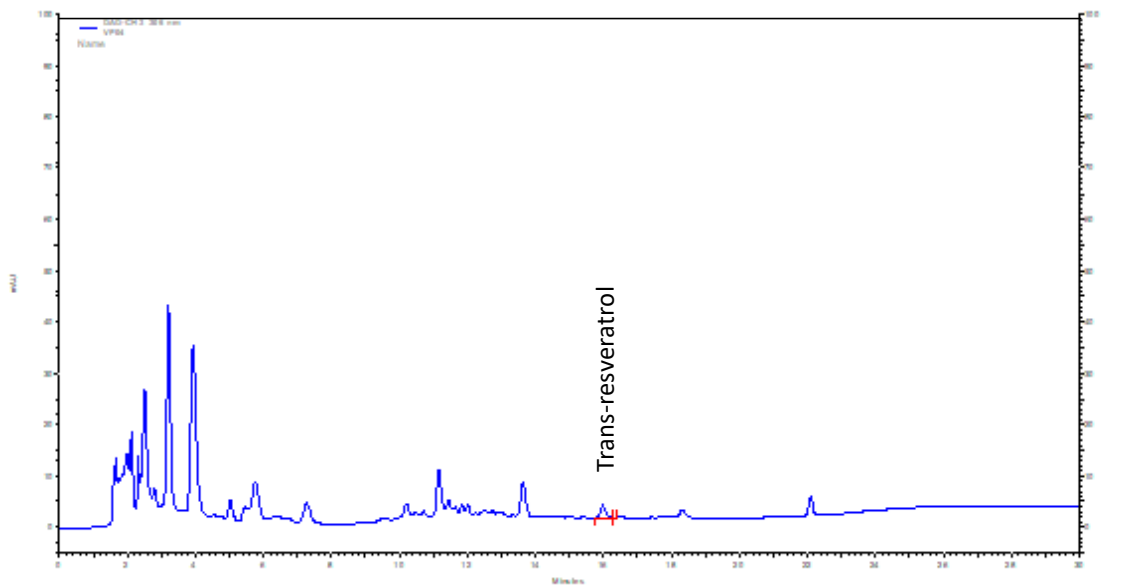


Figura 108. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SQR

e) Vino comercial 5 (TT)

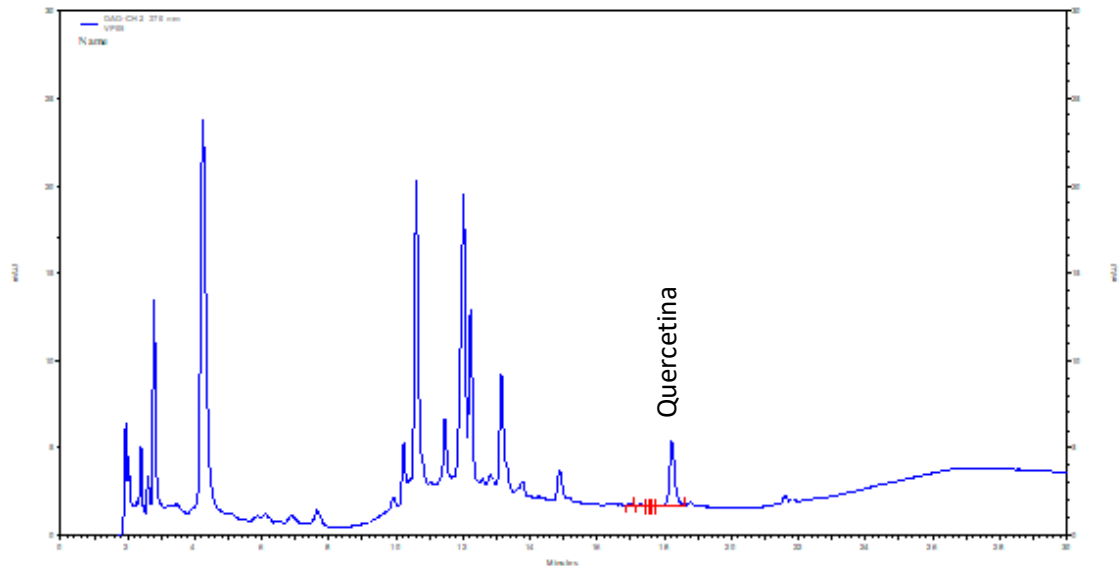


Figura 109. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TT

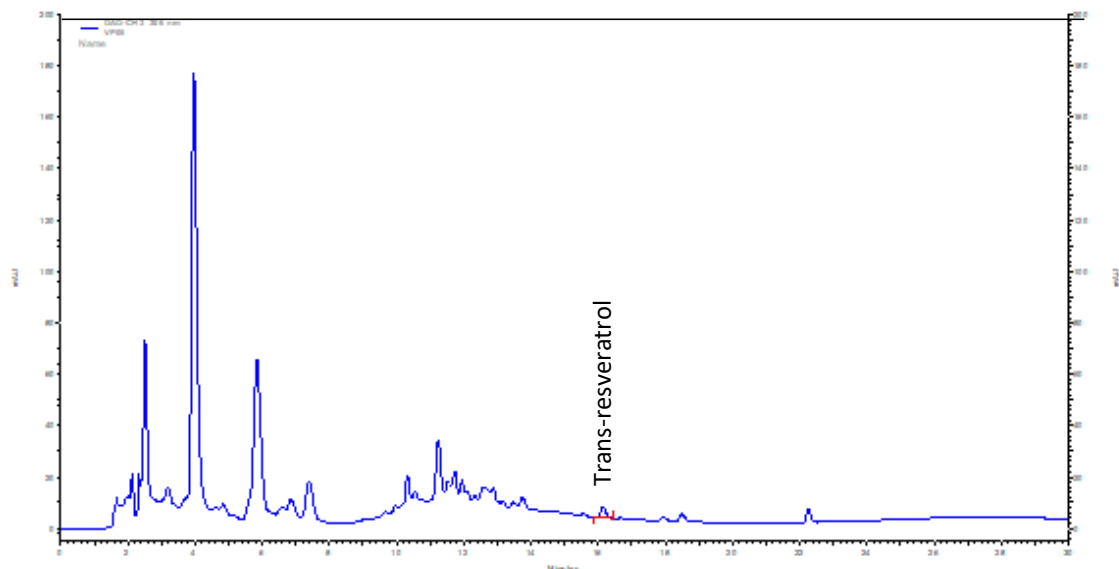


Figura 110. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TT

f) Vino comercial 6 (TR)

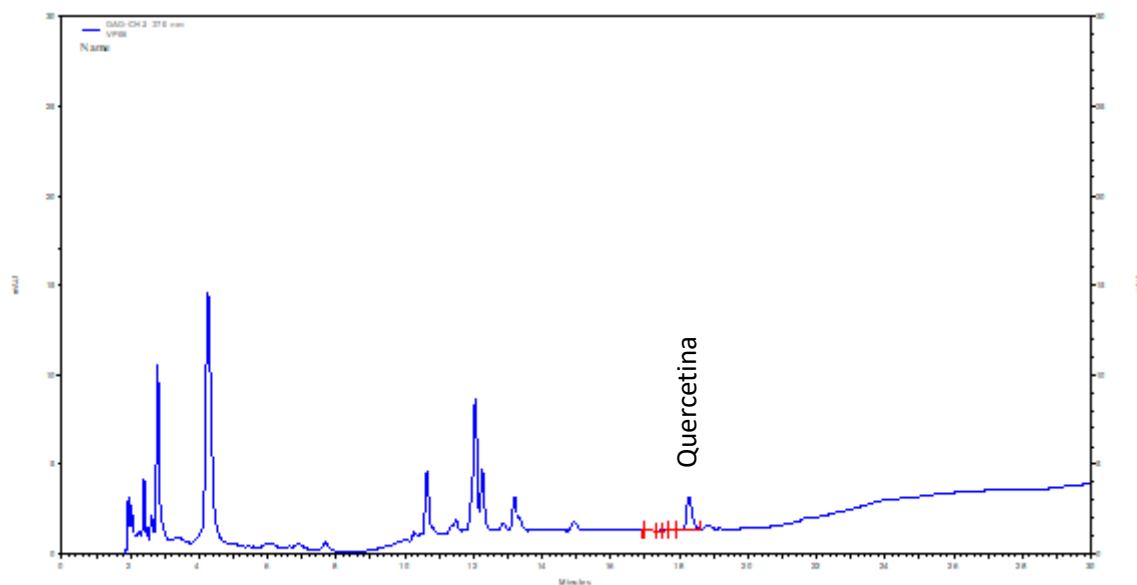


Figura 111. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino TR

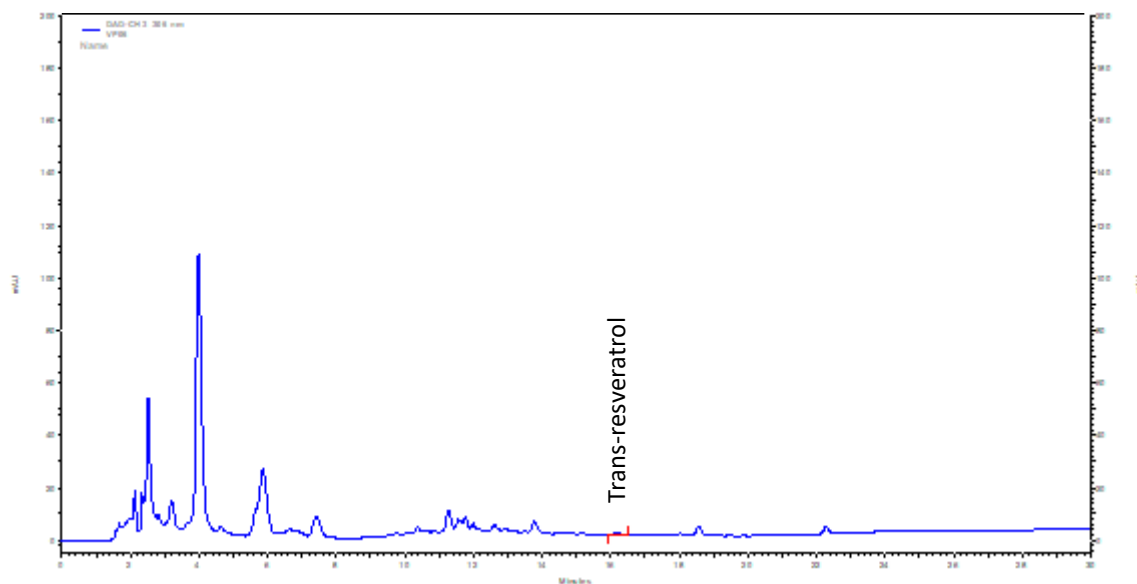


Figura 112. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino TR

g) Vino comercial 7 (OB)

