

APLICACIÓN DE UNA LENGUA ELECTRÓNICA VOLTAMÉTRICA PARA LA CLASIFICACIÓN DE VINOS Y ESTUDIO DE CORRELACIÓN CON LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y SENSORIAL

Álvaro A. Arrieta*

Grupo de investigaciones Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana-Montería, km 8 vía Cereté, Montería, Colombia

María L. Rodríguez-Méndez

Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce s/n, 47011 Valladolid, España

José A. De Saja

Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce s/n, 47011 Valladolid, España

Recebido em 2/4/09; aceito em 9/11/09; publicado na web em 23/3/10

VOLTAMETRIC ELECTRONIC TONGUE APPLICATION TO WINES CLASSIFICATION AND CORRELATION STUDY WITH THE CHEMICAL AND SENSORY CHARACTERIZATION. This paper presents the analytical application of a novel electronic tongue based on voltammetric sensors array. This device was used in the classification of wines aged in barrels of different origins and toasting levels. Furthermore, a study of correlation between the response of the electronic tongue and the sensory and chemical characterization of samples was carried out. The results were evaluated by applying both principal component analysis and cluster analysis. The samples were clearly classified. Their distribution showed a high correspondence degree with the characteristics of the analyzed wines, it also showed similarity with the classification obtained from organoleptic analysis.

Keywords: electronic tongue; polypyrrole; wines.

INTRODUCCIÓN

La inspiración en los sistemas olfativos y gustativos biológicos ha permitido a los científicos crear dispositivos que pueden de alguna manera emular sus principios de funcionamiento. A estos dispositivos se les ha denominado, quizás pretenciosamente, lenguas y narices electrónicas. El primer intento realizado en 1982 por Persaud y Dodd en relación con los aromas, consistió en el desarrollo de un sistema multisensor para la discriminación y reconocimiento de gases.¹ Desde entonces se conocen muchos progresos tanto a nivel académico como industrial. Estos sistemas conocidos hoy día como *narices electrónicas* han sido y están siendo utilizados en numerosas aplicaciones.²⁻⁵ Debido al gran éxito que han tenido los sistemas electrónicos para la medida de aromas, con idéntica filosofía se está avanzando en el desarrollo de un nuevo tipo de equipo encaminado a la discriminación y el reconocimiento de sabores en líquidos. Estos nuevos sistemas se denominan *lenguas electrónicas*. Este tipo de dispositivos han mostrado tener una gran gama de aplicaciones, sin embargo el sector alimentario es uno de los campos de mayor acogida, y se han publicado trabajos sobre aplicaciones en el análisis de café, zumos de fruta, te, vinos, etc.⁶⁻⁸

La mayoría de los trabajos reportados sobre lengua electrónica están basados en sensores electroquímicos. Podemos encontrar en la literatura información sobre algunos sistemas potenciométricos, los cuales utilizan electrodos de ion selectivo o electrodos no selectivos contruidos con diversos tipos de materiales.⁸ Este tipo de sistemas están limitados a la detección de especies químicas cargadas (de carácter iónico), además son altamente sensibles al ruido electrónico y requieren un alto coste en cuanto a la instrumentación electrónica y adquisición de datos. Por otro lado, también existe literatura sobre el diseño de una lengua electrónica basada en voltametría de pulsos,

la cual trabaja con un sistema de electrodos elaborados a partir de metales nobles (platino, oro, iridio, rodio y paladio). En contraste con los sensores potenciométricos, los sensores voltamétricos no están limitados a la detección de especies cargadas, además poseen propiedades deseables como versatilidad, robustez y sencillez. Sin embargo, es preciso indicar que el sistema voltamétrico referido ofrece señales voltamétricas poco resueltas y con poca información debido a que, por la naturaleza de los sensores, las curvas no presentan procesos electroquímicos definidos.⁹ Otra técnica electroquímica aplicada en estos dispositivos es la espectroscopia de impedancia, la cual ha demostrado ser capaz de discriminar muestras de vino, aguas, etc.¹⁰

En nuestro laboratorio hemos desarrollado un sistema de sensores cuyas señales contemplan procesos electroquímicos mejor definidos, para de este modo, conseguir obtener mayor información del medio analizado.¹¹ Así, atendiendo al hecho de que los sensores voltamétricos ofrecen la posibilidad de ser modificados por procedimientos relativamente sencillos, decidimos diseñar una matriz de sensores voltamétricos a partir de electrodos modificados con un material electroactivo, como son los polímeros conductores, cuya base sensorial está fundamentada en las propiedades electroactivas de estos materiales, y por tanto es capaz de ofrecer información del medio analizado a través de sus señales voltamétricas. En este artículo, presentamos los resultados obtenidos en la aplicación de la lengua electrónica para la clasificación de vinos envejecidos en barricas de distinta procedencia y tipo de tostado. Además, se realiza una comparación y se establece una correlación entre la respuesta de la lengua electrónica y el análisis organoléptico y químico de las muestras.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica (Sigma-Aldrich) y las disoluciones se prepararon con agua ultra pura de calidad milli-Q millipore. El grupo de muestras fueron vinos elaborados

*e-mail: alvaroangel.arrieta@gmail.com

especialmente para este estudio por la Estación Enológica de Castilla y León - España. Las muestras fueron preparadas a partir de un vino monovarietal, elaborado con uva de la variedad Tempranillo de la cosecha del 2002. Lotes de este vino fueron envejecidos durante 11 meses en barricas de roble de diferentes orígenes (francés, húngaro y americano) y diferentes grados de tostado. Además, se incluyeron barricas de roble francés de diferente procedencia. Los análisis químicos de las muestras fueron realizados según las técnicas y procedimientos recogidos en la regulación de la OIV (Organización Internacional de la Viña y el Vino).¹² En la Tabla 1 se resumen las características de las muestras utilizadas en este estudio. Después del proceso de envejecimiento en su correspondiente barrica, las muestras fueron centrifugadas (6000 rpm durante 1 min) y diluidas en una proporción 1:1 con una disolución acuosa de KCl 0.2 mol L⁻¹.

