



Universidad de Valladolid
Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Físicas

**Exploración del potencial de la espectroscopía Raman
portátil en la caracterización de los vinos**

Autor: José Ángel Rodríguez Gutiérrez

Tutor: Fernando Rull Pérez

Índice

1. Resumen

2. Objetivos

3. Proceso de destilación

4. Descripción licores y vinos

4.1 Descripción analítica

4.1.1 Licores

4.1.2 Vinos

4.2 Descripción molecular

4.2.1 Agua

4.2.2 Etanol

4.2.3 Metanol

4.2.4 Ácidos

4.2.5 Glicerina

4.2.6 Fenoles

5. Técnicas espectroscópicas

5.1 Descripción teórica

5.1.1 Raman

5.1.2 Infrarrojos

5.1.3 Raman VS Infrarrojos

5.1.4 Posiciones de los grupos funcionales a partir de datos bibliográficos

5.2 Descripción experimental

5.2.1 Dispersión Raman

5.2.2 FT-Raman

5.2.3 FTIR

5.2.4 ATR

6. Resultados

6.1 Licores

6.1.1 Identificación de las bandas principales

6.1.2 Cálculo del porcentaje de alcohol

6.1.3 Calidad del destilado

6.2 Vinos

6.2.1 Análisis vino líquido

6.2.2 Análisis sedimentos

6.2.2.1 Acidez

6.2.2.2 Glicerina

6.2.2.3 Fenoles

7. Conclusiones

8. Bibliografía

Resumen

Las técnicas espectroscópicas presentan grandes ventajas para el estudio de la naturaleza físico-química de los materiales (composición-estructura) por su rapidez analítica, su carácter no destructivo y su versatilidad de uso. A pesar de esto, no han sido muy utilizadas en la caracterización de vinos y licores, sin embargo, por lo apuntado más arriba, el potencial de estas para el uso en esta área es enorme. En este trabajo, se tratará de hacer un estudio preliminar de vinos y licores usando fundamentalmente técnicas espectroscópicas vibracionales (IR y Raman).

Se han estudiado diversas muestras de vinos blancos y tintos con diferente estado de degradación con el objeto de determinar productos principales asociados con este proceso. También se han estudiado productos de destilación con el objetivo de estimar espectroscópicamente el grado alcohólico y compararlo con métodos tradicionales, así como identificar otros posibles productos que no se detectan con los métodos tradicionales.

Spectroscopy techniques have great advantages for the study of the physical and chemical nature of the materials because of their analytical speed, non destructive character and versatility of use. Despite this, they have not been widely used in the characterization of wines and spirits, however, the potential of these for use in this area is huge. In this work, we try to make a study of wines and spirits using mainly spectroscopic vibrational techniques.

They have studied various samples of white and red wines with different state of degradation to determine main products associated with this process. They have also been studied distillation products spectroscopically in order to estimate the alcoholic strength and compare it to traditional methods as well as identify other possible products that are not detected with traditional methods.

Objetivos

En el trabajo relativo a los licores, uno de los objetivos que se marcarán en la práctica será el cálculo del porcentaje de alcohol en los distintos licores haciendo uso exclusivo de los espectros obtenidos de las técnicas utilizadas. Se podrá obtener dicho porcentaje haciendo un cálculo de las áreas correspondientes a las bandas exclusivas del etanol en relación con el área total, lógicamente, cuanto mayor sea este valor, mayor será el porcentaje de alcohol. Además, se podrá identificar las distintas vibraciones de los distintos enlaces tanto de las moléculas de agua como de las moléculas de etanol. Además, con el uso de estos espectros, se podrá hacer una estimación de la calidad del destilado, ya que uno de los objetivos del destilado es conseguir evitar la presencia de metanol en los licores, entonces, buscando el pico correspondiente al metanol en los espectros, se podrá ver la calidad de un destilado viendo la intensidad de dicho pico.

En el trabajo relativo a vinos, no solo se podrá observar todo lo mencionado en el apartado de licores, si no que también será posible hacer una estimación de la acidez de los vinos remitiéndonos únicamente al pico del doble enlace carbono-oxígeno que será aquel que nos marque el nivel de acidez del vino. No solo esto, si no que identificando

el resto de picos que no se encontraban en el espectro de los licores, seremos capaces de identificar los distintos compuestos moleculares del vino.

Proceso de destilación

La destilación es una técnica de laboratorio utilizada en la separación de sustancias. Esta técnica se emplea fundamentalmente en mezclas homogéneas con el fin de separar líquidos y sustancias miscibles con distintos puntos de ebullición (en nuestro caso etanol y agua, que difieren en 22°C aproximadamente su punto de ebullición), o también para separar sólidos no volátiles disueltos en líquidos.

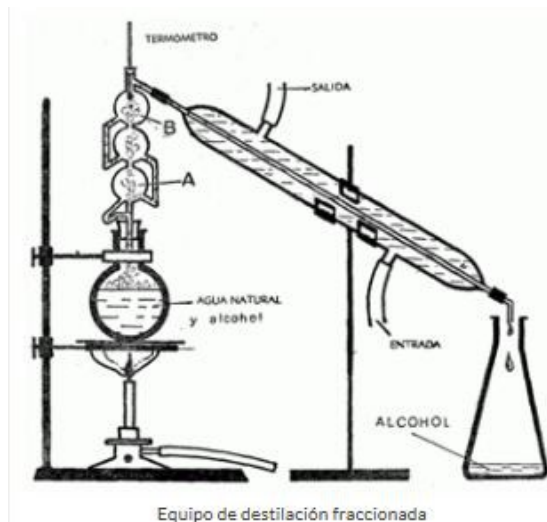
El proceso de destilación consiste en hacer hervir una mezcla, condensando después por enfriamiento los vapores que se han producido. Esta técnica se basa en que dos líquidos hierven a diferentes temperaturas porque las fuerzas de cohesión entre las partículas que los forman son distintas.

Dependiendo del tipo de elementos que se pretendan separar, nos podemos encontrar ante dos casos distintos. El primero de ellos es en el cual tenemos dos sustancias de las cuales solo una de ellas es volátil. Este tipo de destilación se puede realizar de manera muy sencilla mediante una única destilación. Ocurrirá que tras calentarlo, solo el componente volátil se recogerá por condensación de vapor, mientras que, lógicamente, el componente no volátil quedará en el matraz de destilación.

El segundo de los casos, y el que nos interesa para nuestro caso de estudio, es el cual, los dos elementos a separar son volátiles, que es lo que ocurre con el agua y con el etanol. En este caso, no nos vale realizar la destilación sencilla que se utilizaba en el primero de los casos, ya que como es lógico, no será suficiente, ya que al realizarlo, ocurriría que la mezcla empieza a hervir a una temperatura intermedia entre los puntos de ebullición produciendo un vapor que será más rico del componente más volátil, y en consecuencia, la condensación de este vapor tendrá un mayor porcentaje del componente más volátil, pero en presencia del menos volátil. Para conseguir una correcta destilación, el destilado obtenido tras la condensación y el residuo, que es el líquido que queda en el matraz que no llegó a experimentar evaporación, se deberían someter de nuevo al proceso de destilación, pero este proceso de destilaciones continuas es un proceso lento.

Una posible solución para tener un proceso más rápido es el de la utilización de columnas de destilación. Estas columnas de destilación efectúan el proceso de modo continuo. En la columna, el vapor se condensa y se vuelve a destilar muchas veces antes de abandonar la columna recogándose pequeñas fracciones del producto destilado. Este método es el método de destilación fraccionada.

La destilación fraccionada se usa principalmente para separar componentes líquidos que difieren en menos de 25°C en su punto de ebullición. Este es el caso que nos interesa para nuestro estudio ya que es el que se ha llevado a cabo para la separación del vino de nuestro trabajo.



El proceso que se lleva a cabo en la destilación fraccionada es el siguiente.

En primer lugar se coloca la mezcla en un matraz de vidrio. Al calentarse, la sustancia de menor punto de ebullición se evaporará primero (en nuestro caso el etanol), y parte de otras sustancias también. Esta sustancia se enfría y se condensa de nuevo en el frasco. Este líquido se calienta luego gradualmente por los otros vapores ascendentes hasta vaporizarse de nuevo, pero este vapor ya no tiene la misma composición que el anterior, sino que será más rico en el componente más volátil, y esto es debido a la ley de Raoult.

La ley de Raoult establece que la relación entre la presión de vapor de cada componente en una solución ideal es dependiente de la presión de vapor de cada componente individual y de la fracción molar de cada componente. De esta forma, la relación entre la presión de vapor de la solución y la presión de vapor del disolvente depende de la concentración del soluto en la disolución.

Finalmente, se tendrá que debido a las sucesivas condensaciones y evaporaciones que sufre la sustancia más volátil, alcanzará el condensador y se condensará primero casi totalmente.

Descripción licores y vinos

Descripción analítica

Licores

La palabra licor se emplea para hacer referencia a las bebidas alcohólicas destiladas en general. Un licor, químicamente hablando, está compuesto principalmente por etanol (elemento del grupo de los alcoholes) y agua, en distintas proporciones. También puede presentar metanol, pero este elemento, al ser tóxico, en el proceso de destilado se trata de evitar su presencia. Por esta razón se dice que un buen destilado es aquel que haya evitado en casi su totalidad la presencia de metanol en el líquido final obtenido. Además los destilados presentan pequeñas proporciones de fenoles, otros tipos de alcoholes pesados.

En el caso concreto de los destilados de uva, la normativa de la Unión Europea (Reglamento 1576/89) define el aguardiente de orujo, orujo o marc, como;

La bebida espirituosa obtenida a partir de orujos de uva fermentados y destilados, bien directamente por vapor de agua, bien previa adición de agua, a los que han podido añadirse lías en una proporción que se determinará, siendo efectuada la destilación en presencia de los propios orujos a menos de 86% volumen, con un contenido en sustancias volátiles igual o superior a 140 g/Hl. de alcohol a 100% volumen y con un contenido máximo de alcohol metílico de 1000 g/Hl de alcohol a 100% volumen.

El orujo es un aguardiente obtenido por destilación de orujos de uva, es decir las partes sólidas de la vendimia que no tienen aprovechamiento en la previa elaboración del vino, perteneciendo al mismo tipo de bebida que los marc franceses, las grappas italianas, las bagaçeiras portuguesas o los tsiroupos griegos.

Vinos

El vino es una bebida obtenida de la uva mediante la fermentación alcohólica de su mosto o zumo. El vino es una suma de un conjunto de factores ambientales: clima, latitud, altitud, horas de luz y temperatura. Aproximadamente un 66% de la recolección mundial de uva se dedica al vino, el resto es para su consumo como fruta. Se da el nombre de vino al líquido resultante de la fermentación alcohólica del zumo de uvas, sin adición alguna de otras sustancias.

Para comprender que es el vino desde el punto de vista de sus componentes, primero hay que mirar los componentes de la uva al ser mosto, y después se mirará los componentes del vino. Los principales componentes que se pueden encontrar en el vino son el agua y el etanol, y este segundo será el centro de nuestro trabajo y la interpretación de las vibraciones de sus átomos serán fundamentales en el trabajo con los espectros para tratar de calcular la composición de los vinos a estudio.

Pero no solo estos componentes básicos serán los que se pueden encontrar en el vino. Otro de los componentes que pueden llegar a aparecer es otro del grupo de los alcoholes, el metanol. Este componente es el que, los encargados en la destilación del vino intentan evitar que este presente en la composición final, pero es posible que aparezca.

Otros componentes que también están presentes en el vino es la glicerina. La glicerina es un alcohol con tres grupos hidroxilos y aparece como un producto intermedio de la fermentación alcohólica.

Pero no solo de alcoholes esta formado el vino, también en el podemos encontrar carbohidratos. La glucosa y la fructosa son los carbohidratos que se encuentran en la uva en pequeñas proporciones. Tras realizar los azúcares no consumidos tras la fermentación se suelen denominar azúcares residuales, estos son importantes en la tonalidad dulce de un vino.

Otro de los componentes del vino son los ácidos. Los ácidos tienen una capacidad conservante, la presencia de una cierta cantidad de estos hace que se refuercen de forma natural otros sabores del vino. El vino contiene en promedio un 0.4% de algunos ácidos orgánicos como lo son el ácido láctico, ácido

tartárico, así como ácido succínico. Puede contener trazas de ácido málico y ácido cítrico. Contiene una cantidad de 0.045% en promedio de ácido acético y un 0.025% de ácidos con nitrógeno en su molécula, como aminoácidos y proteínas.

También nos podemos encontrar los compuestos nitrogenados. Estos son fundamentales en el mosto para que sea posible la correcta fermentación. Entre los aminoácidos predominantes en las uvas está la prolina y la arginina. Tal y como es de suponer, el contenido de aminoácidos es menor tras la fermentación. Entonces entre los compuestos nitrogenados que posee el vino se encuentra las proteínas en concentraciones que van desde los 100 mg/l a los 840 mg/l.

Por último, también podemos encontrar compuestos fenólicos en el vino, y es quizás uno de los compuestos que proporciona más atributos al vino. Afectan directamente a los sabores, los olores y otras capacidades sensitivas del vino.

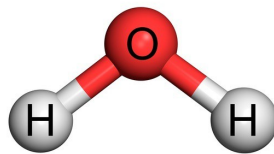
Descripción molecular

Como se ha descrito en el apartado anterior, los licores están compuestos principalmente por agua y etanol, pero también puede estar presente el metanol, aunque en proporciones ínfimas, ya que en el destilado se trata de evitar su presencia lo máximo posible. Además en el vino encontramos otros elementos moleculares como pueden ser los ácidos, glicerina o los fenoles

En este apartado trataremos de describir molecularmente dichas compuestos y explicar en la medida de lo posible sus formas de vibración, las cuales podremos interpretar en los espectros a estudiar.

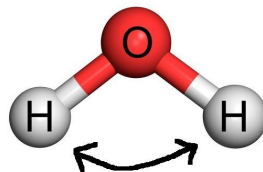
Agua

El agua es una sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H_2O). Es esencial para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida.



