



Ana Lucía Paredes-Doig^{1,*}, María del Rosario Sun-Kou², Gino Picasso-Escobar¹, Elizabeth Doig-Camino³, Adolfo La Rosa-Toro¹

¹Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210- Lima 25- Perú.

²Sección Química. Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú.

³Sección Matemáticas. Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú.

*Autor para correspondencia: anludoig@gmail.com

Recibido: 3 de Marzo de 2017. Aceptado: 10 de Agosto de 2017.

Preparación, caracterización y aplicación de sensores de Pd-SnO como nariz electrónica en la clasificación de vinos peruanos y su comparación con técnicas cromatográficas

Resumen

Se prepararon sensores basados en SnO dopados con paladio (0, 1, 3, 5 y 7%) mediante el método de impregnación húmeda. Para caracterizarlos, se usaron las técnicas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), adsorción y desorción de N₂ (BET), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los sensores se evaluaron con etanol para que conformaran, junto a dos sensores comerciales, una nariz electrónica (*E-nose*) que lograra detectar componentes volátiles del aroma en vinos peruanos. Los resultados fueron interpretados a través del análisis de componentes principales (PCA) con la finalidad de buscar una técnica que complementase la información recolectada por la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida (HPLC), y justamente comparando los PCAs obtenidos del GC y el HPLC con los resultantes de la *E-nose* se encontró que estos últimos clasificaban mejor las muestras. Fue posible diferenciar tanto vinos de la misma uva como de distinta cepa. Además, se logró detectar vinos adulterados, lo cual contribuye a la industria vitivinícola en el control de su producción con la finalidad de mejorar la calidad de esta bebida para el consumidor.

Palabras clave: sensor de gas, paladio, nariz electrónica, vinos peruanos.

Preparation, characterization, and application of Pd-SnO sensors as an electronic nose in Peruvian wine classification and its comparison with chromatographic techniques

Abstract

SnO-based sensors doped with palladium (0, 1, 3, 5 and 7%) were prepared by the wet impregnation method. To characterize them, the techniques of infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), adsorption and desorption of N₂ (BET), XRD, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray dispersive energy (EDX) spectroscopy were used. The sensors were evaluated with ethanol to form, together with two commercial sensors, an electronic nose (*E-nose*) that could detect volatile aroma components in Peruvian wines. The results were interpreted through principal component analysis (PCA) to find a technique that complemented the information collected by gas chromatography (GC) and liquid chromatography (HPLC), and by comparing the PCAs obtained from GC, and HPLC with those resulting from *E-nose*. It was found that the latter classified the samples better. It was possible to differentiate both wines from the same grape and from a different strain, and to detect adulterated wines, which contributes to the wine industry in controlling its production to improve the quality of this drink for the consumer.

Keywords: Gas sensor, palladium, electronic nose, Peruvian wine.

Preparação, caracterização e aplicação de sensores de Pd-SnO como nariz eletrônico na classificação dos vinhos peruanos e sua comparação com técnicas cromatográficas

Resumo

Os sensores baseados em SnO dopados com paládio (0, 1, 3, 5 e 7%) foram preparados pelo método de impregnação por via húmida. Para caracterizá-los, as técnicas de espectroscopia infravermelha com transformação de Fourier (FTIR), adsorção e desorção de N₂ (BET), XRD, microscopia eletrônica de varredura SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Os sensores foram avaliados com etanol para formar, junto com dois sensores comerciais, um nariz eletrônico (*E-nose*) que poderia detectar componentes de aroma volátil em vinhos peruanos. Os resultados foram interpretados através da análise de componentes principais (PCA) para encontrar uma técnica que complementasse a informação coletada por cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida (HPLC) e comparando os PCA obtidos de GC e HPLC com os resultantes do *E-nose*, descobriu-se que este classificou melhor as amostras. Foi possível diferenciar os vinhos da mesma uva e de uma variedade diferente. Além disso, foi possível detectar vinhos adulterados, o que contribui para a indústria do vinho no controle de sua produção, a fim de melhorar a qualidade desta bebida para o consumidor.

Palavras-Chave: sensor de gás, paládio, nariz eletrônico vinhos peruanos.

Introducción

La calidad sensorial de los alimentos está basada en sus propiedades (olor, sabor, color y textura) (1). Las propiedades del aroma de los alimentos y las bebidas se deben fundamentalmente a la presencia de compuestos lo suficientemente volátiles en su matriz, llegan a interactuar con los receptores olfativos (2).

Ahora bien, en el caso particular del vino el aroma es la propiedad que más contribuye en su percepción (3, 4). Los compuestos volátiles presentes en la matriz del vino se derivan de la uva, de los procesos de pre-fermentación y fermentación, y del proceso de envejecimiento de la bebida (5, 6). Un análisis de los compuestos volátiles, su identificación y evaluación cuantitativa podría constituir una fuente valiosa de información de la calidad del vino (7), de allí la importancia de la clasificación de vinos (5).

Sin embargo, los métodos analíticos existentes para analizar la calidad y la composición de vinos y bebidas alcohólicas como la cromatografía de gases, en algunos casos acoplada a espectrometría de masas (8-10), no son metodologías habitualmente adoptadas por la industria debido a su alto costo y a que requieren un largo tiempo de análisis, así como también al empleo de solventes considerados contaminantes.

En una industria vitivinícola moderna y sostenible, factores como velocidad en el análisis, bajo costo, facilidad en la preparación de la muestra y la interacción con el ambiente son de gran importancia. Así, para que la industria del vino pueda responder a los cambios en la demanda, tanto de los consumidores como del mercado, es importante tener metodologías que permitan evaluar las propiedades de calidad sensorial a través de medidas objetivas como el análisis de compuestos volátiles, que proporcionan una información confiable relacionada con la calidad de la bebida (11, 12).

En los últimos años, se ha incrementado el interés de la industria alimentaria por técnicas o sistemas de diferenciación de muestras para la determinación de las características de calidad de alimentos y bebidas (13,14). Estas técnicas son relativamente económicas, fáciles de utilizar y, por lo general, requieren muy poco o nada de preparación de la muestra, además pueden ser usadas en la línea de producción o fuera de ella (11). La nariz electrónica forma parte de estos sistemas.

