



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**“IDENTIFICACIÓN Y DISCRIMINACIÓN DE TEQUILAS 100% AGAVE
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA
ULTRAVIOLETA-VISIBLE Y DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS
MULTIVARIANTES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

LÓPEZ NIEVES MARÍA ROCÍO

ASESORA: DRA. MARÍA GUADALUPE PÉREZ CABALLERO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Identificación y discriminación de tequilas 100% agave mediante la aplicación de la espectrofotometría ultravioleta-visible y de técnicas quimiométricas multivariantes

Que presenta la pasante: María Rocío López Nieves
Con número de cuenta: 405015768 para obtener el Título de: Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Septiembre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. María Guadalupe Pérez Caballero	
VOCAL	M. en Ed. Victoria Oralia Hernández Palacios	
SECRETARIO	Dr. Julio César Botello Pozos	
1er. SUPLENTE	Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez	
2do. SUPLENTE	Dra. María Gabriela Vargas Martínez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/lac

Dedicatorias y Agradecimientos

Dedico esta tesis a todas aquellas personas que han sido y serán parte importante en mi vida, gracias por su apoyo, sus consejos y los gratos momentos.

A mi papá Armando López[†] por su gran apoyo y su incondicional amor y cariño, por todos sus consejos y por el gran ejemplo de lucha y superación. Papá, muchas gracias, donde quiera que estés no olvides lo mucho que te quiero. Mis ojos se llenan de lágrimas al saber que no estás físicamente conmigo compartiendo este momento de mi vida; te extraño mucho.

A mi mamá Emma Nieves, gracias por tu gran esfuerzo, por enseñarnos que no hay obstáculos para alcanzar nuestras metas; por ser tan dedicada para que nada nos hiciera falta. A mi abuelita Emma Martínez, mil gracias por tus cuidados, por ser mi segunda mamá, eres la mejor abue del mundo. A mi hermana Diana Fabiola, gracias por ser una gran persona, por demostrarme que no hay sueños pequeños y no hay meta que no se cumpla; eres mi inspiración para salir a delante. Amo a mis grandes guerreras, gracias por estar conmigo, por ser mi fortaleza, por todo su amor y cariño, admiro su gran esfuerzo y dedicación.

A mis tíos Blanca Nieves, Julio Quej, Luisa Márquez, Víctor Nieves, Guadalupe Márquez, Luis Nieves y Fernando López, muchas gracias por estar siempre pendiente de mí, por sus consejos, por su cariño y sobre todo por estar con nosotras en todo momento, los quiero mucho.

A mis primos Isaac, César, Lucia, Ximena y Sofía, gracias por ser parte de mi vida, por esos momentos de felicidad y travesuras. Dejaron de ser mis pequeños traviesos; me siento muy orgullosa al saber que cada uno de ustedes van forjando sus sueños y metas.

Al amor de mi vida Víctor Hugo Olvera Márquez, gracias por estar siempre a mi lado, por escucharme, cuidarme, consentirme, por toda la paciencia que me has tenido, por el amor y cariño que todos los días me demuestras, por todos los momentos que hemos vivido de risas, sorpresas, lágrimas y tristeza, siempre en busca de un detalle para hacerme feliz. Te amo, me siento muy afortunada de compartir mis sueños y metas contigo.

A la familia Olvera Márquez, al señor Procoro y la señora Luisa por todo el apoyo y cariño que me han brindado, gracias por hacerme sentir parte de su familia.

A mis amigos de la universidad Ricardo García, Anabell Araiza, Roxana Acevedo, Claudia Mejía, Esther Pérez, Víctor Agilar, Lourdes Ramos, Ana Santos, Karla Giovanna, Ángel Carmona, que son parte de muchas aventuras, de buenos y malos momentos. Me siento

muy afortunada de haberlos compartido con cada uno de ustedes, nunca olvidare sus consejos, gracias por esos momentos inolvidables.

A mis amigos Felipe Masa, Alberto Dávila y Gloria Ramírez, por estar siempre al pendiente de mí y de muchos años de amistad.

A Elizabeth Cruz por ser una gran persona, gracias por brindarme tu amistad y compañerismo.

Agradezco de forma especial a mi asesora de tesis la Dra. Guadalupe Pérez Caballero, mi admiración, respeto y cariño. Gracias por su dedicación y entrega a este proyecto, por todos los consejos que me han servido para seguir adelante en la enseñanza personal, académica y profesional.

A mis sinodales M. en Ed. Victoria Oralia Hernández Palacios, Dr. Julio César Botello Pozos, Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez, Dra. María Gabriela Vargas Martínez, gracias por revisar mi trabajo de tesis, por sus sugerencias y comentarios que contribuyeron para mejorarlo.

Agradezco de manera especial al Dr. José Manuel Andrade Garda de la Universidad de Coruña, España, por su disposición y asesoramiento en el análisis quimiométrico.

Gracias a los investigadores y al personal del laboratorio 10 de Físicoquímica Analítica de la Unidad Multidisciplinaria de la FESC-UNAM, por la infraestructura y facilidades que hicieron posible la realización de este proyecto de tesis.

Mi agradecimiento con cariño y respeto a la honorable Universidad Nacional Autónoma de México, de manera especial a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por haber contribuido a mi formación académica y profesional.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

1. Resumen.....	1
2. Introducción.....	2
3. Objetivos.....	3
4. Marco teórico.....	4
4.1. Tequila.....	4
4.1.1. Agave.....	4
4.1.2. Denominación de Origen Tequila “DOT”.....	5
4.1.3. Elaboración del tequila.....	6
4.1.4. Categoría y clase del tequila.....	10
4.1.5. Características en la etiqueta de un tequila auténtico.....	11
4.1.6. Adulteración en bebidas alcohólicas.....	13
4.2. Quimiometría.....	14
4.2.1. Pretratamiento de los datos.....	14
4.2.1.1. Pretratamientos independientes del grupo de muestras.....	15
4.2.1.2. Pretratamientos dependientes del grupo de muestras.....	16
4.2.2. Técnicas multivariantes.....	16
4.2.2.1. Análisis en Componentes Principales (PCA).....	17
4.2.2.2. Análisis cluster jerárquico (CA).....	19
5. Desarrollo experimental.....	23
5.1. Material y reactivos.....	23
5.1.1. Equipo.....	23
5.1.2. Reactivos.....	23
5.1.3. Material.....	24
5.1.4. Muestras analizadas.....	24
5.2. Procedimiento experimental.....	25
5.2.1. Preparación de solución etanol-agua.....	25
5.2.2. Preparación de tequila abocado.....	26
5.2.3. Preparación de tequila adulterado.....	26
5.3. Medición de espectros de absorción.....	26
5.3.1. Análisis espectrofotométrico.....	26
5.3.2. Software.....	26
5.4. Tratamiento de espectros.....	26
6. Resultados y análisis de resultados.....	27
6.1. Características espectrales.....	27
6.2. Análisis de Componentes Principales a partir de espectros de UV-Vis....	28
6.2.1. Datos brutos.....	28
6.2.1.1. Análisis de Componentes principales (PCA).....	28
6.2.1.2. Análisis de <i>loadings</i>	30
6.2.1.3. Análisis Cluster (CA).....	30
6.2.2. Datos primera y segunda derivada.....	31
6.2.2.1. Primera derivada.....	31
6.2.2.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	31
6.2.2.2. Segunda derivada.....	32
6.2.2.2.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	32
6.2.3. Análisis de tequilas blancos.....	32
6.2.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	32
6.2.3.2. Análisis espectral.....	33

6.2.3.3. Análisis de tequilas blancos mal agrupados.....	33
6.2.3.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	33
6.2.3.3.2. Análisis espectral.....	34
6.2.3.3.3. Análisis Cluster (CA).....	35
6.2.4. Análisis de tequilas reposados.....	34
6.2.4.1. Análisis de Componentes Principales (PCA) y su análisis espectral.....	34
6.2.4.1.1. Análisis de tequilas reposados mal agrupados.....	37
6.2.4.1.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	37
6.2.4.1.1.2. Análisis espectral.....	37
6.2.4.1.1.3. Análisis Cluster (CA).....	39
6.2.5. Análisis de tequilas añejos.....	40
6.2.5.1. Análisis de Componentes Principales (PCA) y su análisis espectral.....	40
6.2.5.1.1. Análisis de tequilas añejos mal agrupados.....	40
6.2.5.1.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	40
6.2.5.1.1.2. Análisis espectral.....	41
6.2.5.1.1.3. Análisis Cluster (CA).....	42
6.2.6. Aplicación del modelo óptimo.....	43
6.2.6.1. Tequila extra añejo.....	43
6.2.6.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	43
6.2.6.1.2. Análisis espectral.....	44
6.2.6.1.3. Espectros de tequila de la marca “Los tres Toños”.....	44
6.2.6.1.4. Análisis de Componentes Principales (PCA) para tequilas con comportamiento de tequila extra añejo.....	45
6.2.6.1.4.1. Análisis espectral.....	46
6.2.6.1.4.2. Análisis Cluster (CA).....	47
6.2.6.2. Tequila sin especificación de clase.....	47
6.2.6.2.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	47
6.2.6.2.2. Análisis espectral.....	48
6.2.6.2.3. Análisis Cluster (CA).....	48
6.2.6.3. Tequilas tianguis.....	49
6.2.6.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	49
6.2.6.3.2. Análisis espectral.....	50
6.2.6.3.3. Análisis Cluster (CA).....	50
6.2.6.4. Tequilas muestra de bajo costo.....	51
6.2.6.4.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	51
6.2.6.4.2. Análisis espectral.....	52
6.2.6.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA) para tequila joven.....	53
6.2.6.4.3.1. Análisis espectral.....	53
6.2.6.4.4. Análisis de Componentes Principales (PCA) para tequilas reposados con comportamiento de tequila joven.....	54
6.2.6.4.4.1. Análisis espectral.....	54
6.2.6.4.5. Análisis Cluster (CA).....	55
6.2.6.5. Tequila casa José Cuervo.....	55
6.2.6.5.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	55

6.2.6.5.2. Análisis espectral.....	56
6.2.6.5.3. Análisis Cluster (CA).....	57
6.2.6.6. Muestras Tequila, Jalisco.....	57
6.2.6.6.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	57
6.2.6.6.2. Análisis espectral.....	58
6.2.6.6.3. Grupo 1 y grupo 2.....	59
6.2.6.6.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	59
6.2.6.6.3.2. Análisis espectral.....	59
6.2.6.6.4. Grupo 3.....	60
6.2.6.6.4.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	60
6.2.6.6.4.2. Análisis espectral.....	61
6.2.6.6.5. Grupo 4.....	61
6.2.6.6.5.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	61
6.2.6.6.5.2. Análisis espectral.....	62
6.2.6.6.6. Grupo 5.....	62
6.2.6.6.6.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	62
6.2.6.6.6.2. Análisis espectral.....	63
6.2.6.6.7. Análisis Cluster (CA).....	64
6.2.6.7. Tequilas Tepito.....	64
6.2.6.7.1. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	64
6.2.6.7.2. Análisis espectral.....	65
6.2.6.7.3. Análisis Cluster (CA).....	67
6.2.6.8. Adulteración.....	68
6.2.6.8.1. Adulteración con destilado de caña.....	68
6.2.6.8.1.1. Adulteración de tequila blanco.....	68
6.2.6.8.1.1.1. Análisis espectral.....	68
6.2.6.8.1.1.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	68
6.2.6.8.1.1.3. Análisis de <i>loadings</i>	69
6.2.6.8.1.1.4. Análisis Cluster (CA).....	70
6.2.6.8.1.2. Adulteración de tequila reposado.....	70
6.2.6.8.1.2.1. Análisis espectral.....	70
6.2.6.8.1.2.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	71
6.2.6.8.1.2.3. Análisis de <i>loadings</i>	71
6.2.6.8.1.2.4. Análisis Cluster (CA).....	72
6.2.6.8.1.3. Adulteración de tequila añejo.....	72
6.2.6.8.1.3.1. Análisis espectral.....	72
6.2.6.8.1.3.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	73
6.2.6.8.1.3.3. Análisis de <i>loadings</i>	74
6.2.6.8.1.3.4. Análisis Cluster (CA).....	74
6.2.6.8.2. Adulteración con alcohol potable.....	75
6.2.6.8.2.1. Adulteración de tequila blanco.....	75
6.2.6.8.2.1.1. Análisis espectral.....	75
6.2.6.8.2.1.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	75
6.2.6.8.2.1.3. Análisis de <i>loadings</i>	76
6.2.6.8.2.1.4. Análisis Cluster (CA).....	76
6.2.6.8.2.2. Adulteración de tequila reposado.....	77
6.2.6.8.2.2.1. Análisis espectral.....	77

6.2.6.8.2.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	77
6.2.6.8.2.2.3. Análisis de <i>loadings</i>	78
6.2.6.8.2.2.4. Análisis Cluster (CA).....	79
6.2.6.8.2.3. Adulteración de tequila añejo.....	79
6.2.6.8.2.3.1. Análisis espectral.....	79
6.2.6.8.2.3.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	80
6.2.6.8.2.3.3. Análisis de <i>loadings</i>	80
6.2.6.8.2.3.4. Análisis Cluster (CA).....	81
6.2.6.9. Tequilas Abocados.....	81
6.2.6.9.1. Análisis de espectros para las tres clases de tequilas, tequilas abocados y espectro de encino blanco.....	81
6.2.6.9.2. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	82
6.2.6.9.3. Análisis <i>loadings</i>	83
6.2.6.9.4. Análisis Cluster (CA).....	83
7. Conclusiones.....	84
8. Prospectivas.....	85
9. Bibliografía.....	86

1. RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el análisis quimiométrico de alrededor de 146 tequilas con el fin de diferenciarlos según su clase, su calidad y su autenticidad. Este análisis se realizó mediante la combinación de la espectrofotometría UV-Vis y técnicas multivariantes de reconocimiento de pautas: Análisis de Componentes Principales (PCA) y Análisis Cluster (CA). Primeramente, se obtuvieron los correspondientes modelos óptimos y posteriormente se aplicaron para el análisis de muestras adquiridas en comercios de prestigio y ambulantes, embotellados y a granel, muestras de casas tequileras, etc., con el objeto de contar con una amplia gama de tequilas. Por otra parte, algunas muestras de tequilas, fueron artificialmente “abocadas”* y “adulteradas” en el laboratorio. Las muestras de tequilas abocadas se obtuvieron mediante la adición, en una proporción variable, de extracto de encino blanco a muestras tequilas de cada clase, con una clara pertenencia a dicha clase. Asimismo, los tequilas “adulterados” se prepararon a partir de tequilas de cada clase que previamente se hubiesen agrupado en esa clase. La adulteración se llevó a cabo con dos bebidas de menor costo, destilado de caña y alcohol potable, en proporciones variables.

Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35 de doble haz en un Intervalo de 190 a 500 nm con una resolución nominal de 1 nm y una celda de cuarzo de 2 mm de paso óptico. Las matrices analizadas fueron el conjunto de los datos brutos, primera y segunda derivadas. Para efecto de lograr el modelo óptimo, se variaron los intervalos de longitud de onda, escalado (sin escalado, centrado en la media y auto escalado) y se eliminaron las muestras anómalas. Durante el proceso de este análisis, se fueron contrastando los resultados de PCA con el perfil de sus respectivos espectros a fin de corroborar la coincidencia entre éstos. Asimismo, se aplicaron los modelos óptimos a muestras de tequila de diferente origen para verificar su clase, evaluar su calidad y autenticidad, de manera sencilla y rápida. Igualmente, a través del análisis de los scores, se puso en evidencia una pauta interna, en el cual los tequilas blancos se ordenaron de acuerdo a la calidad de fermentación y en los tequilas reposados y añejos se ordenaron según su grado de reposo. Por último, se consiguió diferenciar los tequilas abocados y no abocados y se discriminó entre tequilas originales y los “adulterados” intencionalmente con destilado de caña y alcohol potable. Se constató que los tequilas adquiridos en el comercio ambulante de Tepito fueron falsos.

*Abocado: Procedimiento para suavizar el sabor del tequila, mediante la adición de uno o más de los siguientes ingredientes: color caramelo, extracto de roble o encino natural, glicerina, jarabe a base de azúcar. [1]

2. INTRODUCCIÓN

El tequila es un líquido incoloro o que puede adquirir coloración como resultado de su reposo en las barricas de roble blanco o encino y/o por la adición de abocantes. El abocado es un procedimiento para suavizar el sabor del tequila mediante la adición de uno o más de los siguientes ingredientes: color caramelo, extracto de roble o encino natural, glicerina y jarabe a base de azúcar, permitidos por la Secretaría de Salud, a fin de proporcionar o intensificar su color, aroma y/o sabor. El uso de cualquier abocante no debe ser mayor del 1% en relación al peso total del tequila antes de su envasado. [1]

Desde hace varios años la producción del tequila, al igual que otras bebidas, dejó de producirse de forma artesanal para convertirse en una industria con una demanda creciente tanto en el ámbito nacional como en el internacional. Por consecuencia ha dado lugar a prácticas tales como la adulteración, las cuales no sólo representan pérdidas económicas para los fabricantes, poniendo en juego el prestigio de la marca, sino también la salud de los consumidores. [2]

Un producto auténtico es aquel que cumple exactamente con la descripción brindada por el fabricante. Las adulteraciones de bebidas alcohólicas ocurren no sólo en las fábricas, también en establecimientos de ventas como bares y restaurantes. Hay diferentes formas de adulteración; entre las más comunes podemos citar la sustitución del líquido original por otro de menor calidad, o su dilución con agua. También existe el caso en que la bebida se elabora con alcohol saborizado y color artificial. Los lugares que registran mayor adulteración de bebidas alcohólicas, son: Jalisco, Yucatán, Distrito Federal, Estado de México, Puebla y Tlaxcala. [2,3]

En el presente trabajo se realizaron experimentos de abocamiento artificial empleando extractos de encino comúnmente usados para este efecto, con el fin de discriminar entre tequilas con y sin abocamiento. Asimismo, se ha “adulterado” tequilas con alcoholes de diferente origen tales como destilado de caña y alcohol potable.

El objetivo del presente trabajo fue diferenciar tequilas abocados y tequilas adulterados por destilado de caña y alcohol potable en varias proporciones. Asimismo, se llevó a cabo la diferenciación de tequilas que se obtuvieron del comercio ambulante de Tepito con respecto a los tequilas adquiridos en el comercio. Ambos análisis se realizaron mediante la combinación de la espectrofotometría UV-Vis, técnicas multivariantes de reconocimiento de pautas (PCA) y Análisis de Clúster (CA).

3. OBJETIVOS

Generales

Establecer modelos para diferenciar e identificar tequilas en función de su clase, adulteración y abocamiento mediante la combinación de la espectrometría UV-Vis con las técnicas multivariantes de reconocimiento de patrones (Análisis de Componentes Principales, PCA y Análisis Clúster, CA) que resulten rápidos y sencillos, con miras a ser aplicados por las diferentes instancias involucradas en la comercialización de tequila.

Particulares

- Realizar un análisis PCA a partir de los espectros UV-Vis, para lograr la agrupación de los tequilas en blancos, reposados, añejos, por su calidad y autenticidad.
- Realizar un análisis Cluster para la clasificación de tequilas de acuerdo a su tiempo de reposo, su calidad y autenticidad.
- Aplicar los modelos óptimos para la identificación y discriminación por clase, calidad, adulteración y grado de abocamiento de muestras de tequilas adquiridas en comercios de prestigio y ambulantes, embotellados y a granel, así como muestras de casas tequileras.
- Analizar los *scores* para encontrar patrones internos de los tequilas en función de su grado de reposo, calidad y abocamiento.
- Analizar los *loadings* para identificar las relaciones existentes entre variables y la estructura de varios compuestos que intervienen en la discriminación de los tequilas.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Tequila

De acuerdo con la norma mexicana NOM-006-SCFI-2012, el tequila se define como:

“Bebida alcohólica regional obtenida por destilación de mostos, preparados directa y originalmente del material extraído, en las instalaciones de la fábrica de un Productor Autorizado la cual debe estar ubicada en el territorio comprendido en la Declaración, derivados de las cabezas de *Agave* de la especie *tequilana weber variedad azul*, previa o posteriormente hidrolizadas o cocidas, y sometidos a fermentación alcohólica con levaduras, cultivadas o no, siendo susceptibles los mostos de ser enriquecidos y mezclados conjuntamente en la formulación con otros azúcares hasta en una proporción no mayor de 49% de azúcares reductores totales expresados en unidades de masa, en los términos establecidos en la presente norma y en la inteligencia que no están permitidas las mezclas en frío. El tequila es un líquido que puede tener color, cuando sea madurado, abocado, o añadido de un color específico.

El tequila puede ser añadido de edulcorantes, colorantes, aromatizantes y/o saborizantes permitidos por la Secretaría de Salud, con objeto de proporcionar o intensificar su color, aroma y/o sabor”. [1]

Abocado: Procedimiento para suavizar el sabor del Tequila, mediante la adición de uno o más de los siguientes ingredientes: [1]

- Color caramelo
- Extracto de roble o encino natural
- Glicerina
- Jarabe a base de azúcar

4.1.1. Agave

Agave tequilana Weber variedad azul pertenece a la familia de las agavaceas, que se agrupan en el orden Asparagales. Planta que se extiende de 1.2 a 1.8 m de altura. Su tallo es grueso, corto de 30 a 50 cm de altura al madurar. Las hojas de 90 a 120 cm, lanceoladas, acuminadas de fibras firmes, de color azul glauco a verde grisáceo. Cuya parte aprovechable para la elaboración de tequila es la piña o cabeza, florece de junio a agosto, fructifica de septiembre a diciembre. La única especie admitida para los efectos en la NOM-006-SCFI-2012, es el “**Agave tequilana Weber**” variedad **azul** (Figura 4.1), que haya sido cultivada dentro de la zona señalada en la declaración. [1,4,5]

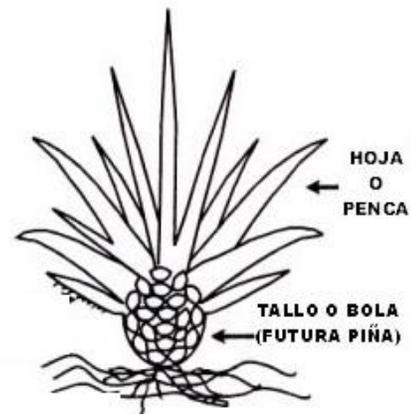


FIGURA 4.1 Agave tequilana Weber

4.1.2. Denominación de Origen Tequila “DOT”

Para que la bebida destilada del agave azul pueda ser llamada tequila, tiene que ser producida en un área delimitada geográficamente, actualmente se ha permitido que dicha denominación comprenda los 125 municipios de Jalisco, 7 municipios de Guanajuato, 30 municipios de Michoacán, 8 municipios de Nayarit y 11 municipios de Tamaulipas, con un total de 181 municipios de 5 estados. (Figura 4.2). [5,6]

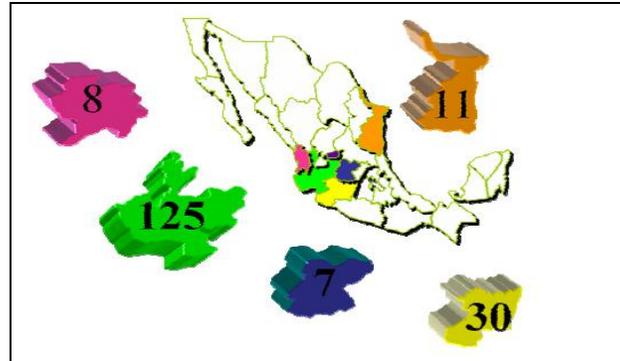


FIGURA 4.2 Geografía de los estados con Denominación de Origen Tequila (DOT).

La Denominación de Origen es el nombre de una región geográfica del país que sirve para designar un producto originario de la misma y cuya calidad o característica se deban exclusivamente al medio geográfico, comprendiendo en este, los factores naturales y humanos.

Esta definición exige:

- La existencia de una zona geográfica delimitada (propuesta por interesados)

- Un reconocimiento o renombre comprobado del lugar geográfico (declaratoria)
- Condiciones precisas de producción (Norma)
- Tipicidad

En general, existe un consenso entre los expertos de la materia quienes aceptan que los factores decisivos en una denominación de origen son los siguientes y en ese orden:

1. Clima.- En este renglón, sobresalen, la intensidad lumínica, horas/luz, precipitación pluvial, temperatura, humedad relativa.
2. Suelo.- Son factores relevantes la textura del suelo y la química del suelo.
3. Especie vegetal.- en el caso del Tequila, sabemos que el vegetal utilizado es el *Agave tequilana Weber variedad azul*. Especie endémica y por lo tanto, perfectamente adaptado a las condiciones climatológicas y de suelo.
4. Actividades humanas.- Se refiere a las labores humanas involucradas desde el cultivo del agave, su cosecha, producción y maduración del Tequila. Estas actividades pueden incluir la técnica, tradiciones artesanales y habilidades. [6]

La declaratoria a la protección de origen del tequila da inicio en 1954. Por parte del gobierno mexicano realizando acciones de firmas de acuerdo a nivel internacional como el tratado de Bruselas firmado en 1956.

Esta denominación de origen es similar a las denominaciones de origen existentes en Europa tomando en cuenta los factores climáticos, de suelo y la cultura de su gente que está en esa región. En México es la primera denominación de origen que se publicó en el diario oficial de la federación el 13 de octubre de 1977 (Declaratoria de la Denominación de Origen de Tequila, publicada en el Diario Oficial de la Federación). [4]

4.1.3. Elaboración del tequila

El proceso de producción de Tequila dura entre 7 y 9 años e inicia con la plantación del *Agave tequilana Weber variedad azul* en el territorio de Denominación de Origen Tequila (DOT). Es la materia prima utilizada para la elaboración de esta bebida alcohólica. [6]

La primera tarea es la selección de hijuelos de la especie *Agave tequilana Weber*, estos hijuelos deben estar libres de enfermedades y con una altura aproximada de 50 cm.