Tabla 1. Muestras de vino de D.O. Ribera de Duero de Tempranillo envejecido en diferentes tipos de barrica

muestra	Tiempo de Envejecimiento	Procedencia del Roble	Tostado
V 1	11 meses	Francés Seguin Moreau	TM+
V 2	11 meses	Americano	TM+
V 3	11 meses	Francés Seguin Moreau	TM
V 4	11 meses	Húngaro	TM
V 5	11 meses	Francés Tarasond	TM

TM: tostado medio; TM+: tostado medio alto

Los sensores fueron preparados por deposición de polipirrol sobre discos de oro (1 mm de diámetro). Los discos de oro fueron litografiados sobre unas placas de alúmina de 85 x 44 mm diseñada en nuestro laboratorio.¹³ Los sensores de polipirrol fueron generados por cronoamperometría (0.8 V) a partir de una solución acuosa de pirrol (0.2 mol L⁻¹) usando los siguientes agentes dopantes (0.1 mol L⁻¹): 1-decanosulfonato (DSA), hexacianoferrato (FCN), sulfato (SO₄), fosfotungstato (PWA), p-toluensulfonato (p-Tol) y antraquinona 2,6-disulfonato (AQDS). Las condiciones de polimerización han sido previamente reportadas.¹³

Las medidas electroquímicas fueron realizadas con un potenciómetro/galvanostato de EG&G PARC 263A, usando una celda electroquímica convencional de tres electrodos; el electrodo de referencia fue un Ag/AgCl (KCl sat.), un contra electrodo de platino y los sensores de polipirrol como electrodos de trabajo. Las medidas sobre las muestras de vino se obtuvieron por voltametría cíclica (velocidad 0.1 V s⁻¹) en un rango de potencial de -1.0 a 0.5 V. Todas las medidas fueron hechas a una temperatura de 25 °C. El tratamiento de datos fue realizado con el programa Matlab V 5.0, aplicando el análisis de componentes principales (PCA) como técnica de clasificación. Todas las muestras fueron medidas siete veces con cada sensor para evaluar la robustez de los experimentos. La PCA fue realizada utilizando como entrada los datos obtenidos del pre-tratamiento de los voltamogramas. El pre-tratamiento fue llevado a cabo por una técnica de reducción de datos basada en una respuesta predefinida *bellshaped-windowing* de curvas kernels.^{14,15}

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de la respuesta de los sensores

Es bien conocido el hecho, de que la reducción y oxidación de los polímeros conductores que tiene lugar durante las medidas de voltametría cíclica se da conjuntamente por el transporte de cargas iónicas dentro y fuera de la película polimérica para mantener la electroneutralidad de la película de polímero. Por esta razón, la es-

tabilidad de las señales voltamétricas puede ser mejorada cuando se utilizan aniones de gran tamaño como dopantes.¹³ Teniendo en cuenta lo anterior, hemos incluido en la red, sensores de polipirrol dopado con aniones de gran tamaño molecular como DSA y p-Tol. Otra estrategia utilizada para aumentar la estabilidad fue la utilización de aniones de doble carga como SO₄²⁻ y AQDS²⁻ que pueden establecer una fuerte interacción electrostática con las cadenas de polipirrol cargadas positivamente. Además, se incluyeron agentes dopantes electroactivos como FCN y PWA para proporcionar señales variadas y ricas en información debido a la electroactividad del anión dopante. Una vez preparados, los sensores fueron cicladados por cinco veces en una disolución acuosa de KCl 0.1 mol L⁻¹ para acondicionar su respuesta y medir su reproducibilidad. Este procedimiento nos permitió garantizar la estabilidad de las señales antes de cada medida sobre las muestras de vino. Además, las señales registradas en KCl fueron utilizadas como referencia para evaluar la estabilidad y el tiempo de vida de cada sensor. Después del acondicionamiento, se registraron los voltamogramas de cada una de las muestras de vino bajo estudio. Cada sensor mostró una respuesta particular cuando fue expuesto a cada vino. La variedad de respuesta de los sensores la cual evidencia la alta selectividad cruzada de la red, es representada en la Figura 1, donde se presenta la respuesta representativa de los sensores de cada tipo hacia la muestra de vino V5. La respuesta mostrada con los sensores dopados con aniones de gran tamaño es ilustrada en la Figura 1a, para PPy dopado con DSA. El voltamograma registrado presenta dos procesos redox bien marcados. Los picos anódicos se presentan a 0.28 y -0.48 V. En el barrido catódico, el pico correspondiente al primer proceso no fue observado, mientras que el pico del segundo proceso se muestra a -0.67 V. En estudios previos se ha podido determinar que los picos de los procesos redox del polipirrol son debidos a la formación de polarones y bipolarones en la cadena polimérica.¹⁶