Una nariz electrónica está basada en un conjunto de sensores de gas de diferentes características. La señal de respuesta temporal de cada uno de ellos, cuando se los expone a compuestos volátiles de una muestra, genera señales eléctricas que son digitalizadas y analizadas a través de métodos quimiométricos como el análisis de componentes principales (PCA) para la diferenciación de patrones (15).

Debido a que tanto la producción como el consumo de vinos peruanos se ha incrementado en más de un 50% en los últimos años, el interés en el control de su elaboración ha aumentado también (16). Por tanto, el presente trabajo tiene como objetivo la diferenciación de vinos peruanos a través de una nariz preparada en el Laboratorio de Físicoquímica de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), así como comparar los resultados de esta técnica con métodos cromatográficos para evaluar la cooperación de estas técnicas en la clasificación de los vinos.

Materiales y métodos

Preparación de óxidos y sensores

Los métodos de preparación se describen en un trabajo previo (21).

Caracterización de óxidos

Adsorción-desorción de nitrógeno

Se empleó un equipo Micromeritics modelo Gemini VII 2390t. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a una temperatura de 250 °C durante 2 h. Se cuantificó la cantidad de nitrógeno adsorbido a 77 K variando las presiones relativas (P/P_0) entre 0,01 hasta valores cercanos a 1. La superficie específica se calculó de acuerdo al método BET. Se determinó el área microporosa empleando el método *t-plot*. El área mesoporosa se calculó por diferencia entre la superficie específica (S_{BET}) y el área microporosa. El diámetro medio de poro se determinó empleando el método BJH.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para estos ensayos se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600. Se mezcló el SnO con KBr en una relación de 1/300 en una prensa hidráulica marca Perkin Elmer. Esto con el fin de preparar una pastilla que se colocó en el porta muestra y se analizó en el espectrofotómetro, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . En todos los casos se graficaron los valores de transmitancia versus el número de onda.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de los SnO dopados con Pd se llevó a cabo en un microscopio SEM marca FEI modelo Quanta 650. El equipo posee tres modos de imágenes: alto vacío, bajo vacío y ESEM con una magnificación de 7 X a 100000 X. Las micrografías SEM fueron tomadas con tres sistemas de detección: electrones secundarios (LFD), electrones retrodispersivos (SSD) y detección mixta (MIX). La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) permitió determinar la composición elemental de las muestras. Estas muestras fueron depositadas sobre una oblea de grafeno para hacerlas conductoras.

Difracción de Rayos X

Para el análisis de la estructura cristalina de las muestras se usó un difractor marca Rigaku modelo MINIFLEX II. El análisis de las fases cristalinas presentes en la muestra se llevó a cabo mediante la comparación de los difractogramas experimentales reportados en los perfiles de difracción con los obtenidos de la base de datos PDF-2 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD®) a través de software MATCH! en el rango de 15 a 75 °.

Evaluación de los vinos mediante GC y HPLC

La detección de alcoholes en vinos fue analizada mediante sensores y a través de las técnicas de GC y HPLC. La información fue posteriormente analizada a través de un PCA a fin de poder ser comparada con los datos obtenidos a través del arreglo de sensores.

Cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS)

Se usó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 7890A acoplado a un detector selectivo de masas Agilent Technologies 5975. Se empleó una columna capilar polar Agilent Technologies HP-FFAP (30 m x 250 μm x 0,25 μm).

Se utilizó el método descrito por Ortega *et al.* (23). En un tubo de centrifuga de 15 mL se colocaron 4,5g de $(\text{NH}_2)\text{SO}_4$, 3 mL de vino, 7 mL de agua mili-Q y 1 mL de CH_2Cl_2 . Se agitó cada tubo por 1 h y luego se centrifugó a 2500 rpm por 10 min, observándose la formación de dos fases. Luego se inyectó la fase de CH_2Cl_2 en el GC-MS. La temperatura inicial del análisis se mantuvo a 60 °C por 3 min. Luego se aplicó un gradiente de temperatura a una velocidad de 4 °C/min hasta alcanzar 170 °C, manteniendo esta temperatura final por 12 min. El gas de arrastre usado fue helio a un flujo de 0,6 mL/min. El volumen de inyección fue de 3 μL con un split ratio de 1:5. Posteriormente, se identificaron los picos y tiempos de retención para realizar después el análisis de componentes principales (PCA).

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Las mediciones por HPLC se hicieron bajo las condiciones cromatográficas del método propuesto por Lamuela-Raventós *et al.* (24). El equipo utilizado fue un HPLC de marca SHIMADZU, modelo Nexera X2 con un detector incorporado de fotoarreglo de diodos.

Se utilizó un flujo de 1,0 mL/min y la fase móvil consistió en una mezcla de eluyente A (1% de CH_3COOH en agua) y eluyente B (1% de CH_3COOH en CH_3CN) teniendo en cuenta la siguiente secuencia: durante 10 min se inyectó 82% A y 18% B; en los siguientes 10 min, se inyectó 60% A y 40% B; finalmente, durante 10 min 100 % A. Las muestras fueron pasadas por un filtro Whatman 0,45 μm y luego inyectadas directamente al HPLC. El volumen de inyección de la muestra fue de 10 μL . Las determinaciones por HPLC fueron realizadas por duplicado. Por último, se identificaron los picos y tiempos de retención para hacer el PCA.

Distribución de los sensores en la nariz electrónica

Un set de cuatro sensores con características diferentes, como se muestra en la Tabla 1, fueron agrupados en la cámara de gas. Se hizo un sistema que permitiese medir y guardar los cambios de conductividad presentados por los sensores al estar en contacto con el vapor o la muestra gaseosa. Luego, estos resultados fueron analizados por un método de reconocimiento de patrones (PCA) haciendo uso de los programas MATLAB, Sirius y Origin.

Tabla 1. Sensores empleados en la Nariz Electrónica.

Sensor	Material	Lugar de elaboración
S1	Pd-SnO (5% Pd)	Laboratorio de investigación en Físico-química de la PUCP.
S2	SnO (0% Pd)	Laboratorio de investigación en Físico-química de la PUCP.
MQ-2	SnO ₂ Sensibilidad al GLP.	Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., Ltd
MQ-3	SnO ₂ Sensibilidad al etanol.	Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., Ltd

Vinos seleccionados para el estudio

Vinos peruanos de diferentes variedades se seleccionaron en el estudio. La información de la marca, variedad, característica, año y código se encuentra en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Nomenclatura de los vinos de la cepa Malbec.