El ciclo de la planta es aproximadamente 7 a 10 años, plazo en el que se alcanza su plena madurez; es decir, cuando es capaz de aportar las mejores mieles. El carbohidrato principal es la inulina, polímero de alto peso molecular formado por aproximadamente 43 monómeros de fructosa cuyos extremos lo constituye una molécula de glucosa. [5,6]

1. **La jima:** La cual consiste en cortar las hojas de la planta al ras de la base, para dejar únicamente la denominada piña o cabeza del agave. Donde se encuentran almacenados los carbohidratos utilizados para la elaboración del Tequila. La herramienta utilizada en la jima del agave es la Coa. [1,6]
2. **Recepción de la materia prima:** Después de la cosecha, las piñas se transportan en camiones a las industrias, antes de ingresarlas realizan un muestreo de cada carga para determinar la cantidad de azúcares reductores (fructuosa, glucosa). [7]
3. **Cocimiento e hidrólisis:** Dentro de los hornos, se van acomodando los agaves. Una vez completada esta operación en el horno, se inicia el proceso de cocción, inyectando vapor de agua en el horno a una temperatura entre 100 y 110°C. Cuando el proceso es tradicional permanecen las piñas durante 36 a 48 horas; si se utilizan autoclaves, el tiempo se puede reducir de ocho a doce horas. Considerando que el principal carbohidrato que contiene el agave es la inulina -el cual es un polímero de fructosa y glucosa- y que éste compuesto no es susceptible de ser fermentado por las levaduras, es necesario realizar la hidrólisis para obtener azúcares simples (principalmente fructosa). Para ello, se utiliza principalmente un procedimiento térmico o enzimático o bien, la combinación de ambos. Además de la hidrólisis de la inulina, en esta etapa también se forman muchos compuestos que son determinantes en el perfil organoléptico del producto final. [1,6,7]
4. **Molienda:** La molienda tiene como propósito extraer los azúcares que se encuentran en la fibra del agave, previa o posterior a la hidrólisis. La etapa de molienda se inician con el desgarramiento de las piñas, el cual consiste pasar el agave cocido por una máquina que se encarga de desmenuzarlo para, posteriormente, llevarlo a una sección en donde prensas de tipo cañero exprimirán los jugos. Todavía existen casos excepcionales donde la extracción de los azúcares se realiza en Tahonas y actualmente, es común el uso de difusores que son eficientes en esta operación. Una vez exprimido este material fibroso, pasa por una selección donde se aplica un poco de agua para la máxima extracción de los azúcares. Como resultado de este proceso se obtiene un jugo de agave. Con esta materia prima se formula el mosto o caldo para la fermentación. [6,7]
5. **Formulación:** De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana del Tequila, el fabricante puede elaborar 2 categorías de Tequila, las cuales son Tequila 100% de agave y Tequila respectivamente. El Tequila 100% de agave es aquel que se elabora a partir de los azúcares extraídos del agave exclusivamente y por lo tanto, la formulación a que nos referimos puede consistir únicamente del envío de los jugos a las tinas de fermentación y la adición de levaduras, ajuste del pH óptimo para las levaduras y ajuste de la temperatura adecuada. El resultado de esta operación es el **mosto fresco**,

listo para iniciar la fermentación. Sin embargo, en el caso de la categoría Tequila, éste puede elaborarse con la participación de hasta un 49% de azúcares provenientes de fuente distinta al agave; en tal caso, la formulación consiste en la mezcla de los azúcares extraídos del agave y de otra fuente, siempre y cuando la participación de esta última no sea mayor al 49% de azúcares reductores totales expresados en unidades de masa. Además de lo anterior, se lleva a cabo la adición de levaduras, ajuste del pH óptimo para las levaduras y ajuste de la temperatura adecuada. El resultado de esta operación es el mosto fresco, listo para iniciar la fermentación. [6]

- 6. Fermentación:** En esta fase del proceso, los azúcares presentes en los mostos son transformados, por acción de las levaduras, en alcohol etílico y bióxido de carbono. En esta etapa, también se formarán otros compuestos que contribuirán a las características sensoriales finales del Tequila. Factores críticos a controlar en esta fase son, la temperatura (32 a 35°C), el pH (4-5), nutrientes y la contaminación por organismos que representan una competencia para las levaduras. Controlando estos factores, aparte de favorecer la fermentación, también se controla la contaminación por hongos o bacterias. Vale la pena mencionar que el aumento de temperatura por arriba del óptimo, puede provocar muerte de las levaduras y por lo tanto detener la fermentación con las consecuentes pérdidas por ineficiencia; sin embargo, antes de que eso suceda, el incremento de la temperatura puede favorecer la evaporación del etanol formado además que la expulsión del bióxido de carbono es más violento generando un mayor arrastre de etanol a través de las micropelículas que rodean a la burbuja de bióxido de carbono y que se convierte en pérdidas o ineficiencias en el proceso. La fermentación se lleva a cabo en grandes tinajas de acero inoxidable.[1,6]
- 7. Destilación:** Una vez concluida la fase de fermentación, los mostos contienen cantidades mínimas de azúcares y a su vez, contienen cantidades representativas de alcohol, estas cantidades pueden variar de 4 a 10% Alc. Vol. Por lo tanto, una vez concluida la fase de fermentación, es necesario llevar los mostos a dos destilaciones; la primera llamada “destrozamiento” y la segunda llamada “rectificación” obteniendo un producto de mayor pureza. La destilación alcohólica está basada en que el alcohol etílico siendo más ligero que el agua, vaporiza a una temperatura menor que el punto de ebullición del agua, los vapores pueden ser condensados y convertidos a forma líquida con un alto contenido alcohólico. La destilación se realiza generalmente en alambiques, aunque también es común el uso de columnas de destilación que consiste en dos fases.

- Cuando el objetivo es separar los componentes menos volátiles de la mezcla líquida se utiliza una destilación denominada destrozamiento o agotamiento. El producto obtenido del primer ciclo se conoce comúnmente como ordinario y en esta fase se eliminan los componentes no deseables como son; los restos de levaduras, las sales nutritivas, sólidos, algunos alcoholes secundarios como el metanol y un grupo de compuestos conocidos como alcoholes superiores y en última instancia, el agua. El conjunto de estos componentes no deseables se conoce como vinazas.
- El ordinario adquirido de la primera destilación, es sometido a un segundo ciclo de rectificación o enriquecimiento obteniendo finalmente el Tequila. El objetivo es separar y obtener los compuestos más volátiles de la mezcla líquida. El Tequila obtenido en este proceso puede tener varios destinos como son; el envasado como tequila blanco, su abocamiento y envasado como tequila joven o bien puede ser enviado a maduración para la obtención de tequila reposado, añejo o extra añejo y su posterior filtración y envasado. [6]

8. Añejamiento: De acuerdo con la Norma, el Tequila reposado, debe madurarse en contacto directo con la madera de recipientes de roble o encino por lo menos dos meses. Para el Tequila añejo el proceso de maduración debe durar por lo menos, un año en contacto directo con la madera de recipientes de roble o encino, cuya capacidad máxima sea de 600 litros. Para el Tequila extra añejo el proceso de maduración debe durar por lo menos tres años en contacto directo con la madera de recipientes de roble o encino, cuya capacidad máxima sea de 600 litros. La maduración del Tequila debe realizarse por el Productor Autorizado dentro del territorio comprendido en la Declaración. La temperatura, humedad, el contenido alcohólico inicial del tequila, el tiempo y el número de ciclos de las barricas influyen en el color, aroma y sabor final del Tequila; Los cambios durante la maduración del Tequila son causados principalmente por un decremento en los alcoholes superiores los cuales son absorbidos por el carbón de las barricas y ahumando el producto final, por extracción de compuestos de la madera mismos que proporcionan el color y el aroma particular- taninos, reacción entre algunos componentes del tequila dando lugar a otros nuevos y oxidación de los componentes originales del tequila y aquellos extraídos de la madera. [6]

4.1.4. Categoría y Clase del tequila

Categoría [1,6]

De acuerdo al porcentaje de los azúcares provenientes del Agave que se utilice en la elaboración del Tequila, éste se puede clasificar en una de las siguientes categorías:

a) 100% de agave

Es el producto, que no es susceptible en la fermentación de ser enriquecido con otros azúcares distintos a los obtenidos del *Agave tequilana Weber variedad azul* cultivado en el territorio comprendido en la Declaración. Para que este producto sea considerado como “Tequila 100% de agave” debe ser embotellado en la planta de envasado que controle el propio Productor Autorizado, misma que debe estar ubicada dentro del territorio comprendido en la Declaración.

Este producto debe ser denominado únicamente a través de alguna de las siguientes leyendas: “100% de agave”, “100% puro de agave”, “100% agave”, “100% puro agave”.

b) Tequila mixto o simplemente tequila

Es aquel producto en el que los mostos son susceptibles de ser enriquecidos y mezclados conjuntamente, previo a la fermentación con otros azúcares hasta en una proporción no mayor de 49% de azúcares reductores totales expresados en unidades de masa. Este enriquecimiento del 49% de azúcares, no se puede realizar con azúcares provenientes de cualquier especie de agave. Sólo se podrá incrementar el 51% de azúcares reductores totales con azúcares extraídos de *Agave tequilana Weber variedad azul* cultivado en el territorio comprendido en la Declaración. Este producto debe ser embotellado en plantas de envasado que estén ubicadas dentro del territorio comprendido en la Declaración y sólo podrá ser embotellado fuera de éste cuando se cumplan las condiciones establecidas en la NOM.

Clase [1,6]

De acuerdo a las características adquiridas en procesos posteriores a la destilación y rectificación, el tequila 100% agave y el tequila mixto se clasifican en una de las siguientes clases:

- **Tequila blanco o plata.** Producto embotellado posterior a la destilación. El contenido alcohólico comercial debe, en su caso, ajustarse con agua de dilución. Aspecto transparente no necesariamente incoloro, sin abocante,

pudiendo tener una maduración menor de dos meses en depósitos de roble o encino (pipones).

- **Tequila joven u oro.** Producto susceptible de ser abocado. Su contenido alcohólico comercial debe, en su caso, ajustarse con agua de dilución. El resultado de las mezclas de Tequila blanco con Tequilas reposados y/o añejos y/o extra añejo, se considera como Tequila joven u oro.
- **Tequila reposado.** Producto susceptible de ser abocado, sujeto a un proceso de maduración de por lo menos dos meses en contacto directo con la madera de recipientes de roble o encino. Su contenido alcohólico comercial debe, en su caso, ajustarse con agua de dilución. Se entiende por Maduración del Tequila a la transformación lenta del producto que le permite adquirir características sensoriales adicionales, obtenidas por procesos fisicoquímicos que en forma natural tienen lugar durante su permanencia en recipientes de madera de roble o encino. El resultado de las mezclas de Tequila reposado con Tequilas añejos o extra añejos, se considera como Tequila reposado.
- **Tequila añejo.** Producto susceptible de ser abocado, sujeto a un proceso de maduración de por lo menos un año en contacto directo con la madera de recipientes de roble o encino, cuya capacidad máxima sea de 600 litros. El contenido alcohólico comercial debe, en su caso, ajustarse con agua de dilución. El resultado de las mezclas de Tequila añejo con Tequila extra añejo se considera como Tequila añejo.
- **Tequila Extra Añejo.** Producto susceptible de ser abocado, sujeto a un proceso de maduración de por lo menos tres años en contacto directo con la madera de recipientes de roble o encino, sin especificar el tiempo de maduración en la etiqueta, cuya capacidad máxima sea de 600 litros, su contenido alcohólico comercial debe, en su caso, ajustarse con agua de dilución.

4.1.5. Características en la etiqueta de un tequila auténtico [6]

El consejo regulador del tequila (CRT) tiene como funciones: salvaguardar la denominación de origen del tequila, tanto a nivel nacional como internacional y la de garantizar al consumidor la autenticidad del tequila dando en la etiqueta (Figura 4.3) las siguientes indicaciones.

1. Clase: blanco, joven, reposado, añejo y extra añejo.
2. Contraseña oficial NOM y número de productor autorizado (4 dígitos).
3. Contenido neto, expresado en litros o mililitros.
4. Nombre o razón social del productor y domicilio de productor y envasador.
5. Leyenda precautoria.

6. La palabra **TEQUILA**.
7. Marca registrada.
8. Categoría: (TEQUILA O TEQUILA 100% DE AGAVE).
9. Porcentaje de alcohol en volumen "Alc. Vol." (de 35% a 55%).
10. Leyenda "HECHO EN MÉXICO".
11. Lote.

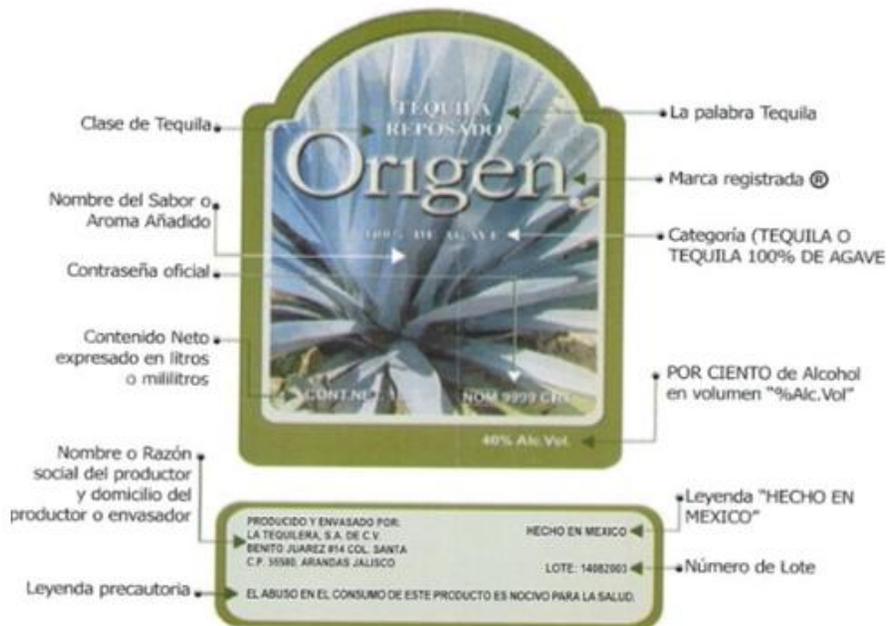


FIGURA 4.3 Características de la etiqueta del tequila.

El identificador NOM significa que el tequila cumple con los estándares del gobierno, pero no es garantía de calidad. El número después de NOM es el número de la destilería asignado por el gobierno.

Todos los tequilas embotellados en México deben decir Hecho en México. Tequila embotellado fuera de México nunca será del 100% de agave: siempre será un mixto. Estas botellas no pueden mostrar un identificador NOM, pero si lo hacen, significa el origen del producto a granel, no el embotellador. Estas marcas a granel no siempre se rigen por las estrictas leyes mexicanas, aunque los EE.UU. han firmado recientemente un acuerdo con México para controlar la adulteración de tequila a granel por los embotelladores extranjeros. Pero sin la supervisión inmediata del CRT, es probable que el tequila mixto embotellado fuera de México sea adulterado con otros ingredientes no provenientes del agave, ni del tequila. Para contrarrestar la adulteración y la falsificación, el CRT ha establecido oficinas en Washington (para los EE.UU. y Canadá) y en Europa. [8]

4.1.6. Adulteración en bebidas alcohólicas

El tequila dejó de producirse de forma artesanal para convertirse en una industria con crecientes demandas tanto en el ámbito nacional como internacional. Por consecuencia la producción del tequila, al igual que el resto de la industria de bebidas alcohólicas, enfrenta un grave problema, la adulteración. [2]

La adulteración se refiere a una parcial o total sustitución de una especie por otra. Hay diferentes formas de adulteración; entre las más comunes podemos citar la sustitución del líquido original por otro de menor calidad, o su dilución con agua. También existe el caso en que la bebida se elabora con alcohol saborizado y color artificial. [2,3]

Una bebida adulterada no asegura calidad ni higiene en su elaboración. Son un grave problema para la industria y para el consumidor, pues no sólo representan pérdidas económicas para los fabricantes, sino que pueden provocar serias complicaciones en la salud de quienes las consumen. [2]

La Procuraduría Federal del Consumidor (PROFECO) asegura que 30% de las bebidas alcohólicas que se venden en el país son adulteradas.