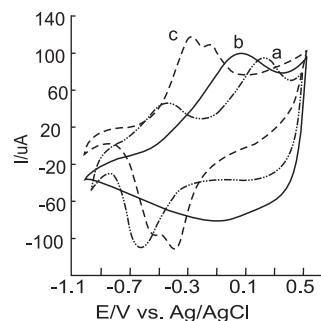


Figura 1. Respuesta voltamétrica de los sensores frente a la muestra de vino V5, a) PPy/DSA, b) PPy/SO₄²⁻, c) PPy/PWA

El comportamiento electroquímico de los sensores dopados con aniones doblemente cargados es representada por PPy dopado con SO₄²⁻ Figura 1b. La respuesta mostrada por este electrodo frente a la muestra V5 consistió en un pico anódico ancho a aproximadamente 0.10 V y un pequeño pico catódico a -0.03 V. Además se observan unos pequeños hombros a más bajo potencial, los cuales pueden ser asociados a la combinación de polarones y bipolarones asociados al polipirrol. La representación de la respuesta del polipirrol dopado con iones electroactivos es realizada con PPy/PWA, Figura 1c. En este gráfico se observa un par redox a E_{p/2} = -0.22 V, el cual ha sido previamente establecido, corresponde a la reacción de oxidación/reducción del ion fosfotungstato atrapado en la matriz polimérica [(PW₁₂O₄₀)³⁻/(PW₁₂O₄₀)⁴⁻] y un segundo proceso redox a E_{p/2} = -0.43 V asignado a la oxidación/reducción del polipirrol.¹⁷

Un hecho importante observado en las respuestas de los sensores de polipirrol frente a las diferentes muestras de vino, es que éstas no muestran los picos redox vinculables a los antioxidantes presentes

en el vino, la razón es que los potenciales de oxidación/reducción asociados a los polifenoles quedan superpuestos con la respuesta electroquímica del polipirrol. Además algunos procesos redox de los polifenoles tienen lugar a aproximadamente 0.5V, potencial límite al que pueden registrarse las señales de polipirrol sin causar sobreoxidación. Sin embargo, aunque la respuesta de los sensores no muestra los picos de los polifenoles, cada vino modifica la forma, posición e intensidad de los picos asociados al polipirrol de una forma particular, constituyéndose en una huella dactilar de la muestra. Así, cada sensor suministra una respuesta redox particular cuando es ciclado en una muestra de vino, proporcionando un alto grado de selectividad cruzada que permite obtener un mayor grado de clasificación que el de los sistemas voltamétricos reportados en la literatura.

El registro de las señales de los sensores en una muestra tan compleja como el vino tinto, puede causar algunos problemas de reproducibilidad debido a la adsorción de algunas especies químicas en la superficie del sensor. Por esta razón, después de cada medida realizada, los sensores fueron lavados con agua ultrapura, sumergidos en KCl 0.1 mol L⁻¹, y ciclados unas siete veces para eliminar las especies adsorbidas por la película polimérica. Luego, las intensidades y los potenciales de los picos fueron medidas para comprobar su estabilidad.

Los sensores presentaron una buena estabilidad durante los primeros cuatro días de trabajo, con un %CV (coeficiente de variación) de alrededor de 17%; al quinto día el %CV se incrementó drásticamente a valores $\geq 25\%$ para todos los casos. Por lo anterior, el tiempo de vida de los sensores fue establecido en 3 días, teniendo que remplazarlos periódicamente sin superar un %CV de 10%.

Clasificación de las muestras de vino

Como ha sido mencionado en el apartado anterior, cada sensor presentó una respuesta electroquímica particular frente a cada vino. Debido a las interacciones que tienen lugar entre los diferentes sensores y los múltiples compuestos de las muestras, las respuestas de cada sensor difieren de un vino a otro. Estas diferencias son evidenciadas principalmente por cambios en la posición de los picos y en variaciones en sus intensidades relativas. De esta manera, los datos suministrados por las señales electroquímicas de la red de sensores pueden ser utilizadas para diferenciar y clasificar los vinos sin necesidad de analizar sus componentes particulares.

El tipo de madera y el tipo de tostado de la barrica que se utiliza para el envejecimiento de los vinos tienen una influencia importante en los atributos y la composición química de los vinos.¹⁸ El efecto causado durante el envejecimiento del vino está fuertemente correlacionado con factores propios de la barrica utilizada, tales como tipo de madera, procedencia, nivel de tostado, tiempo de envejecimiento, etc.¹⁹ Por tanto, como consecuencia de la maduración, la composición total del vino se ve alterada, y por ende sus propiedades sensoriales. Debido a que cada sensor de nuestra red proporcionó una respuesta específica frente a cada vino, cabría esperar que los voltamogramas puedan ser utilizados para discriminar y clasificar las muestras estudiadas a través de la aplicación de un análisis de datos multivariante.

Debido a que las señales de voltametría cíclica son curvas bivalentes, se seleccionó el barrido anódico como fuente de datos de alimentación para los tratamientos estadísticos; a esta parte de las señales se le aplicó el método kernel (10 kernels). Los 10 valores obtenidos de cada voltamograma fueron escalados entre los valores máximos y mínimos para descartar el efecto del rango de corriente (normalizado) para construir la matriz que se utilizó con las técnicas de reconocimiento de patrones. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos al aplicar un análisis de componentes principales a la matriz de datos.