Marca	Variedad	Año	Características	Código
Queirolo Magdalena	Malbec y Tannat	2014	Tinto	M1
Vittoria de Taberero	Malbec	2015	Tinto	M2
Rubini de Ocucaje	Malbec	2015	Tinto	M4
Gran Tinto de Tacama	Malbec/Petit Verdot/Tannat	2014	Tinto	M5

Tabla 3. Nomenclatura de los vinos de diferente tipo.

Vinos	Variedad	Nombre	Características
Gran Blanco (Tacama)	Sauvignon Blanc/Chenin/Chardonnay	V1	Blanco
Rosé (Tacama)	Tannat/Petit Verdot	V2	Tinto
Gran Tinto (Tacama)	Malbec/Petit Verdot/Tannat	M5	Tinto
Viñas Solari Borgoña	No se menciona	A1	Tinto
Moscato Solari	No se menciona	A2	Tinto
Mistela Italia/La Viña	No se menciona	A3	Tinto
Borgoña/Nuevo Milenio	No se menciona	A4	Tinto
Tres coronas/Borgoña	No se menciona	A5	Tinto

Tratamiento de la muestra

En cada ensayo se utilizó una muestra de 40 mL de vino, a una temperatura de 200 °C en el calentador. El tiempo de análisis fue de 6 min por muestra.

Resultados y discusión

Caracterización de los sensores de SnO dopados con Pd

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 1a se muestran los espectros FTIR de los sensores con diferentes contenidos de Pd. Aproximadamente a 3400 cm^{-1} aparece una leve señal que se atribuye a los grupos -OH del agua absorbida. Para la muestra de SnO sin dopar, la señal más fuerte aparece en la vibración de estiramiento del grupo Sn-O y a la vibración de flexión O-Sn-O (25).

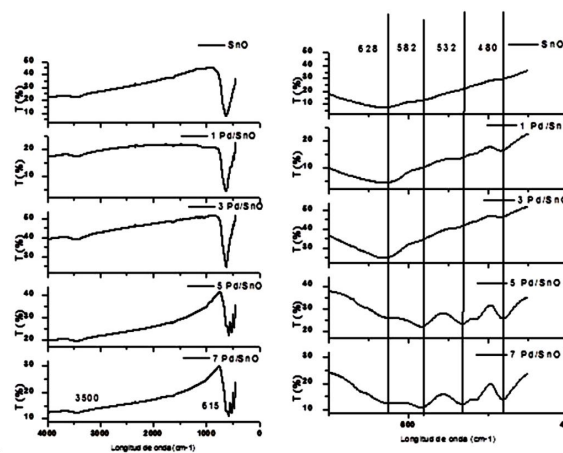


Figura 1. Espectros FTIR de los sensores con diferente contenido de Pd. Izquierda: Rango 4000 a 400 cm^{-1} ; derecha: Rango 1000 a 400 cm^{-1} (ampliación).

La incorporación de Pd en el SnO se manifiesta en variaciones en esta última banda. En la Figura 1b se han ampliado los espectros FTIR para poder apreciar los cambios. En las muestras con bajo contenido de Pd (1 Pd/SnO y 3 Pd/SnO) aparece una pequeña banda alrededor de los 500 cm⁻¹ que pueden ser por interacciones Sn-O-Pd. En las muestras 5 Pd/ SnO y 7 Pd/SnO aparecen dos bandas pequeñas a 514 y 532 cm⁻¹, que podrían ser debido a vibraciones de estiramiento Pd-O debido al mayor contenido de Pd.

Adsorción-desorción de nitrógeno

Los resultados de la caracterización textural de los SnO con y sin dopaje se muestran en la Tabla 4. Se observa que todas las muestras presentan valores bajos de área superficial, característico en muestra de SnO. El valor más bajo (2,8 m²/g) lo presenta el SnO puro.

Tabla 4. Valores del área superficial de los óxidos de estaño dopados con paladio.

Muestra de sensor	Contenido de Pd en el sensor (%)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
SnO	0	2,80	31,72
1 Pd/SnO	1	3,34	35,93
3 Pd/ SnO	3	3,60	30,48
5 Pd/ SnO	5	4,52	41,17
7 Pd/ SnO	7	4,70	26,95

Se puede notar que al aumentar el porcentaje de Pd también aumenta el área superficial, lo que sugiere que la detección sería mejor para los casos de los óxidos dopados con 5% y con 7% por tener mayor área superficial. Estos materiales presentan muy poca porosidad. El tamaño de poro también es mayor para el óxido dopado al 5% (41 nm), pero no para el óxido al 7% Pd (26,95 nm). Por lo anterior, no se puede establecer que exista una relación asociada al incremento del contenido de Pd. En las Figuras 2-4 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de N₂ de las muestras de SnO con y sin dopaje.

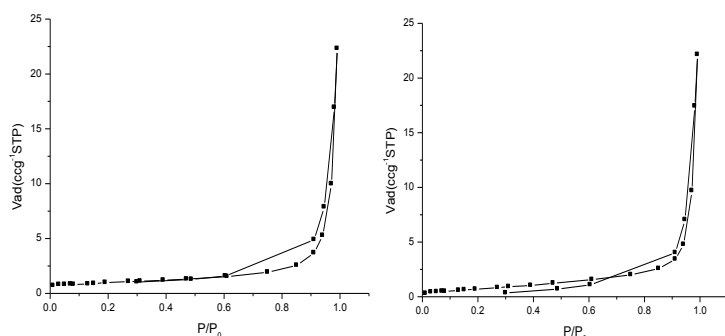


Figura 2. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para el SnO sin dopar (izquierda) y para la muestra 1 Pd/ SnO (derecha).

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isothermas son del tipo IV con un bucle de histéresis del tipo H1, lo cual es característico de sólidos mesoporosos con poros tipo cilíndrico (26).