En las vibraciones del agua, diferenciaremos dos tipos de movimientos, uno es el bending y otro es el stretching

El bending es el movimiento de flexión o movimiento en “tijera” que realizan los hidrógenos respecto al oxígeno.

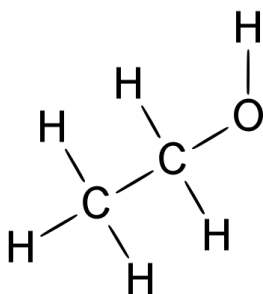


El stretching es la tensión de los enlaces hidrógeno-oxígeno.



Etanol

El compuesto químico etanol, conocido como alcohol etílico, es un alcohol que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78,4 °C.

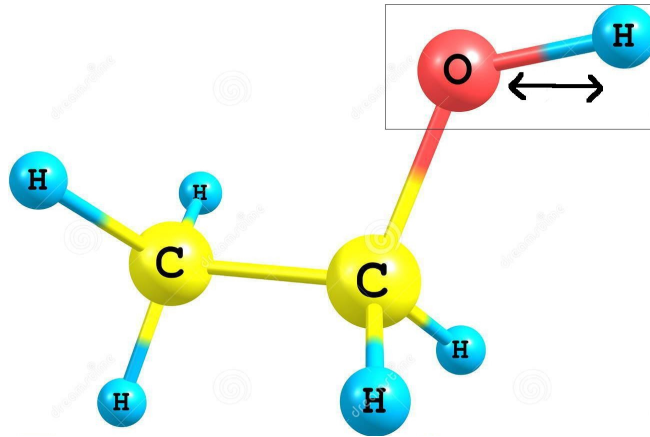


Formas de vibración

Cuando una molécula como el etanol se mueve, para cada frecuencia se produce un movimiento global de la molécula que es lo que conocemos como modos normales, pero de manera simplificada, al realizar un estudio espectrográfico, se pueden estudiar las vibraciones a partir de los grupos funcionales de la molécula predominantes en el movimiento general que da lugar a una frecuencia. Vamos entonces a analizar cada uno de estos movimientos de la molécula del etanol.

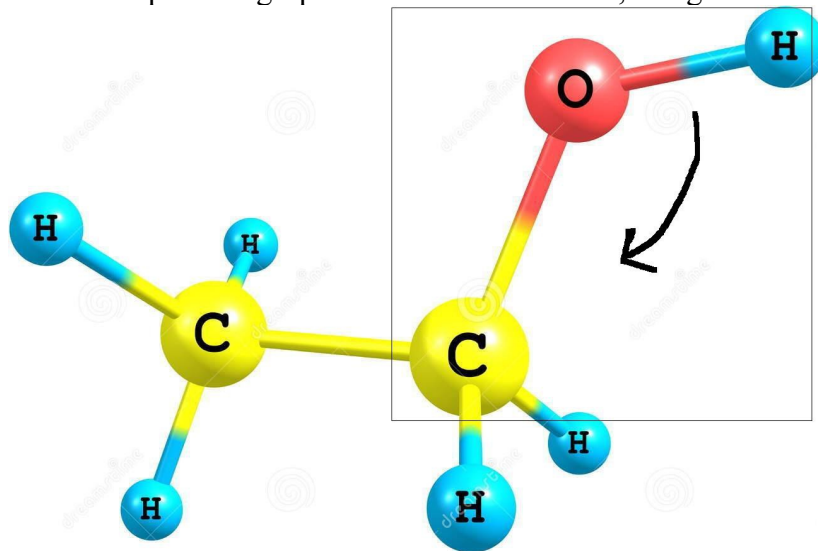
Como hemos visto en la descripción del etanol como molécula se basa en la unión de dos carbonos, uno de ellos unido a tres hidrógenos y otro de ellos unidos a un OH y a otros dos hidrógenos. El estudio de estas vibraciones lo podríamos dividir en cuatro movimientos notables.

El primero de ellos lo tendríamos en el movimiento del enlace del alcohol, es decir, en el movimiento de estiramiento del oxígeno y el hidrógeno. Es decir se trataría de este movimiento:



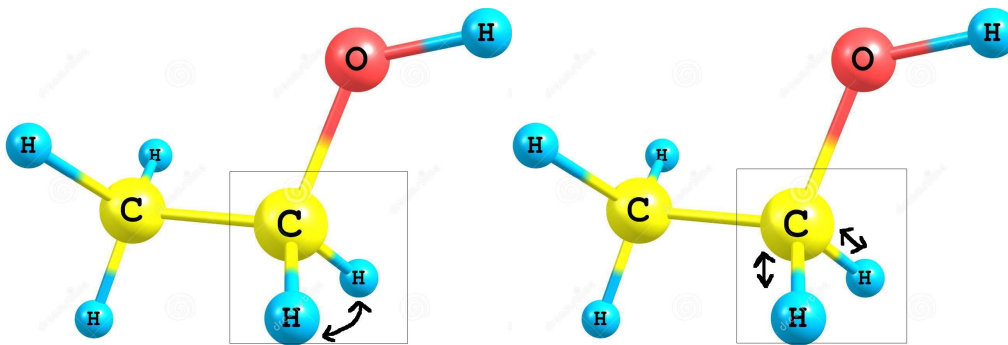
Es el movimiento de estiramiento y encogimiento del oxígeno y el hidrógeno. Este es uno de los movimientos más notables de la molécula y uno de los que estudiaremos en el tratamiento de los espectros. Buscaremos a que desplazamiento Raman se encuentra dicha vibración y también trataremos de identificarlo en el espectro infrarrojo. Este movimiento de estiramiento y encogimiento es lo que se conoce en inglés como stretching del O-H.

El segundo de los movimientos que también estudiaremos es el movimiento del carbono con respecto al grupo alcohol O-H. Es decir, el siguiente:



El movimiento que se tiene en cuenta aquí es el movimiento de deformación de enlaces, conocido en inglés como bending, esto significa flexión. En este caso, el grupo O-H hace un movimiento de flexión frente al carbono al que está unido. Será otro de los movimientos que estudiaremos en los espectros y trataremos de identificar en ellos.

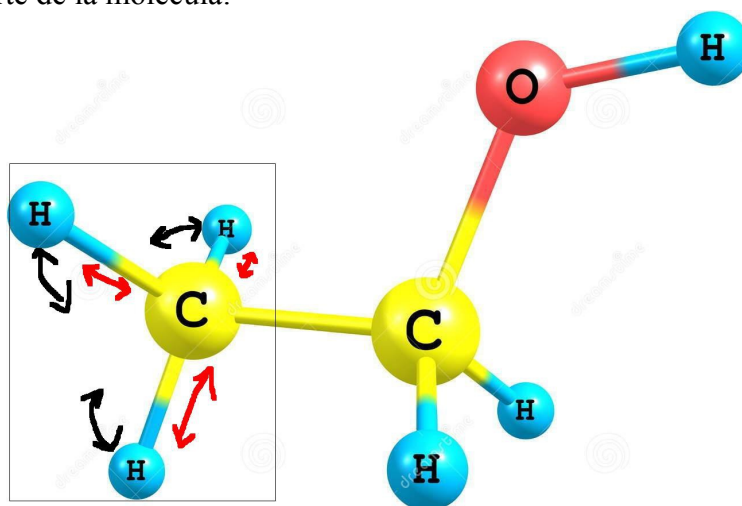
El tercero de los movimientos que estudiaremos es el movimiento del carbono de la derecha con los dos hidrógenos a los que está enlazado.



Esos son los dos movimientos que podemos apreciar entre el carbono y los dos hidrógenos. En la imagen de la izquierda tenemos el movimiento bending, es decir el movimiento de flexión tal y como se indica en la imagen. En la imagen de la derecha tenemos el otro movimiento conocido como stretching, es decir, de estiramiento y encogimiento.

Dentro del movimiento bending podemos diferenciar dos movimientos, el movimiento scissoring y el movimiento rocking. El primero nombrado es el movimiento en tijera, es decir, cuando los dos enlaces se mueven en direcciones contrarias, una vez los dos hacia adentro, y después los dos hacia afuera. El segundo, el rocking, es en español el conocido como balanceo. En este movimiento ambos hidrógenos se mueven en mismas direcciones. Estos dos son los que se conocen como movimientos bending dentro de plano, pero se puede diferenciar otros dos movimientos bending fuera de plano que son los denominados wagging y twisting. Estos movimientos de los hidrógenos son los que ocurren en el plano perpendicular a la unión de los hidrógenos. El wagging se traduciría como aleteo, y en este movimiento los dos hidrógenos se mueven hacia adelante y hacia atrás a la vez. El twisting es el traducido como torsión, y en este movimiento, los dos hidrógenos se mueven juntos hacia adelante y hacia detrás.

El último movimiento que consideramos es el movimiento correspondiente a la otra parte de la molécula:

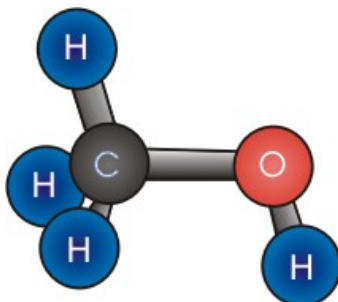


En estos enlaces también tenemos ambos movimientos, tanto stretching, señalados en rojo, como bending, señalados en negro. En los movimientos bending tenemos también los distintos marcados en el apartado anterior, pero al

ser tres átomos, es un poco más complicado diferenciarlos, entonces los englobamos todos bajo el nombre de movimiento de bending.

Metanol

El compuesto químico metanol, también conocido como alcohol de madera o alcohol metílico (o raramente alcohol de quemar), es el alcohol más sencillo. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante y disolvente. Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{OH}(\text{CH}_4\text{O})$.



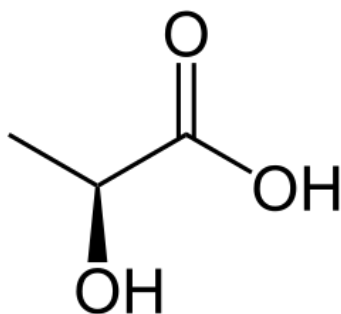
En concentraciones elevadas (o menores en comparación con el alcohol etílico) el metanol puede causar dolor de cabeza, mareo, náuseas, vómitos y muerte (la ingestión de una dosis entre 20 ml a 150 ml es mortal). La exposición aguda puede causar ceguera o pérdida de la visión, ya que puede dañar seriamente el nervio óptico (neuropatía óptica). Una exposición crónica puede ser causa de daños al hígado o de cirrosis.

Por este motivo, las destilaciones de los licores tienen como principal objetivo la eliminación casi total del metanol del licor. La calidad de un destilado va directamente relacionada con la presencia del metanol en el licor tras este proceso. Si un licor no presenta metanol después de la destilación, se puede afirmar que se ha realizado un buen proceso de destilación.

Ácidos

Los ácidos serán componentes del vino que no se encontraban presentes en los licores, por ello, será importante saber que enlaces químicos presentan para la realización de los estudios de los espectros.

En el espectro de los vinos, se encontrarán las vibraciones explicadas en el apartado anterior, tanto del etanol como del agua, pero a mayores también se encontrarán las vibraciones de los ácidos. Viendo entonces como es la estructura química de estos elementos, se tiene que es la siguiente:

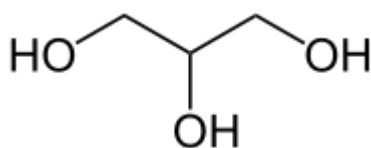


Se tendrá entonces el doble enlace C-O que ni presentaba el etanol, y tampoco el agua, luego será un enlace característico de los vinos que se deberá identificar e interpretar en los espectros de los vinos y, lógicamente, será un pico que no se encontraba presente en el espectro de los licores.

Con el análisis de este pico, se podrá conocer cuan picado está el vino. Este enlace marcará el nivel de acidez del vino y por tanto cuanto mayor sea la intensidad de dicho pico, más picado o más ácido estará el vino.

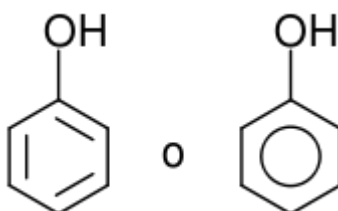
Glicerina

La glicerina es uno de los elementos que componen el vino. Es un alcohol con tres grupos hidroxilos (-OH). Se trata de uno de los principales productos de la degradación digestiva de los lípidos. Se presenta en forma de líquido a una temperatura ambiental de 25 ° C



Fenoles

Los fenoles son otros de los elementos que podemos encontrar en el vino y por tanto, serán otro de los picos característicos que se deberá localizar en dichos espectros. De este elemento, se debe buscar la vibración producida por el doble enlace de carbono, ya que la forma química que tiene dicha molécula es la siguiente.



Técnicas espectroscópicas

La espectroscopia o espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante.

El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y se relacionan con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

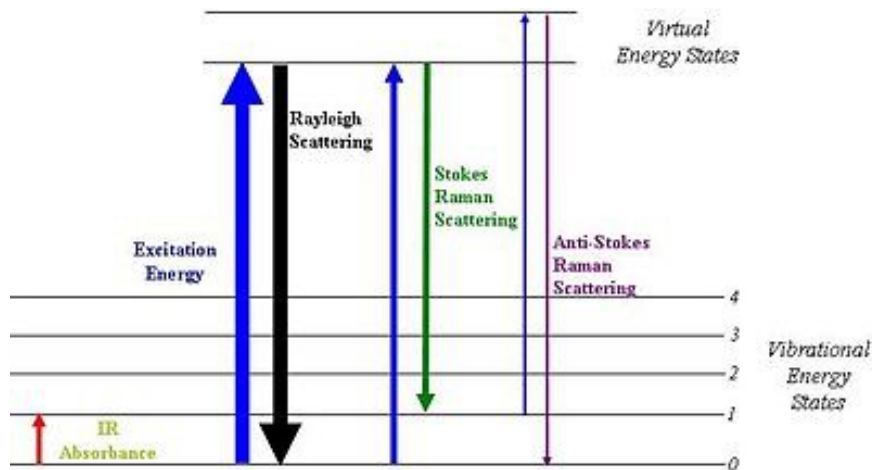
Descripción teórica

Raman

Consiste en la dispersión inelástica de la luz debida a las excitaciones elementales de un material. En este efecto, un fotón es dispersado inelásticamente por un cristal. La luz dispersada estará caracterizada por su intensidad, energía y vector de onda y será función de las propiedades del cristal. No toda la radiación incidente es dispersada, solo una pequeña parte, ya que la mayoría es absorbida, una parte reflejada y solo una pequeña parte dispersada, y además la mayoría de estos se dispersan elásticamente y solo una ínfima proporción del orden de 10^{-9} de los fotones incidentes se dispersan inelásticamente. Estos son los que nos interesan en la dispersión Raman, ya que este proceso de dispersión inelástica introduce un cambio de frecuencia en el fotón dispersado. Y el cambio de frecuencia se corresponde con las vibraciones atómicas y moleculares.