La Secretaría de Salud por conducto de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) tiene la responsabilidad de proteger a la población contra riesgos sanitarios. Uno de los factores de protección, consiste en identificar los lugares y centros donde se producen y comercializan los productos adulterados, con el fin de aplicar la Ley General de Salud y los Reglamentos en la materia. [2]

Entre las bebidas alcohólicas que más se adulteran en México, según la COFEPRIS, están: tequila, ron, brandy, cognac y whisky. En ocasiones los mismos envases desechados de los productos originales, se reutilizan para envasar las bebidas adulteradas. [2]

Los lugares que registran mayor adulteración de bebidas alcohólicas, son: Jalisco, Yucatán, Distrito Federal, Estado de México, Puebla y Tlaxcala.

En la ciudad de México se han identificado zonas de producción y comercialización de bebidas adulteradas o producidas fuera de la ley en materia sanitaria. Estas zonas son: Tepito, varios lugares de las Delegaciones de Iztapalapa y Cuauhtémoc, zonas conurbadas de municipios aledaños al Distrito Federal como Ecatepec, Ixtapaluca y Ciudad Nezahualcóyotl. [2]

4.2. Quimiometría

La Quimiometría nace aproximadamente en 1975 con los profesores Bruce Kowalski (Seattle, Washington) y Svante Wold (Suecia) y es definida de la siguiente manera: [9]

- Conjunto de herramientas utilizadas para extraer información química útil de un conjunto de datos originales. [10]
- “La Quimiometría es la parte de la química que se sirve de las matemáticas, estadística y lógica formal para diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos, proporcionar información química relevante a partir del análisis de señales analíticas y, finalmente, adquirir conocimiento de los sistemas químicos”. [10]

Las técnicas instrumentales, y especialmente las espectroscópicas, generan una gran cantidad de datos relativos a las muestras analizadas en breves intervalos de tiempo. [11]

Pero ello, no quiere decir que cuantos más datos se obtengan más información se tiene del sistema. Tal y como dijeron Beebe y Kowalski en 1987, *sólo cuando los datos son interpretados y utilizables se convierten en valiosos para los químicos y para la sociedad en general; entonces los datos se convierten en información*. En este punto es donde la *quimiometría* permite interpretar, entender y modelar grandes conjuntos de datos. [11]

Algunas de las técnicas quimiométricas más representativas, son: [9]

- Técnica de reconocimiento de pautas (técnicas multivariadas mediante las que se pueden establecer agrupaciones de muestras en función de su similitud (PCA)).
- Técnicas de clasificación de muestras (CA).
- Técnicas de calibración (técnicas multivariadas mediante las cuales se busca una relación cuantitativa entre la señal analítica y alguna propiedad de la muestra (PLS)).

4.2.1. Pretratamiento de los datos

El pretratamiento de las señales de los datos experimentales es esencial para lograr un modelo adecuado.

En los datos espectroscópicos pueden aparecer contribuciones no deseadas (debido al proceso de registro, a la naturaleza de la muestra o al ruido instrumental), que causan no linealidades u otros efectos que pueden afectar negativamente al desarrollo del modelo de calibración. Los pretratamientos espectrales tienen como objetivo, entre otros, minimizar las contribuciones

espectrales no deseadas, simplificando los modelos y mejorando los resultados. [10]

Los pretratamientos espectrales se han dividido en dos grupos, según su dependencia o del grupo de muestras. Así, se entiende como pretratamientos independientes del grupo de muestras, aquellos que tratan cada espectro de forma individual sin tener en cuenta el resto de muestras o datos de concentración; y como dependientes aquellos que tratan los espectros en conjunto o que requieren datos de concentraciones de referencia, por lo que el pretratamiento varía según el conjunto de datos. [10,11]

4.2.1.1. Pretratamientos independientes del grupo de muestras

Algunos de los pretratamientos son: [10,11]

- Suavizado espectral

Los métodos de suavizado son utilizados para reducir matemáticamente el ruido aleatorio e incrementar la relación señal/ruido, mediante cálculos polinómicos de convolución (Savitzky-Golay) o por Transformada de Fourier.

$$F(w) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-iwt} dt$$

- *Standard Normal Variate* (SNV)

Se utiliza principalmente para corregir variaciones sistemáticas de línea base producidas por la dispersión, por lo que puede ser útil para sólidos o muestras líquidas con turbidez.

$$x_{i,m}^{SNV} = \frac{x_{i,m} - \bar{x}_i}{s_i}$$

donde $x_{i,m}^{SNV}$ es el valor de la absorbancia de la fila i (o espectro i) y la columna m (o la variable m) una vez aplicado el pretratamiento, $x_{i,m}$ es el valor de la absorbancia original de la fila i (espectro i) y la columna m (variable m), \bar{x}_i es la absorbancia media del espectro i y s_i es la desviación estándar de la fila i (espectro i).

- Derivadas

Es uno de los tratamientos más utilizados en espectroscopia. La primera derivada elimina desplazamientos de línea base constantes, la segunda derivada elimina desplazamientos que varían linealmente con la longitud de onda. Las derivadas degradan la relación señal/ruido, porque incrementan el

ruido. Para evitarlo conviene filtrar antes de derivar. Adicionalmente, se usan para corregir la línea base espectral. [9]

4.2.1.2. Pretratamientos dependientes del grupo de muestras

- Promedio de espectros

El ruido es considerado una variación instrumental aleatoria, por lo que promediando varias señales analíticas de la misma muestra, el ruido disminuye y se mejora la relación señal/ruido.

- Centrado

Se calcula el valor medio de cada variable de la matriz y se resta en cada punto de la columna. El valor medio corresponde al centro del modelo, y los valores de todas las variables se encuentran ahora referidos a este centro.

$$x'_{i,m} = x_{i,m} - x_m$$

Donde $x'_{i,m}$ es el dato centrado, $x_{i,m}$ es el dato de la fila i (o espectro i) y la columna m (o la variable m) antes del centrado y x_m es la media de la columna m .

- Autoescalado

Posteriormente al centrado de cada columna, se divide el resultado por la desviación estándar de la columna.

$$x''_{i,m} = \frac{x_{i,m} - x_m}{s_m}$$

Donde $x''_{i,m}$ es el dato autoescalado, $x_{i,m}$ es el dato de la fila i (o espectro i) y la columna m (o la variable m) antes del autoescalado, x_m es la media de la columna m y s_m es la desviación estándar de la columna.

4.2.2. Técnicas multivariantes

Una serie de métodos espectroscópicos y cromatográficos pueden proporcionar datos analíticos sobre muchos componentes de una única muestra. Situaciones como éstas, en que se miden varias variables para cada muestra, proporcionan datos multivariantes. En química analítica estos datos se emplean, entre otras cosas, para la discriminación. Por ejemplo, para determinar el origen de diferentes combustibles vertidos en el océano, como contaminantes. Otro uso es la clasificación, por ejemplo, la discriminación de los vinos por su tipo de uva. En cada caso, sería posible comparar muestras considerando cada variable a la vez, pero las técnicas analíticas modernas permiten métodos de procesado más sofisticado en los que todas las variables se consideran simultáneamente.

El álgebra matricial resulta necesaria para describir los métodos del análisis multivariante de manera completa. Sin embargo, en este trabajo no se abordará este tema. El objetivo es sólo proporcionar una perspectiva del propósito y el potencial de los métodos multivariantes. [12]

4.2.2.1. Análisis en Componentes Principales (PCA) [10]

Debido al gran volumen de información que puede ser obtenido por las actuales técnicas de análisis químico, se han desarrollado métodos matemáticos que permiten reducir el gran volumen de datos en un número reducido de variables, para mejorar la interpretación de los mismos sin pérdidas relevantes de información. El PCA, (por sus siglas en inglés: *Principal Component Analysis*), es una herramienta que permite condensar la variabilidad presente en una matriz de datos en unos pocos parámetros representativos, denominados componentes principales (PCs) o variables latentes. El PCA es uno de los métodos más empleados para reducción de variables, además de constituir la base a partir de la cual se han desarrollado multitud de técnicas quimiométricas de análisis cualitativo y cuantitativo.

Una matriz de datos \mathbf{X} ($M \times N$) formada por M espectros o muestras registradas a N longitudes de onda puede ser representada en un espacio de dimensión N donde cada muestra estaría representada por un solo punto. En esta situación, las características comunes entre las muestras o sus diferencias serán observables en función de su agrupación. Debido a que no es posible representar dimensiones superiores a 3, el PCA tiene como objetivo hallar las direcciones de máxima variabilidad en que están agrupados los M puntos en el espacio de dimensión N , utilizando unos nuevos ejes llamados componentes principales para representarlos. El primer componente principal es la combinación lineal de las N variables que explica la máxima variabilidad de las muestras; el segundo se escoge de forma que sea ortogonal al primero y que explique la máxima variabilidad una vez restada la del primero, y así sucesivamente. Para definir matemáticamente el cambio de base se definen los *loadings* (\mathbf{P}), que son los cosenos de los ángulos que forman los nuevos ejes con los originales. Los *scores* (\mathbf{T}) son las coordenadas de las muestras en los nuevos ejes.

Matemáticamente, la matriz de datos espectrales \mathbf{X} se descompone en el producto de las matrices de *scores* y *loadings*, más una matriz \mathbf{E} de residuales (ecuación 4.1 y Figura 4.4).

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^t + \mathbf{E} \quad [4.1]$$

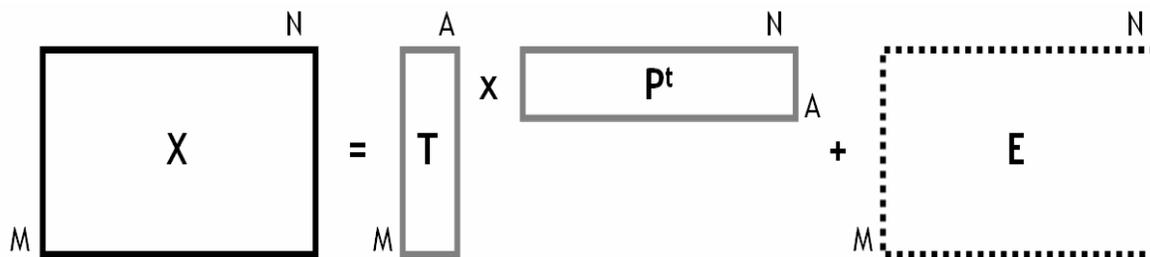


FIGURA 4.4. Representación gráfica de la ecuación 4.1.

Debido a la condición de ortogonalidad, los A componentes principales contienen diferente información. Los primeros describen las fuentes de variabilidad más relevantes, mientras que los últimos representan variaciones debidas al ruido. Por lo tanto, es posible reproducir la matriz original de datos con un pequeño número de componentes principales $A \ll N$, típico en datos espectroscópicos. El número de PCs está limitado por el número de muestras, $A < M$ (si $M < N$). La matriz de datos E contiene la información no recogida por los A componentes principales. Existen diferentes algoritmos para calcular las matrices T y P , siendo el NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) uno de los más utilizados.

Previo al análisis en componentes principales es necesario un pretratamiento de los datos, siendo los más frecuentes el centrado, que se realiza siempre para que los PCs describan adecuadamente la orientación de las muestras (Figura 4.5); el autoescalado, que puede ser adecuado cuando se desea que todas las variables tengan la misma importancia independientemente de la escala de los datos. También pueden ser necesarios otros pretratamientos comentados anteriormente.

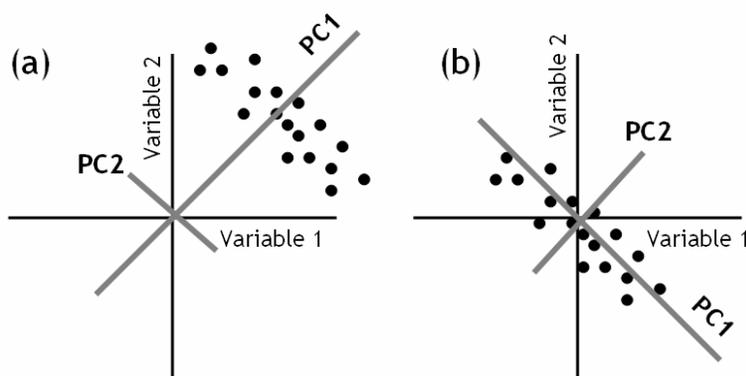


FIGURA 4.5. Ejemplo de PCA (a) datos sin centrar (b) datos centrados

Uno de los aspectos fundamentales del PCA es la selección del número de PCs que contienen la información relevante de la matriz de datos. La forma más habitual de realizarlo es mediante un gráfico de la varianza explicada en función del número de PCs, escogiendo en menor número de PCs para el cual no se encuentra un incremento significativo.

Una vez establecido el número de PCs, el estudio de los gráficos de *scores* y *loadings* aporta información sobre el sistema. Los *scores* son útiles para ver variaciones en los datos en un menor número de dimensiones. El gráfico de dispersión de PC's (generalmente PC1 vs PC2 cuando ambos explican un porcentaje elevado de la varianza explicada) revela la relación existente entre las muestras, mostrando la existencia de *clusters*, *outliers*, etc. Los *loadings* son útiles para determinar las variables originales más importantes. Definido el *loading* como el coseno del ángulo entre el PCa y la variable n , cuando su valor sea próximo a $\|1\|$, indica que esa variable contribuye de forma importante a la varianza explicada por ese PC. Al contrario, cuando sea próximo a 0, ambos serán ortogonales indicando que la variable contribuye poco a la varianza explicada por ese PC. El estudio visual de los *loadings* es útil para identificar las regiones espectrales, y en consecuencia los compuestos químicos, con mayor importancia en los datos.