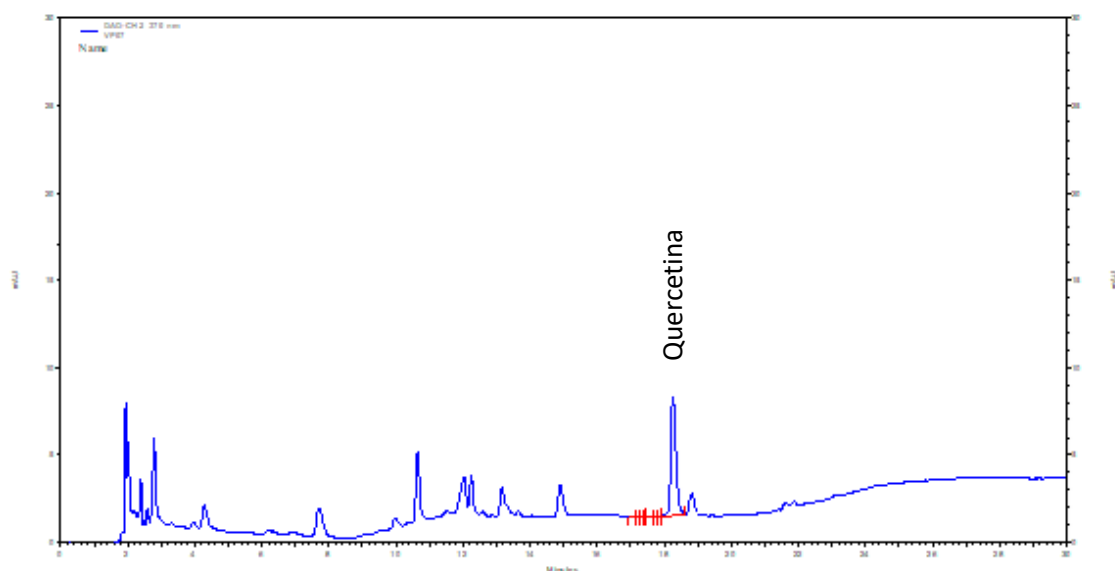


Figura 113. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino OB

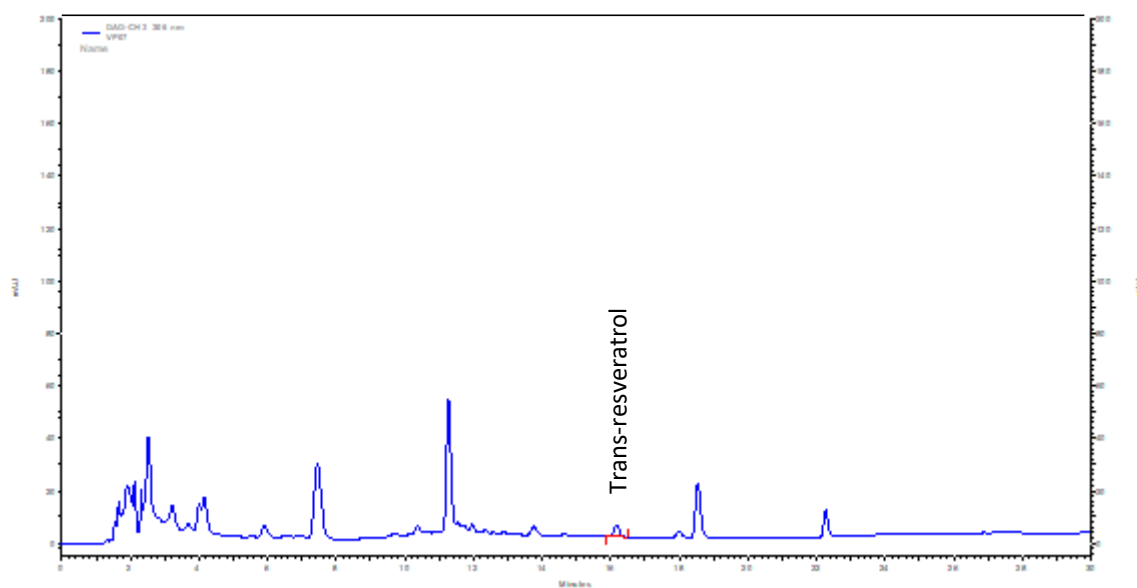


Figura 114. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino OB

h) Vino artesanal 1 (SLB)

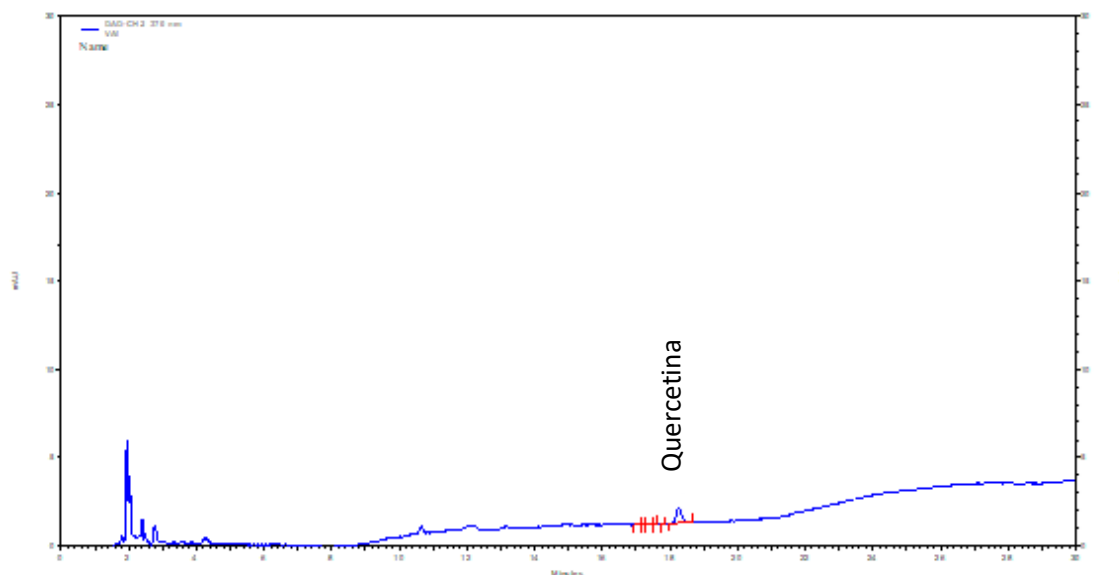


Figura 115. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SLB

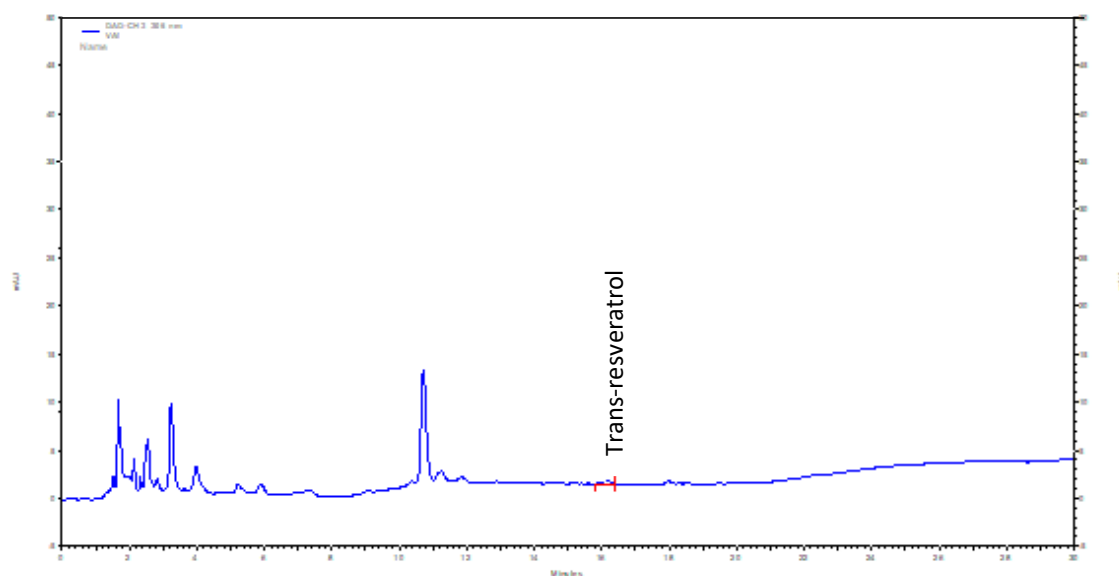


Figura 116. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SLB

i) Vino artesanal 2 (SB)

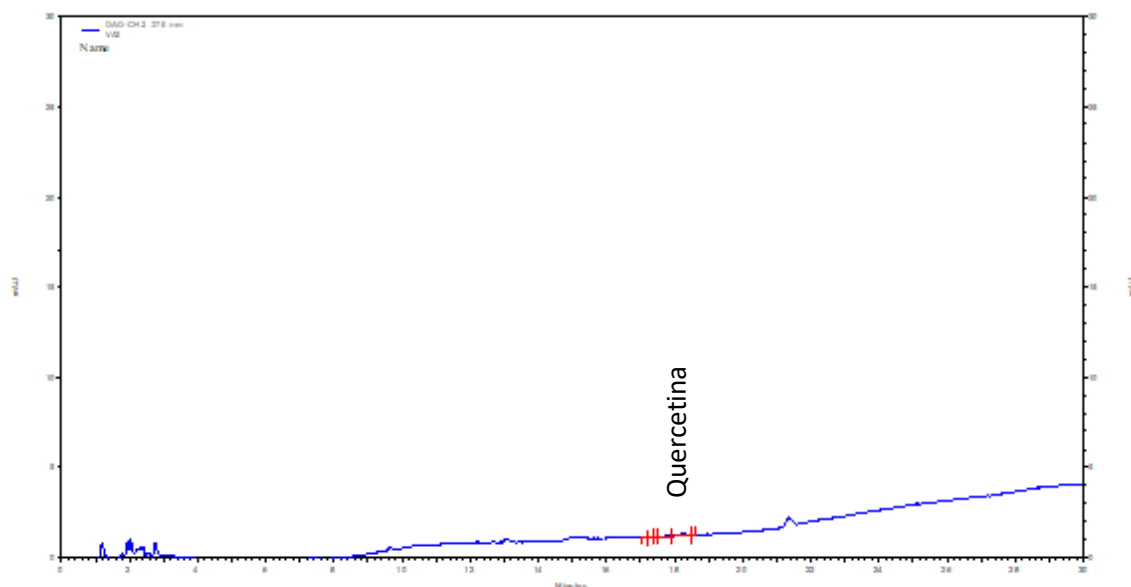


Figura 117. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino SB

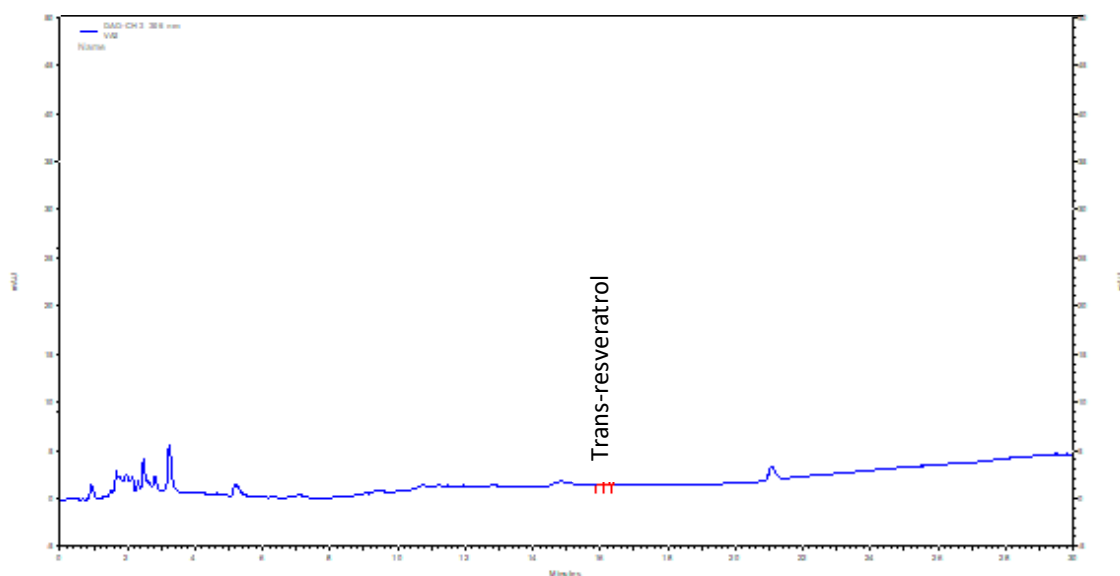


Figura 118. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino SB

j) Mosto artesanal (VC)