Por tanto y debido a esto, la principal dificultad experimental de la espectroscopía Raman radica en separar la luz dispersada inelástica de la elástica

Desde el punto de vista de la descripción en términos de niveles de energía, el efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual, y posteriormente se relaja del estado vibracional excitado generando la dispersión Raman Stokes, cuyo pico de intensidad se da en una frecuencia menor que la del pico Rayleigh. Si la molécula ya se encontraba en un estado vibracional excitado, la dispersión será Raman anti-Stokes, el cual presentará el pico a una frecuencia mayor que la del pico Rayleigh.



El efecto Raman va asociado indiscutiblemente al cambio en el potencial molecular de polarización. El desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado y la intensidad Raman vendrá determinada por el cambio de polarización.

La teoría semiclassical dice que en la dispersión Raman el campo electromagnético incidente se acopla con el campo del fonón por medio del momento dipolar inducido. Cada posible vibración de la red esta caracterizada por un vector de onda y una frecuencia. Si los átomos del cristal están vibrando, la polarizabilidad puede cambiar. Podemos escribir esta como un desarrollo en serie de Taylor respecto a la coordenada normal de vibración, obteniendo un primer término correspondiente a la dispersión elástica o Rayleigh, y el segundo término el que nos muestra la dispersión Raman de primer orden. Entonces, para que un modo Raman sea activo, debe haber un cambio de la polarizabilidad con la vibración.

La técnica Raman nos permite analizar muchas de las propiedades del cristal. Los parámetros característicos de cada modo Raman (intensidad, posición y anchura) dependen de las propiedades cristalinas de la muestra analizada. Por un lado, las frecuencias tendrán dependencia de la estructura cristalina y las longitudes de enlace. Las intensidades serán dependientes del tensor de polarización y la ocupación de los niveles vibracionales. Por último, la anchura vendrá de terminada por el tiempo de vida fonónico o los acoplamientos electrón-fonón.

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, son las frecuencias pertenecientes a la región infrarroja del espectro. Por tanto, pueden interactuar directamente por absorción o por reflexión cuando son iluminadas en esta región espectral.

Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y también por el acoplamiento vibrónico asociado.

Para que un modo vibracional sea activo a la radiación infrarroja debe estar asociada a cambios en el dipolo permanente.

La luz que nuestros ojos ven es solo una pequeña parte del espectro completo de la luz. El infrarrojo es una parte del espectro que el ojo no puede apreciar. Las longitudes de onda que pertenecen al infrarrojo son longitudes de onda mayores de 770 nm. La porción de la región infrarroja más satisfactoria para el análisis de componentes orgánicos no es el adyacente al visible, sino el que comprende de una longitud de onda de 2500 a 16000 nm con una frecuencia correspondiente de diez a la trece hercios. Las energías fotónicas de esta parte del espectro (de 1 a 15 kcal/mol) no son lo suficientemente grandes para la excitación de electrones, pero si induce excitaciones vibracionales de enlaces covalentes de átomos o grupos. Los enlaces covalentes en moléculas no son enlaces rígidos, sino más como muelles que pueden ser estirados o doblados. De estas diferentes formas de movimiento de las moléculas se hará un posterior estudio en apartados posteriores del trabajo.

Raman VS Infrarrojos

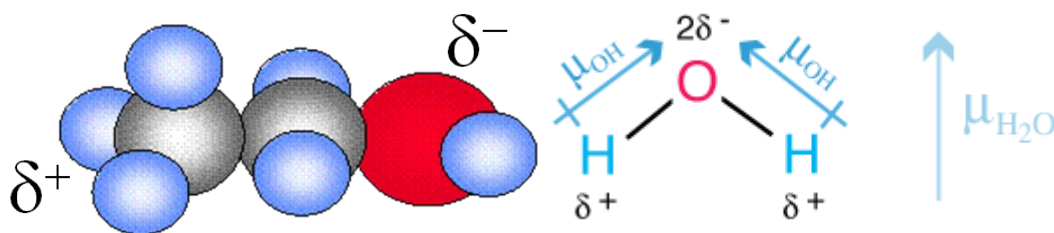
En este apartado se dedicará a intentar comprender el porque de la diferencia de intensidad en los picos de los distintos enlaces al utilizar las distintas técnicas: infrarrojos y Raman. Esta diferencia de intensidad no solo viene determinada por la cantidad de alcohol que tenga la muestra, sino también esta intensidad viene directamente unida al factor molecular asociado a cada una de las técnicas. Mientras la espectroscopía Raman está directamente conectada a cambios en la polarizabilidad, la espectroscopía infrarroja está directamente conectada a cambios en el momento dipolar de la molécula. Por este motivo, se procederá a realizar un estudio de los distintos enlaces y de su respectiva polarizabilidades y momento dipolar.

Momento dipolar y espectroscopía infrarroja.

El momento dipolar de enlace o momento de enlace usa la idea del momento dipolar eléctrico para medir la polaridad de un enlace químico dentro de una molécula. Se define como

$$\mu = \delta d.$$

El dipolo de enlace esta modelado por unas denominadas cargas parciales con parte positiva $+\delta$ y otra parte negativa $-\delta$. Fijándonos en las dos moléculas que no son de mayor interés en nuestro trabajo, el agua y el etanol, las cargas parciales quedan repartidas de la siguiente manera:



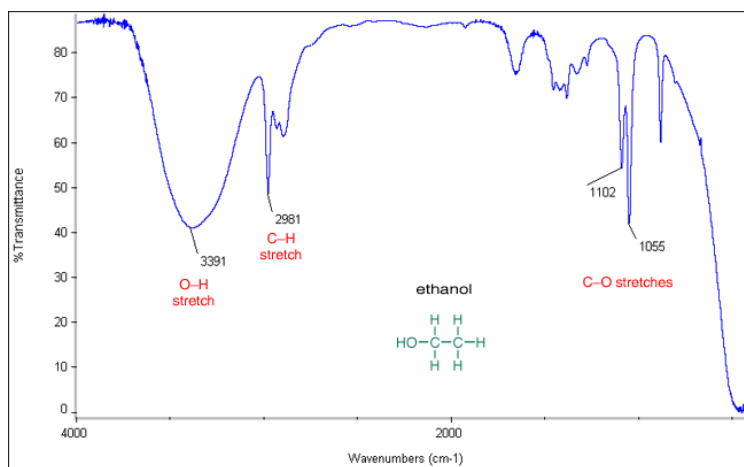
La imagen de la izquierda representa al etanol. Los círculos azules representan los hidrógenos, los grises son los carbonos y el rojo es el oxígeno. En la molécula del etanol, las cargas parciales quedan repartidas como indica la figura.

El lado del carbono unido a los tres hidrógenos es la parte positiva, y donde queda el grupo alcohol es la parte negativa.

La imagen de la derecha representa al agua, donde los átomos de hidrógeno representan la parte positiva y el oxígeno la parte negativa.

Resumiendo, el momento dipolar es un vector paralelo al eje de enlace, que va de la parte negativa a la positiva (en la imagen está al revés indicado). La interpretación física es que el movimiento efectuado por los electrones cuando los dos átomos se colocan a una distancia d uno del otro y se les permite interactuar, los electrones se moverán de sus posiciones de libre estado para estar localizados más cerca del átomo más electronegativo. El momento dipolar se mide en unidades debye, unidad que viene determinada como: $1 \text{ C}\cdot\text{m} = 2.9979 \times 10^{29} \text{ D}$.

Al fijarse en el espectro del infrarrojo:



Analizando los momentos dipolares de las moléculas nombradas y buscando en bibliografía vemos que el agua tiene un momento dipolar de 1,85 D, y el etanol un momento dipolar de 1,66 D. Se puede determinar entonces que el agua tiene un momento dipolar mayor, por tanto es la banda O-H la que más se notará en el espectro infrarrojo, y así se puede apreciar en los espectros que se tienen en este trabajo. La banda O-H, que se observa en torno a 3300 cm⁻¹, se observa que es la que más se nota.

Se observa también que los picos correspondientes al enlace C-O, los que se encuentran en torno a 1000 cm⁻¹ son más intensos en general que el pico correspondiente al C-H. Podemos entonces determinar que el momento dipolar del C-O es mayor que el momento dipolar que el C-H. Se determina entonces que: $\mu(\text{O-H})$ es mayor que $\mu(\text{C-O})$ que es mayor que el $\mu(\text{C-H})$

Buscando en bibliografía encontramos:

Enlace	$\mu(10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})$
O-H	5,03
C-O	2,33
C-H	1,33

La aplicación práctica de estos conceptos en el estudio del espectro infrarrojo se realiza mediante el uso de la conocida ley Beer-Lambert.

$$A = -\log_{10} (I_t/I_0) = Lc\sigma$$

Donde A es la absorbancia medida en el experimento para una banda, I_t e I_0 las intensidades transmitida e incidente y L es la longitud de la muestra atravesada por el haz, c la concentración de la especie molecular y σ la absorbancia molar.

Polarizabilidad y Raman

La polarizabilidad se puede describir de manera simple como la tendencia relativa de una distribución de cargas a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo.

La polarizabilidad α está definida como la razón del momento dipolar inducido p de un átomo al campo eléctrico E que produce dicho momento dipolar.

$$\alpha = \frac{P}{E}$$

Buscando en bibliografía se encuentra que es el carbono el que tiene una mayor polarizabilidad de los elementos que componen el etanol. Este hecho entonces justifica porque el pico correspondiente al C-H es considerablemente intenso en el espectro Raman, cosa que, como veíamos en el espectro infrarrojo, no ocurría. Luego, se puede comprobar que si es así, que el espectro Raman va directamente unido al cambio de polarizabilidad en la molécula.

Posiciones espectrales de los grupos funcionales a partir de datos bibliográficos

Infrarrojo

En este apartado se procederá a dar datos bibliográficos de donde se espera encontrar los picos de las distintas vibraciones en el espectro infrarrojo.

Vibración	Desplazamiento (cm^{-1})
CH3, CH2, CH1. Stretching	2850-3000
O-H. Stretching	3200-3550
C-O. Stretching	970-1250
CH2. Rocking	720-725
O-H. Bending in plane	1330-1430
H2O bending	1630
O-H. Bending, out of plane	650-770
CH3. Bending	1350-1390
CH2. Bending	1350-1470
Doble enlace C=O	1718
Anillo bencénico	1600
Glicerina	2883

Raman

En este apartado se procederá a dar datos bibliográficos de donde se espera encontrar los picos de las distintas vibraciones en el espectro Raman.

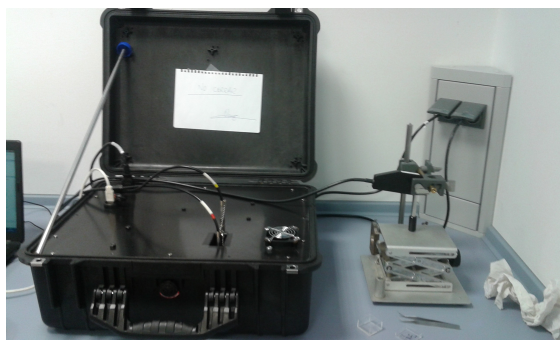
Vibración	Desplazamiento (cm^{-1})
CH. Stretching	2800-3100
C-C. Stretching	886
C-O. Stretching	1056
CH ₃ . Rocking	1100-1116
CH ₂ . Torsion	1280
CH ₃ ,CH ₂ . Bending	1456-1486
H ₂ O. Bending	1630
CH ₂ . Stretching simétrico	2884
CH ₃ . Stretching simétrico	2932
CH ₃ . Stretching asimétrico	2985-2977
OH. Stretching	3300

Descripción experimental

Dispersión Raman

Se han usado en esta parte del estudio instrumentos portátiles derivados de los desarrollos para la exploración espacial que se llevan a cabo en el Área de Cristalografía y Mineralogía. La razón de usar estos instrumentos, en lugar de los de laboratorio, radica en la posibilidad de comprobar su posible uso en condiciones reales en una bodega o planta de embotellado de vinos o licores

El montaje experimental llevado a cabo es el siguiente:



A la derecha, se encuentra el láser y una plataforma sobre la que se colocará la muestra a identificar. Se hará incidir el láser localizado sobre la muestra. El láser está conectado al espectrómetro Raman el cual hará la identificación de la muestra y pasa esta información al ordenador y nos da espectro Raman que se busca.

Las longitudes de onda utilizadas en el láser han sido 532 nm, 632 nm y 785 nm.