Además del estudio de datos, el análisis en componentes principales puede ser utilizado para filtrar el ruido en matrices de datos espectroscópicos, reconstruyendo la matriz con los A PCs que recogen las principales fuentes de variación, excluyendo los PCs poco significativos, que típicamente tienen una relación señal/ruido baja.

4.2.2.2. Análisis cluster jerárquico (CA)

El análisis de conglomerados (análisis cluster) es un método para dividir un grupo de objetos en una serie de clases de manera que los objetos similares se encuentran en la misma clase. Como el PCA, los grupos no se suelen conocer antes de realizar el análisis matemático y no se realiza ningún supuesto sobre la distribución de las variables. El análisis de conglomerados busca objetos que se encuentren próximos en el espacio de las variables. [12]

Como en PCA, se ha de tomar la decisión de si se estandarizan o no los datos. La estandarización de los datos significará que todas las variables se miden en una escala común de manera que una variable no domina a las otras. [12]

Es necesario introducir el concepto de disimilitud o divergencia, el cual es clave en el análisis de agrupamientos porque formaliza operativamente la idea de objetos (variables) parecidas. La disimilitud es una cantidad, $d(i,j)$, que asocia cada par de objetos (el i -ésimo y el j -ésimo) en base a la matriz Z y es una medida de lo distintas que son sus respectivas filas. La matriz de disimilitudes entre objetos será por lo tanto cuadrada y simétrica. [11]

Las medidas de disimilitud se realizan mediante el cálculo de distancias entre los objetos o variables. Existen diferentes expresiones matemáticas para calcular estas distancias: [11]

- Distancia Euclídea: es la más difundida de las distancias y está definida mediante la siguiente ecuación:

$$d(z_i, z_j) = \sqrt{(z_{i1} - z_{j1})^2 + \dots + (z_{in} - z_{jn})^2}$$

- Distancia de Manhattan: La distancia de Manhattan entre 2 vectores p y q en un espacio vectorial real n -dimensional con un sistema de coordenadas cartesianas fijo, es la suma de las longitudes de las proyecciones del segmento de línea entre los puntos sobre el sistema de ejes. Más formalmente,

$$d_1(p, q) = |p - q|_1 = \sum_{i=1}^n |p_i - q_i|$$

donde $p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ y $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ son vectores.

- Distancia de Mahalanobis: la distancia de Mahalanobis entre 2 variables aleatorias con la misma distribución de probabilidad se define mediante la siguiente ecuación:

$$d(\bar{p}, \bar{q}) = \sqrt{(\bar{p} - \bar{q})^T S^{-1} (\bar{p} - \bar{q})}$$

donde $p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ y $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ son vectores y S es la matriz de covarianza.

La distancia de Mahalanobis se diferencia de la distancia euclídea en que tiene en cuenta la correlación entre las variables aleatorias mediante la matriz de covarianza S .

El análisis cluster puede realizarse mediante métodos **jerarquizados** y **no jerarquizados**. Los **no jerarquizados** se basan en métodos de partición donde todos los grupos se constituyen al mismo tiempo de modo que no es posible establecer ningún tipo de jerarquía entre una partición y otra. En la mayoría de los métodos no jerárquicos el número de agrupamientos ha de ser dado de antemano, de modo que el algoritmo busca la mejor agrupación posible en base a optimizar alguna función criterio que describe la bondad del agrupamiento establecido. Los métodos **jerárquicos** producen una sucesión encajada de particiones para todos los posibles agrupamientos. Cada método jerárquico depende de optimizar una función objetivo, de modo que en cada etapa del proceso busca qué agrupamiento debe ser dividido en dos (proceso divisivo) o qué dos agrupamientos han de ser

unidos para formar uno sólo (proceso aglomerativo). Los métodos aglomerativos son los más difundidos y algunos de ellos se citan a continuación. [11]

- Unión simple (single linkage): La disimilitud entre dos agrupamientos C_K y C_H se define como la menor de las disimilitudes entre los pares de objetos (i,j) i de C_K y j de C_H .

$$d(C_H, C_K) = \min\{d(i, j) / i \in C_H, j \in C_K\}$$

- Unión completa (complete linkage): La disimilitud entre dos agrupamientos C_K y C_H se define como la mayor de las disimilitudes entre los pares de objetos (i,j) i de C_K y j de C_H .

$$d(C_H, C_K) = \max\{d(i, j) / i \in C_H, j \in C_K\}$$

- Unión media (*average linkage*): La disimilitud o divergencia entre dos agrupamientos C_K y C_H con $|C_K|$ y $|C_H|$ número de objetos respectivamente, se define como la media de las disimilitudes entre los pares de objetos (i,j) i de C_K y j de C_H .

$$d(C_H, C_K) = \frac{1}{|C_H||C_K|} \sum_{i \in C_H, j \in C_K} d(i, j)$$

- Unión de centroides (centroid linkage): La disimilitud entre dos agrupamientos C_K y C_H se define como la distancia euclídea entre sus centroides.

$$d(C_H, C_K) = d\bar{x}(H), \bar{x}(K)$$

- Método Ward: La disimilitud entre dos agrupamientos C_K y C_H se define como la distancia euclídea entre sus centroides ponderada por un factor.

$$d(C_H, C_K) = \sqrt{\frac{2|C_H||C_K|}{|C_H| + |C_K|}} d_2(\bar{x}(H), \bar{x}(K))$$

La manera más habitual de representar los datos es mediante un **dendograma** o árbol que consiste en la elaboración de una clasificación jerárquica donde los grupos grandes se dividen en otros más pequeños. [11]

Hay una serie de métodos para la búsqueda de clusters. Un método empieza considerando que cada objeto forma un “conglomerado” de tamaño uno y compara la distancia entre éstos. Los dos puntos que se encuentran más próximos se unen

para formar uno nuevo. Las distancias entre los conglomerados se comparan de nuevo y se combinan los dos conglomerados que se encuentren más próximos. Este procedimiento se repite y, si se continuará indefinidamente, agruparía todos los puntos juntos. Existe una amplia gama de formas de calcular la distancia entre dos conglomerados que contengan más de un miembro. El más simple conceptualmente consiste en tomar la distancia entre dos conglomerados como la distancia entre los elementos o puntos más próximos de los mismos. Esto se conoce como el método de vinculación simple o del vecino más próximo, ilustrándose en la Figura 4.6. Las sucesivas etapas de la agrupación se pueden mostrar sobre un dendograma como el de la Figura 4.7. El eje vertical puede mostrar la distancia, d_{ij} , entre dos puntos i y j cuando se unen o alternativamente la similitud, s_{ij} , definida por $s_{ij} = 100(1-d_{ij}/d_{max})$ donde d_{max} es la máxima separación entre cualquier par de puntos. [12]

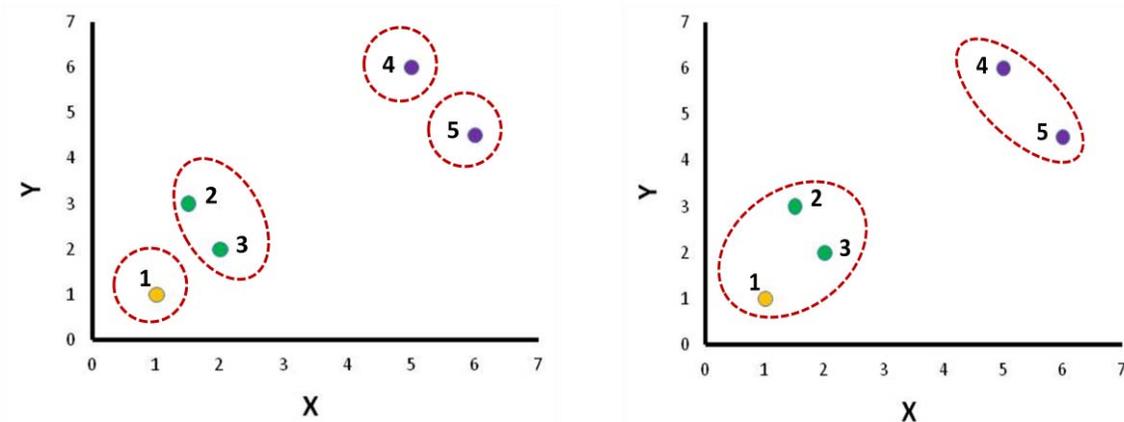


FIGURA 4.6 Etapas en la formación de conglomerados: las líneas punteadas representan a los conglomerados.

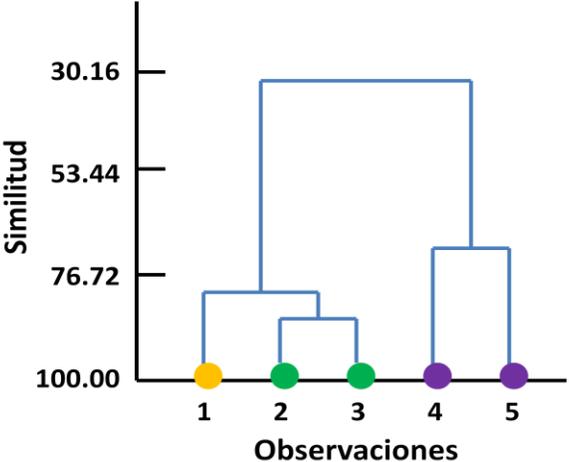


FIGURA 4.7 Dendograma ilustrando las etapas de la formación de conglomerados para la Figura 4.6.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. Material y reactivos

5.1.1. Equipo

Se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35 de doble haz. Intervalo de 190 a 900 nm. La Figura 5.1 muestra el equipo.



FIGURA 5.1 Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35 de doble haz.

En la Figura 5.2 muestra las celdas de cuarzo de 2 mm de paso óptico.



Figura 5.2. Celdas de cuarzo de 2mm de paso óptico.

5.1.2. Reactivos

En las tablas siguientes se indican las características de los compuestos utilizados para el desarrollo experimental.

TABLA 1. Características del compuesto utilizado para la solución etanol-agua

Compuesto	Fórmula	Pureza	Peso molecular	Densidad g/mL	Punto ebullición	Marca
Etanol absoluto	C ₂ H ₅ OH	99.6	46.07	0.790	78.3°C	J.T.Baker

TABLA 2. Características del compuesto utilizado para el proceso de abocamiento

Nombre comercial del producto	Código	Color	Olor	Marca
Encino 5 Natural saborizante	281380	Ámbar oscuro	Característico	Symrise

Soluciones utilizadas para el proceso de adulteración.

- Destilado de caña (adquirido en un poblado de Querétaro)
- Alcohol potable (adquirido en una vinatería)

5.1.3. Material

Los materiales utilizados durante la experimentación fueron los siguientes:

- Matraz volumétrico: 5mL
- Micropipeta
- Vaso de precipitado: 250, 20, 10, 5 mL
- Probeta: 100 mL
- Agua destilada
- Frascos viales
- Jeringa para insulina

5.1.4. Tequilas analizados

Los tequilas analizados corresponden a diferentes clases y diferentes casas tequileras y son tanto 100% agave como mixtos.

Tequilas: Se analizaron 95 tequilas (31 Blancos “TB”, 44 Reposados “TR” y 20 Añejos “TA”), de los cuales 20 blancos, 35 reposados y 20 añejos son 100% agave, por tanto 11 blancos y 9 reposados son mixtos. Si bien alguna marca es repetida, el lote es diferente. (ver Tablas 3 a 5 en el anexo)

Tequila extra-añejo: se analizó un tequila extra añejo “TE”. (ver Tabla 6 en el anexo)

Tequila sin especificación: Se analizaron 3 muestras de tequilas sin especificación, la etiqueta no indica si se trata de un tequila blanco, reposado o añejo “T00”. (ver Tabla 6 en el anexo)

Tequila tianguis: se analizaron 4 tequilas que fueron adquiridos de un tianguis (puesto ambulante de la Delegación Iztapalapa), se etiquetaron como “TTI”. (ver Tabla 6 en el anexo)

Tequila Tepito: Se analizaron 5 tequilas que fueron adquiridos en el puesto ambulante de Tepito. Se etiquetaron como “TP”. (ver Tabla 6 en el anexo)

Tequila Muestra de bajo costo: Se analizaron 13 tequilas de bajo costo. Cinco de estos indica en su etiqueta que se tratan de tequilas jóvenes “TMJ”, dos son tequilas blancos “TMB” y seis tequilas reposados “TMR”. (ver Tabla 6 en el anexo)

Tequila Jalisco: Se analizaron 21 muestras que se adquirieron de Tequila, Jalisco, con la finalidad de ver su comportamiento en el modelo óptimo en PCA y CA. No se reportan las marcas porque fueron muestras de prueba, en su gran mayoría eran reposados y unos pocos añejos. Se etiquetaron como "TTQ".

Tequila Casa José Cuervo: Se analizaron 4 tequilas de diversos procesos que fueron proporcionados por la casa tequilera José Cuervo, Tequila, Jalisco. Se etiquetaron como TCJC2D: segundo destilado de agave, TCJCB2M: destilado reposado en barrica durante 2 meses, TCJCB6M: destilado con 6 meses de reposo, TCJCB18M: destilado con un reposo de 18 meses en la barrica. (ver Tabla 7 en el anexo)

Tequilas abocados: Se analizaron 68 muestras de tequilas abocados "TQ00AB1- μ L" (0.1-0.4% de extracto de encino 5 Natural saborizante). (ver Tabla 8 en el anexo)

Tequilas adulterados: Se analizaron 72 muestras de tequilas adulterados (40-60% v/v destilado de caña o alcohol potable). (ver Tabla 9 en el anexo)

La Figura 5.3 muestra algunos de los tequilas analizados.



FIGURA 5.3 Tequilas analizados.