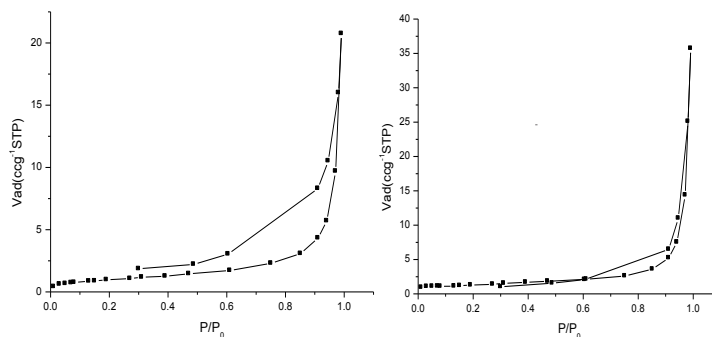


Figura 3. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para la muestra 3 Pd/ SnO (izquierda) y para la muestra 5 Pd/ SnO (derecha).

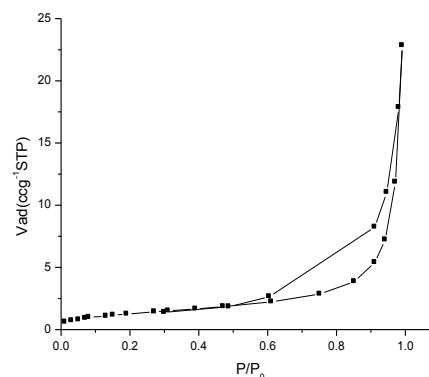


Figura 4. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para la muestra 7 Pd/SnO.

Como se observa en las isothermas, para valores bajos de presión relativa (P/P₀), el volumen de gas adsorbido parte de cero, lo que demuestra que estos óxidos no presentan microporosidad. La forma de las isothermas es muy similar, con ligeras variantes en la rama de desorción, debido a la poca cantidad de puntos obtenidos y al proceso de desorción mismo.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 5 se muestra la morfología de los SnO con y sin dopaje. La Figura 5a presenta partículas de tamaño irregular, bastante aglomeradas. Las muestras 1 Pd/SnO, 3 Pd/SnO y 7 Pd/SnO presentan una morfología similar al SnO sin dopar, en tanto que la muestra 5 Pd/SnO (Figura 5d) presenta una mayor compactación de las partículas.

Los resultados del análisis EDX de la muestra 5 Pd/SnO (Figura 6) indica la presencia de picos que corresponden al estaño y evidencian la composición fundamental del óxido estudiado. El contenido de paladio en esta muestra fue de 4,32% (Tabla 5), lo cual está en concordancia con el contenido teórico de Pd en la muestra.

Tabla 5. Porcentaje en peso de los elementos en las muestras de óxido.

Porcentaje en peso (%)	Sn	O	Pd
SnO	85,62	11,89	0
1 Pd/SnO	87,14	12,06	0,8
3 Pd/SnO	88,50	8,76	2,74
5 Pd/SnO	85,44	10,24	4,32
7 Pd/SnO	89,06	8,97	1,97

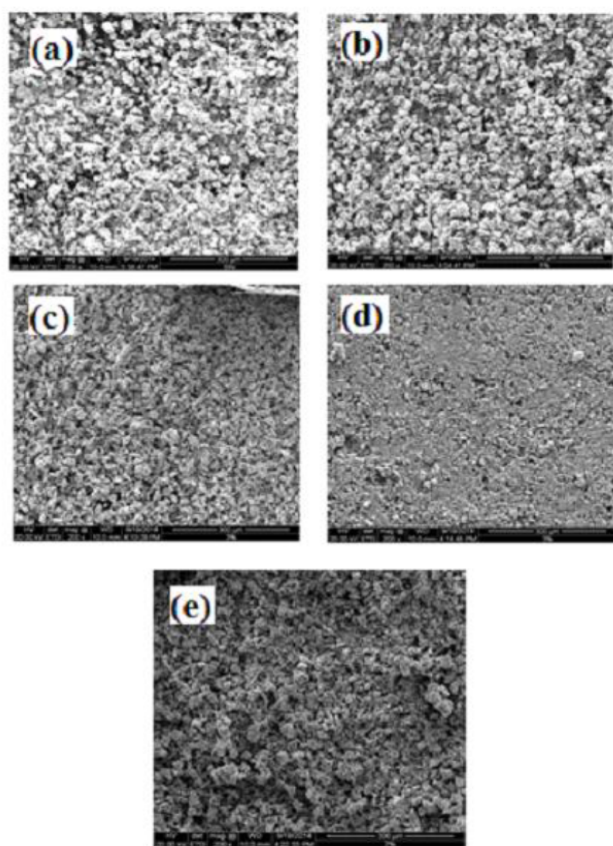


Figura 5. Micrografías del SnO sin dopar y dopados con diferentes porcentajes de Pd utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM, 200X). a) SnO; b) 1 Pd/SnO; c) 3 Pd/SnO; d) 5 Pd/SnO; e) 7 Pd/SnO.

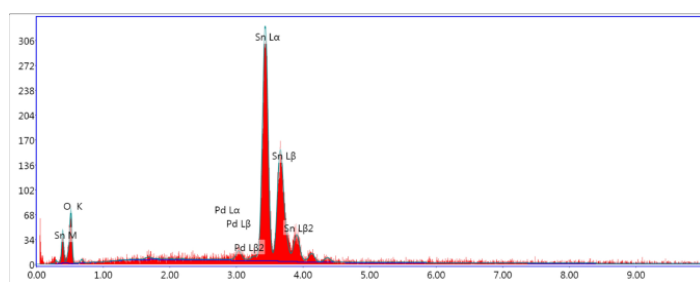


Figura 6. Resultados EDX del sensor dopado con 5%Pd (5 Pd/SnO).

Difracción de rayos X (XRD)

La pureza de fase de las muestras preparadas se examinó por difracción de rayos X. Todos los picos en el patrón de XRD de la muestra se pueden asignar al SnO cúbico.

En la Figura 7 se observa que, conforme aumenta el porcentaje de Pd, la intensidad de las señales disminuye, lo que indica la posible reducción en el tamaño de los cristales. Un tamaño de los cristales más pequeño proporciona una mayor superficie para la exposición al gas de prueba, lo que aumenta la probabilidad de interacción gas-sólido, aumentando así la respuesta (27).