La razón está en el problema de la fluorescencia generada por la muestra. La fluorescencia se debe al fenómeno que se produce si al incidir un fotón sobre una molécula, este es absorbido y la molécula pasa al estado electrónico excitado. En los espectros Raman, la fluorescencia suele presentarse como una suave curvatura de la línea de base y puede alcanzar una intensidad que llegue a

enmascarar por completo la intensidad de las bandas Raman. En nuestro estudio, los licores al ser transparentes no presentarían este problema, pero si que presentan los vinos oscuros, y debido a esto nos vemos obligados a buscar una alternativa para el análisis Raman de estas muestras. Esta alternativa se llama FT-Raman

FT-Raman

La espectroscopía Raman convencional tiene en la fluorescencia de la muestra, a su principal enemigo. Este efecto se elimina casi en su totalidad con la espectroscopía FT-Raman excitada en el infrarrojo. También, el hecho de usar un interferómetro hace que las posiciones espectrales tengan una gran precisión. Aunque justamente, la medida del interferograma hace necesario el uso de la transformada de Fourier para obtener el espectro convencional. Este tratamiento matemático induce algunas modificaciones en los perfiles de banda que no suelen presentarse en los sistemas dispersivos con fotomultiplicadores o CCD's como detectores.

En resumen, la técnica FT-Raman posee grandes ventajas en los casos de muestras con una intensa fluorescencia, pero tiene también limitaciones importantes. Además de lo dicho, la intensidad dispersada en Raman es proporcional a la potencia a la cuarta de la frecuencia de y por tanto una excitación en el IR tiene una respuesta absoluta órdenes de magnitud más baja que la obtenida excitando en el visible. Esto es particularmente importante para vibraciones de alta frecuencia como las OH y CH.

FTIR

FTIR debe sus siglas a Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier.

Se trata de una técnica cada vez más utilizada en laboratorios de bodegas para la medición de una gran cantidad de parámetros en los vinos. Esta técnica está basada en la diferente absorción de la radiación infrarroja que presentan las distintas sustancias, mediante una calibración estadística previa de cada sustancia o parámetro a medir.

Además esta técnica puede ser de gran utilidad por el elevado número de sustancias que es capaz de medir y por la rapidez en su determinación. Esta instrumentación es capaz de medir hasta 20 parámetros enológicos en apenas 30 segundos pudiendo realizar la medida de un gran número de muestras de manera automática.

Transformada de Fourier

La transformada de Fourier, denominada así por Joseph Fourier, es una transformación matemática empleada para transformar señales entre el dominio del tiempo (el análisis de funciones matemáticas respecto al tiempo) y el dominio de la frecuencia (el análisis de funciones matemáticas respecto a la frecuencia), que tiene muchas aplicaciones en la física y en la ingeniería. Es una transformada reversible, siendo capaz de transformarse de cualquiera de los dominios al otro.

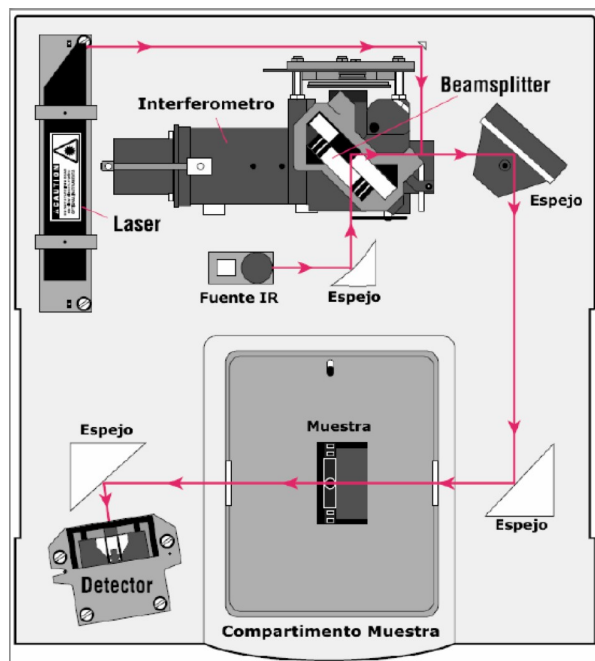
La transformada de Fourier es una aplicación que hace corresponder a una función f de valores complejos y definidos en la recta, con otra función g definida como:

$$g(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i\zeta x} dx$$

La transformada de Fourier tiene unas propiedades de continuidad que garantizan que puede extenderse a espacios de funciones mayores.

Sus aplicaciones son muchas, y una de ellas es la que se contempla en este trabajo, en la realización de la espectroscopía infrarroja.

El funcionamiento básico del FTIR consiste en la radiación de las frecuencias desde la fuente infrarroja se refleja hacia el interferómetro donde se modula por el espejo móvil de la izquierda. La radiación modulada se refleja desde los dos espejos de la derecha a través de la muestra en el compartimento en la parte inferior. Después de pasar por la muestra, la radiación llega al detector, donde es recogida por el ordenador y así, obtenemos el espectro.



La calibración es un punto importante a tener en cuenta en el FTIR, dado que es una técnica no solo cualitativa, sino cuantitativa también. Entre los complejos procedimientos matemáticos y estadísticos se encuentran los métodos de calibración multivariada. La esencia de estos métodos consiste en modelar la relación entre una propiedad físico-química univariada. En esta técnica, la calibración se realiza de forma muy diferente a la mayoría de las técnicas analíticas en las cuales se parte de muestras patrones previamente preparados. En los equipos de FTIR empleados para el análisis enológico, la calibración se lleva a cabo a partir de muestras reales. En una etapa inicial se registran los espectros de un conjunto de muestras reales, las denominadas muestras de calibración, a las cuales se les determina el valor de la propiedad físico-química de interés por métodos normalizados. Posteriormente, mediante la aplicación de análisis de regresión multivariada se obtiene un modelo matemático que permite correlacionar el valor de la propiedad físico-química con los espectros medidos

en el infrarrojo. Finalmente, se usa el modelo para predecir el valor de dicha propiedad.

Este método tiene las ventajas de procesar grandes cantidades de datos experimentales.

ATR

El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo de la muestra.

Un accesorio de ATR funciona mediante la medición de los cambios que se producen en un haz de infrarrojos reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. El haz de infrarrojos se dirige a un cristal denso ópticamente con un alto índice de refracción en determinado ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hasta la muestra en contacto con el cristal.

En las regiones del espectro de infrarrojos en las que la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenúa. El haz atenuado vuelve al cristal, sale a continuación por el extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro de infrarrojos. El detector registra el haz de infrarrojos atenuado como una señal del interferograma, la cual se puede usar para generar un espectro de infrarrojos.

La técnica ATR es ideal para muestras muy absorbentes o gruesas, las cuales suelen producir picos intensos si se miden mediante la transmisión. La técnica ATR funciona bien con estas muestras porque la intensidad de las ondas evanescentes se reduce exponencialmente con la distancia desde la superficie del cristal de ATR, lo que tiene como resultado que la técnica sea en general insensible al grosor de la muestra.

Algunos sólidos idóneos para la técnica ATR son las muestras sólidas homogéneas, la capa superficial de un sólido de varias capas o el revestimiento de un sólido. Incluso los sólidos duros de forma irregular se pueden analizar con un material de cristal para ATR duro, como el diamante. Esta técnica, además, es el método preferido en el análisis de líquidos ya que solo es necesario verter una gota de líquido sobre el cristal.

Esta técnica por tanto, es la que se ha utilizado en nuestro trabajo en el estudio espectroscópico de los distintos vinos. Con esta técnica se consigue evitar el problema de la absorción que se encontraba en la utilización de las técnicas Raman y FTIR que se usaban para la caracterización de los licores, ya que estos líquidos al ser claros, no presentaban el problema de absorción que sí que presentan los líquidos oscuros como son los vinos estudiados.

Resultados

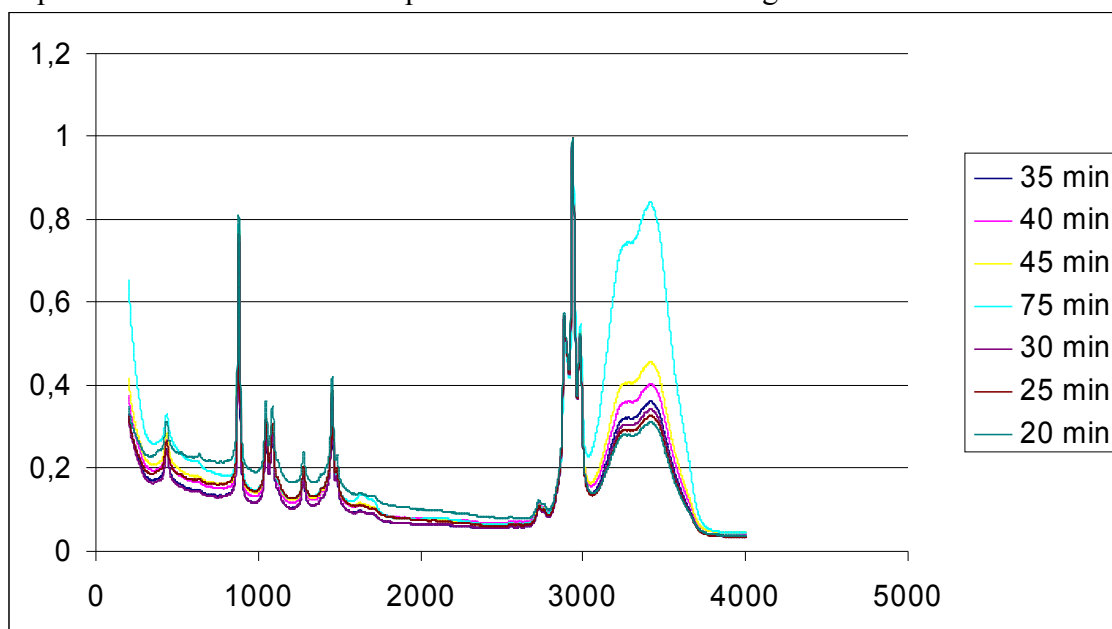
LICORES

Identificación de las bandas principales

Raman

En este apartado se procederá a la exposición de los espectros obtenidos por técnica Raman de los distintos licores estudiados. Con estos espectros se tratará de identificar todos los picos y ver a que tipo de enlace son debido dichos picos, para así obtener mayor información.

El proceso de identificación de picos nos ha llevado a los siguientes resultados.



En primer lugar hay que fijarse en la banda más notable, que es la banda que va de 3007 cm⁻¹ a 3768 cm⁻¹ aproximadamente. Esta banda corresponde a las vibraciones O-H, y comparando con la teoría así es. El apartado teórico se decía que este pico lo encontraríamos en el punto 3300 cm⁻¹, y en el experimento el pico es bastante ancho, pero se puede ver que más o menos se encuentra en torno al punto 3300 cm⁻¹, luego la identificación de dicho pico es satisfactoria y cumple con lo enunciado en teoría. Se puede entonces concluir que dicha banda corresponde a las vibraciones stretching de OH.

Se encuentra una segunda banda justo al lado de la descrita antes. Esta banda va de 2800 cm⁻¹ a 3068 cm⁻¹. Comparando con lo descrito en teoría, está claro que se puede determinar que esta banda corresponde al stretching de CH. En teoría se vió que esta banda iba de 2800 cm⁻¹ a 3100 cm⁻¹, así que se puede identificar con éxito que dicha banda si es la de stretching de CH.

En esta banda se encuentra tres picos en los puntos 2936 cm⁻¹, 2886 cm⁻¹ y 2980 cm⁻¹. Es fácil identificarlos con los datos que se aportaron en la teoría. En la tabla del

apartado teórico se decía que en el punto 2932 cm^{-1} se encontraría el pico de stretching simétrico de CH_3 , luego se puede identificar con éxito el primer pico nombrado de 2936 cm^{-1} como el pico correspondiente con stretching simétrico de CH_3 . En teoría también se tenía que en 2884 cm^{-1} se encontraría el stretching simétrico del CH_2 y en consecuencia, se puede identificar con éxito el pico de 2886 cm^{-1} como el pico de stretching simétrico de CH_2 . Por último, el pico de 2980 cm^{-1} se identificará con el stretching asimétrico del CH_3 que en teoría se había visto que estaba entre 2977 cm^{-1} y 2985 cm^{-1} .

En el desplazamiento 2764 cm^{-1} se encuentra la zona de armónicos y frecuencias de combinación. Esta zona viene explicada por el acoplamiento entre distintas vibraciones, en este caso es el acoplamiento entre la vibración rocking del CH_3 y el bending. Se puede ver que esto es así, ya que la frecuencia resultante de este acoplamiento sería la suma de las frecuencias de dichas vibraciones por separado. Viendo los datos que se tienen para estos picos por separado, que son en torno a 1500 cm^{-1} y 1056 cm^{-1} , se tendrá entonces que el pico aparecería en 2556 cm^{-1} , que es un poco distinto a lo que se tiene, sin embargo la diferencia se explica por el factor de combinación que puede ser positivo o negativo, en este caso, positivo.

El siguiente pico que se encuentra en teoría es el bending del H_2O en 1630 cm^{-1} . Apenas se puede apreciar dicho pico en nuestro experimento, ya que los picos del agua son muy poco intensos en el espectro Raman. De todas formas si se puede apreciar una ligera subida de intensidad en torno al punto 1650 cm^{-1} el cual se puede identificar con el bending del agua.