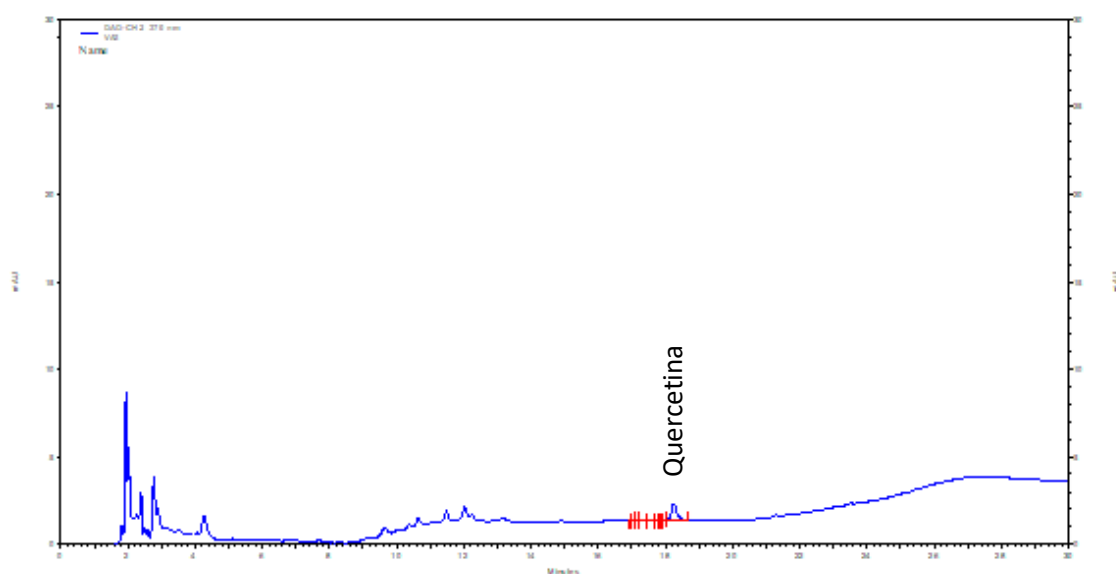


Figura 119. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de quercetina en el vino VC

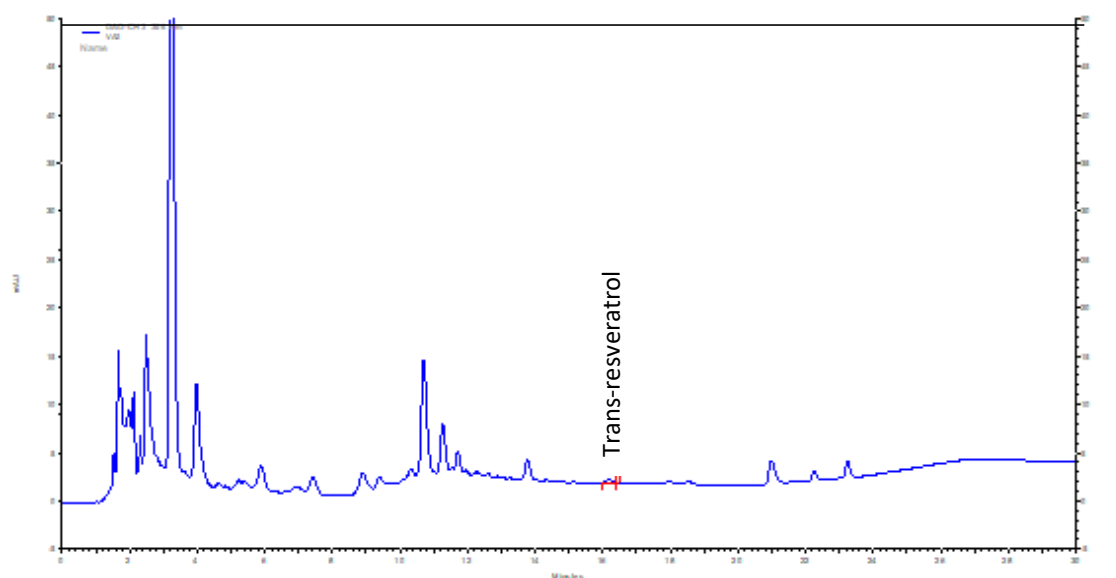


Figura 120. Cromatograma HPLC para determinar la concentración de trans-resveratrol en el vino VC

ANEXO 3. Cromatogramas de los vinos seleccionados utilizando la técnica GC-MS

a) Vino comercial 1 (TGR)

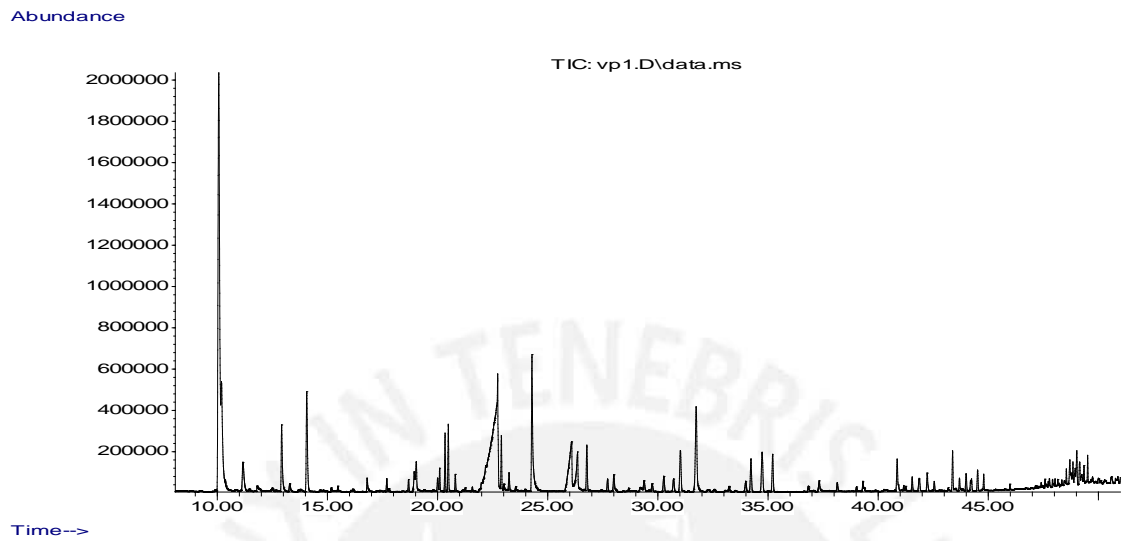


Figura 121. Cromatograma GC-MS del vino TGR

b) Vino comercial 2 (TB)

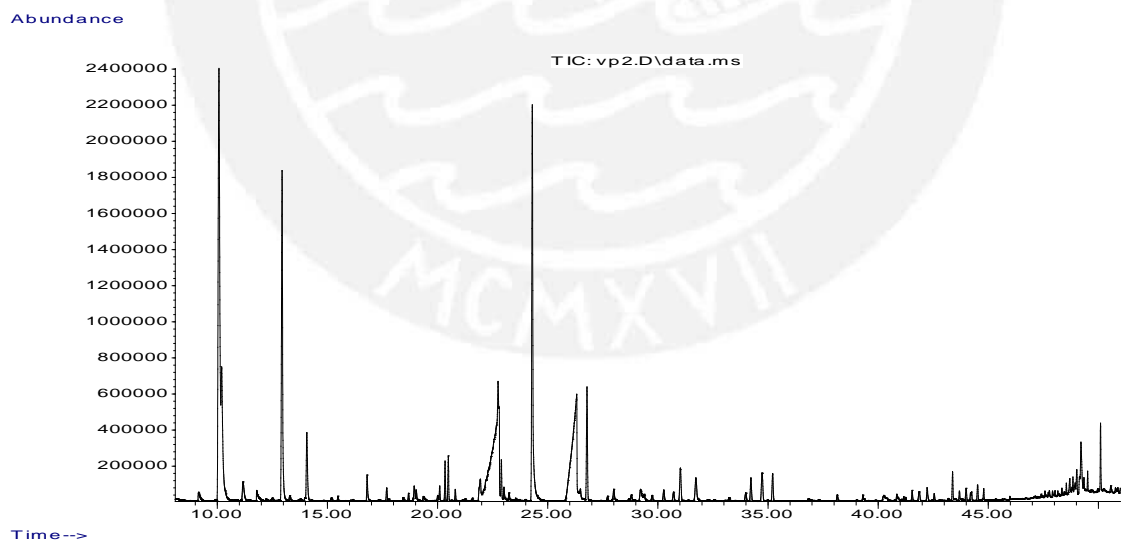


Figura 122. Cromatograma GC-MS del vino TB

c) Vino comercial 3 (SQM)

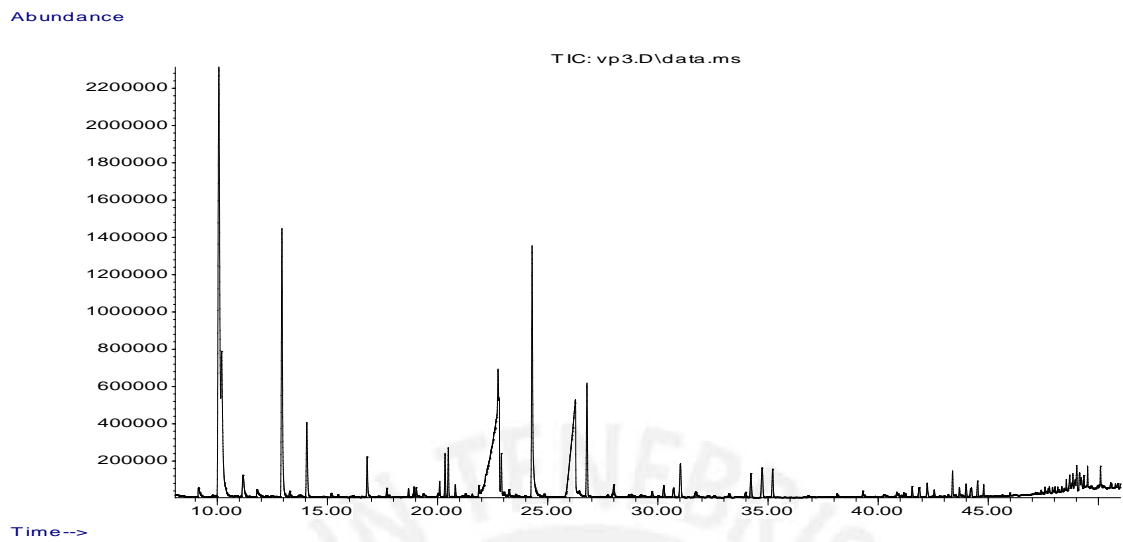


Figura 123. Cromatograma GC-MS del vino SQM

d) Vino comercial 4 (SQR)

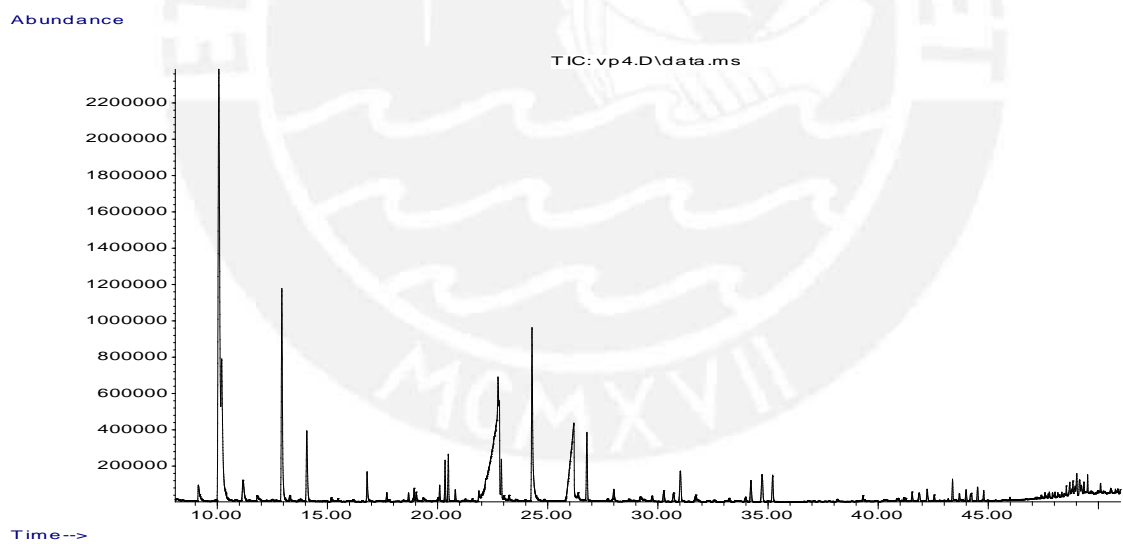


Figura 124. Cromatograma GC-MS del vino SQR

e) Vino comercial 5 (TT)