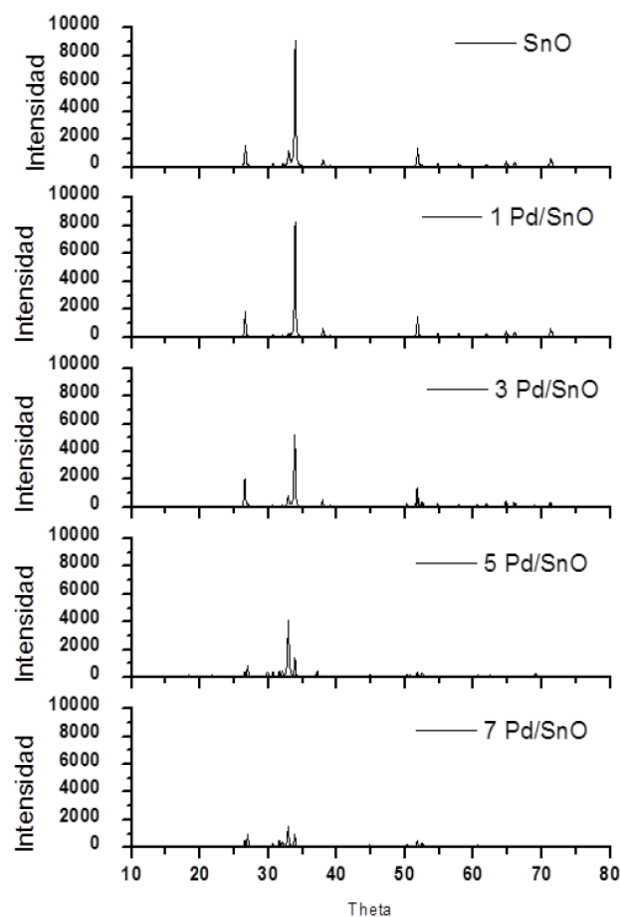


Figura 7. Difractogramas de los óxidos de estaño sin dopar y con dopaje.

No se puede afirmar, solamente con el estudio de XRD, que el Pd formó alguna fase en la estructura del óxido. Sin embargo, a través de la técnica SEM se pudo ver que el Pd se encuentra adherido al SnO. Lo más probable es que por el método usado en la preparación de los óxidos dopados (impregnación húmeda), los resultados correspondan solo a una adhesión del Pd.

Selección de dos sensores preparados en el laboratorio

Se hicieron mediciones de los sensores con diferentes alcoholes a una temperatura de 266 °C, seleccionada en un estudio anterior (21). Según las diferencias más marcadas entre las sensibilidades de los sensores, se escogieron los que contenían 0 y 5 % de Pd. Estos valores de voltaje se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores de sensibilidad para todos los sensores preparados.

	SnO sin dopar	1 Pd/SnO	3 Pd/SnO	5 Pd/SnO	7 Pd/SnO
Metanol	2,25	6,21	1,78	7,16	3,55
Etanol	1,17	4,50	1,24	5,58	2,98
N-Butanol	1,17	3,70	2,21	2,70	1,75
1-Octanol	0,19	0,99	0,71	1,14	0,31

Arreglo de Sensores: Nariz electrónica

Evaluación de la nariz electrónica en la detección de vinos de distinta cepa

Por muchos años, enólogos, catadores y especialistas en el tema vitivinícola, han diferenciado los vinos de diferente tipo usando sus sentidos. Sin embargo, esto da resultados bastante subjetivos. Por ello, en la actual investigación se utilizó una nariz electrónica para hacer una diferenciación automatizada de los vinos. Para este ensayo se seleccionaron los vinos de diferentes cepas con el objetivo de evaluar si la nariz electrónica podía distinguir vinos de diferente tipo: Gran Blanco (V1), Rosé (V2) y Gran Tinto (M5).

El PCA (Figura 8) muestra las diferencias entre los tres tipos de vinos; se tiene una varianza total del 86%. Se observa un drift significativo entre las mediciones de una misma muestra. Esto puede deberse a que no todas las respuestas de los sensores fueron exactamente iguales tanto en la etapa de detección como en la de purga del vapor de vino. Existen varios factores que pueden provocar lo anterior, pero el más importante es la contaminación o saturación del sensor, lo que puede impedir que cada sensor se encuentre en las mismas condiciones para cada medición.

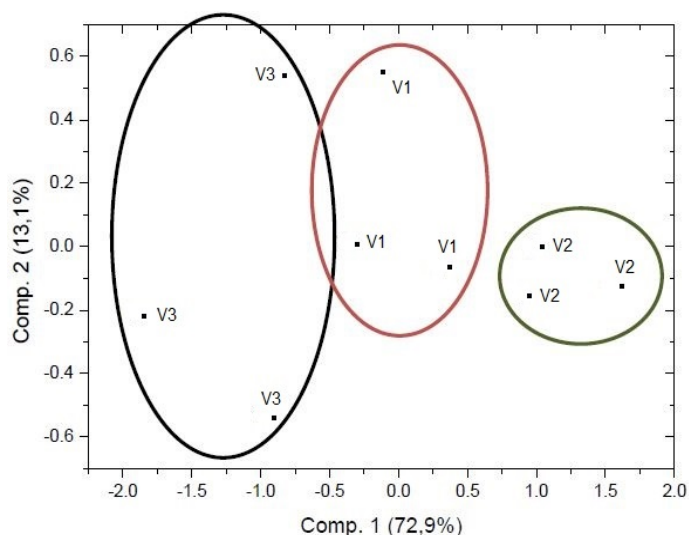


Figura 8. PCA obtenido en el análisis de los vinos V1, V2 y M5.

De las correlaciones de la primera componente del PCA se pudo hallar que el vino tinto (M5) tiene una correlación negativa, por lo que es muy probable que su detección no haya sido tan buena como la del vino rosé (V2), con una correlación positiva. El vino blanco mostró una correlación cercana a cero.

Análisis de vinos provenientes de la misma cepa Malbec

Para este ensayo se analizaron vinos tintos con contenidos alcohólicos de 12% y pH entre 3,6 a 3,9 de la variedad de uva Malbec: Queirolo Magdalena (M1); Vittoria de Taberner (M2); Rubini de Ocucaje (M4) y Gran Tinto de Tacama (M5).

En el PCA (Figura 9) las dos primeras componentes explican el 86,7% de la varianza total. Los puntos obtenidos de cada vino se pueden unir dando una forma parabólica, por lo que podría reconocerse un drift parabólico. Estos vinos son muy similares entre sí porque todos están elaborados con la misma variedad de uva y tienen un contenido de alcohol similar. Esto explica que los resultados tengan la misma distribución.