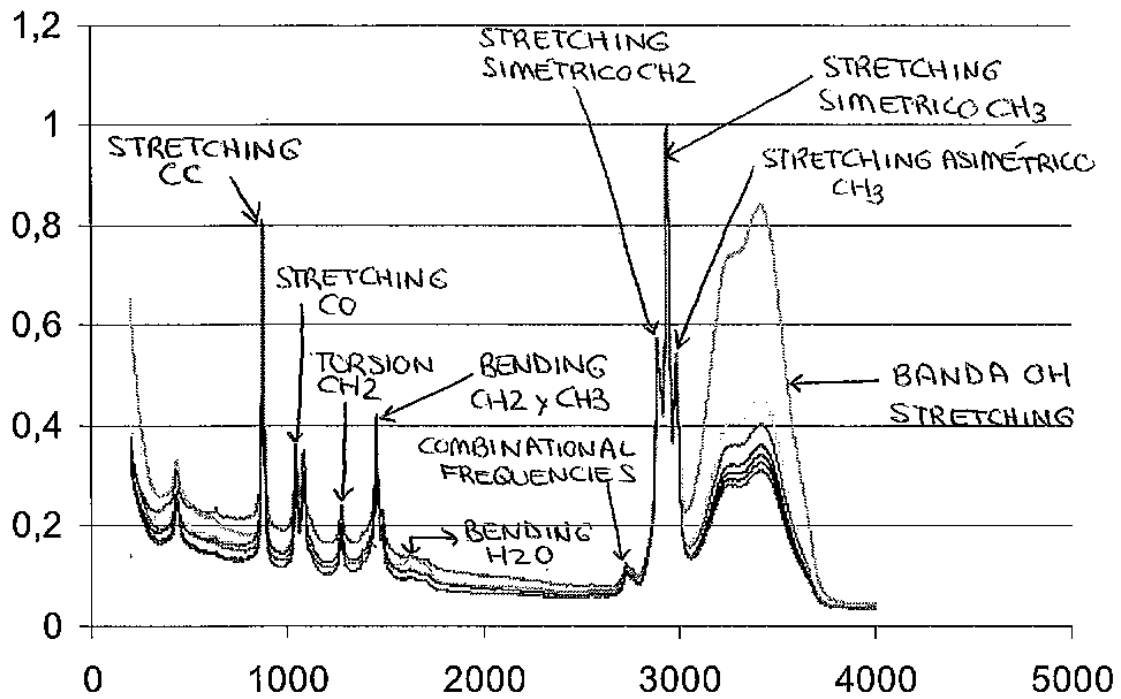
La siguiente banda que se encuentra es la de deformación de enlace (bending) de CH_2 y CH_3 que en teoría se enunció que se encontraba en el intervalo 1456-1486 cm^{-1} . Se ve bastante claro en los resultados experimentales, donde se encuentra dicha banda entre 1420 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , un poco más ancha que la descrita en teoría, pero se ve que se podrá identificar con éxito como la banda bending de CH_2 y CH_3 .

El siguiente pico que se encuentra en los resultados experimentales es en el punto 1283 cm^{-1} . En teoría se vió que en 1280 cm^{-1} está el movimiento torsión del CH_2 , luego se puede identificar con éxito dicho pico con dicha vibración.

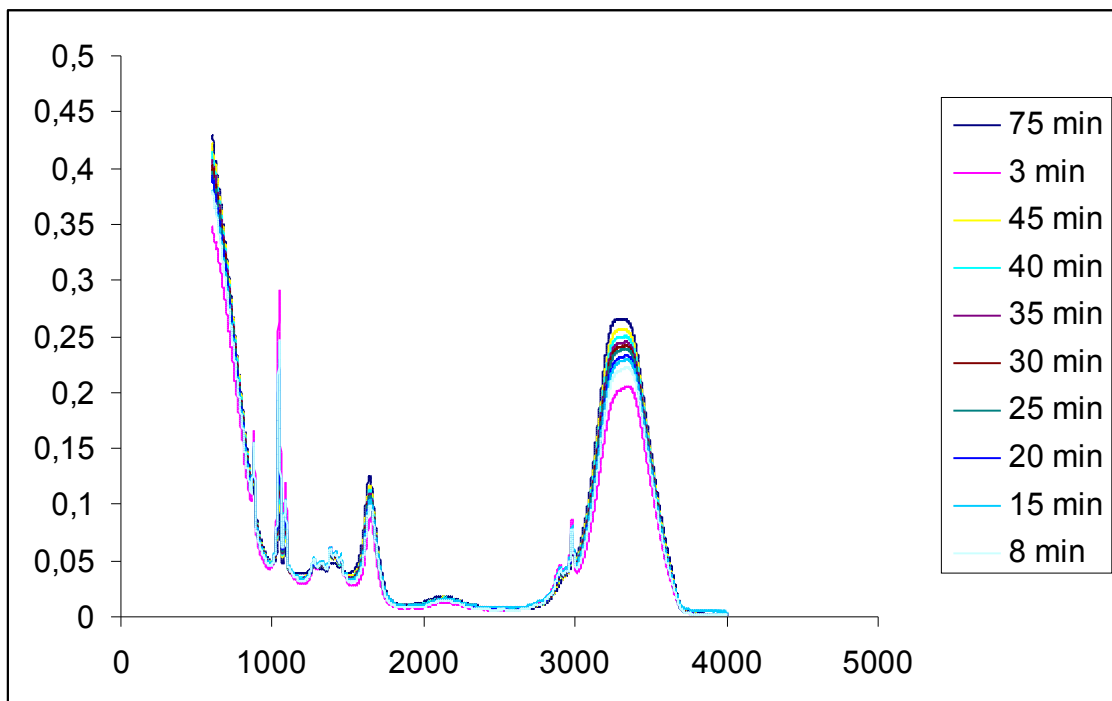
Después se encuentra la vibración C-O, que en teoría se enunció que se encontraría su pico en el punto 1056 cm^{-1} , y así es como ocurre experimentalmente ya que se encuentra un pico en el punto 1051 cm^{-1} el cual se puede identificar con dicha vibración.

Por último, nos queda la última vibración correspondiente a la vibración C-C. Dicha vibración la encontramos en nuestro experimento en el punto 881 cm^{-1} , y en teoría nos decía que lo encontraríamos en el punto 886 cm^{-1} , por tanto, podemos identificar con éxito dicha vibración y dicho pico.

Resumiendo, se tienen todos los picos identificados, y queda de la siguiente manera:



Infrarrojos



Teniendo el espectro del infrarrojo de nuestro experimento, es momento de proceder a la identificación de los picos con sus correspondientes vibraciones.

Empezando de derecha a izquierda, se encuentra una banda bastante ancha, que como se puede observar va de 3056 cm⁻¹ a 3600 cm⁻¹. Utilizando los datos aportados en teoría,

se puede identificar dicha banda con la de stretching O-H. Aunque en el apartado teórico se veía que esta banda ocupaba de 3200 cm-1 a 3550 cm-1, se puede afirmar y determinar satisfactoriamente que dicha banda si es la de stretching de O-H y su máximo lo presenta en el punto 3288 cm-1 aproximadamente.

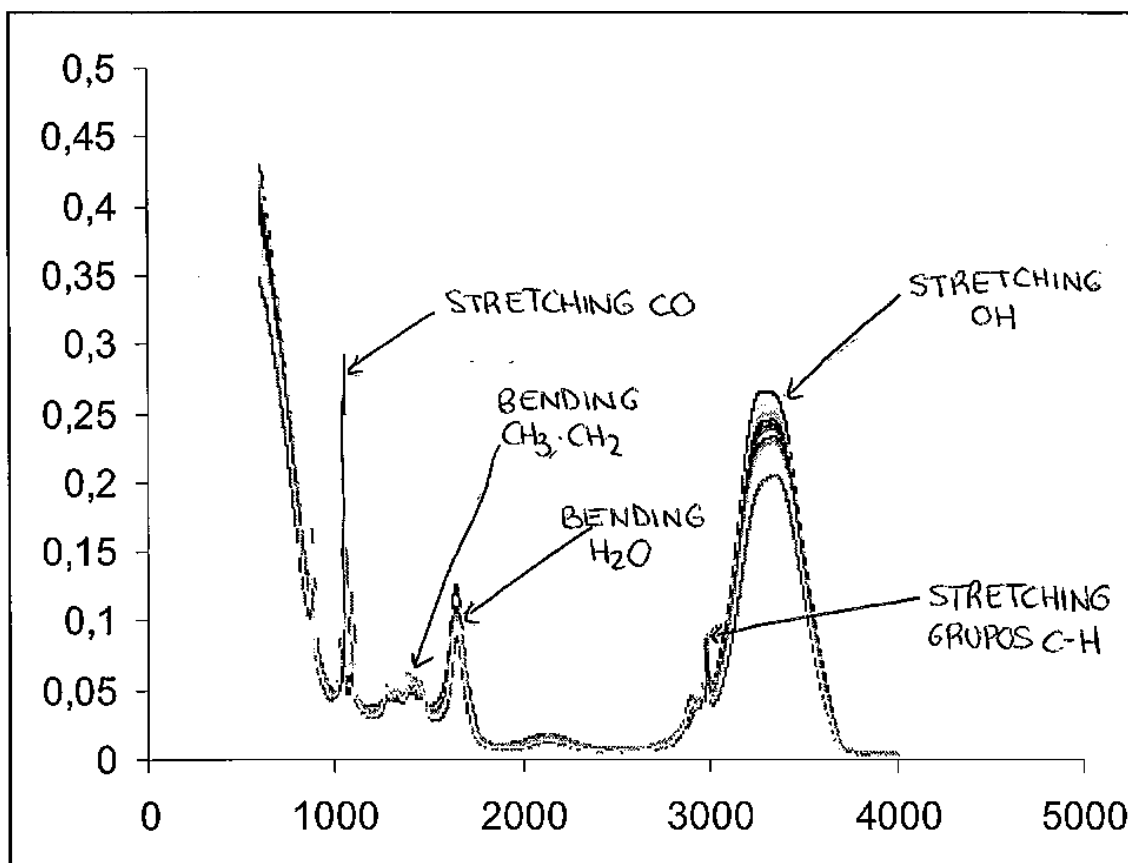
El siguiente pico que se encuentra va de 2817 cm-1 a 3003 cm-1 y en teoría se tenía identificado el stretching de los grupos CH en el intervalo 2800 cm-1 a 3100 cm-1, luego se puede identificar con éxito este pico con el stretching del grupo de los CH.

El siguiente pico se encuentra en el punto 1630 cm-1 y es fácil identificarlo, corresponde al bending del H₂O. Se puede apreciar que en este espectro infrarrojo, este pico es bastante más intenso que en el espectro Raman que apenas se puede apreciar. Esto lo podemos enlazar con lo que se veía que en el infrarrojo iba inevitablemente unido al cambio del momento dipolar y en el agua es muy notable.

Después en el experimento, se tiene una banda de 1349 cm-1 a 1449 cm-1 muy poco intensa. Es fácil identificar esta banda con lo visto en teoría, corresponderá al bending de CH₃ y CH₂.

Si se continúa el movimiento hacia la izquierda, se encontrará el pico bastante intenso que se podrá identificar con el stretching del CO. En teoría se tenía que dicho pico aparecería de 970 cm-1 a 1250 cm-1. En el experimento se encuentra el pico de 986 cm-1 a 1110 cm-1. Se puede concluir que si se trata de esta vibración e identificarlo así.

Entonces, teniendo todos los picos identificados, en la siguiente imagen se verá como quedan:



Cálculo del porcentaje de alcohol

Los espectros Raman son muy útiles para sacar información de la muestra que ha sido sometida al espectrómetro Raman. En esta práctica será muy útil con el fin de poder realizar una calibración con las distintas muestras tomadas y obtener el porcentaje de alcohol en cualquier licor. En este experimento, contábamos con 10 muestras identificadas, y de estas 10, se contaba con 7 de las cuales se conoce cual es su porcentaje de alcohol.

El procedimiento a realizar será sencillo. Se tratará de realizar el cálculo del área bajo el pico de la vibración de los grupos CH que son los que determinaran las vibraciones de un grupo que solo esta presente en el etanol. No podemos hacerlo con la banda del grupo alcohol OH porque en el agua también contamos con una vibración de OH que vendrá remarcado en esta banda, luego si calculamos el área bajo esta banda, no solo estaremos midiendo vibraciones únicas del alcohol sino también del agua.

Una vez se tenga el área calculada bajo la banda CH, se hará un cálculo del área entre los puntos 2500 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} en el eje X, es decir el “área total”. Teniendo estas dos áreas calculadas, la división del área de la banda C-H entre el “área total” dará un valor. Entonces para cada muestra, se tendrá un valor de esta división de áreas, es decir, se tendrá para cada porcentaje real de alcohol un valor de esta división de áreas.

En conclusión, con tener un espectro Raman de cualquier licor, se realizaría este cálculo de áreas, se metería este valor en la recta de calibración y así se podría obtener el porcentaje de alcohol del vino

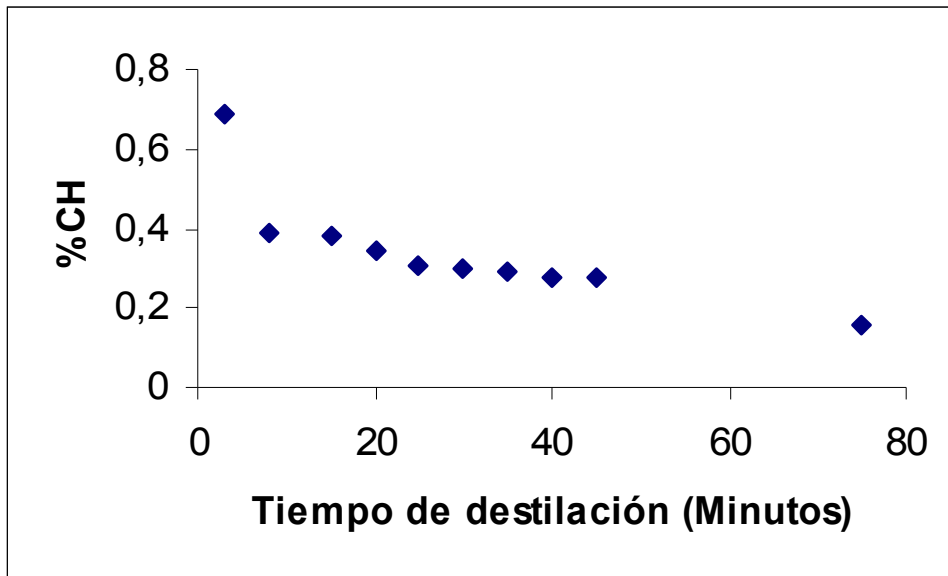
Vamos a proceder a hacer este cálculo de áreas.