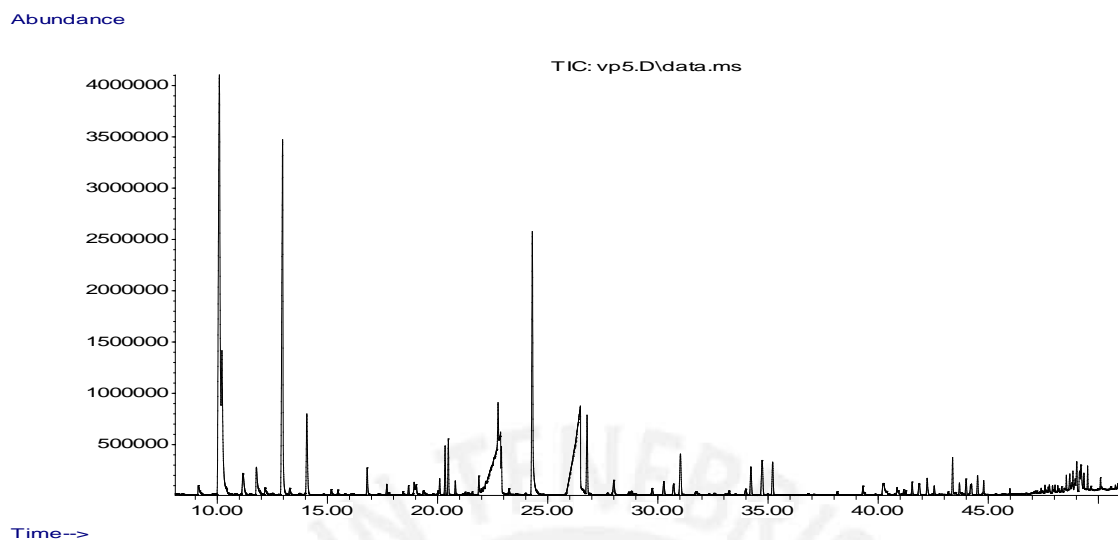


Figura 125. Cromatograma GC-MS del vino TT

f) Vino comercial 6 (TR)

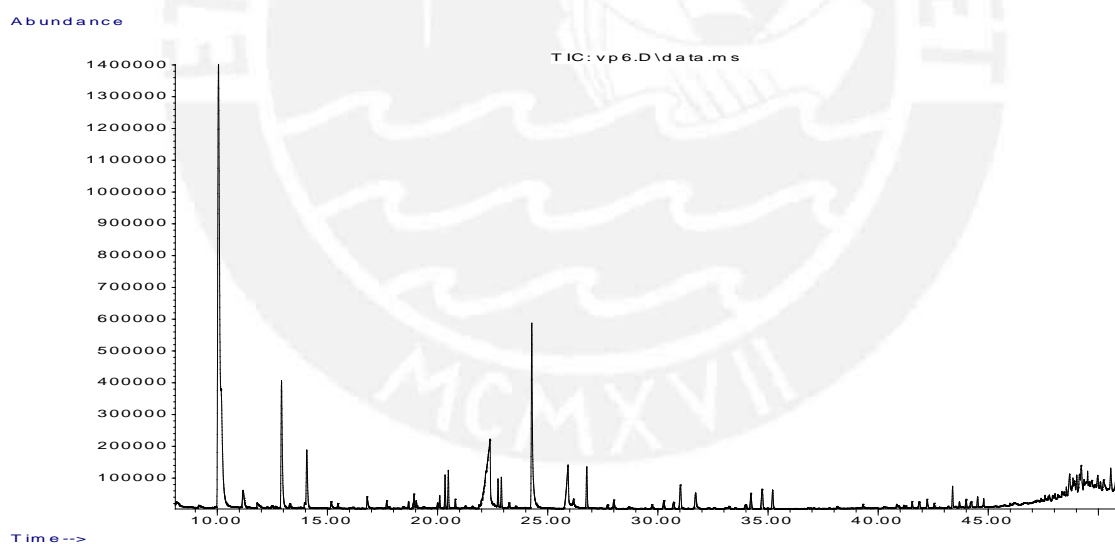


Figura 126. Cromatograma GC-MS del vino TR

g) Vino comercial 7 (OB)

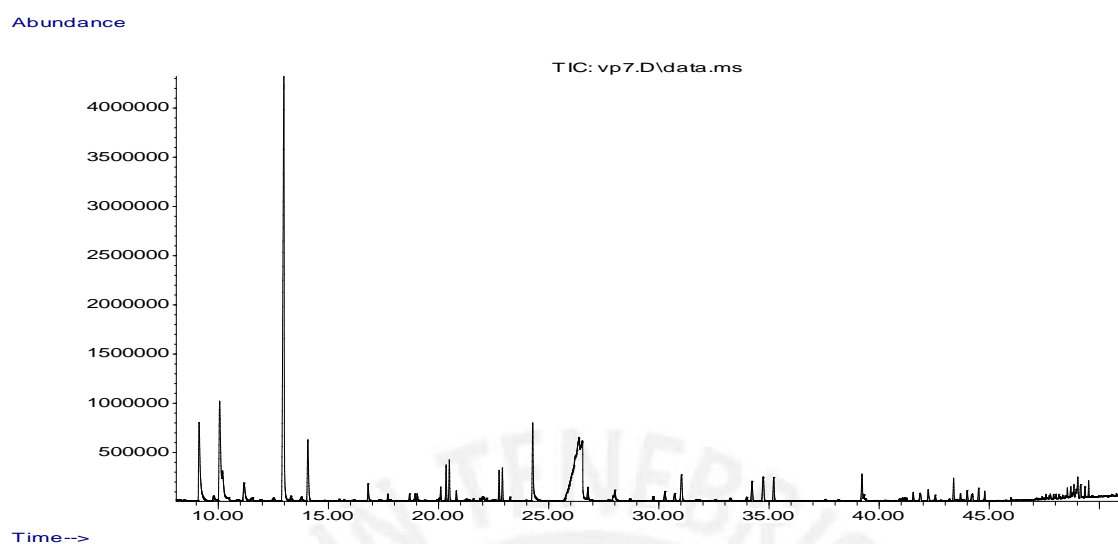


Figura 127. Cromatograma GC-MS del vino OB

h) Vino artesanal 1 (SLB)

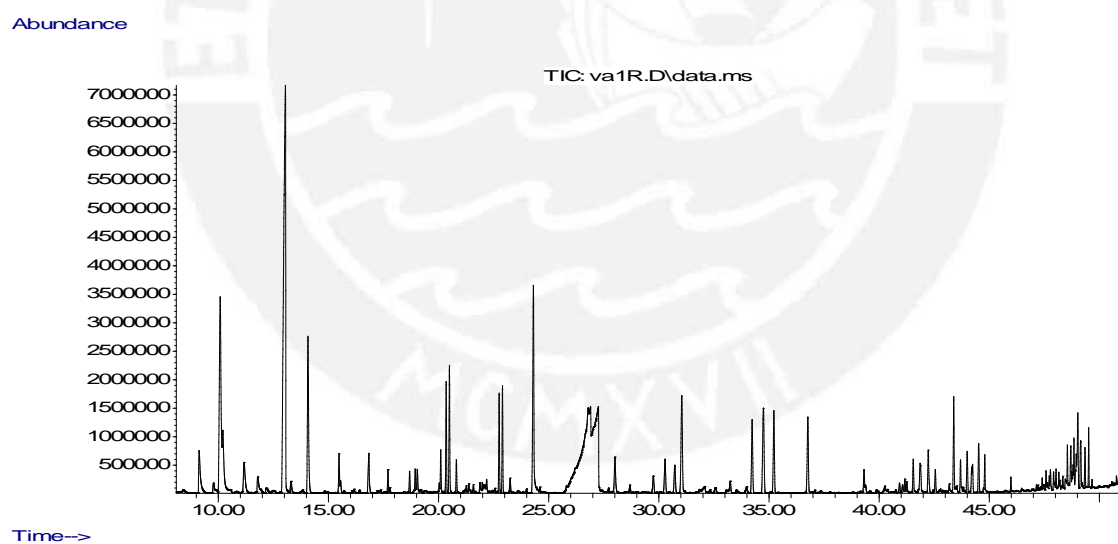


Figura 128. Cromatograma GC-MS del vino SLB

i) Vino artesanal 2 (SB)

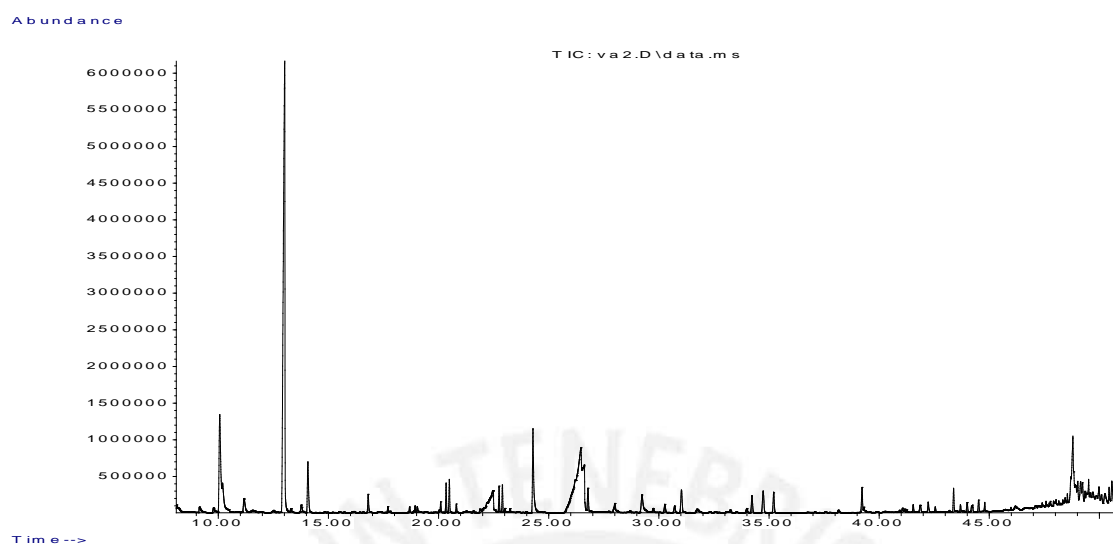


Figura 129. Cromatograma GC-MS del vino SB

j) Mosto artesanal (VC)

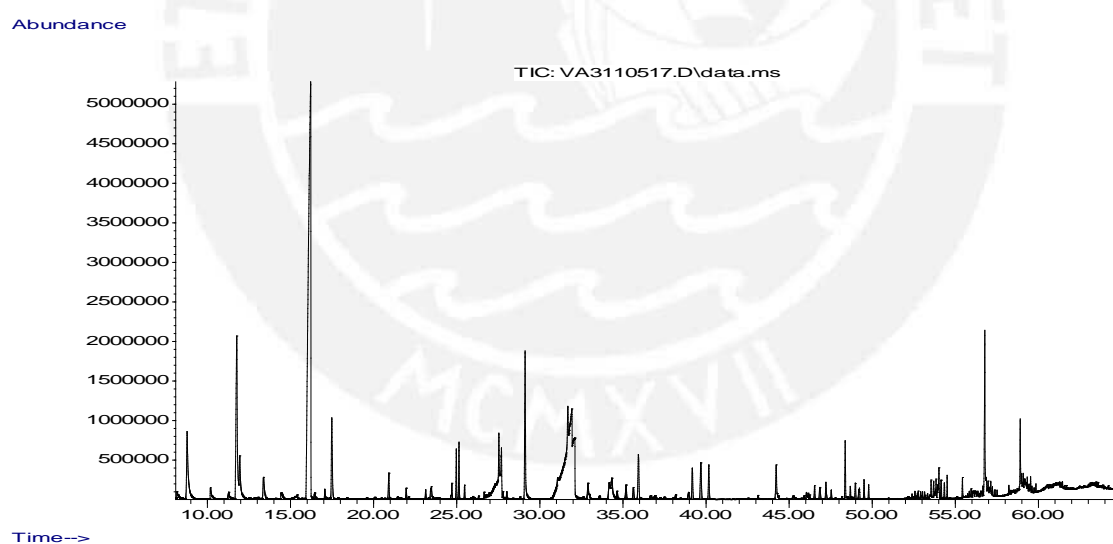


Figura 130. Cromatograma GC-MS del vino VC

ANEXO 4. Señales obtenidas en el sensado del vino

a) Vino comercial 1 (TGR)