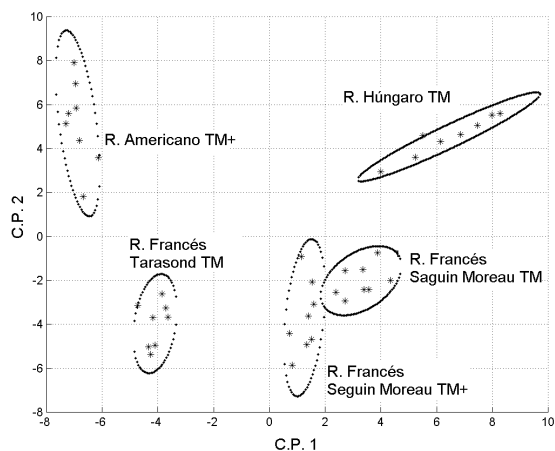


Figura 2. PCA obtenida a partir de los registros realizados con la red de sensores de polipirrol

Como se puede observar, cada uno de los clusters procedentes de las muestras envejecidas en roble distintos están perfectamente diferenciados, por tanto la red de sensores permite clasificar claramente las muestras analizadas. Además, se aprecia que la distribución espacial de las muestras se corresponde con las características esperadas en éstas; los clusters de las muestras envejecidas en roble francés se encuentran marcadamente separados de las muestras envejecidas en roble húngaro y americano. Los clusters de los vinos envejecidos en roble francés se encuentran localizados en la parte inferior de la figura, concretamente en la parte negativa de la segunda componente principal. Esta diferenciación es producto de la distinta procedencia de las barricas, en otras palabras, del origen botánico de la madera con que éstas fueron elaboradas.

Por otro lado, se puede observar como las muestras envejecidas en roble francés de distinta procedencia son discriminadas en la primera componente principal; las muestras envejecidas en roble francés Seguin Moreau (TM+ y TM) se encuentran en la parte positiva de la primera componente, mientras que la muestra envejecida en roble francés Tarasound aparece en la parte izquierda (valores negativos). En este sentido cabe esperar, que muestras envejecidas en barricas de roble con un mismo origen botánico, pero originarias de distinta región, como es el caso del roble francés de Seguin Moreau y de Tarasound, presenten menores diferencias en sus matices organolépticos. También podemos observar la diferenciación de las muestras envejecidas en roble francés Seguin Moreau con tostado medio alto (TM+) y tostado medio (TM), en este caso la separación de los clusters es mínima, quizás debido a que el grado de tostado influye de forma poco notable. En resumen, los clusters se encuentran claramente diferenciados y además presentan una distribución lógica en la que prima el origen del roble utilizado en el envejecimiento de las muestras de vino.

Aunque se realizó una caracterización físico-química bastante amplia de las muestras, para facilitar el tratamiento de datos y su interpretación, previamente se seleccionaron los parámetros químicos que contribuyen en mayor grado en la diferenciación de las muestras. Además, considerando que la red de sensores poliméricos está destinada al análisis de la fase líquida de los vinos, decidimos estudiar sólo aquellos parámetros mayormente relacionados con esta fase.

Los parámetros químicos señalados fueron: acidez total, azúcares reductores, pH, extracto seco, grado alcohólico, taninos, glicerina y ácido tartárico. En la Tabla 2 se recogen los parámetros mencionados anteriormente y los valores obtenidos en la caracterización físico-química de cada una de las muestras. Así pues, se realizó un análisis multivariante de componentes principales para establecer el grado de

discriminación que se puede establecer a partir de la caracterización físico-química.

Tabla 2. Caracterización físico-química de vinos de D.O. Ribera de Duero de Tempranillo envejecidos en barricas de distinta procedencia y tipo de tostado

Parámetro Químico	Muestras				
	V1	V2	V3	V4	V5
Grado alcoh. (%Vol.)	14.2	14.8	14.0	13.8	14.5
Acidez total (g/L)	4.9	4.9	4.9	4.9	5.0
pH	3.89	3.94	3.89	3.86	3.84
Glicerina (g/L)	8.6	9.3	8.5	8.3	9.2
Extracto seco (g/L)	30.3	32.6	29.7	29.4	31.2
Azúcares Red. (g/L)	1.7	1.6	1.7	1.7	1.5
Ác. Tartárico (g/L)	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5
Taninos (g/L)	4.6	5.1	4.3	4.5	4.9

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos al graficar las dos primeras componentes principales las cuales resumen un 97.71% de información. La primera componente principal recoge un 75.02% y la segunda un 22.69%.