Tabla de valores

% de alcohol	Tiempo (minutos)	Relación de áreas
-	3	0,6845
-	8	0,3912
-	15	0,3779
38,5	20	0,3411
38	25	0,3101
36	30	0,3002
34	35	0,2906
34	40	0,2789
33	45	0,2768
18	75	0,1604

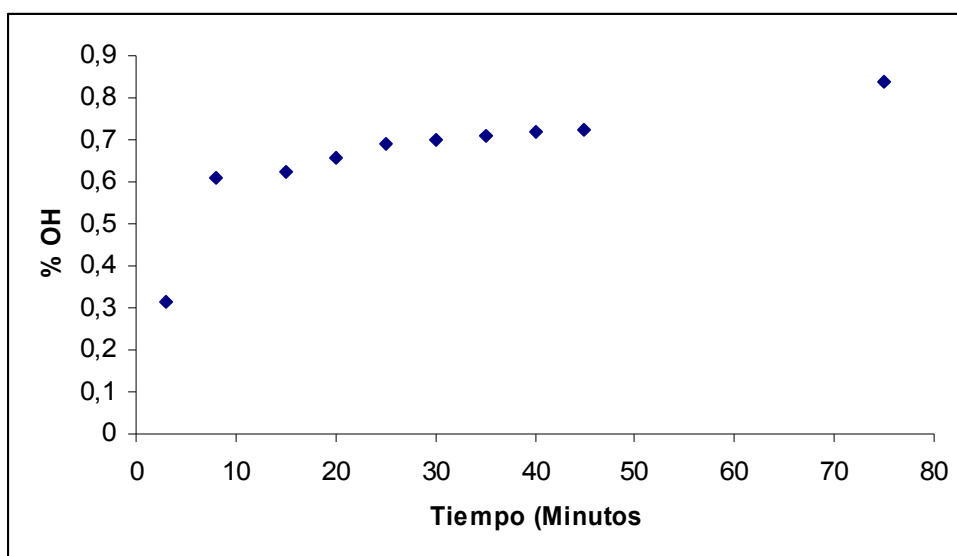
En primer lugar, se realizará la representación del tiempo empleado en la destilación con la relación de áreas. Se verá como evoluciona la concentración del alcohol con respecto al tiempo de destilación.

La gráfica obtenida es la siguiente:



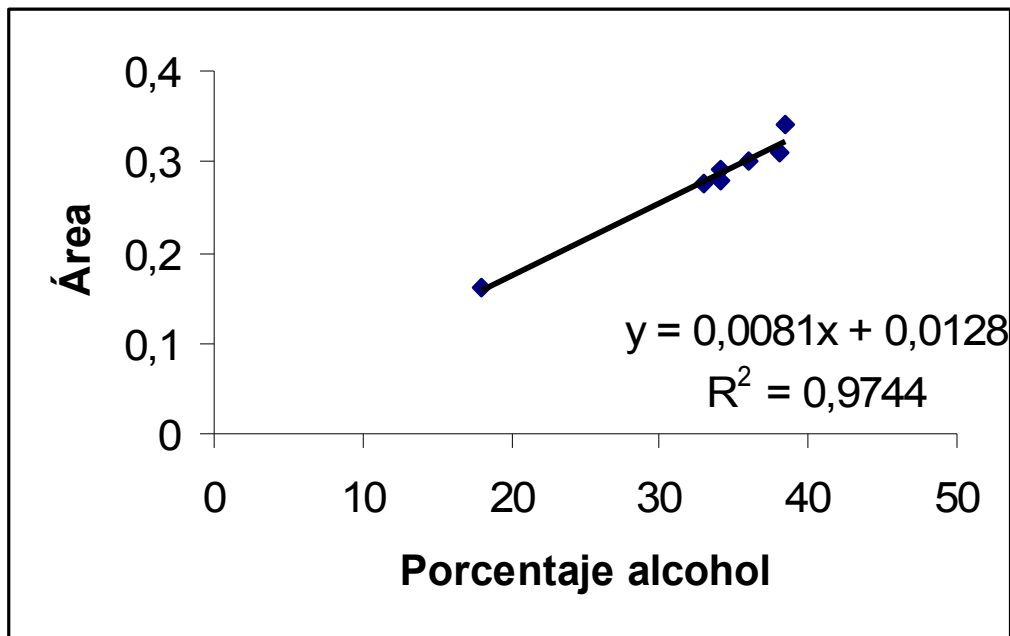
Como se ve, la relación de áreas disminuye a medida que pasa el tiempo. Una forma fácil de explicar este hecho es pensar en como funciona la destilación. Al hacer la destilación de un licor, el primer elemento que se evaporará será el etanol al tener una temperatura de ebullición menor, pero al pasar el tiempo, las partículas de agua empezarán a evaporarse también. De esta forma, se tiene que a medida que pasa el tiempo habrá más agua en el elemento destilado y por tanto la concentración de alcohol será menor. Viendo el gráfico, se ve que es lo que ocurre. En 3 minutos de destilación, la relación de áreas tiene un valor muy alto, es decir, tenemos mayor vibración CH como era de esperar, y a medida que aumenta el tiempo de destilación, disminuye esta relación de áreas, es decir, menos intenso será la vibración de la banda CH.

Por lo tanto llegando a estas conclusiones que hemos llegado tras mostrar la gráfica anterior, se deberá pensar que la evolución del área de la banda OH irá aumentando con el paso del tiempo. Comprobemos esto calculando las distintas áreas y representándolo frente al tiempo



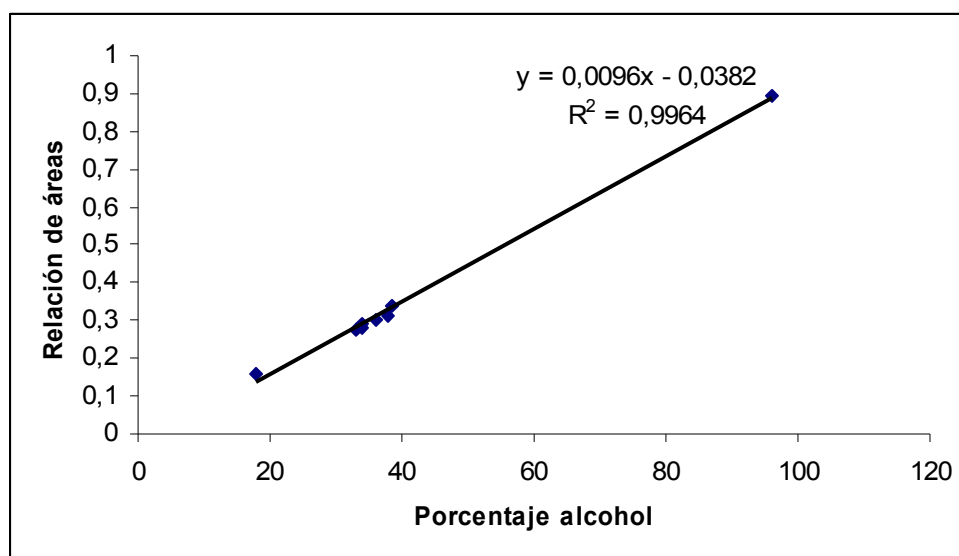
Se observa por tanto que lo que se había concluido que ocurriría, ocurre. A medida que pasa el tiempo, más posibilidades hay que se produzca la evaporación de moléculas de alcohol, y por tanto el área del pico OH va aumentando.

En la siguiente gráfica, se realizará la representación del porcentaje de alcohol de cada muestra proporcionada frente a la relación de áreas. Obtenemos así la recta de calibración.



Se observa que obtenemos una buena correlación, obteniendo la ecuación de la recta que se observa en el gráfico.

Se puede mejorar esta correlación si añadimos como dato el del espectro del etanol al 96%. Para ello se ha realizado un espectro en las mismas condiciones de un alcohol de laboratorio de referencia (96%). Se obtiene un valor de relación de áreas de 0,885. Metiendo este valor en la gráfica, nos queda la siguiente gráfica.



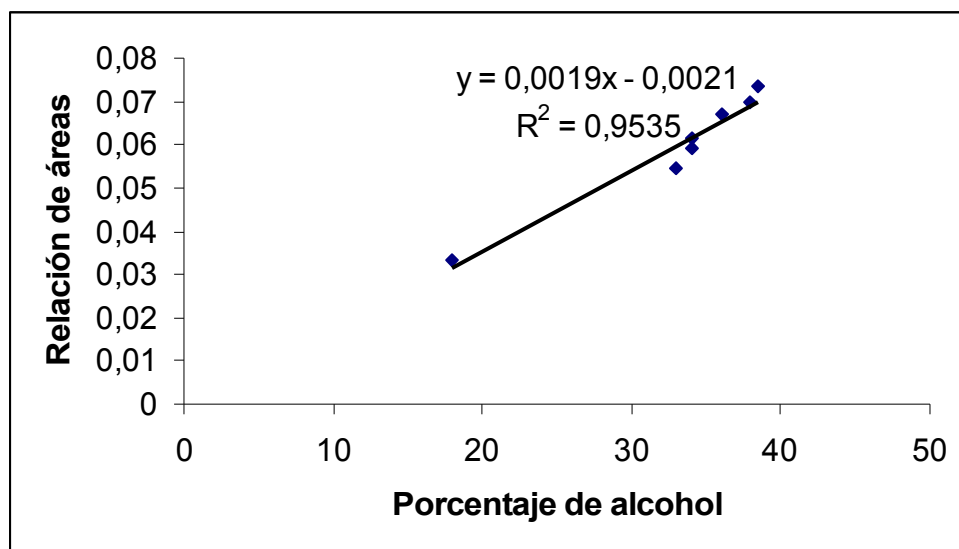
Se observa que utilizando el dato del etanol, la correlación mejora notablemente obteniendo un R^2 bastante mejor que en la gráfica en la que no contábamos con el dato del etanol 96%.

No solo la banda CH es la que se podría utilizar para realizar esta correlación, se podría utilizar también el pico CO. Esta vibración también está presente solamente en el etanol y no así en el agua. Se puede entonces intentar realizar esta correlación haciendo los cálculos con el área de dicho pico.

Veamos la tabla de valores

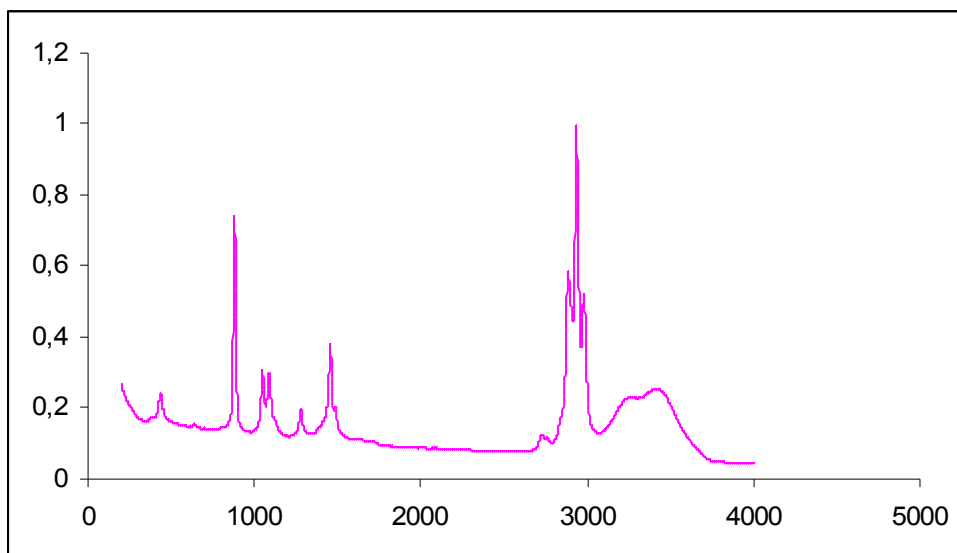
% de alcohol	Tiempo (minutos)	Relación de áreas
38,5	20	0,0733
38	25	0,0699
36	30	0,0671
34	35	0,0615
34	40	0,0591
33	45	0,0546
18	75	0,0333

Representando dicha relación de porcentaje de alcohol frente a estas relaciones de áreas obtenemos la siguiente línea de correlación



Observando el R^2 , se puede observar que es bastante peor al obtenido utilizando el pico de la banda CH. Puede ser debido a que el pico CO es mucho más fino que el pico CH, luego un error pequeño al calcular las áreas se notarán mucho más en el pico CO, por tanto se puede asumir que es mucho más efectivo realizar la línea de correlación utilizando el pico de vibraciones CH.

Por último, se puede comprobar la eficacia de este método. Para ello, se ha realizado el espectro Raman de una muestra de un licor conocido. Este licor tiene un porcentaje de alcohol del 50%, y el espectro Raman obtenido de la muestra es el siguiente:



Realizando el cálculo de la relación áreas para el caso del CH es de 0,4408. Si se lleva este valor a la ecuación de la recta se obtiene que el valor de porcentaje de alcohol es 49,82% que es prácticamente del 50% como se tenía de dato. Por lo tanto este método da resultados más que satisfactorios.

Sin embargo, si se utiliza la recta de calibración que se hallaba con el pico de CO se observa que el resultado es algo peor. Calculando el valor de la relación de áreas es 0,0896 y el valor obtenido de porcentaje de alcohol es 48,3%, un resultado bastante peor que el otro que se había calculado. Aun así, tampoco es un resultado tan malo.

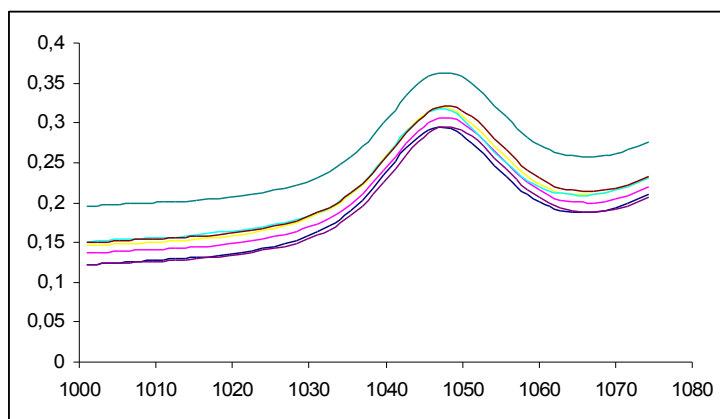
Haciendo cálculos similares para el infrarrojo también podemos realizar una recta de calibración, pero como la banda CH en este espectro es muy poco intensa, también cometeremos bastante error y el resultado no será tan bueno.