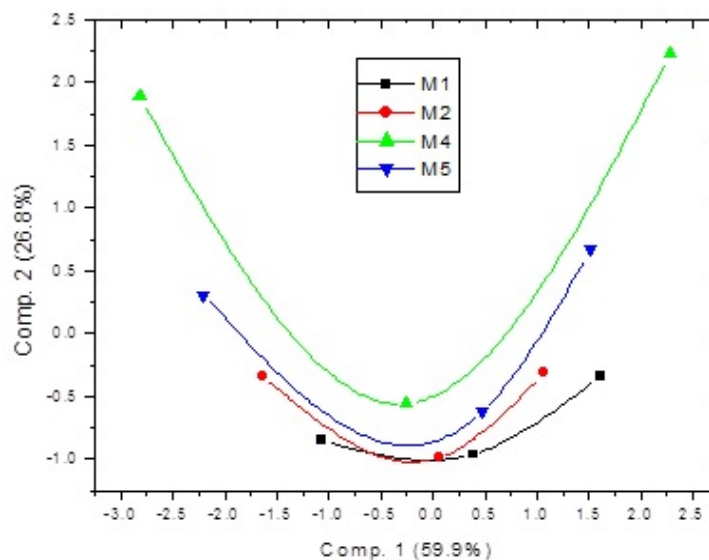


Figura 9. PCA obtenido en el análisis de los vinos M1, M2, M4 y M5 con la misma cepa Malbec.

El vino que presenta menor dispersión es el M1 (el más económico) mientras el que presenta mayor dispersión es el M4 (el más caro). Esto indica que podría existir una relación entre el patrón de aroma del vino y el precio del vino.

Análisis de los vinos fraudulentos

La industria vitivinícola en el Perú cada vez mejora e incrementa su producción, por lo que el control de calidad y detección de posibles vinos fraudulentos es de gran relevancia (28). Las muestras estudiadas se compararon con el vino tinto adulterado identificado como A1, cuyo contenido alcohólico es de 12% y su pH de 3,17. En el PCA que se muestra en la Figura 10, las dos primeras componentes explican el 98,4 % de la varianza total. Se puede observar que los tres puntos obtenidos con la muestra A1 son opuestos a los resultados reportados para los vinos V1, V2 y M5 (Figura 8). Esto estaría mostrando que una mayor distancia podría indicar alteraciones en el aroma, lo que podría ser un indicio de una adulteración de la composición del vino. Lo que sugiere que la nariz electrónica preparada es una herramienta confiable en la detección de posibles vinos adulterados.

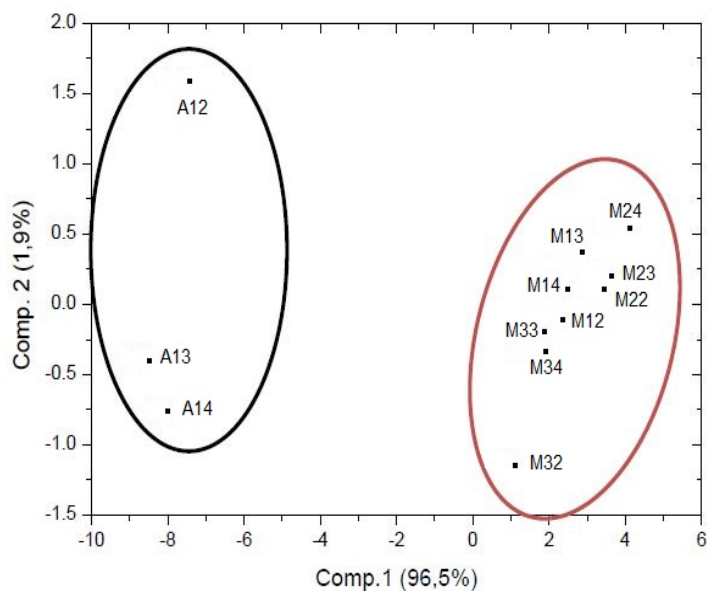


Figura 10. PCA obtenido en el análisis de los vinos comerciales y un fraudulento.

En la Figura 11 los resultados del PCA muestran que el vino identificado como A1 se ubica en forma muy separada a los vinos de la variedad Malbec. Nuevamente esto indicaría fuertes alteraciones del aroma lo que podría indicar alteraciones de la composición del vino. Con una varianza total de 92,5% se puede establecer que la nariz electrónica puede diferenciar los vinos tintos comerciales de los adulterados..

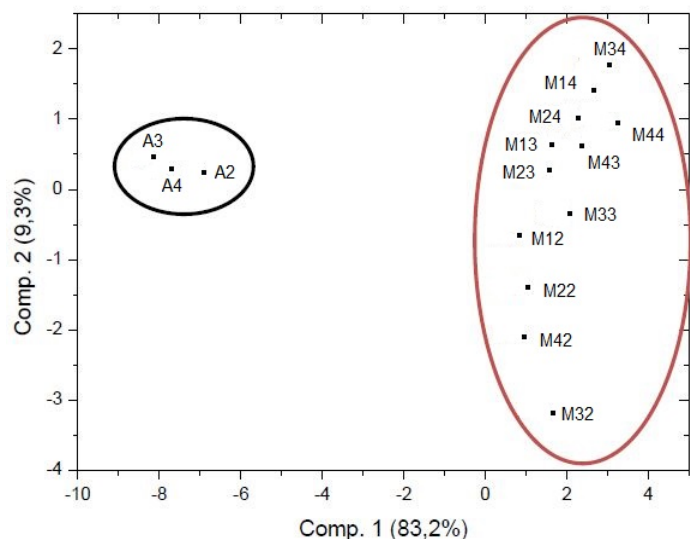


Figura 11. PCA obtenido en el análisis de los vinos A1, M1, M2, M4 y M5.

Todos los vinos comerciales mostraron correlaciones positivas, lo que indica que la sensibilidad de los sensores es mejor para este tipo de vinos. Por el contrario, la muestra A1 mostró una correlación negativa, por lo que el voltaje máximo de la señal de los sensores es más bajo. Al igual que en los ensayos anteriores, en el PCA mostrado en la Figura 11, el vino A1 muestra una correlación negativa y los vinos comerciales, una correlación positiva.