5.2. Procedimiento experimental

5.2.1. Preparación de solución etanol-agua

Se prepararon 200 mL de una solución al 38 % de etanol:agua.

Se midieron 76 mL de etanol con una probeta de 100 mL, posteriormente se mezclaron con 124 mL de agua destilada.

5.2.2. Preparación de tequila abocado

Se tomaron 5, 10, 15, 20 μL de extracto de encino 5 natural saborizante y se aforó a 5 mL con el tequila de cada clase, con porcentajes de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 % (ver Tabla 8 en anexo).

Los tequilas abocados fueron aquellos que presentaron un claro comportamiento de pertenencia a su clase.

5.2.3. Preparación de tequila adulterado

La adulteración se realizó por adición de destilado de caña o alcohol potable, cuyo intervalo varió de 40 a 60 % v/v. (ver Tabla 9 en el anexo).

5.3. Medición de espectros de absorción

5.3.1. Análisis espectrofotométrico

Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35 de doble haz. Intervalo de 190 a 900 nm y celdas de cuarzo de 10 mm y 2 mm de paso óptico, con una resolución nominal de 1 nm. La región de medida fue entre 190 y 900 nm. La solución blanco para ajuste a cero de absorbancia fue etanol:agua (38% v/v).

5.3.2. Software

GenEx© (MultiDAnalysis AB, Göteborg, Suecia).

5.4. Tratamiento de espectros

A fin de encontrar el modelo óptimo de PCA para diferenciación de tequilas por clase, se realizó el tratamiento de las matrices de los datos brutos, de la primera y la segunda derivadas. Se ensayaron diferentes intervalos de longitud de onda, escalados (ninguno, centrado en la media y autoescalado). Se realizó la desactivación de muestras mal agrupadas, cuando fue necesario, ya que no se cuenta con muestras de validación.

Una vez obtenido el modelo de PCA óptimo, se identificaron aquellos tequilas que pertenecían claramente a un agrupamiento, o bien muestras mal agrupadas y se contrastaron con el perfil de sus respectivos espectros en Excel. Mediante este mismo mecanismo, fue posible establecer ciertas pautas internas dentro de un agrupamiento en función de su grado de fermentación o reposo. Esto permitió familiarizarse con los espectros típicos de cada tipo de tequila.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. Características espectrales

La obtención de los espectros se realizó con celdas de 2 mm de paso óptico con el fin de disminuir las señales saturadas de absorbancia, especialmente en tequilas añejos y reposados y de esta manera contar con un mayor intervalo de longitud de onda (número de variables) para su análisis.

En la Figura 6.1 se observa la diferencia de espectros con la celda de 10 mm y 2 mm de paso óptico.

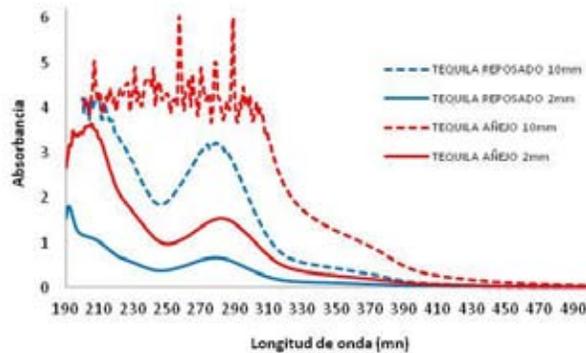


FIGURA 6.1. Espectros UV-Visible de tequilas reposado y añejo con celdas de 10 mm y 2 mm de paso óptico.

Las bandas de un espectro de absorción de los tequilas revelan la presencia de compuestos orgánicos originados durante la maduración del agave, cocción, fermentación del mosto y el tiempo de reposo en las barricas. [13]

La Figura 6.2 muestra los espectros de absorción visiblemente diferenciados de un tequila blanco, un reposado y un añejo. Su principal característica es la presencia de una banda ancha alrededor de 280 nm, cuya intensidad y amplitud se incrementa con el grado de fermentación y reposo de cada clase de tequila. De esta manera, la banda correspondiente a un añejo será más intensa y amplia que la de un reposado, y ésta a su vez, más intensa y amplia que la de un blanco. A medida que el tiempo de fermentación y reposo aumenta, el número de componentes orgánicos se incrementa. [14] Así, como resultado de dichos procesos, los tequilas pueden contener más de 200 componentes orgánicos, tales como acetales, ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas fenólicas y aldehídos fenólicos, ésteres, fenoles y terpenos, siendo los más abundantes los alcoholes, ésteres y ácidos. No obstante, se ha reportado que particularmente en el intervalo de 250 a 330 nm, la absorbancia se debe principalmente a una mezcla de furfural, 2 acetilfurano y 5 metil furfural, productos resultantes de la reacción de Maillard durante la fermentación. [15,16,17]

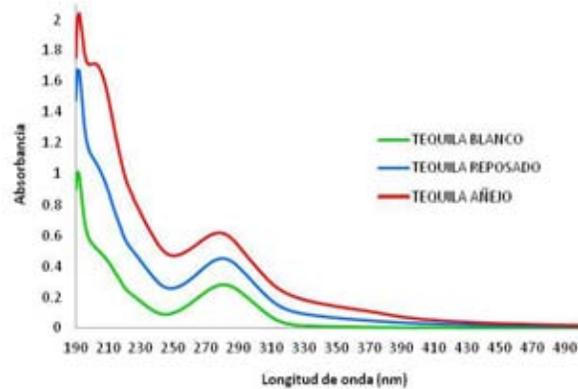


FIGURA 6.2. Espectros UV-Visible de tequila blanco, reposado y añejo con celdas de 2 mm de paso óptico.

Por otra parte, cabe hacer notar que en los tequilas blancos, prácticamente la absorción es nula para longitudes de onda mayores a los 325 nm, mientras que en la mayoría de los espectros de los tequilas reposados la banda de absorción, se extiende aproximadamente desde 225 nm hasta 450 nm, en tanto que en el caso de los añejos la absorbancia se puede presentar aún a longitudes mayores.

A partir de las diferencias de los espectros entre las 3 clases de tequila se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA) con el fin de encontrar algún modelo que permitiera determinar a qué variables experimentales (longitudes de onda) se asocian las diferencias entre los tequilas y así poder agruparlos por clase.

6.2. Análisis de Componentes Principales a partir de espectros de UV-Vis

6.2.1. Datos brutos

6.2.1.1. Análisis de Componentes principales (PCA)

A partir de las diferencias de los espectros entre las 3 clases de tequila se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA) con el fin de encontrar algún modelo que permita destacar las diferencias entre estos tequilas y así poder discriminarlos por su clase.

El mejor modelo se obtuvo con los datos espectrales de los datos en bruto, sin ningún escalado y con un intervalo de longitud de 215-500 nm, por lo que cada muestra está caracterizada por 285 variables correspondientes a cada nanómetro del intervalo previamente mencionado. Durante este análisis, fueron descartados 32 tequilas (2 blancos, 10 reposados y 10 añejos) ya que aparecían situadas fuera del grupo, formado por la mayoría de las muestras de su clase. Es importante hacer notar que los tequilas blancos fueron los menos descartados, ya que en comparación con los reposados y añejos, éstos son los menos manipulados durante su elaboración. Esta exclusión de tequilas es normal, dado que éstos

fueron adquiridos en diferentes tipos de comercio y por tanto es posible que no correspondieran a la clase que la etiqueta estipulaba. En este sentido, se consideró que el análisis de un número suficiente de tequilas daba la pauta principal de la clase. Los PCAs realizados bajo estas condiciones permitieron observar una clara diferenciación entre los tequilas.

La Figura 6.3 muestra las gráficas de los scores de PC1-PC2. Tres PCs explican 99.85% de la varianza inicial (PC1: 97.79%, PC2: 1.93% y PC3: 0.13%). Específicamente se observa una separación de las tres clases de tequilas a lo largo del PC1. En la Figura 6.3(a), los grupos quedan conformados por tequilas blancos, reposados y añejos. En la Figura 6.3(b) se puede observar nuevamente que el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 separa bien las tres clases de tequilas.

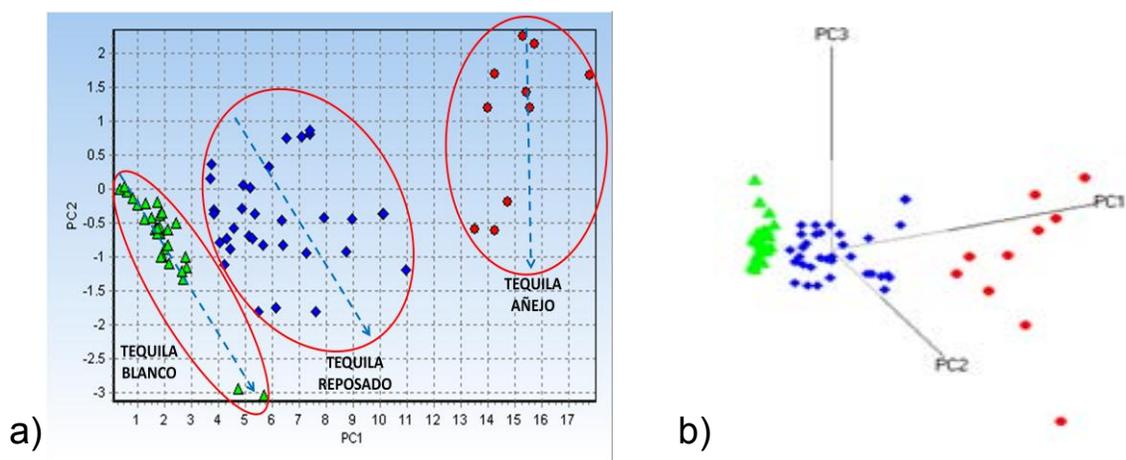


FIGURA 6.3 Gráfica de scores de tequilas del modelo óptimo, sin escalado, 215-500 nm.a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

El grupo de los tequilas blancos aparece a valores de PC1 menores. Después a valores de PC1 medios, se ubica el grupo de los tequilas reposados y por último, a valores de PC1 mayores, se encuentra el grupo de los tequilas añejos. A la vez, se observa que los scores están más compactos en los blancos y más dispersos en los añejos. Este comportamiento podría estar relacionado con la complejidad en su composición química como resultado de su tiempo de reposo, siendo los añejos los más complejos y los blancos los más simples en su composición. Por otra parte, al examinar en cada grupo la secuencia de los espectros alrededor de su máximo, en el caso de los reposados y añejos se constató una pauta interna en función de su grado de añejamiento a lo largo principalmente de PC2 (Figura 6.3(a)). A medida que el valor de PC2 es más negativo (según el sentido de las flechas) más es el grado fermentación y/o reposo del tequila.

6.2.1.2. Análisis de *loadings*

Con respecto a los *loadings*, el PC1 está definido en forma mayoritaria por las variables en torno a 276 nm, (Figura 6.4), asociada a furfural, 2 acetilfurano y metil furfural. [15,16,17]

Por otra parte, el PC2 está definido mayoritariamente entorno a las variables 242, 283 y 318 nm. La variable de 283 nm está próxima al máximo de los furfurales, como en PC1, pero dado que los componentes principales son ortogonales por definición, PC1 y PC2 deben venir definidos por variables diferentes, es decir, ambos factores están teniendo en cuenta compuestos de estructura química diferente. En cuanto a las variables 242 y 318 no ha sido todavía posible relacionarlas a alguna estructura debido a la baja especificidad de las bandas de la región UV-Vis (en oposición a lo que sucede en la zona MIR).

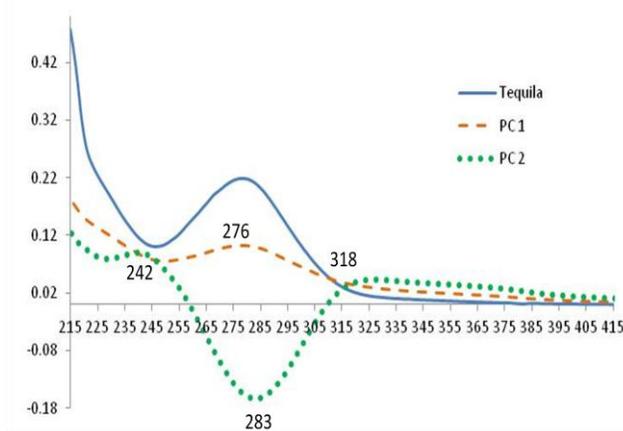


FIGURA 6.4. Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequilas del modelo óptimo, sin escalado, 215-500 nm.

6.2.1.3. Análisis Cluster (CA)

Se llevó a cabo el Análisis Cluster bajo las condiciones óptimas del Análisis de Componentes Principales para la agrupación de los tequilas de acuerdo a su clase. El mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. En la Figura 6.5 se muestra el dendograma donde se observan dos agrupaciones diferentes. En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, y en la segunda (2) todos los añejos. En el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos y en el subgrupo 1b se encuentran los reposados junto con 2 blancos (TB42 y TB43).

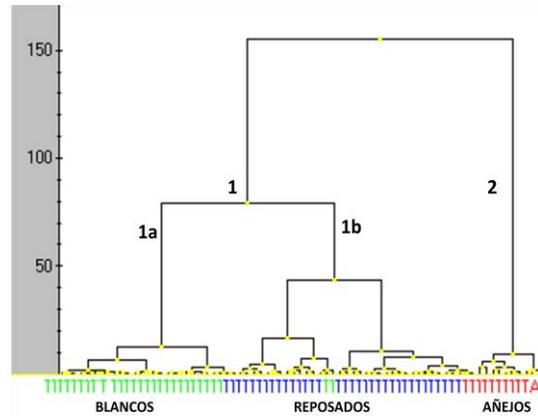


FIGURA 6.5. Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.2. Datos primera y segunda derivada

6.2.2.1. Primera derivada

6.2.2.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

La Figura 6.6(a) se muestra la gráfica de scores que se obtuvo con los datos espectrales de la primera derivada, con las mismas condiciones presentadas en el modelo óptimo (sin ningún escalado y con un intervalo de longitud de 215-500 nm). Se observa que no muestra separación entre los tequilas blancos y reposados a lo largo de PC2. Tres PCs explican 95.41% de la varianza inicial (PC1: 68.10%, PC2: 23.01% y PC3: 4.30%). En la Figura 6.6(b) se puede observar nuevamente el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 que no separa los tequilas blancos y reposados.