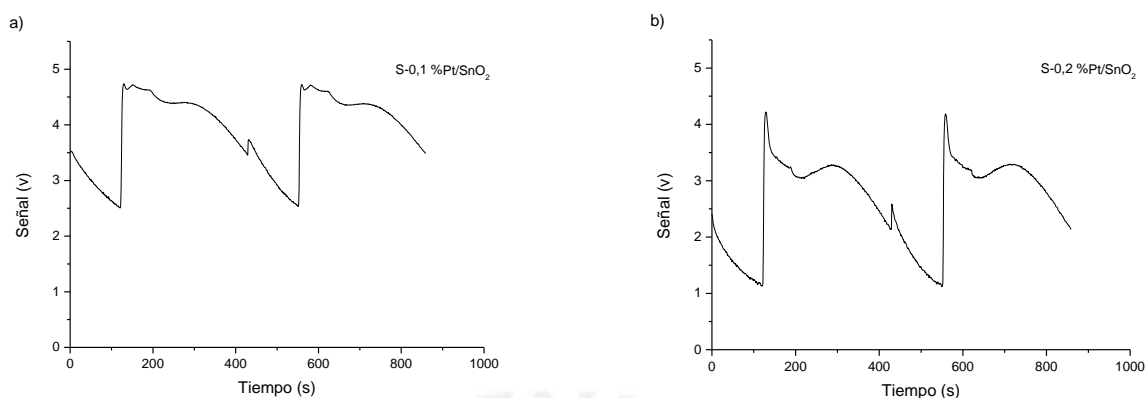


Figura 131. Señales obtenidas en el sensado del vino TGR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

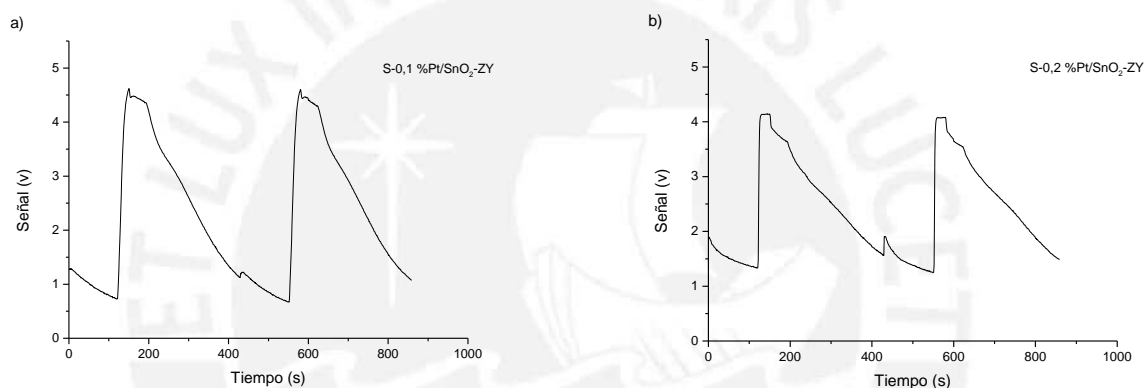


Figura 132. Señales obtenidas en el sensado del vino TGR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

b) Vino comercial 2 (TB)

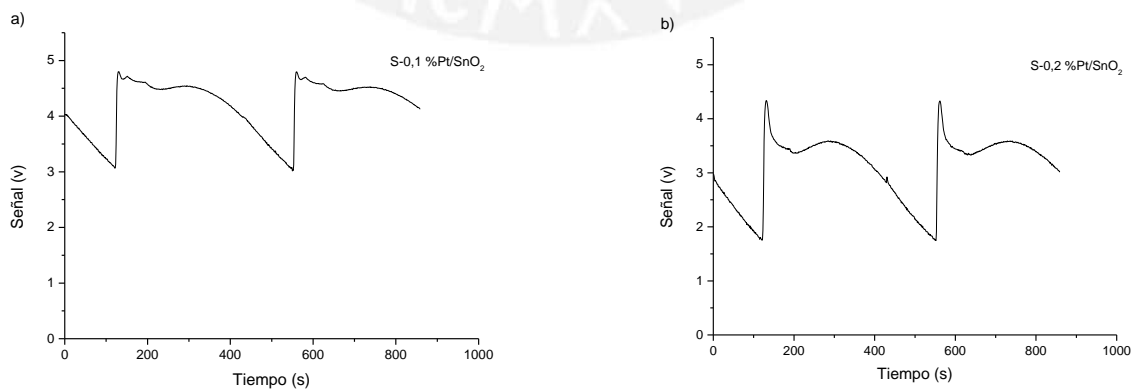


Figura 133. Señales obtenidas en el sensado del vino TB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

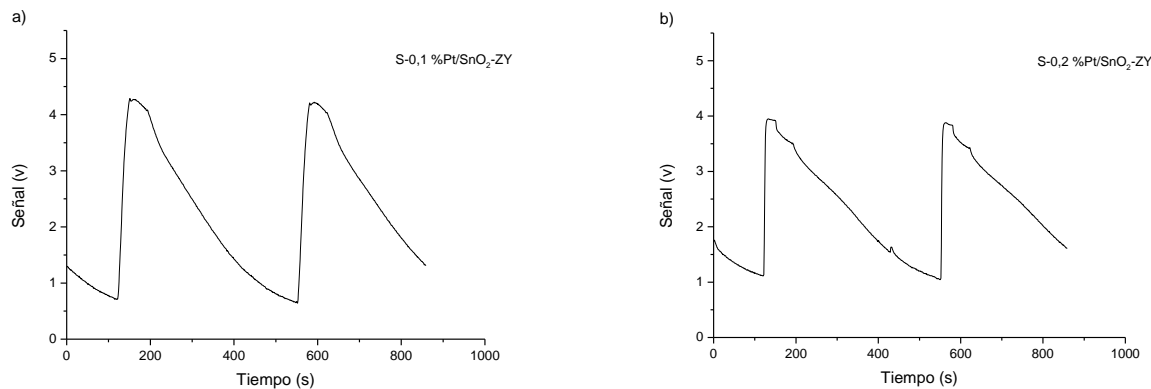


Figura 134. Señales obtenidas en el sentido del vino TB utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

c) Vino comercial 3 (SQM)

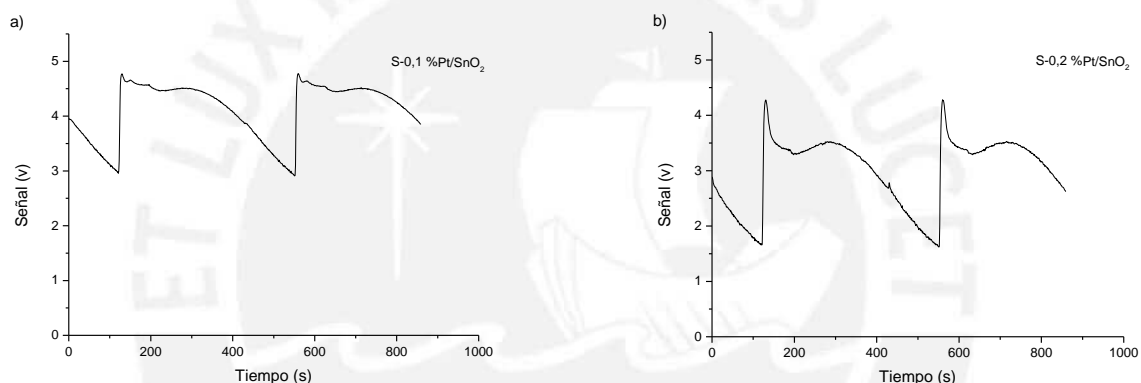


Figura 135. Señales obtenidas en el sentido del vino SQM utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

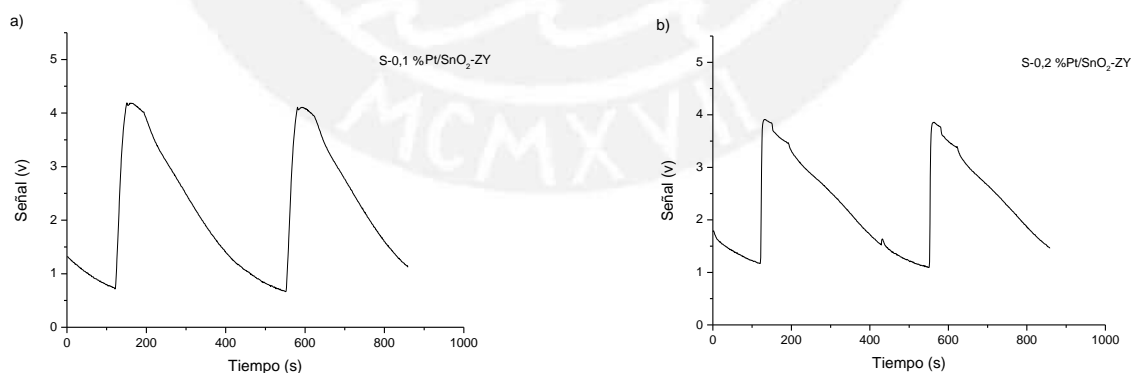


Figura 136. Señales obtenidas en el sentido del vino SQM utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

d) Vino comercial 6 (TR)

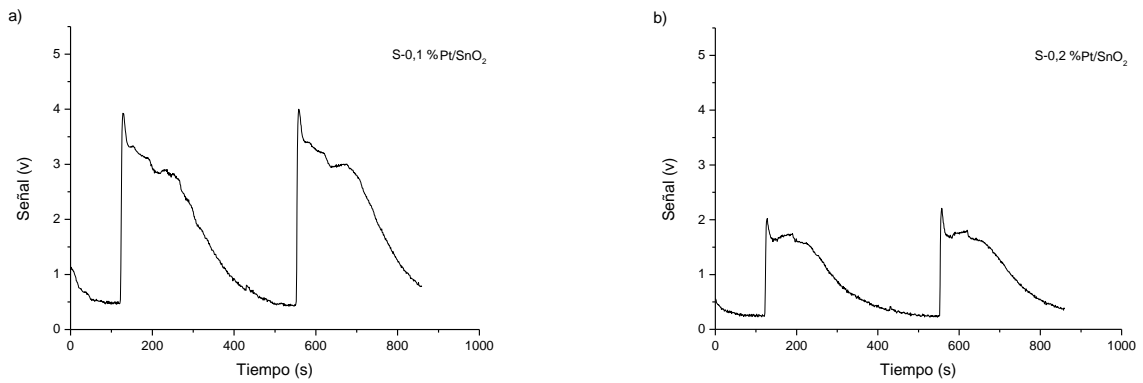


Figura 137. Señales obtenidas en el sensado del vino TR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

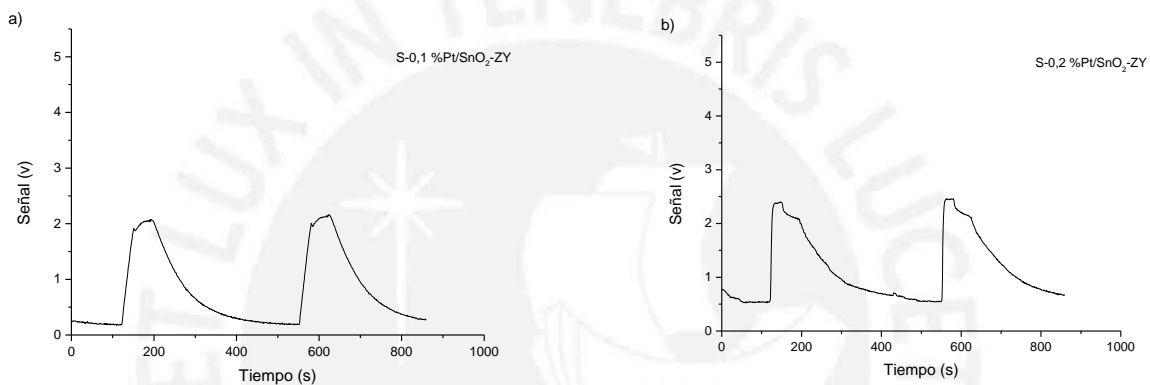


Figura 138. Señales obtenidas en el sensado del vino TR utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

e) Vino comercial 7 (OB)