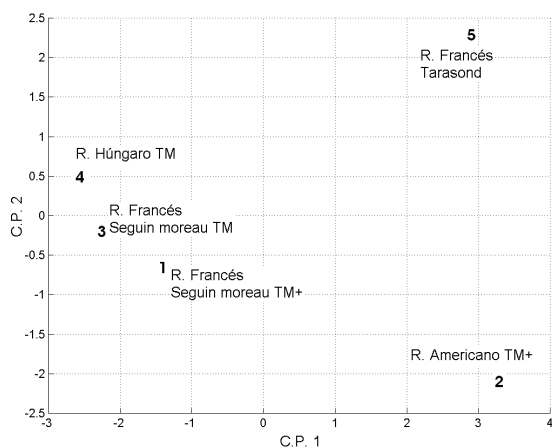


Figura 3. PCA realizado a partir de la caracterización físico-química en muestras de vino de D.O. Ribera de Duero envejecido en barricas de distinta procedencia y tipo de tostado

En la gráfica se observa que a través de la utilización de los datos obtenidos de la caracterización físico-química se consigue una clara diferenciación. Las muestras envejecidas en barricas de roble francés de Tarasond y roble americano se encuentran marcadamente separadas de las demás, mientras que las envejecidas en barricas de roble húngaro y francés de Seguin Moreau con tostado medio (TM) y tostado medio alto (TM+) se hallan en posiciones cercanas formando un pequeño grupo en la parte negativa de la primera componente principal. También, se aprecia que las dos muestras envejecidas en barricas de roble francés de Seguin Moreau (TM y TM+) ocupan posiciones bastante cercanas, a la vez que se encuentran separadas de las muestras de vino envejecido en roble húngaro; en la parte negativa de la segunda componente principal se localizan las dos muestras envejecidas en roble francés de Seguin Moreau y en la parte positiva de esta misma componente se encuentra ubicada la muestra envejecida en roble húngaro. Aunque las muestras se encuentren bien diferenciadas, no se establece una relación lógica de la distribución espacial esperada a partir de sus características, ni por origen ni por tipo de tostado. Únicamente, las muestras envejecidas en roble francés de Seguin Moreau (TM y TM+), próximas una de la otra, guardan cierta concordancia con lo que cabría esperar atendiendo a la igualdad de su origen.

Debido a las características particulares de esta investigación, la Estación Enológica de Castilla y León diseñó una metodología que permitiera cuantificar las particularidades organolépticas de las muestras, ya que las valoraciones convencionales del panel de cata consisten básicamente en una puntuación muy general en cada una de las fases del análisis, y por tanto no se ajusta bien a los requerimientos de esta investigación. De esta manera, basados en el método tradicional de análisis organoléptico de vinos tintos, el cual está fundamentado en la descripción de la percepción visual, olfativa y gustativa, se estableció una nueva ficha de cata que permitiera disponer de una estimación cuantitativa de las características propias de estas tres fases.

Al igual que en la clasificación realizada a partir de la caracterización físico-química, para esta experiencia de clasificación hemos utilizado, solamente las medidas concernientes a la fase líquida del vino, esto es, la caracterización gustativa y visual del análisis organoléptico. El análisis visual está compuesto por los parámetros clásicos de brillantez, limpidez, intensidad de color, intensidad de rojos, y los tonos reflejados en la capa fina (granates, azules-violáceos y pardos-tejas). El análisis gustativo por su parte está conformado por la evaluación de los parámetros de calidad y su persistencia: acidez, taninos, astringencia, untuosidad, retrogusto y persistencia. En la Tabla 3 se relacionan los resultados de la caracterización organoléptica realizada a las muestras analizadas en esta experiencia. Los datos procedentes del análisis organoléptico de las muestras fueron dispuestos en forma matricial para, a partir de la aplicación del análisis de componentes principales, establecer el grado de diferenciación y las relaciones entre las muestras conseguidas con este enfoque analítico.

Tabla 3. Caracterización Organoléptica de vinos de D.O. Ribera de Duero de Tempranillo envejecidos en barricas de distinto origen y tipo de tostado

Parámetro Organoléptico	Muestras					
	V1	V2	V3	V4	V5	
Fase Visual	Brillantez	8	7	8	7	7
	Limpidez	8	7	8	7	7
	Inten. Color	7	6	6	6	6
	Inten. Rojos	7	6	6	6	6
	Azul violáceos	5	5	5	5	5
	Granates	4	4	3	4	4
	Pardos tejas	1	1	2	1	1
Fase Gustativa	Acidez	5	5	5	5	6
	Tanino	7	6	7	6	7
	Astringencia	7	5	7	5	8
	Untuosidad	6	4	6	4	6
	Retrogusto	6	4	5	4	5
	Persistencia	6	4	6	4	6

En la Figura 4 se puede apreciar la gráfica resultante del análisis de componentes principales realizado en este ejercicio. Las dos primeras componentes principales resumen un 79.90% de varianza, la primera componente recoge 59.54% y la segunda un 20.36%.

Como se puede observar en la gráfica, existe una marcada separación de los tres vinos envejecidos en barricas de roble francés (Tarasond TM y Seguin Moreau TM y TM+). En la primera componente, las muestras envejecidas en roble húngaro y americano se localizan en la parte negativa, mientras que las tres envejecidas en roble francés se encuentran notablemente separadas y distantes en la parte positiva de esta componente. También se puede apreciar que las muestras envejecidas en roble húngaro y americano no se diferencian entre sí. La separación de las muestras en la segunda componente es un poco más regular pero, al igual que sucede con la primera componente,

las muestras envejecidas en robles húngaro y americano no alcanzan a diferenciarse la una de la otra. La clasificación conseguida con el análisis organoléptico tiene un cierto grado de concordancia con lo esperado a partir de las particularidades originadas por las características de las barricas utilizadas para el envejecimiento de las muestras, ya que si consideramos que los vinos tienen, en principio, una matriz similar, es de esperar que los que han sido envejecidos en barricas de roble francés presenten una mayor correspondencia entre sí y se diferencien de las muestras envejecidas en roble americano y húngaro.