Calidad del destilado

Un buen proceso de destilado se caracteriza por la poca o nula presencia de metanol en el licor destilado. En esta parte del análisis de resultados, se tratará de identificar la cantidad de presencia del metanol en las muestras identificadas anteriormente y así poder ver la calidad del destilado.

En el apartado anterior, se realizó la identificación de los picos correspondientes a las vibraciones del etanol, molécula presente en todos los licores, pero no del metanol, porque como he dicho, es una molécula que se espera no encontrar en los licores tras el proceso de destilado. El metanol es una molécula parecida al etanol, pero presenta un pico característico, que se tratará de buscar en los espectros para así identificar si su presencia es mayor o menor y así ver la calidad de dicho destilado.

Haciendo estudio bibliográfico, se encuentra que el pico correspondiente a la vibración C-O del metanol se encuentra en la posición 1033 cm^{-1} en el espectro Raman. Usando los espectros Raman obtenidos, y haciendo zoom en torno a este punto, se tiene el siguiente gráfico:



Viendo esta porción del gráfico, vemos que el pico que se esperaba encontrar en el punto 1033 cm^{-1} correspondiente al metanol apenas lo se puede apreciar, esto quiere decir que la presencia de metanol en dichas muestras es mínima. Con esto, se puede determinar que la calidad del destilado es muy buena, ya que no se tiene presencia de metanol en las muestras destiladas.

VINOS

En este apartado, se realizará la presentación de resultados de la parte de vinos. Colocaremos los espectros obtenidos al analizar los distintos vinos estudiados con las técnicas FTIR y FT-Raman, pero antes de esto, haré un resumen de las muestras estudiadas.

Este análisis ha consistido en el análisis de seis muestras de vino, mediante espectroscopías FTIR-ATR y FT-Raman. Las muestras tenían escrito en el envase las referencias respectivas:

<i>Referencia</i>	<i>Año</i>	<i>Color</i>	<i>Abreviatura</i>
Pata Negra Verdejo	2015	Blanco	<i>PNV</i>
Savignon Blanc (abierto 3 meses atrás)	-	Blanco	<i>SB</i>
Mariano Sánchez (abierto 3 meses atrás)	2014	Rosado	<i>MS</i>
Mauro (abierto 15 días atrás)	1990	Tinto	<i>M90</i>
Melior Tempranillo Matarromera	-	Tinto	<i>MTM</i>
Toro de Piedra Gran Reserva, Chile, Syrah Cabernet	2013	Tinto	<i>TPC</i>

Análisis vino líquido

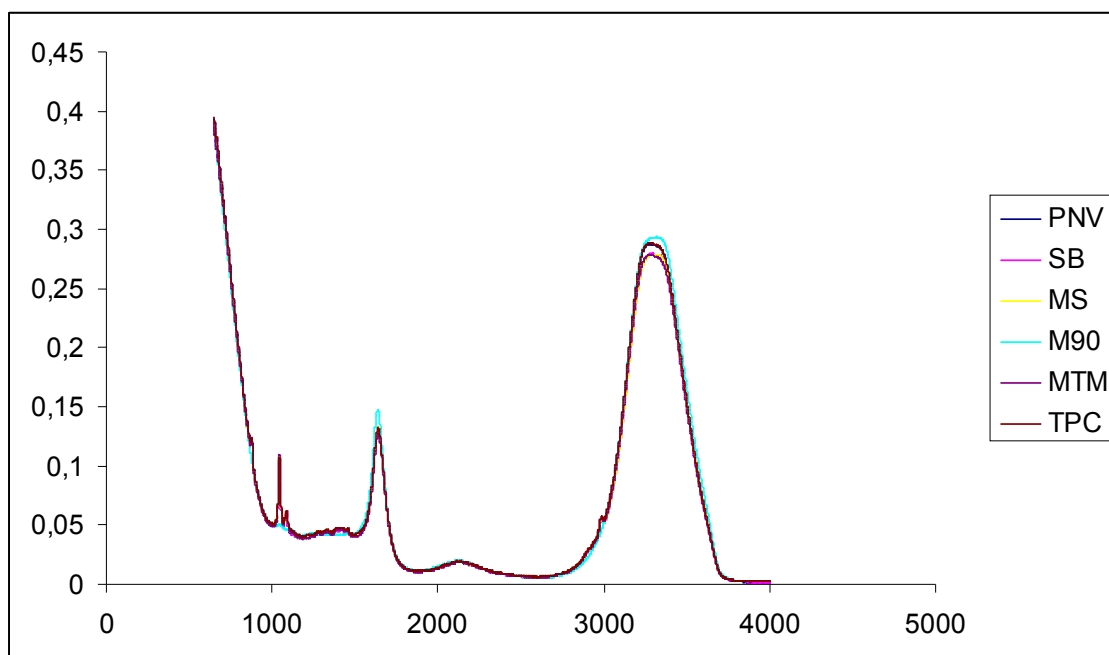
En primer lugar, se realizará la presentación de los resultados tomados de las muestras en su forma líquida. Primero, se presentara los resultados del FTIR-ATR y después los resultados del FT-Raman

FTIR-ATR

En este apartado se ha utilizado como equipo, el espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR. Universal ATR Sampling Accesory, y el análisis se ha realizado bajo la condición siguiente: se cubrió por completo el sensor del ATR con líquido, para lo que

fueron suficientes dos o tres gotas de vino. La resolución fue de 4 cm^{-1} y el número de acumulaciones, 16. El tiempo de adquisición aproximado de cada espectro fue 90 segundos y se realizó un único espectro por muestra.

El espectro obtenido fue el siguiente:



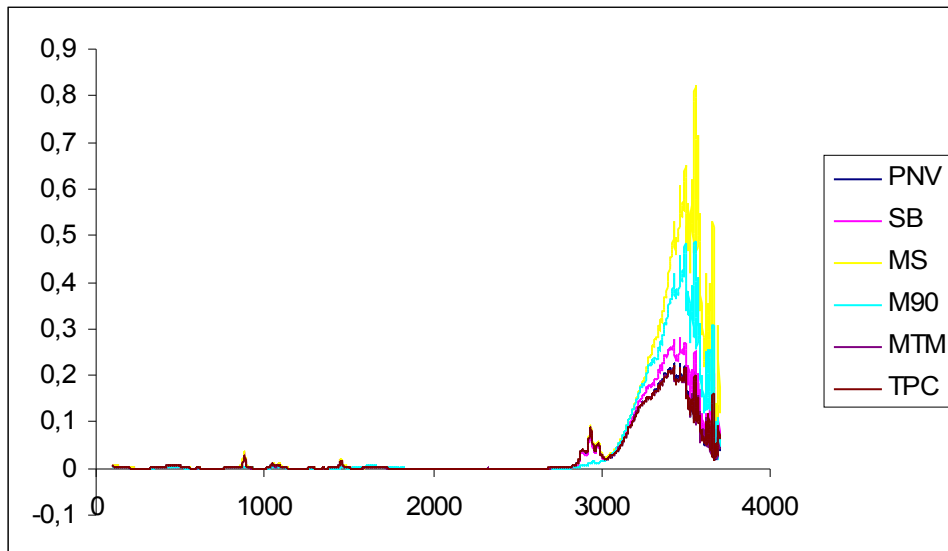
En este espectro, se ven pocas diferencias en el número de picos con los espectros de los licores, es decir, con este espectro, no se consigue distinguir nuevos picos propios de los distintos compuestos de los vinos, y este es el principal objetivo en esta parte del trabajo. Por tanto se deberá buscar una solución para encontrar estos picos, y para ello la mejor solución encontrada fue la realización de los espectros para sedimentos de las distintas muestras de cada uno de los vinos. Con esto se consigue que en ese sedimento o “líquido seco”, se encuentren en mayor proporción los componentes del vino y no el agua y el etanol, consiguiendo que en sus espectros se obtengan los picos de los distintos componentes del vino con mayor claridad

FT-RAMAN

En este apartado se ha utilizado como equipo el FT-Raman Bruker RFS100/S. Láser Klasech, Senza series (1064 nm). CCD Bruker D418-T.

La condición usada es con la cubeta para líquidos propia del equipo para analizar cada muestra. La potencia láser (nominal) de 500 mW y el diámetro del spot láser (nominal) de 100 micras. La apertura de la rendija es de 10 mm y la resolución de 4 cm^{-1} . La velocidad de escaneo es de 1,6 KHz y el número de acumulaciones de 1024 con un tiempo de adquisición aproximado de cada espectro de 90 minutos. Se hizo un único espectro por muestra.

El espectro obtenido fue el siguiente:

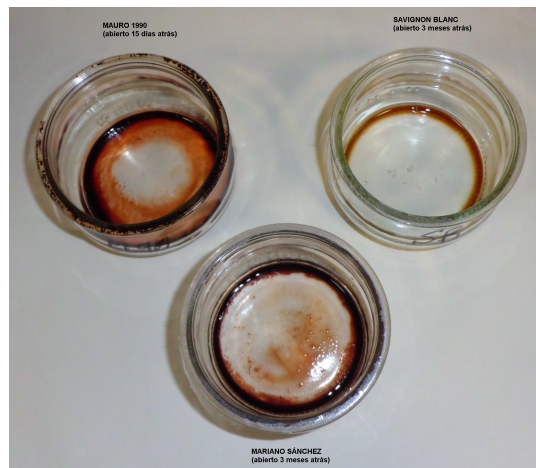


De nuevo, nos encontramos con el mismo problema que teníamos en el infrarrojo. Se ven claras las bandas del alcohol y del C-H, es decir, picos que están ahí debido a la presencia de etanol y agua, y lo que nos interesa en esta parte del trabajo son los picos debidos a los distintos componentes del vino, picos que apenas se aprecian en este espectro, por ello procedimos al análisis de los sedimentos

Análisis sedimentos

Para conseguir los sedimentos que se someterán a estudio, se han introducido en una estufa a 40°C, durante varios días para evaporar la mayor parte del líquido, dejando un extracto seco o al menos muy concentrado. Los extractos concentrados quedaron como una pasta espesa de color fuerte, muy viscosa.

En la siguiente foto, se pueden ver estos sedimentos examinados.



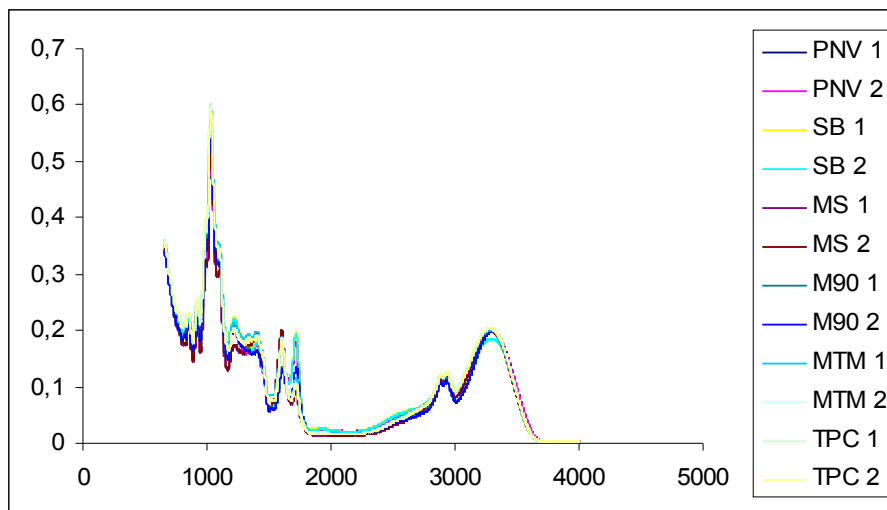
En la izquierda y arriba están los sedimentos de Mauro 1990, en la derecha y arriba están los sedimentos de Sauvignon blanc y abajo están los sedimentos de Mariano Sánchez.



De izquierda a derecha, están los sedimentos de Toro de Piedra Gran Reserva, Pata negra Verdejo y Melior Tempranillo Matamorera

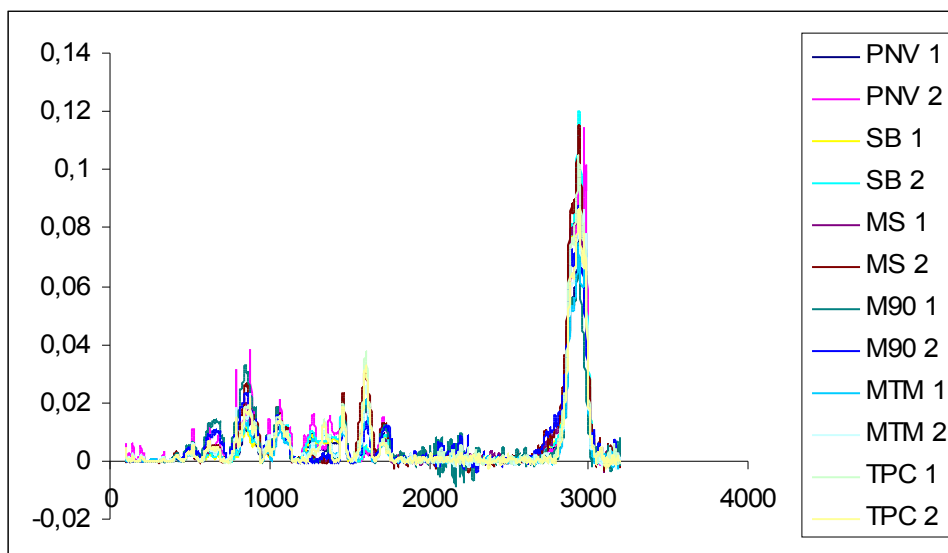
FTIR-ATR

Utilizando el mismo equipo con las mismas condiciones que las que se usaron para los espectros del vino líquido, el espectro obtenido ha sido el siguiente.