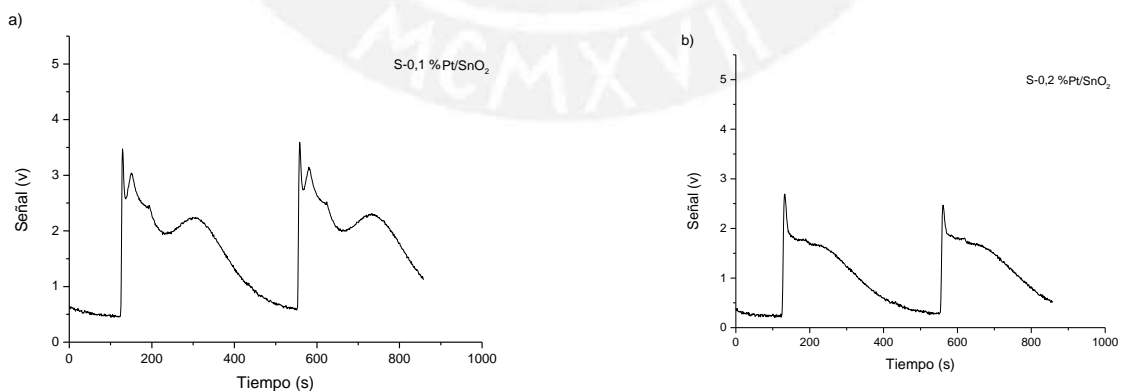


Figura 139. Señales obtenidas en el sensado del vino OB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

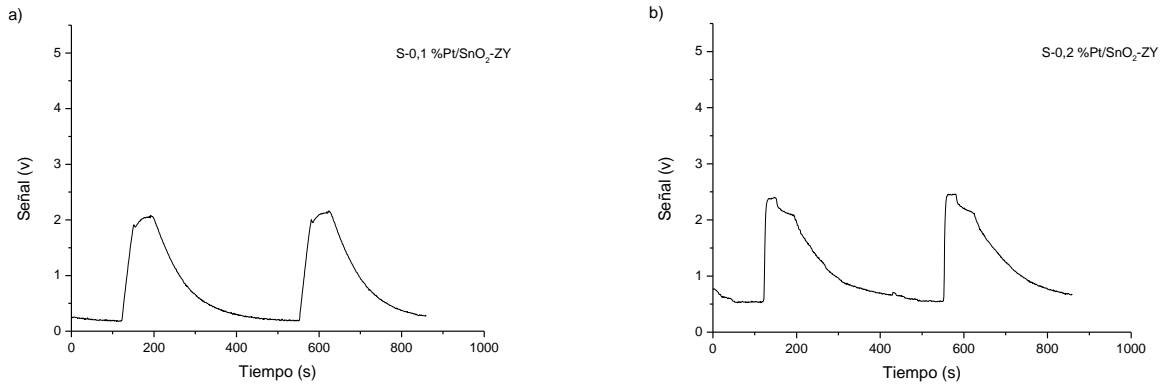


Figura 140. Señales obtenidas en el sensado del vino OB utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

f) Vino artesanal 1 (SLB)

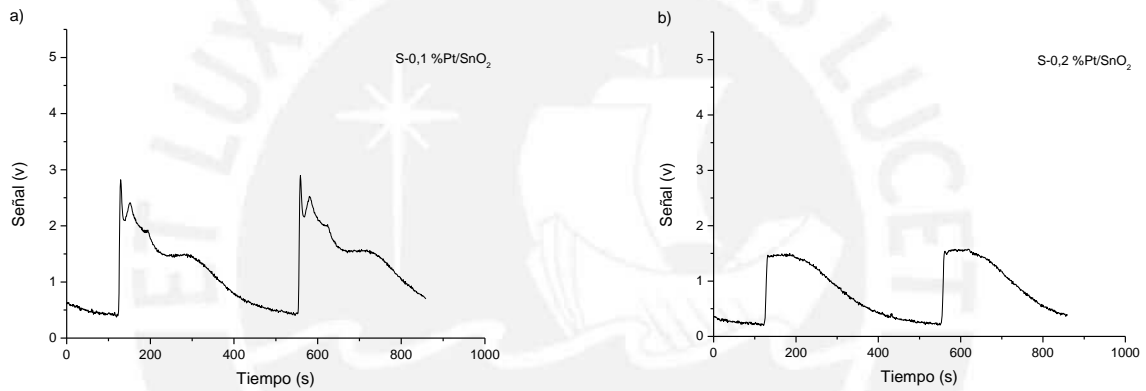


Figura 141. Señales obtenidas en el sensado del vino SLB utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

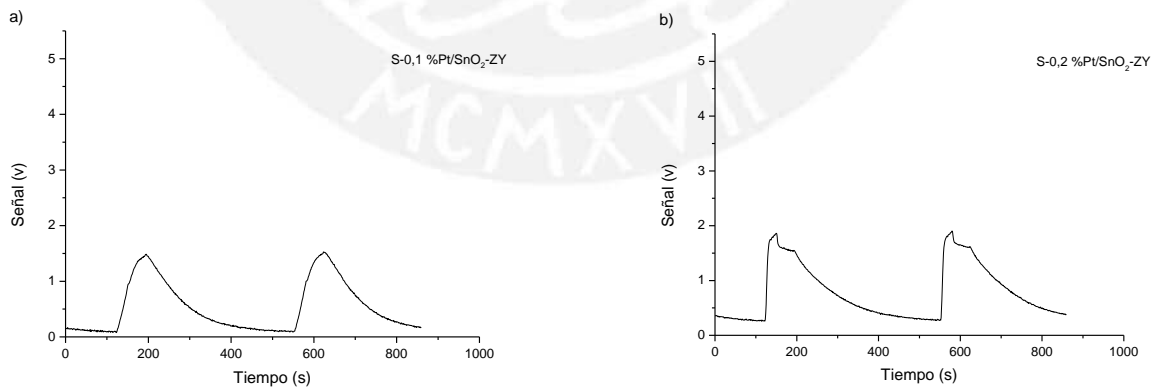


Figura 142. Señales obtenidas en el sensado del vino SLB utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

g) Vino artesanal 2 (SB)

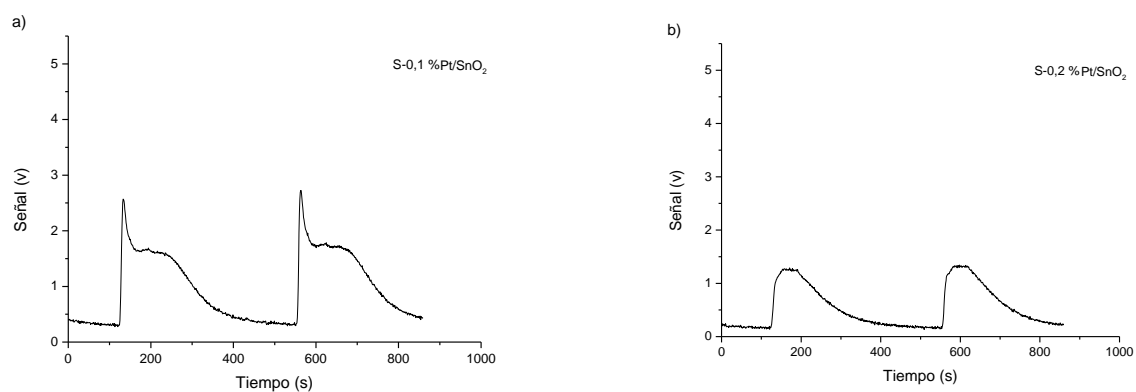


Figura 143. Señales obtenidas en el sensado del vino SB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

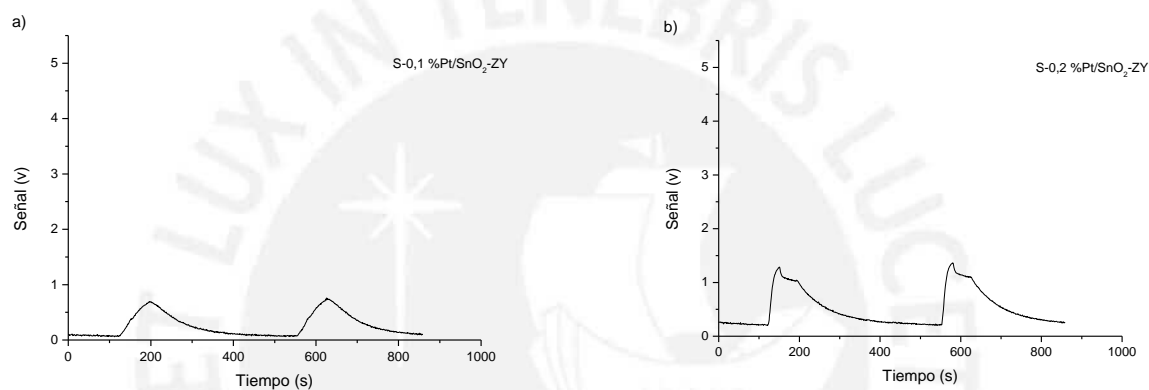


Figura 144. Señales obtenidas en el sensado del vino SB utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY

h) Mosto artesanal (VC)

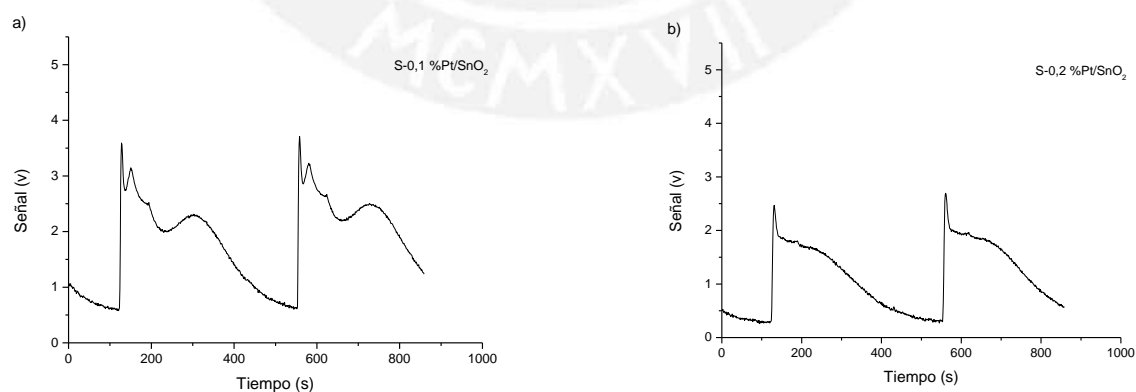


Figura 145. Señales obtenidas en el sensado del vino VC utilizando los sensores a) S-0,1 %Pt/SnO₂. b) S-0,2 %Pt/SnO₂

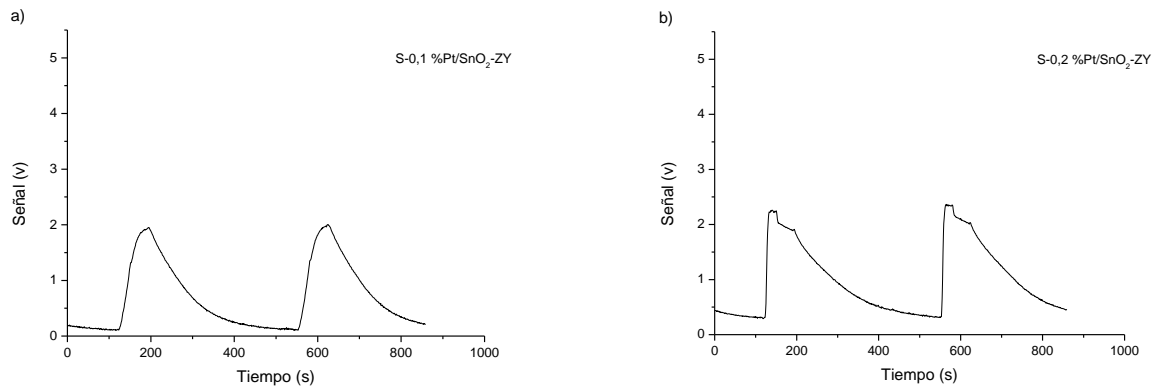


Figura 146. Señales obtenidas en el sentido del vino VC utilizando los sensores
a) S-0,1 %Pt/SnO₂-ZY. b) S-0,2 %Pt/SnO₂-ZY



ANEXO 5. Fichas técnicas de los sensores comerciales

a) Sensor MQ2

MQ-2 Semiconductor Sensor for Combustible Gas

Sensitive material of MQ-2 gas sensor is SnO₂, which with lower conductivity in clean air. When the target combustible gas exist, The sensor's conductivity is more higher along with the gas concentration rising. Please use simple electrocircuit, Convert change of conductivity to correspond output signal of gas concentration.