Por otro lado, debemos anotar que en esta experiencia no fue posible diferenciar entre muestras envejecidas en roble americano y roble húngaro. Este hecho puede ser debido a que en la caracterización organoléptica gustativa y visual realizada, quizás no se han podido capturar completamente los atributos y diferencias de cada una de estas muestras, ya sea por la necesidad de una metodología de caracterización organoléptica más completa que recoja en manera más efectiva las particularidades de cada muestra o por la alta sensibilidad requerida para llevar a cabo tal tarea.

Correlación entre análisis químico y análisis realizado con la lengua electrónica

Antes de empezar a describir esta experiencia, debemos indicar que el establecimiento de correlaciones entre la caracterización realizada con la red de sensores poliméricos y los parámetros del análisis químico es en gran medida un procedimiento con un alto grado de dificultad debido a las diferencias que existen en la naturaleza de estos dos enfoques analíticos.

Por otra parte, el éxito de este tipo de estudios depende fuertemente de la naturaleza y complejidad de las muestras; es por ello que resulta muy complicado tratar de hacer este tipo de experiencias con una matriz tan compleja como el vino. Añadir que, aunque las señales sensoriales obtenidas con los sensores poliméricos son señales inespecíficas, resulta interesante investigar las posibles correlaciones que puedan establecerse entre éstas y algunos parámetros químicos.

Para establecer las posibles relaciones entre variables se recurrió al análisis de cluster, el cual describe las categorías que aparecen de modo natural o espontáneo en la matriz de datos, en este caso la similitud o similaridad entre variables. En este análisis, los datos fueron previamente auto-escalados. En la Figura 5 se representa el dendograma obtenido del análisis de clusters basado en un método jerárquico aglomerativo. En el árbol de clasificación de la gráfica se puede observar que se establecen ciertos grupos (clusters) que reúnen y relacionan algunos coeficientes de los sensores poliméricos con determinados parámetros químicos. Podemos apreciar que los coeficientes del sensor PPy/SO₄ están asociados a un nivel de similitud de 62.80 con el factor pH. Este hecho puede estar relacionado con las características del anión dopante (anión sulfato/SO₄²⁻), ya que este anión procede del ácido sulfúrico. El origen ácido de este di-anión y/o su fuerte electronegatividad pueden originar cierta afinidad hacia los hidrogeniones (H⁺) del medio, y por tanto, la respuesta del sensor puede ser influenciada por el pH del vino.

Por otro lado, se puede observar el agrupamiento de los coeficientes propios del sensor PPy/AQDS y el contenido de azúcares reductores a un nivel de similaridad de 66.63. Los coeficientes de PPy/FCN y PPy/PWA se encuentran asociados a un grado de analogía de 70.79; la particularidad en este caso es que se trata de dos sensores dopados con aniones altamente electroactivos y que presentan cierta singularidad, al no estar asociados a ningún parámetro químico. Además, podemos ver que existe un alto nivel de similaridad (82.30) en el cluster formado por los coeficientes del sensor PPy/DSA y el contenido de taninos, ácido tartárico, glicerina, grado alcohólico y extracto seco. Los coeficientes de PPy/TSA y la acidez, los cuales

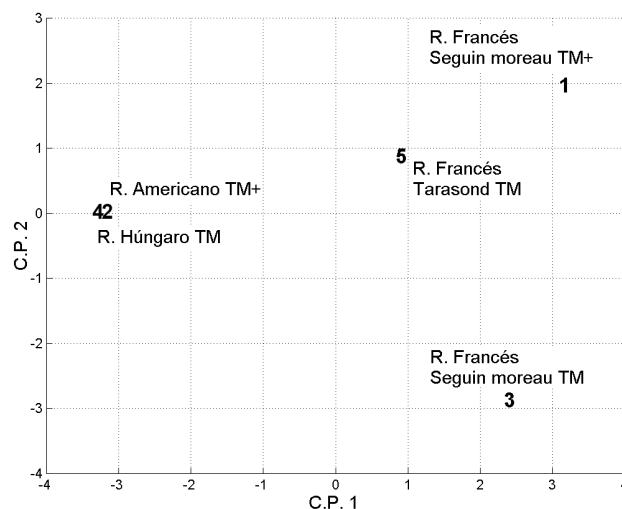


Figura 4. PCA realizado a partir del análisis organoléptico de vinos tintos envejecidos en robles de distinto origen botánico y tipo de tostado

forman un cluster, están correlacionados con un alto grado de similaridad (83.99). Es interesante remarcar que, la correspondencia en la información suministrada por los coeficientes del sensor PPy/AQDS y azúcares reductores y los coeficientes de PPy/DSA con tanino, grado alcohólico, extracto seco, glicerina y ácido tartárico, se refleja en la analogía encontrada en el análisis de componentes principales realizado a partir de la caracterización con la red de sensores poliméricos y el análisis físico-químico. Recordemos que en ambos casos las muestras envejecidas en roble americano TM+ y francés de Tarasond TM se diferenciaron en la primera componente principal en relación con las envejecidas en roble francés de Seguin Moreau (TM y TM+) y roble húngaro (Figuras 2 y 3).