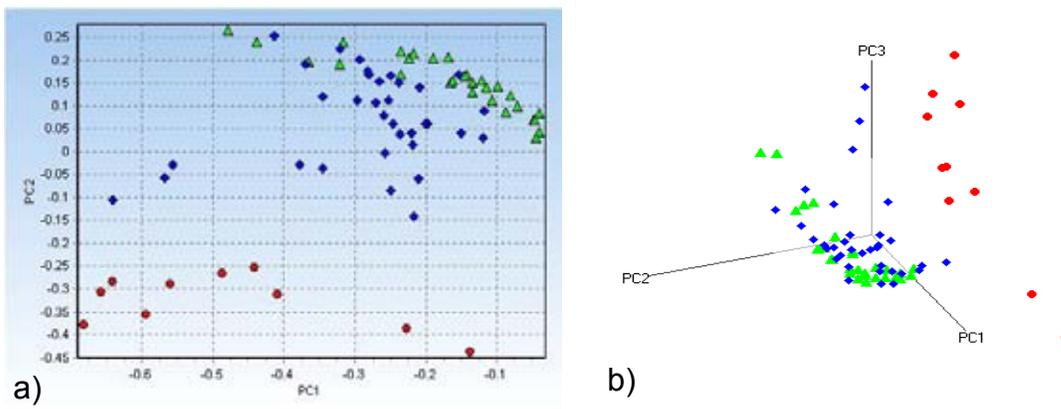


FIGURA 6.6. Gráfica de scores para tequilas del modelo óptimo, 1ra derivada, sin escalado, 215-500nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.2.2. Segunda derivada

6.2.2.2.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.7(a) se muestra la gráfica de scores que se obtuvo con los datos espectrales de la segunda derivada, con las mismas condiciones presentadas en el modelo óptimo (sin ningún escalado y con un intervalo de longitud de 215-500 nm). Se observa que no muestra buena separación entre las tres clases de tequilas a lo largo de PC1. Tres PCs explican 93.85% de la varianza inicial (PC1: 79.21%, PC2: 9.52% y PC3: 5.12%). En la Figura 6.7(b) se puede observar nuevamente el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 no separa los tequilas de acuerdo a su clase.

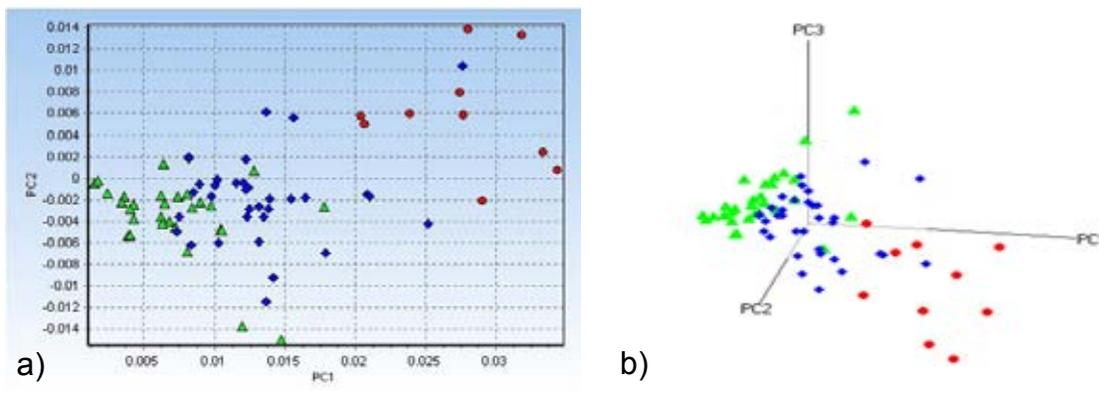


FIGURA 6.7. Gráfica de scores para tequilas del modelo óptimo, 2da derivada, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.3. Análisis de tequilas blancos

6.2.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En este apartado se realiza un análisis más detallado del grupo de los tequilas blancos a fin de determinar la existencia de una pauta interna, así como su naturaleza. La Figura 6.8(a) muestra la gráfica de scores del grupo de tequilas blancos con su correspondiente etiqueta. Se examinaron los espectros de los tequilas en el orden que indica la flecha, en donde los tequilas TB42 y TB43 se observaron notoriamente separados del resto del grupo (Figura 6.8 (b)).

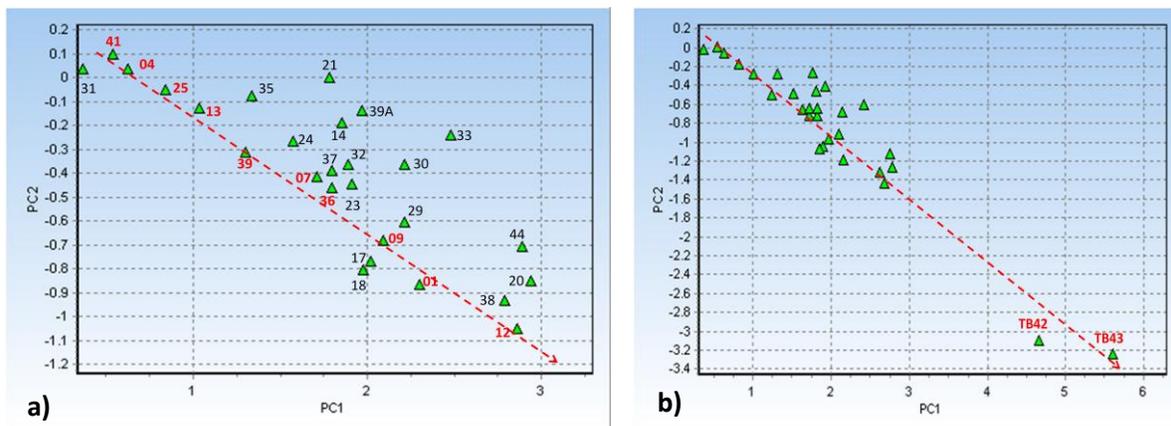


FIGURA 6.8. Gráfica de scores para tequilas blancos del modelo óptimo, sin escalado, 215-500 nm.

6.2.3.2. Análisis espectral

La Figura 6.9 muestra los espectros de los tequilas blancos representativos de la Figura 6.8. Se observa que la absorbancia de la banda aumenta en el sentido de la flecha, es decir, que el grado de fermentación de los tequilas, se incrementa en este sentido. Así los tequilas TB42 y TB43, son los más complejos en su composición química. Incluso en el dendograma de la Figura 6.5 se diferencian.

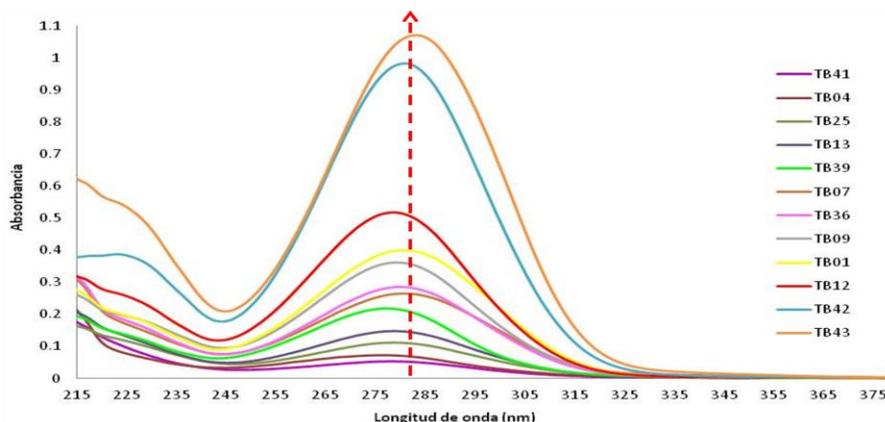


FIGURA 6.9. Espectros UV-Visible de tequilas blancos del modelo óptimo.

6.2.3.3. Análisis de tequilas blancos mal agrupados

6.2.3.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.10(a) se observa el gráfico de scores de tequilas blancos y reposados. Los tequilas TB34 y TB40 fueron detectados como mal agrupados. En la Figura 6.10, tanto en el subespacio PC1-PC2 como en el de PC1-PC2-PC3, se puede observar que estos tequilas se comportan como reposados.

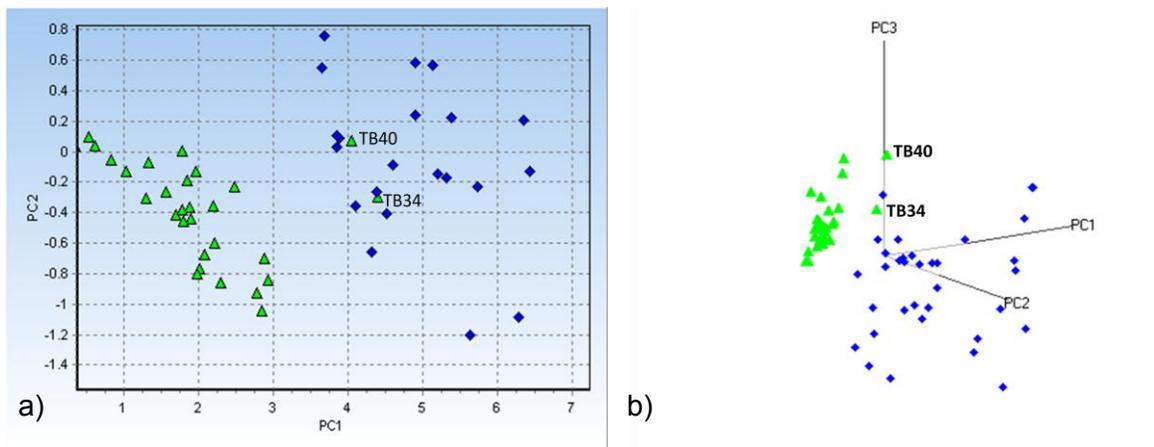


FIGURA 6.10. Gráfica de scores para tequilas blancos y reposados del modelo óptimo, con TB40 y TB34, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.3.3.2. Análisis espectral

Para indagar la razón de este comportamiento, se compararon los espectros de estos tequilas con algunos tequilas blancos elegidos del modelo óptimo. En la Figura 6.11 se muestra esta comparación donde TB39, TB01 y TB42, los espectros tienen una banda de baja, mediana y alta intensidad, respectivamente. Se puede observar que las muestras ubicadas en el grupo incorrecto, TB34 y TB40, no tienen el perfil del conjunto de tequilas blancos. Éstos presentan absorbancia a longitudes de onda mayores de 325 nm, región donde la absorbancia de los blancos prácticamente es nula, a diferencia de los reposados que si presentan absorción en esta región.

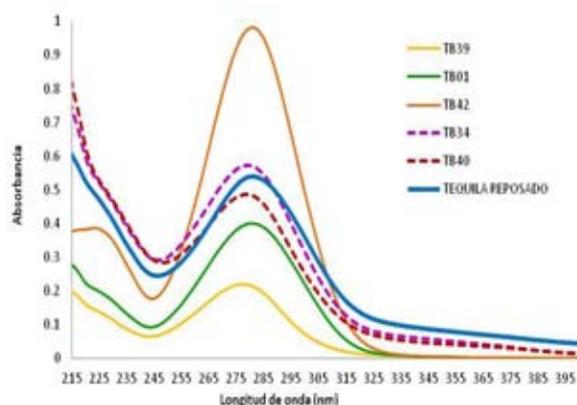


FIGURA 6.11. Espectros UV-Visible de tequilas blancos del modelo óptimo con tequilas blancos mal agrupados.

El TB34, “Gran centenario”, indica en la etiqueta que se trata de un tequila blanco el cual es reposado en contenedores de madera de una gran capacidad, llamados pipones, lo que le da la característica del comportamiento de reposado, pero no puede ser etiquetado como tal, debido a que no cumple con las condiciones que marca la NOM.

6.2.3.3.3. Análisis Cluster (CA)

Una manera adicional de corroborar el comportamiento de estas muestras agrupadas incorrectamente, fue realizar un análisis cluster. El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward’s y la distancia euclídea. En la Figura 6.12 se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes. En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos y en el subgrupo 1b se encuentran los reposados junto con 4 blancos, dos que estaban en el modelo óptimo (TB42 y TB43) (Figura 6.5) y otros dos que se activaron como mal agrupados (TB34 y TB40), y en el segundo grupo (2) todos los añejos. Estos resultados permiten confirmar lo obtenido por PCA.

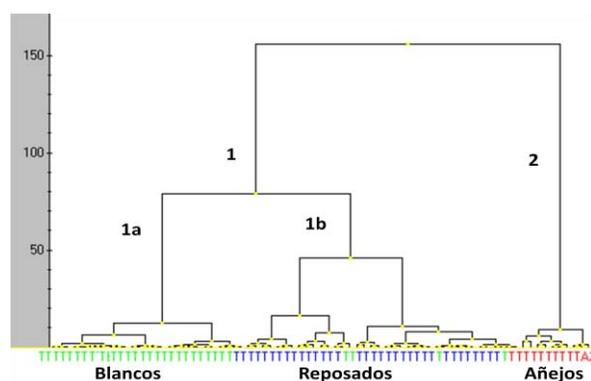


FIGURA 6.12. Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, TB34 y TB40 con el método Algoritmo Ward’s y la distancia Euclídea.

6.2.4. Análisis de tequilas reposados

6.2.4.1. Análisis de Componentes Principales (PCA) y su análisis espectral

La Figura 6.13(a) muestra la gráfica de scores del grupo de los tequilas reposados. La flecha punteada revela una pauta interna que indica el sentido en el que la intensidad de la banda alrededor de 280 nm va en aumento (ver Figura 6.3(a)). Como ya se dijo la intensidad de esta banda está relacionada con el grado de reposo de estos tequilas en las barricas de roble o encino blanco. La Figura 6.13(b) muestra los perfiles típicos de los tequilas reposados.