MQ-2 gas sensor has high sensitivity to LPG, Propane and Hydrogen, also could be used to Methane and other combustible steam, it is with low cost and suitable for different application.

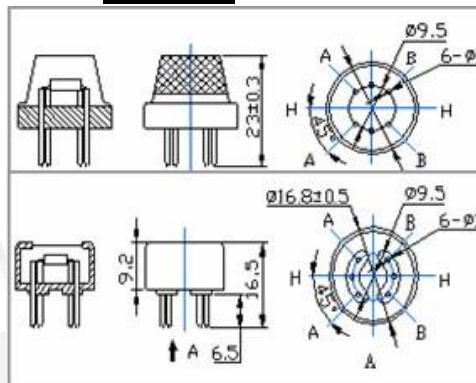
Character

- * Good sensitivity to Combustible gas in wide range
- * High sensitivity to LPG, Propane and Hydrogen
- * Long life and low cost
- * Simple drive circuit

Application

- * Domestic gas leakage detector
- * Industrial Combustible gas detector
- * Portable gas detector

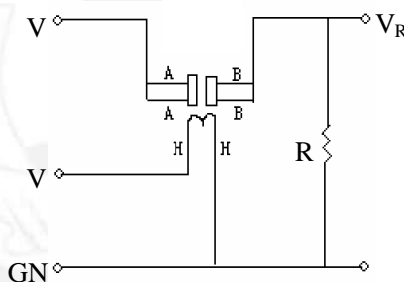
Configuration



Technical Data

Model No.		MQ-2	
Sensor Type		Semiconductor	
Standard Encapsulation		Bakelite (Black Bakelite)	
Detection Gas		Combustible gas and smoke	
Concentration		300-10000ppm (Combustible gas)	
Circuit	Loop Voltage	V _c	≤24V DC
	Heater Voltage	V _H	5.0V±0.2V AC or DC
	Load Resistance	R _L	Adjustable
Character	Heater Resistance	R _H	31Ω±3Ω (Room Tem.)
	Heater consumption	P _H	≤900mW
	Sensing Resistance	R _s	2KΩ-20KΩ(in 2000ppm C ₃ H ₈)
	Sensitivity	S	R _s (in air)/R _s (1000ppm isobutane) ≥ 5
	Slope	α	≤ 0.6(R _{5000ppm} /R _{3000ppm} CH ₄)
Condition	Tem. Humidity	20°C ± 2°C; 65% ± 5% RH	
	Standard test circuit	V _c : 5.0V ± 0.1V; V _H : 5.0V ± 0.1V	
	Preheat time	Over 48 hours	

Basic test loop



The above is basic test circuit of the sensor. The sensor need to be put 2 voltage, heater voltage (V_H) and test voltage (V_C). V_H used to supply certified working temperature to the sensor, while V_C used to detect voltage (V_R) on load resistance (R_L) whom is in series with sensor. The sensor has light polarity, V_c need DC power. V_C and V_H could use same power circuit with precondition to assure performance of sensor. In order to make the sensor with better performance, suitable R_L value is needed:

Power of Sensitivity body (P_s):

$$P_s = V_c^2 \times R_s / (R_s + R_L)^2$$

Resistance of sensor(R_s): $R_s=(V_c/V_{RL}-1)\times R_L$

Sensitivity Characteristics

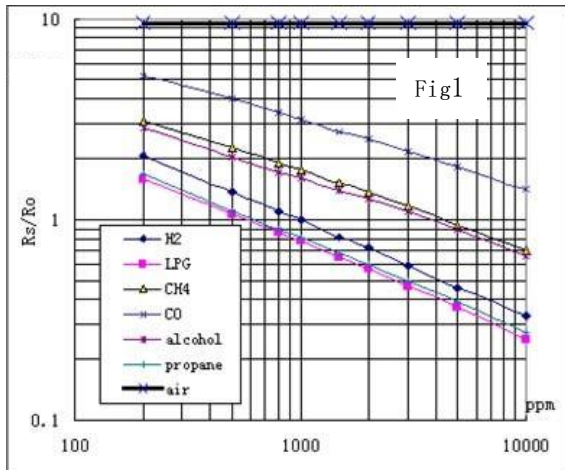


Fig.1 shows the typical sensitivity characteristics of MQ-2, ordinate means resistance ratio of the sensor (R_s/R_o), abscissa is concentration of gases. R_s means resistance in different gases, R_o means resistance of sensor in 1000ppm Hydrogen. All test are under standard conditions.

Influence of Temperature/Humidity

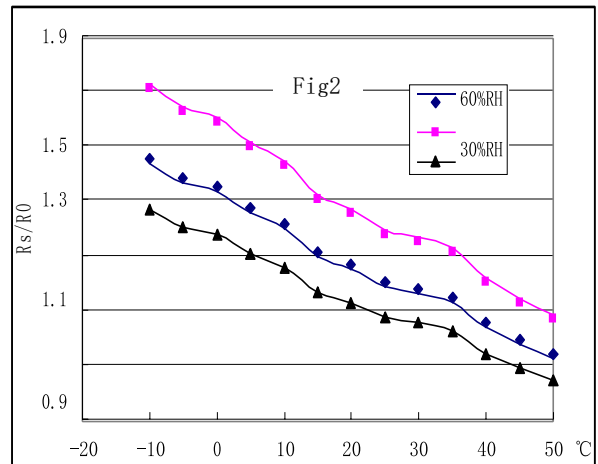
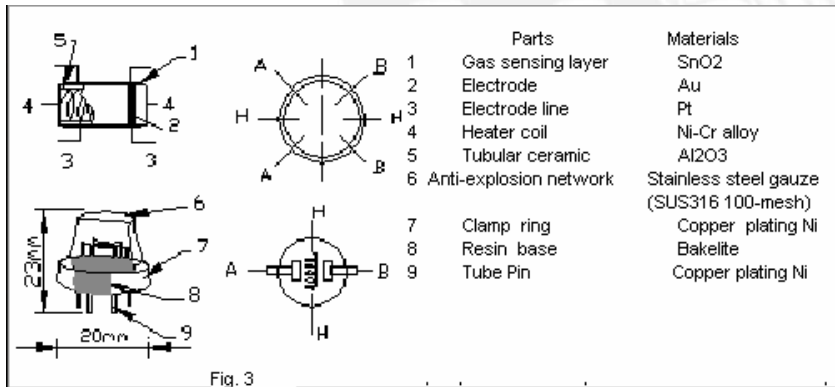


Fig.2 shows the typical temperature and humidity the characteristics. Ordinate means resistance ratio of the sensor (R_s/R_o), R_s means resistance of sensor in 1000ppm Butane under different tem. and humidity. R_o means resistance of the sensor in environment of test 1000ppm Methane, 20°C /65%RH

Structure and configuration



Structure and configuration of MQ-2 gas sensor is shown as Fig. 3, sensor composed by micro AL2O3 ceramic tube, Tin Dioxide (SnO2) sensitive layer, measuring electrode and heater are fixed into a crust made by plastic and stainless steel net. The heater provides necessary work conditions for work of sensitive components. The enveloped MQ-2 have 6 pin, 4 of them are used to fetch signals, and other 2 are used for providing heating current.

Notification

1 Following conditions must be prohibited

1.1 Exposed to organic silicon steam

Organic silicon steam cause sensors invalid, sensors must be avoid exposing to silicon bond, fixture, silicon latex, putty or plastic contain silicon environment

1.2 High Corrosive gas

If the sensors exposed to high concentration corrosive gas (such as H_2S , SO_x , Cl_2 , HCl etc), it will not only result in corrosion of sensors structure, also it cause sincere sensitivity attenuation.

1.3 Alkali, Alkali metals salt, halogen pollution

The sensors performance will be changed badly if sensors be sprayed polluted by alkali metals salt especially brine, or be exposed to halogen such as fluorin.

1.4 Touch water

Sensitivity of the sensors will be reduced when spattered or dipped in water.

1.5 Freezing

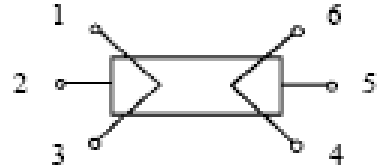
Do avoid icing on sensor's surface, otherwise sensor would lose sensitivity.

1.6 Applied voltage higher

Applied voltage on sensor should not be higher than stipulated value, otherwise it cause down-line or heater damaged, and bring on sensors' sensitivity characteristic changed badly.

1.7 Voltage on wrong pins

For 6 pins sensor, if apply voltage on 1、3 pins or 4、6 pins, it will make lead broken, and without signal when apply on 2、4 pins



2 Following conditions must be avoided

2.1 Water Condensation

Indoor conditions, slight water condensation will effect sensors performance lightly. However, if water condensation on sensors surface and keep a certain period, sensor' sensitivity will be decreased.

2.2 Used in high gas concentration

No matter the sensor is electrified or not, if long time placed in high gas concentration, it will affect sensors characteristic.

2.3 Long time storage

The sensors resistance produce reversible drift if it's stored for long time without electrify, this drift is related with storage conditions. Sensors should be stored in airproof without silicon gel bag with clean air. For the sensors with long time storage but no electrify, they need long aging time for stbilty before using.

2.4 Long time exposed to adverse environment

No matter the sensors electrified or not, if exposed to adverse environment for long time, such as high humidity, high temperature, or high pollution etc, it will effect the sensors performance badly.

2.5 Vibration

Continual vibration will result in sensors down-lead response then repture. In transportation or assembling line, pneumatic screwdriver/ultrasonic welding machine can lead this vibration.

2.6 Concussion

If sensors meet strong concussion, it may lead its lead wire disconnected.

2.7 Usage

For sensor, handmade welding is optimal way. If use wave crest welding should meet the following conditions:

2.7.1 Soldering flux: Rosin soldering flux contains least chlorine

2.7.2 Speed: 1-2 Meter/ Minute

2.7.3 Warm-up temperature: $100 \pm 20^\circ C$

2.7.4 Welding temperature: $250 \pm 10^\circ C$

2.7.5 1 time pass wave crest welding machine

If disobey the above using terms, sensors sensitivity will be reduce

b) Sensor MQ3

TECHNICAL DATA

MQ-3 GAS SENSOR

FEATURES

- * High sensitivity to alcohol and small sensitivity to Benzine .
- * Fast response and High sensitivity
- * Stable and long life
- * Simple drive circuit

APPLICATION

They are suitable for alcohol checker, Breathalyser.