Resumiendo, los clusters establecidos en esta experiencia entre parámetros químicos y sensores poliméricos alcanzan un grado de similitud que va desde 62.80 hasta 83.99. Estos valores reflejan una alta correspondencia entre los factores o variables originados por los dos enfoques analíticos. Matizar que, debido a las diferencias evidentes de las dos filosofías de análisis, el establecimiento de correlaciones tiene un carácter exploratorio y su fin es determinar que parámetro químico o grupo de parámetros puede influenciar el comportamiento de un determinado sensor.

Por último, indicar que las relaciones establecidas no tienen un carácter general y no son directas, ya que como hemos comentado anteriormente, los sensores poliméricos poseen una selectividad cruzada, lo cual significa que aunque su comportamiento pueda de alguna manera relacionarse con un determinado parámetro químico, su respuesta depende más bien del efecto global producido por dicho parámetro en la matriz del vino. Además, recordemos que las particularidades de los vinos no son producto de la suma algebraica de sus componentes, sino que existen relaciones complejas entre ellos.

Correlación entre análisis sensorial y análisis realizado con la lengua electrónica

El intento de relacionar la respuesta de los sensores con algunos parámetros propios del análisis organoléptico es un estudio complicado ya que, como es bien sabido, la naturaleza de las percepciones sensoriales humanas poseen un alto grado de complejidad que hacen que no sea posible, hasta la fecha, establecer relaciones directas entre una determinada sensación y la composición química en una sustancia de matriz compleja como el vino. Por otro lado, se debe considerar el hecho de que los parámetros utilizados en el análisis organoléptico son difíciles

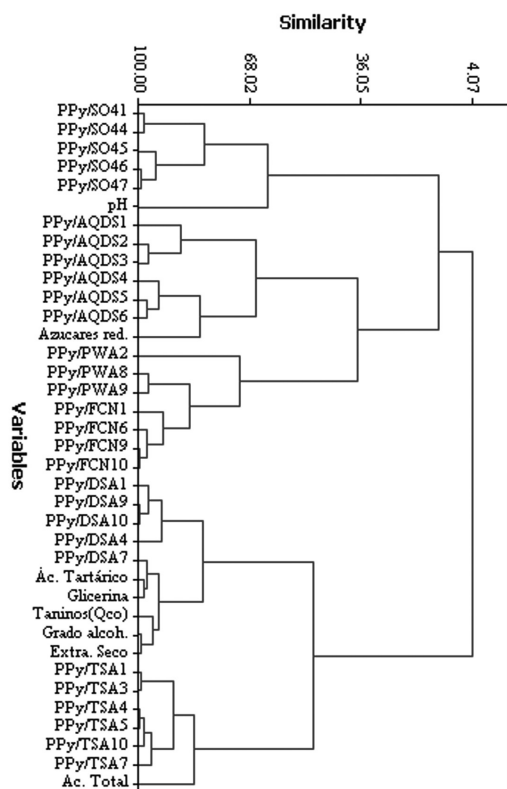


Figura 5. Dendrograma del análisis de cluster de los parámetros químicos y la caracterización sensorial realizada con la red de sensores poliméricos

de definir y más aún de cuantificar, por ello en la mayoría de los casos se utilizan analogías para expresar un determinado color, olor o sabor, y esto le da un matiz de incertidumbre desde el punto de vista químico.

Como comentamos anteriormente, en un intento de establecer una estrategia más acertada y acorde con la sistemática y la filosofía de esta investigación, en colaboración con la Estación Enológica se ha diseñado una metodología de cata encaminada a cuantificar algunos de los aspectos más significativos en la diferenciación de muestras de vino tinto. En esta metodología, las sensaciones no se codifican por comparaciones analógicas (sabores a cereza, vainilla, etc.), sino que se intentan establecer definiciones más bien básicas como taninos, acidez, etc.

Tanto los parámetros del análisis organoléptico de la fase visual y gustativa como los coeficientes propios de los sensores poliméricos conformaron las columnas (variables) de la matriz de trabajo. Los datos fueron auto-escalados para llevar a cabo el análisis de cluster. En la Figura 6 se ilustra el árbol de clasificación (dendrograma) obtenido del análisis de agrupamiento.

Es interesante anotar que los coeficientes del sensor PPy/TSA, los cuales conforman un cluster con la acidez a un nivel alto de similitud, también encontraron correspondencia con el parámetro acidez del análisis químico (Figura 5), además, el nivel de similitud fue igualmente alto (83.99). Por otra parte, al igual que con los parámetros químicos, los coeficientes de los sensores dopados con contraiones electroactivos (PPy/PWA y PPy/FCN) presentan cierta singularidad y se agrupan en un mismo cluster a un nivel de 84.98. Los parámetros que guardan relación con el contenido de taninos en el vino (astringencia, untuosidad y persistencia) presentan un alto nivel de similitud entre ellos (97.63), y se asocian con los coeficientes del sensor PPy/DSA en un nivel de singularidad más bajo (37.50). Debemos resaltar que los coeficientes de este mismo sensor también exhibieron un alto nivel de similitud con los taninos del análisis químico.