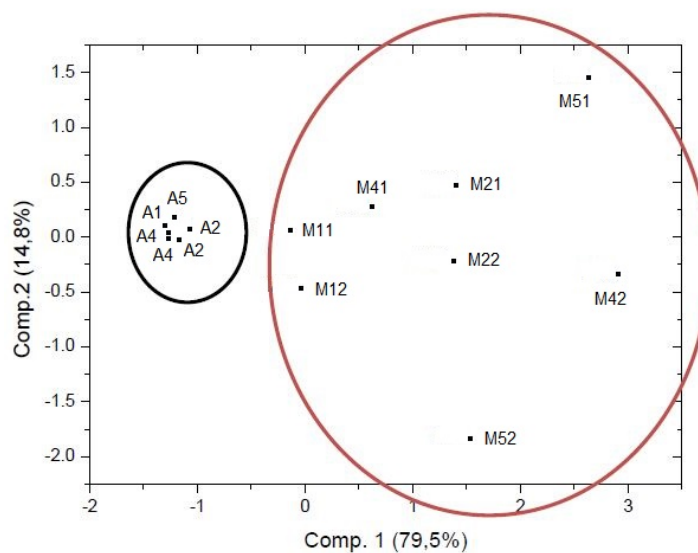


Figura 12. PCA de los resultados obtenidos mediante HPLC.

Análisis PCA de los resultados obtenidos mediante HPLC

Las muestras de vinos analizados mediante la técnica HPLC mostraron un coeficiente de variación entre 2% y 3,6%. Por lo anterior, se procedió a hacer el análisis PCA. Las alturas de los picos oscilaron de 0 a 600 mAU y las áreas corresponden de 1300 a 4300000 mV·min.

Adicionalmente, se realizó un PCA con los cromatogramas obtenidos de los vinos comerciales y adulterados con el fin de comparar la información que proveen estas técnicas y discernir cuál de ellas es más conveniente para este estudio. La utilidad de hacer un PCA con los cromatogramas de las muestras recae en el hecho de comparar los resultados de la nariz electrónica con las técnicas habituales como son HPLC y GC.

El PCA aplicado a los resultados obtenidos del HPLC alcanzó 94,3 % de la varianza (Figura 12) y allí también pueden diferenciarse los vinos comerciales de los adulterados. Sin embargo, puede verse que no es muy confiable realizar PCA a los cromatogramas ya que los vinos comerciales que se encuentran repetidos no mantienen un mismo lugar en la gráfica, es decir, el drift entre dos mediciones de la misma muestra es bastante grande. Pese a esto, puede considerarse que el error está en el proceso de integración de las señales del cromatograma. Por tanto, siendo esta técnica una de las mejores para diferenciar componentes líquidos, podemos afirmar que podría complementar la información dada por una nariz electrónica.

PCA de los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases (GC)

En el PCA realizado (Figura 13) a partir de los cromatogramas obtenidos en el GC de los vinos comerciales y adulterados se observa que los vinos comerciales no se diferencian bien de los posibles vinos adulterados. Por lo anterior, la técnica de cromatografía de gases no podría ser usada para compararse con los resultados del PCA de una nariz electrónica. Esto es muy importante debido a que lo analizado por una nariz electrónica es la composición volátil del vino.

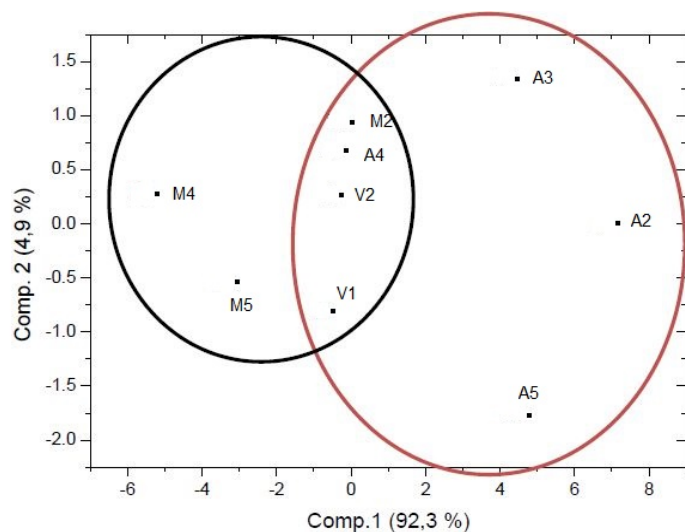


Figura 13. PCA de los resultados obtenidos mediante GC de los vinos comerciales y adulterados

Lo que puede verse de los resultados de estas técnicas estándar en la evaluación de muestras, tanto gaseosas como líquidas, es que ambas son más empleadas en un análisis cuantitativo y de identificación de compuestos. Por lo que, cuando se trata de aplicarles análisis multivariable de datos como el PCA, estas técnicas no responden igual que una nariz electrónica. Esto nos dice que en una industria como la vitivinícola, en la cual interesa más un análisis sensorial o cualitativo, sería más apropiado utilizar una nariz electrónica para el análisis de muestras y diferenciación entre ellas.

Conclusiones

Se logró preparar sensores de SnO con diferentes proporciones de Pd, los cuales fueron caracterizados y seleccionados para la construcción del arreglo de sensores. Con la nariz electrónica construida, se diferenciaron vinos de diferente tipo (blanco, rosé, tinto) y de la misma variedad de posibles vinos adulterados.

Se observó que, a pesar de que la nariz electrónica desarrollada, basada en cuatro sensores, no posee un sistema de control de flujo de gas, los resultados para el caso de la diferenciación de vinos peruanos son muy favorables en comparación con los obtenidos con las técnicas tradicionales, lo que permite proponer este prototipo para su aplicación en la industria vitivinícola. La nariz electrónica puede complementar la información obtenida con métodos cromatográficos (GC y HPLC) y ser una alternativa más económica, de fácil implementación y posiblemente portátil.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Ciencia Activa-CONCYTEC (Proyecto 159-2015 FONDECYT), a la Pontificia Universidad Católica del Perú, y a la Universidad Nacional de Ingeniería por el soporte financiero para el desarrollo de esta investigación.