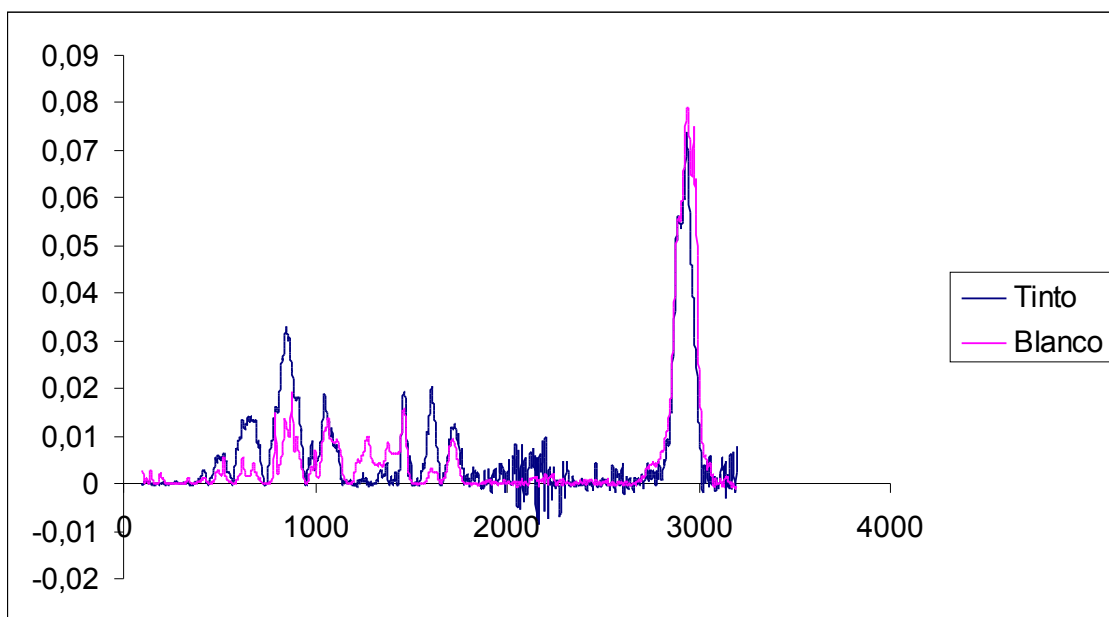


Estos son los resultados obtenidos del análisis de los sedimentos, y como se puede ver se obtienen picos distintos de los que se encontraban en el espectro del vino líquido expuesto en el apartado anterior, además se observa que la banda de alcohol sale mucho más débil como era de esperar, ya que en los sedimentos el líquido ya se ha evaporado y en consecuencia el agua presente en el vino, y por tanto la banda O-H es mucho más débil.

De igual forma se podrá obtener el espectro FT-Raman de los vinos. Este es el espectro obtenido:



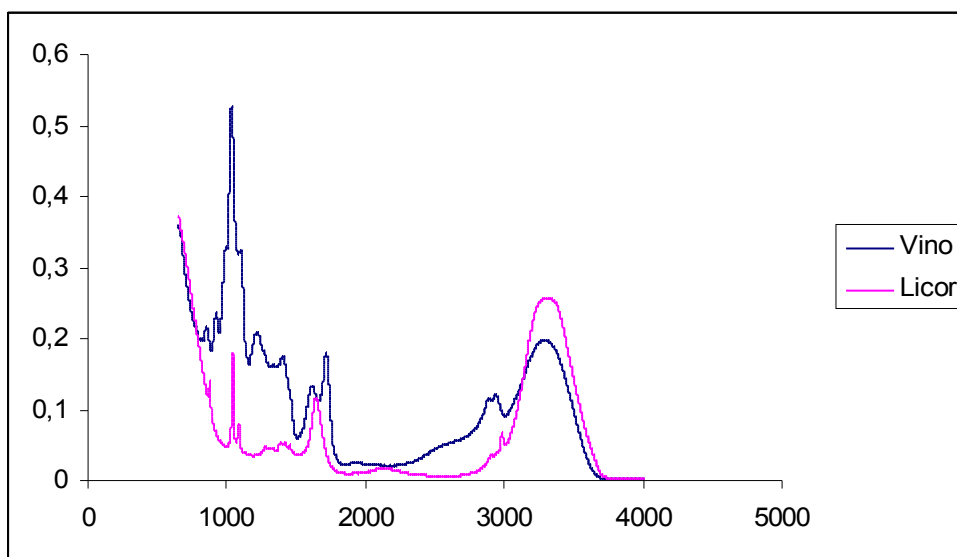
Al hacer un estudio de esta espectroscopía nos encontramos con el problema ya tan mencionado de la fluorescencia. Los vinos claros apenas presentan dicho problema, mientras que en los oscuros es mucho más notorio, manifestándose en los espectros en forma de ruido, y es fácil verlo superponiendo uno de los claros frente a uno de los tintos en un único espectro



Se observa claramente un mayor ruido, especialmente en torno al punto 2000, en el espectro del vino tinto. Además en muchas otras zonas se enmascara el espectro real del vino, por ello para los posteriores estudios se usarán los espectros obtenidos por espectroscopía infrarroja

En estudios de licores, se había hecho los estudios de las vibraciones moleculares del agua y el etanol que también están presentes en el vino, luego para los espectros del vino no hará falta repetir dicho estudio. Entonces, es fácil observar cuales son los picos nuevos que se tienen en los espectros del vino a diferencia del espectro de los licores. Estos son los nuevos picos que aún no se han analizado y que por tanto ahora se deben

someter a estudio. Para saber cuales son dichos picos nuevos, se deberá superponer el espectro de un licor y el de un vino. Obtenemos lo siguiente:

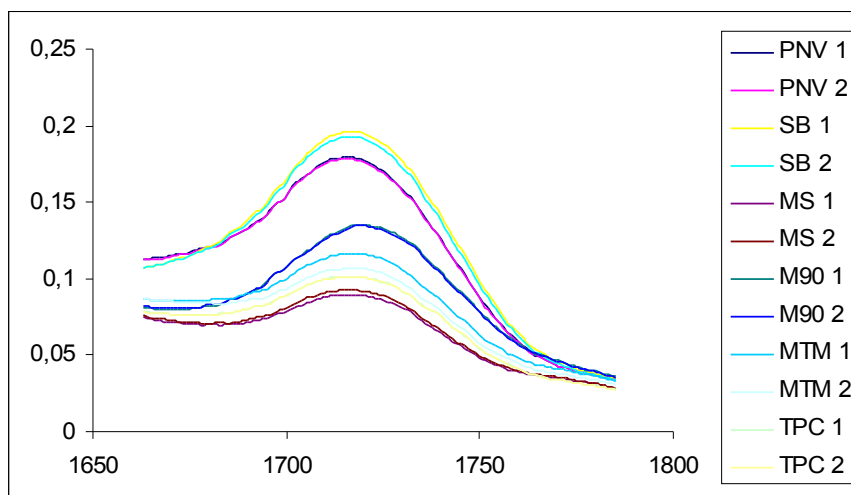


En el espectro anteriormente expuesto, tenemos superpuestos los espectros infrarrojos de un licor y de un vino. Examinándolos en conjunto, debemos fijarnos en los picos que aparecen en el vino que no se encontraban en el licor y debemos tratar de identificarlos.

Acidez

Una de las grandes informaciones que se puede obtener de la espectroscopía FTIR y la FT-Raman en este caso es conseguir medir el nivel de acidez de los vinos. Para ello se deberá localizar el pico correspondiente al doble enlace Carbono=Oxígeno, ya que este enlace es el característico de los ácidos. Como se había visto en el apartado bibliográfico, el pico correspondiente a este doble enlace se encuentra en el punto 1718 cm-1, y buscando esto en los espectros, se encuentra dicho pico en 1718 cm-1, como era de esperar. Haciendo zoom sobre esa zona del gráfico, se podrá observar con mayor claridad en que vinos dicho pico es más intenso y en cuales es menos intenso, haciéndonos una idea relativa del nivel de acidez de los vinos estudiados.

Realizando dicho zoom en esa zona, tenemos el siguiente espectro:



Se puede así estimar un nivel de acidez para cada vino estudiado, siendo el Savignon blanc el vino más ácido de los estudiados y por el contrario, el Mariano Sánchez el vino menos ácido. Si se supiera el grado de acidez de los vinos estudiados, se hubiese tenido la posibilidad de calcular el área de los picos y realizar una correlación entre esta área y el grado de acidez, obteniendo una recta de igual forma que se realizó para el porcentaje de alcohol en el apartado de los licores.

Glicerina

Como se había enunciado en teoría, la glicerina es uno de los elementos principales del vino, y por tanto se debe encontrar el pico correspondiente a ella. En bibliografía se había visto que el pico de la glicerina estaba en torno a 2883 cm^{-1} y se puede ver en el gráfico expuesto del licor y el vino que en torno a ese punto se produce un pico más grueso en el espectro del vino que en el espectro del licor. Se puede entonces concluir que esta mayor anchura del pico en el espectro del vino es debido a la presencia de la glicerina, con la cual no se contaba en el caso de los licores.

Fenoles

Como se ha expuesto en el apartado teórico, uno de los enlaces característicos de los fenoles son el doble enlace de carbono conjugado del anillo bencénico y la vibración O-H.

Haciendo el estudio del movimiento del doble enlace carbono conjugado con el anillo bencénico se determina que en los espectros de los vinos encontramos dicho pico presente y aparece en el punto 1603 cm^{-1} . Se puede afirmar entonces que este pico es debido al anillo bencénico ya que como se había expuesto en teoría, este pico debía aparecer en el punto 1600 cm^{-1} , y prácticamente así es como ocurre.

Por otro lado se tiene la vibración O-H, pero esta aparece en la banda O-H que se estudiaba en los licores. Es decir, esta vibración aparece, pero queda enmascarada en la banda O-H que producía el etanol.

Conclusiones

En la realización del trabajo, se ha podido dar constancia del potencial de las técnicas espectroscópicas en la caracterización de vinos y licores. En el marco del estudio espectroscópico, los vinos no suelen ser uno de los campos en el que se desarrollan dichas técnicas, pero durante todo el proceso de realización del trabajo, se ha podido dar constancia de la gran utilidad que pueden suponer estas técnicas en este campo.

1. Gracias al uso de las técnicas espectroscópicas, se ha conseguido realizar una caracterización de los licores, en la cual se ha realizado una recta de calibración de la cual se podía obtener como información el porcentaje de alcohol en un licor. Con esta recta de calibración obtenida de los espectros, se vió que cogiendo otro licor cualquiera del cual se desconocía su porcentaje en alcohol,

obteniendo su espectro y realizando los cálculos correspondientes se podía obtener de información el porcentaje de alcohol en dicho licor.

2. Otra de las informaciones que se ha podido obtener de los licores, ha sido poder dar una estimación de la calidad del destilado. Como se ha ido enunciando a lo largo del trabajo, es la presencia de metanol la que indica si un destilado es bueno o es malo. Los licores deben presentar la mínima o nula cantidad de metanol. Examinando los espectros, se ha podido determinar la cantidad de metanol en el licor, y con ello poder dar una estimación si el proceso de destilado ha sido el correcto o no.

3. En el campo de los vinos, se ha conseguido estudiar la composición de dichos vinos. Examinando los picos que se han encontrado a mayores en sus espectros, se ha podido obtener nueva información acerca de los enlaces moleculares presentes en esta área.

4. Se ha conseguido dar solución al problema de la fluorescencia y de absorción que se encontraban en los líquidos oscuros y opacos con técnicas espectroscópicas alternativas. Para los líquidos transparentes, este problema no se presentaba ya que de todas las longitudes de onda se obtenía información, sin embargo, los líquidos opacos son los que presentaban el problema de la fluorescencia y de la absorción y hubo que buscar técnicas espectroscópicas alternativas, FT-Raman y ATR.

5. Por último, se ha visto que se puede dar una estimación de la acidez de los vinos examinando el pico correspondiente al doble enlace carbono-oxígeno. Con esto, se podrá entonces realizar una estimación y ver que vinos son más ácidos y cuales menos

Pero con el desarrollo de este trabajo, no solo se ha podido dar constancia del gran potencial de las técnicas espectroscópicas en la caracterización de vinos y licores, si no que a nivel de estudiante, se ha conseguido tener una visión clara acerca de las técnicas espectroscópicas, entendiendo que propiedades físicas entran en juego en cada una de las técnicas. También se ha podido acercarse al mundo de la química, otro de los universos de la ciencia, intentando entender de la mejor manera posible los distintos enlaces de las distintas moléculas, viendo en cada una de ellas las distintas formas de vibración, y con ello conseguir identificar cada una de ellas en los distintos espectros.

Bibliografía

[Zhengzong Wu](#), [Enbo Xu](#), [Fang Wang](#), Jie Long, [Xueming Xu](#), [Aiquan Jiao](#), [Zhengyu Jin](#). (2015). Rapid determination of process variables of chinese rice wine using FT-NIR spectroscopy and efficient wavelengths selection methods. Food analytical Methods, 8(6). DOI: 10.1007/s12161-014-0021-6.

Parpinello, G. P., Laghi, L., Versari, A. (2012). Application of Infrared spectroscopy for the prediction of color components of red wines. Spectroscopy, 27(2).

Skoog. Douglas et al. 2005

Proyecto fin de carrera: Análisis químico y sensorial de vinos tintos por Fernando Javier Busto Olavarrieta. Universidad de La Rioja

Romanian wine study using IR spectroscopy in comparasion with H-NMR. Maria-Cristina TODAȘCĂ, Nicoleta CHIRA, Călin DELEANU, Sorin ROȘCA

<http://www.seos-project.eu/modules/laser-rs/laser-rs-c07-s03-p05.html>

Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks. M. Palma , C.G. Barroso.

https://www.researchgate.net/publication/232862307_Raman_and_IR_spectroscopy_research_on_hydrogen_bonding_in_water-ethanol_systems

http://chem.rutgers.edu/sites/default/files/Chem_307_Fall2009_IR%20Spectra.pdf

<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>

Fernando Rull, “Selected topics in Raman Spectroscopic Applications Geology. Bio-materials. Art.”