SPECIFICATIONS

A. Standard work condition

Symbol	Parameter name	Technical condition	Remarks
V _c	Circuit voltage	5V±0.1	AC OR DC
V _H	Heating voltage	5V±0.1	AC OR DC
R _L	Load resistance	200KΩ	
R _H	Heater resistance	33 Ω ± 5%	Room Tem
P _H	Heating consumption	less than 750mw	

B. Environment condition

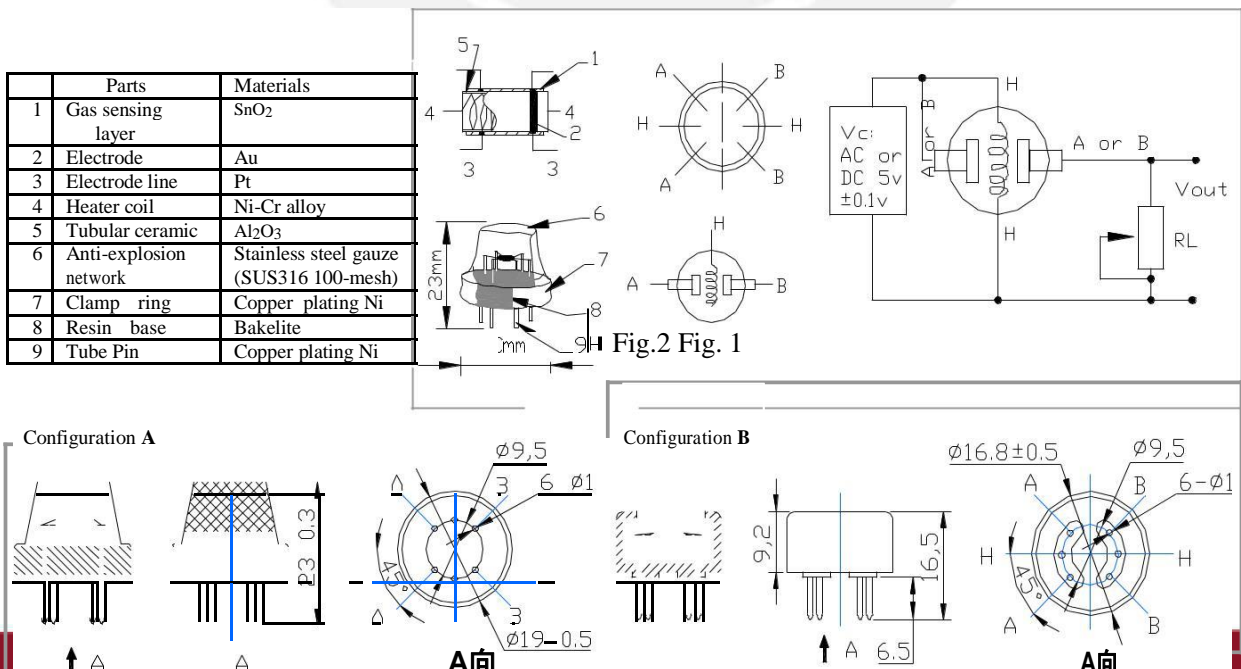
Symbol	Parameter name	Technical condition	Remarks
T _{ao}	Using Tem	-10°C-50°C	
T _{as}	Storage Tem	-20°C-70°C	
R _H	Related humidity	less than 95%Rh	
O ₂	Oxygen concentration	21%(standard condition)Oxygen concentration can affect sensitivity	minimum value is over 2%

C. Sensitivity characteristic

Symbol	Parameter name	Technical parameter	Remarks
R _s	Sensing Resistance	1MΩ - 8 MΩ (0.4mg/L alcohol)	Detecting concentration scope: 0.05mg/L—10mg/L Alcohol
α (0.4/1 mg/L)	Concentration slope rate	≤0.6	
Standard detecting condition	Temp: 20°C±2°C Humidity: 65%±5%	V _c :5V±0.1 V _H : 5V±0.1	

Preheat time Over 24 hour

D. Structure and configuration, basic measuring circuit



Structure and configuration of MQ-3 gas sensor is shown as Fig. 1 (Configuration A or B), sensor composed by micro Al_2O_3 ceramic tube, Tin Dioxide (SnO_2) sensitive layer, measuring electrode and heater are fixed into a crust made by plastic and stainless steel net. The heater provides necessary work conditions for work of sensitive components. The enveloped MQ-3 have 6 pin ,4 of them are used to fetch signals, and other 2 are used for providing heating current.

Electric parameter measurement circuit is shown as Fig.2

E. Sensitivity characteristic curve

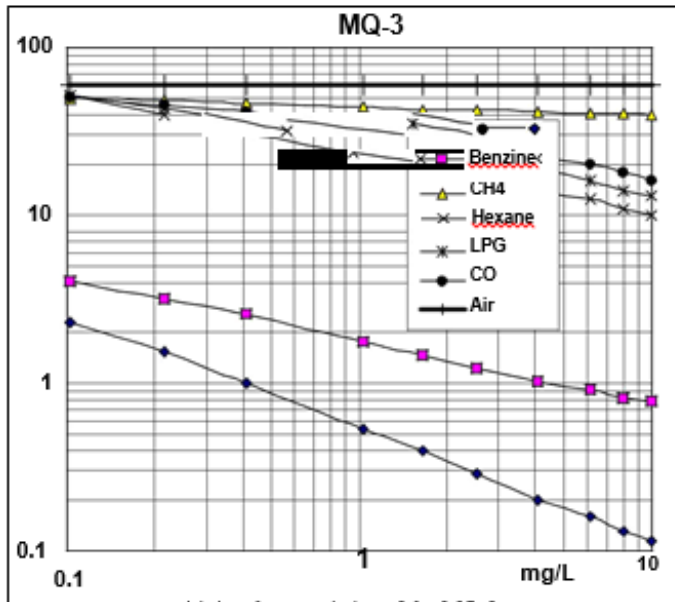


Fig.3 sensitivity characteristics of the MQ-3

Fig.3 is shows the typical sensitivity characteristics of the MQ-3 for several gases. in their: Temp: 20°C, Humidity: 65%, O₂ concentration 21% RL=200kΩ
 Ro: sensor resistance at 0.4mg/L of Alcohol in the clean air.
 Rs: sensor resistance at various concentrations of gases.

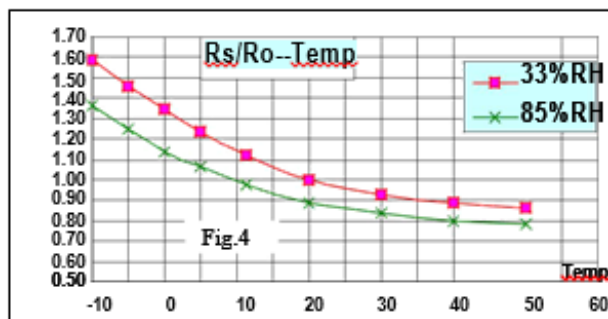


Fig.4 is shows the typical dependence of the MQ-3 on temperature and humidity. Ro: sensor resistance at 0.4mg/L of Alcohol in air at 33%RH and 20 °C
 Rs: sensor resistance at 0.4mg/L of Alcohol at different temperatures and humidities.

SENSITIVITY ADJUSTMENT

Resistance value of MQ-3 is difference to various kinds and various concentration gases. So, When using this components, sensitivity adjustment is very necessary. we recommend that you calibrate the detector for

0.4mg/L (approximately 200ppm) of Alcohol concentration in air and use value of Load resistance that (RL) about 200 KΩ (100KΩ to 470 KΩ).

When accurately measuring, the proper alarm point for the gas detector should be determined after considering the temperature and humidity influence.

c) Sensor MQ6

TECHNICAL

DATA

MQ-6

GASSENSOR

FEATURES

- * High sensitivity to LPG, iso-butane, propane
- * Small sensitivity to alcohol, smoke.
- * Fast response . * Stable and long life * Simple drive circuit

APPLICATION

They are used in gas leakage detecting equipments in family and industry, are suitable for detecting of LPG, iso-butane, propane, LNG, avoid the noise of alcohol and cooking fumes and cigarette smoke.

SPECIFICATIONS

A. Standard work condition

Symbol	Parameter name	Technical condition	Remarks
Vc	Circuit voltage	5V±0.1	AC OR DC
V _h	Heating voltage	5V±0.1	ACOR DC
P _l	Load resistance	20KΩ	
R _h	Heater resistance	33Ω ±5%	Room Tem
P _h	Heating consumption	less than 750mw	

B. Environment condition

Symbol	Parameter name	Technical condition	Remarks
Tao	Using Tem	-10°C-50°C	
Tas	Storage Tem	-20°C-70°C	
φ	Related humidity	less than 95%Rh	
O ₂	Oxygen concentration	21%(standard condition)Oxygen concentration can affect sensitivity	minimum value is over 2%

C. Sensitivity characteristic

Symbol	Parameter name	Technical parameter	Remarks
Rs	Sensing Resistance	10KΩ - 60KΩ (1000ppm LPG)	Detecting concentration scope: 200-10000ppm LPG , iso-butane, propane, LNG
α (1000ppm/ 4000ppm LPG)	Concentration slope rate	≤0.6	
Standard detecting condition	Temp: 20°C ±2°C Humidity: 65%±5%	Vc:5V±0.1 Vh: 5V±0.1	
Preheat time	Over 24 hour		

D. Structure and configuration, basic measuring circuit

Parts	Materials
1 Gas sensing layer	SnO ₂
2 Electrode	Au
3 Electrode line	Pt
4 Heater coil	Ni-Cr alloy
5 Tubular ceramic	Al ₂ O ₃
6 Anti-explosion network	Stainless steel gauze (SUS316-100)
7 Clamp ring	Copper platingNi
8 Resin base	Bakelite
9 Tube Pin	Copper platingNi

Structure and configuration of MQ-6 gas sensor is shown as Fig. 1 (Configuration A or B), sensor composed by micro Al_2O_3 ceramic tube, Tin Dioxide (SnO_2) sensitive layer, measuring electrode and heater are fixed into a crust made by plastic and stainless steel net. The heater provides necessary work conditions for work of sensitive components. The enveloped MQ-6 have 6 pin ,4 of them are used to fetch signals, and other 2 are used for providing heating current.

Electric parameter measurement circuit is shown as Fig.2

E. Sensitivity characteristic curve

Fig.2 sensitivity characteristics of the MQ-6

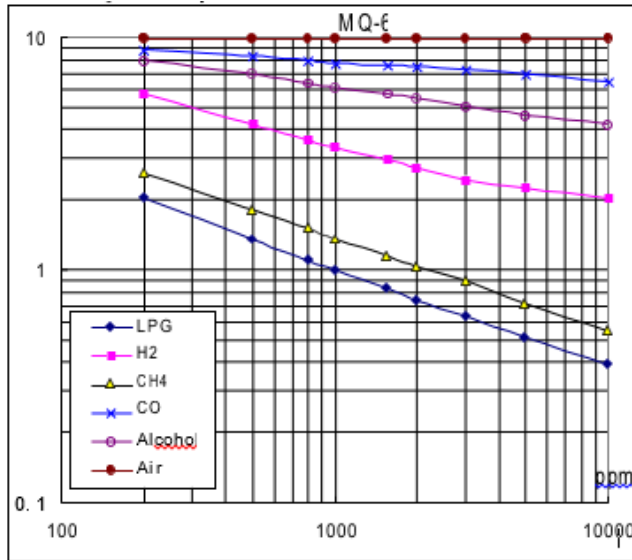


Fig.3 is shows the typical sensitivity characteristics of the MQ-6 for several gases.

ig their: Temp: 20°C,
Humidity: 65%, O_2
concentration 21%
 $R_L=20k \Omega$
Ro: sensor resistance at 1000ppm of LPG
in the clean air.
Resistance at various
concentrations of gases.

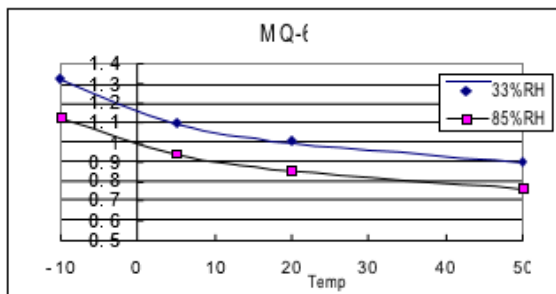


Fig.4 is shows the typical dependence of the MQ-6 on temperature and humidity.

Ro: sensor resistance at 1000ppm of LPG in air at 33%RH and 20 degree.
R0: sensor resistance at 1000ppm of LPG in air at different temperatures and humidity

SENSITIVITY ADJUSTMENT

Resistance value of MQ-6 is difference to various kinds and various concentration gases. So, When using this components, sensitivity adjustment is very necessary. we recommend that you calibrate the detector for 1000ppm of LPG concentration in air and use value of Load resistance (R_L) about $20K \Omega$ ($10K \Omega$ to $47K \Omega$).

When accurately measuring, the proper alarm point for the gas detector should be determined after considering the temperature and humidity influence.