Referencias

1. Charters, S.; Pettigrew, S. The dimensions of wine quality. *Food Qual. Prefer.* **2007**, *18* (7), 997-1007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2007.04.003>.
2. López de Lerma, M.N.; Bellincontro, A.; García-Martínez, T.; Mencarelli, F. Moreno, J.J. Feasibility of an electronic nose to differentiate commercial Spanish wines elaborated from the same grape variety. *Food Res. Int.* **2013**, *51*, 790-796. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.036>.
3. Jackson, R.S. *Wine Science: Principles, Practice, Perception*, 2nd ed. Academic Press: San Diego, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-012373646-8.50014-7>.
4. Lozano, J.; Garcia, A.; Garcia, C.J.; Alvarez, F.; Gallardo, R. Wine Classification with Gas Sensors Combined with Independent Component Analysis and Neural Networks. *LNCS.* **2009**, *5517*, 1280-1287. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-02478-8_160.
5. Lozano, J.; Arroyo, T.; Santos, J.P.; Cabellos, J.M.; Horrillo, M.C. Electronic nose for wine ageing detection. *Sens. Actuators, B.* **2008**, *133*, 180-186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.011>.
6. Thorngate, J.H. The physiology of human sensory response to wine: a review. *Am. J. Enol. Vitic.* **1997**, *48*, 271-279.
7. Polášková, P.; Herzage, J.; Ebeler, S.E. Wine flavor: Chemistry in a glass. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2478-2489. DOI: <https://doi.org/10.1039/b714455p>.
8. Soumalainen, L.; Nykanen, H. *Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages*. Dordrecht: Reidel, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1002/food.19830271020>.
9. Maarse, H. *Volatile compounds in foods and beverages*. Marcel Dekker: New York, 1991.
10. Flamini, R.; Tardi, P. *Mass spectrometry in grape and wine chemistry*. John Wiley and Sons Inc.: New Jersey, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470552926.ch6>.
11. Smyth, H.; Cozzolino, D. Instrumental Methods (Spectroscopy, Electronic Nose, and Tongue) As Tools to Predict Taste and Aroma in Beverages: Advantages and Limitations. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1429-1440. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300076c>.
12. San Juan, F.; Cacho, J.; Ferreira, V.; Escudero, A. Aroma chemical composition of red wines from different price categories and its relationship to quality. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 5045-5056. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf2050685>.
13. Santonico, M.; Bellincontro, A.; De Santis, D.; Di Natale, C.; Mencarelli, F. Electronic nose to study postharvest dehydration of wine grapes. *Food Chem.* **2010**, *121*, 789-796. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.086>.
14. Cevoli, C.; Cerretani, L.; Gori, A.; Caboni, M.F.; Gallina Toschi, T.; Fabbri, A. Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds. *Food Chem.* **2011**, *129*, 1315-1319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.126>.

15. García-Martínez, T.; Bellincontro, A.; López de Lerma, M. N.; Peinado, R. A.; Mauricio, J. C.; Mencarelli, F. *et al.* Discrimination of sweet wines partially fermented by two osmo-ethanol-tolerant yeasts by gas chromatographic analysis and electronic nose. *Food Chem.* **2011**, *127*, 1391–1396. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.130>.
16. Producción peruana de vinos. <http://gestion.pe/mercados/produccion-peruana-vinos-creceria-54-este-ano-estima-maximix-e-2105549>. Lima, 2015.
17. Calzado, J.; Comina, G.; Solís, J. Desarrollo de un sistema integrado de sensores para la caracterización organoléptica del pisco. *Rev. Investig. Fís.* **2010**, *13*, 1-8.
18. Cadahía, E.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García-Vallejo, C. Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak Woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 1790-1798. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf0006168>.
19. Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Pons, M. Maturation of red wines in oak barrels: evolution of some volatile compounds and their aromatic impact. *Sci. Aliments* **1990**, *10*, 565-587.
20. Garde-Cerdán, T.; Rodríguez-Mozaz, S.; Ancín-Azpilicueta, C. Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Res. Int.* **2002**, *35*, 603-610. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0963-9969\(01\)00151-x](https://doi.org/10.1016/s0963-9969(01)00151-x).
21. Paredes-Doig, A. L.; Sun-Kou, M. R.; Picasso-Escobar, G.; Doig-Camino, E.; Comina, G. Implementation and evaluation of an electronic nose for the alcohols detection. *Rev. Colomb. Quim.* **2016**, *45* (2), 12-18. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n2.60393>
22. Paredes-Doig, A. L.; Sun-Kou, M. R.; Comina, G. Alcohols detection based on Pd-doped SnO₂ sensors. En *Sensors (IBERSENSOR)*, 2014 IEEE 9th Ibero-American, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2014, pp.1-3. DOI: <https://doi.org/10.1109/ibersensor.2014.6995514>.
23. Salazar, R.; Espinoza, G.; Ruiz, C.; Fernández, M. D. F.; Rojas, R. Compuestos fenólicos, actividad antioxidante, contenido de resveratrol y componentes del aroma de 8 vinos peruanos. *Rev. Soc. Quím. Perú.* **2011**, *77* (2), 135-143.
24. Lamuela-Raventós, R. M.; Romero-Pérez, A. I.; Waterhouse, A. L.; De la Torre-Boronat, M. C. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 281.
25. Genzel, L.; Martin, T. P. Infrared absorption by surface phonons and surface plasmons in small crystals. *Surf. Sci.* **1973**, *34*, 33-49. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90185-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90185-4).
26. Paredes-Doig, A. L. Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. Tesis de Licenciatura. Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Octubre 2011.
27. Bagal, L. K.; Patil, J.Y.; Mulla, I. S; Suryavanshi, S.S. Influence of Pd-loading on gas sensing characteristics of SnO₂ thick films. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 4835-4844. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.073>.
28. Díaz-Delgado, R. Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica. Disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/2743/Tol1226.pdf?sequence=6>. [consultado en Mayo del 2015].

Article citation:

Paredes-Doig, A. L.; Sun-Kou, M. R.; Picasso-Escobar, G.; Doig-Camino, E.; La Rosa-Toro, A. Preparación, caracterización y aplicación de sensores de Pd-SnO como nariz electrónica en la clasificación de vinos peruanos y su comparación con técnicas cromatográficas *Rev. Colomb. Quim.* **2018**, *47* (1), 41-49. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v47n1.63070>.