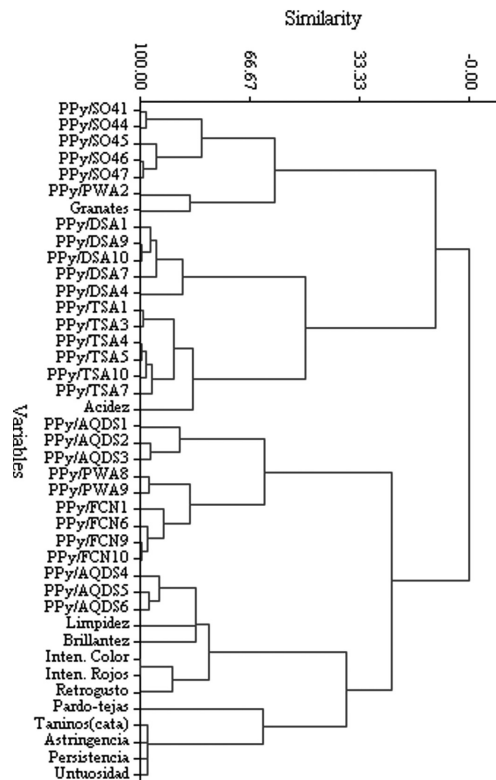


Figura 6. Dendrograma del análisis de cluster de los parámetros del análisis y la caracterización sensorial realizada con la red de sensores poliméricos

CONCLUSIONES

La clasificación de las muestras conseguidas a partir de las señales poliméricas tiene un alto grado de correspondencia con las características y el origen de los vinos analizados. Las distribuciones espaciales de las muestras en las PCAs realizadas a partir de la caracterización llevada a cabo con la red de sensores poliméricos y el análisis organoléptico muestran similitud, la clasificación de la primera componente de la red de sensores esta correlacionada con la segunda del análisis organoléptico. Se ha determinado que los coeficientes del sensor PPy/SO₄ están correlacionados con el pH. Los coeficientes del sensor PPy/DSA están asociados a parámetros químicos tales como el grado alcohólico, taninos, extracto seco, glicerina y ácido tartárico. Los coeficientes de los dos sensores dopados con aniones electroactivos PPy/FCN y PPy/PWA reflejan un alto grado de similitud a la vez que presentan singularidad al no encontrar asociación con ningún parámetro organoléptico o químico. Los coeficientes del sensor PPy/TSA están fuertemente correlacionadas con la acidez total del análisis químico y la acidez gustativa.

AGRADECIMIENTOS

A la inestimable colaboración de la Estación Enológica de Castilla y León (España), el apoyo financiero de CICYT (proyecto AGL2006-05501/ALI) y el soporte financiero brindado por el CIDI de la Universidad Pontificia Bolivariana – Montería.

REFERENCIAS

- Persaud, K.; Dodd, G. H.; *Nature* **1982**, 229, 352.
- Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.; *Sensor and sensory systems for an electronic nose*, NATO ASI Series E: Applied Sciences, Dordrecht: Kluwer, 1992, p. 5.

3. Dickinson, T. A.; White, J.; Kauer, J. S.; Walt, D. R.; *Trends Biotechnol.* **1998**, *16*, 250.
4. Pearce, P. C.; Schiffman, S. S.; Nagle, H. T.; Gardner, J. W.; *Handbook of Machine Olfaction*, Wiley-VCH: New York, 2003, cap. 1.
5. Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.; Craven, M. A.; *TrAC Trends in Anal. Chem.* **1996**, *15*, 486.
6. Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Di Natale, C.; D'amico, A.; *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1965.
7. Parra, V.; Arrieta, A. A.; Fernández-Escudero, J. A.; Rodríguez-Méndez, M. L.; De Saja, J. A.; *Sens. Actuators B* **2006**, *118*, 448.
8. Ivarsson, P.; Kikkawa, Y.; Winqvist, F.; Krantz-Rülcker, C.; Höjer, N.; Hayashi, K.; Toko, K.; Lundström, I.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *449*, 59.
9. Olsson, J.; Ivarsson, P.; Winqvist, F.; *Talanta* **2008**, *76*, 91.
10. Riul Jr., A.; De Sousa, H.; Malmegrim, R.; Dos Santos Jr., D.; Carvalho, A.; Fonseca, F.; Oliveira Jr., O.; Mattoso, L.; *Sens. Actuators B* **2004**, *98*, 77.
11. Parra, V.; Arrieta, A. A.; Fernández-Escudero, J. A.; Íñiguez, M.; De Saja, J. A.; Rodríguez-Méndez, M. L.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *563*, 229.
12. OIV; *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vives et des mouts*, OIV: Paris, 1990, p. 75.
13. Parra, V.; Arrieta, A. A.; Fernández-Escudero, J. A.; García, H.; Apetrei, C.; Rodríguez-Méndez, M. L.; De Saja, J. A.; *Sens. Actuators B* **2006**, *115*, 54.
14. Gutierrez-Osuna, R.; Nagle, H. T.; *IEEE Trans. Syst. Cyb. B* **1999**, *29*, 626.
15. De Saja, J. A.; Rodríguez-Méndez, M. L.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *116*, 1.
16. Appel, G.; Böhme, O.; Mikalo, R.; Schmeißer, D.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 411.
17. Cheng, S. A.; Otero, T. F.; *Synth. Metals* **2002**, *129*, 53.
18. Fernandez de Simon, B.; Hernandez, T.; Cadahia, E.; Dueñas, M.; Estrella, I.; *Eur. Food Res. Technol.* **2003**, *216*, 150.
19. Spillman, P. J.; Sefton, M. A.; Gawel, R.; *J. Grape Wine Res.* **2004**, *10*, 216.