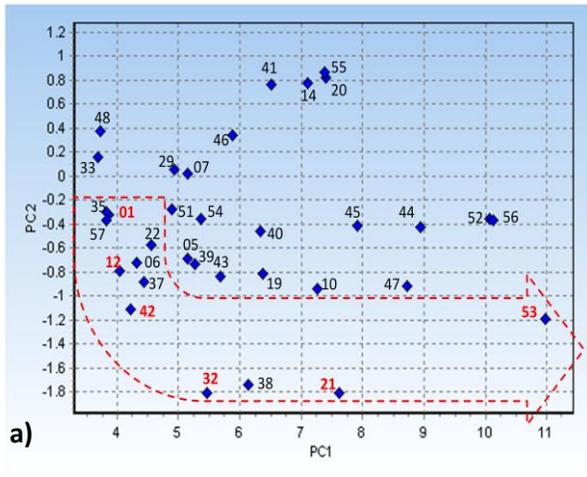


FIGURA 6.13a Gráfica de scores para tequilas reposados del modelo óptimo, sin escalado, 215-500nm.

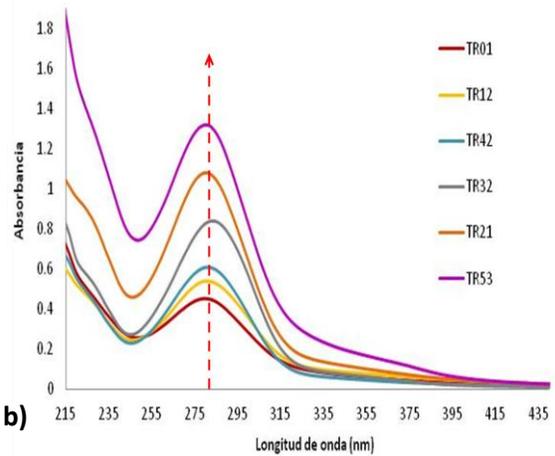


FIGURA 6.13b Espectros UV-Visible de tequilas reposados del modelo óptimo.

En la Figura 6.14(b) al comparar los tequilas TR48, TR41 y TR55 con los TR42, TR32, TR21 y TR53 de la tendencia anterior, se observa que los espectros muestran cierta diferencia. En la gráfica de scores de la Figura 6.14(a) se encuentra localizados la posición de los tequilas con los números en color rojo de la flecha amarilla y roja.

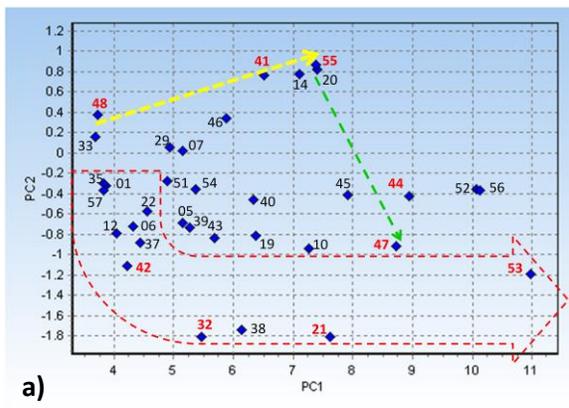


FIGURA 6.14a. Gráfica de scores para tequilas reposados del modelo óptimo, sin escalado, 215-500nm.

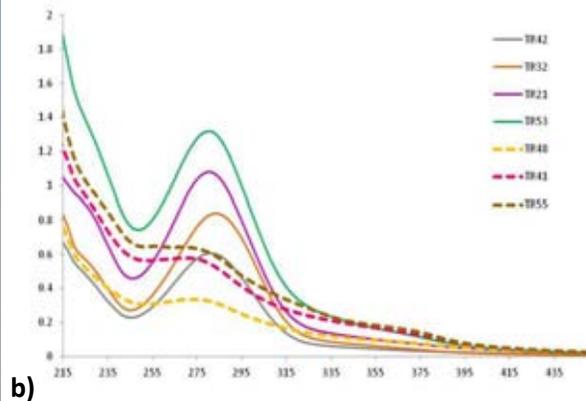


FIGURA 6.14b. Espectros UV-Visible de tequilas reposados del modelo óptimo.

En la Figura 6.14(b) se puede observar que los tequilas TR48, TR41 y TR55 muestran espectros atípicos, que podría tratarse de la baja calidad.

La gráfica de la Figura 6.15 muestra cómo va siguiendo la tendencia de la flecha verde, los espectros de los tequilas TR44 (6.15a) y TR47 (6.15b) van mejorando la forma del espectro característico de un tequila reposado como lo tienen los tequilas que están señalados en la flecha roja.

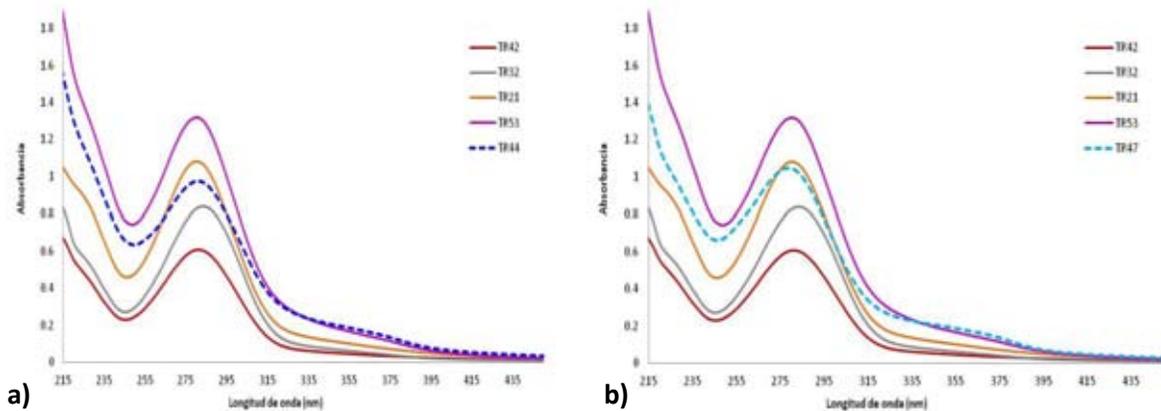


FIGURA 6.15. Espectros UV-Visible de tequilas reposados del modelo óptimo.

6.2.4.1.1. Análisis de tequilas reposados mal agrupados

6.2.4.1.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.16 se observa el gráfico de scores de PC1-PC2 de las tres clases de tequila del modelo óptimo, incluyendo los tequilas mal agrupados, en dos y tres dimensiones.

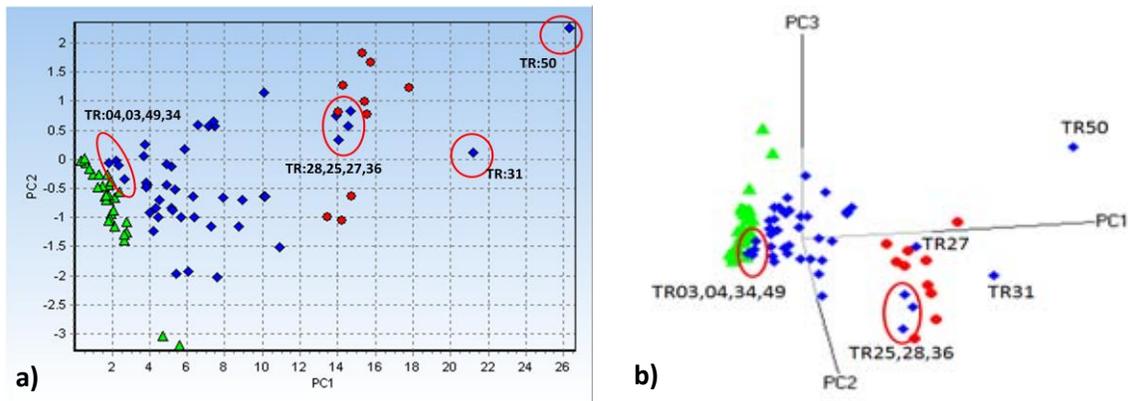


FIGURA 6.16. Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con tequilas reposados mal agrupados, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.4.1.1.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.17(a) se comparó un conjunto de espectros de tequilas reposados típicos contenidos en la flecha roja de la Figura 6.13(a), un tequila blanco y los mal agrupados, TR 04, 03, 49 y 34 ubicados entre el grupo de los tequilas blancos y reposados. Estos tequilas no tienen un perfil ni de blanco ni de reposado y fueron identificados como jóvenes; de estos se hablará más adelante (Apartado 6.2.6.4.4.). Los espectros de los tequilas TR: 28, 25, 27 y 36 de la Figura 6.17(b) no muestran el perfil característico de un tequila reposado. La

absorbancia después del máximo se ve incrementada posiblemente por la adición de un exceso de abocante, lo que los hace parecerse a los añejos. Esta similitud se puede constatar en la Figura 6.18 en donde los tequilas mal comportados se comparan con un añejo.

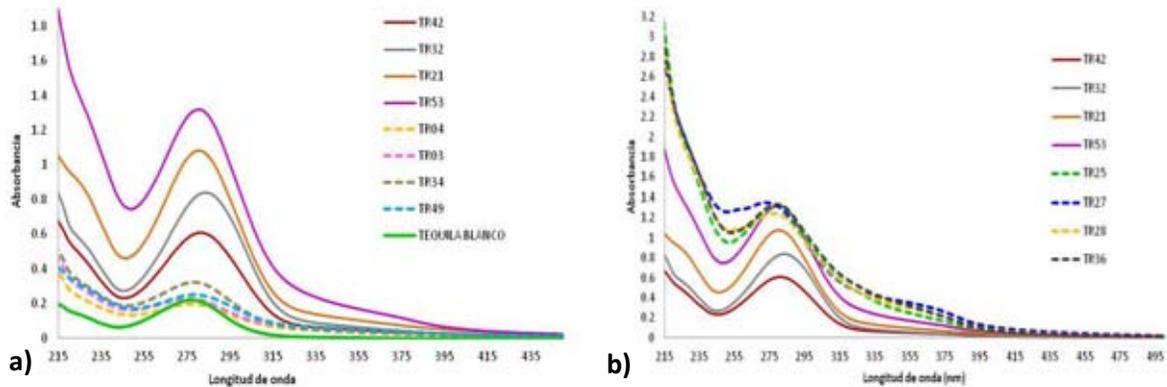


FIGURA 6.17 Espectros UV-Visible de tequilas reposados óptimos con mal agrupados.

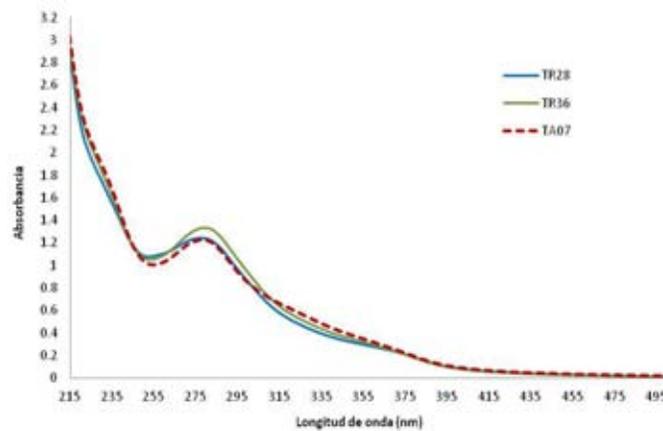


FIGURA 6.18 Espectros UV-Visible de tequilas reposados mal agrupado con tequila añejo.

En la gráfica de scores de la Figura 6.16(a) los tequilas TR31 y TR50 se encuentran localizados en valores mayores sobre PC1, incluso más allá del grupo de los añejos. En la Figura 6.19(a) se muestra la comparación del espectro del tequila TR31 con los tequilas reposados típicos y con un tequila añejo. Efectivamente, al compararlo con un añejo típico, el tequila TR31 muestra una mayor absorbancia que incluso el añejo.

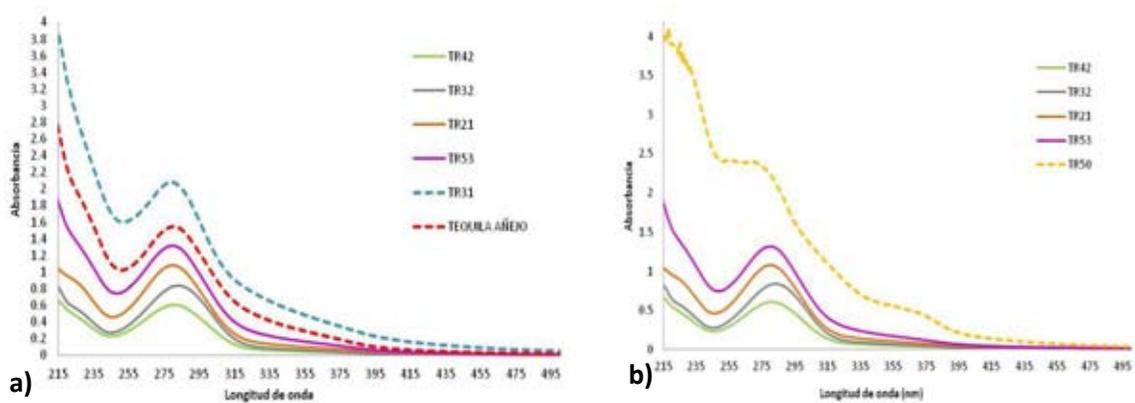


FIGURA 6.19. Espectros UV-Visible de tequilas reposados del modelo óptimo con reposados mal comportados.

En la Figura 6.19(b) se observa que el espectro del tequila TR50 no tiene el perfil característico de un tequila reposado (TR53). Este espectro presenta una absorbancia superior durante todo el intervalo de longitud de onda. Su aspecto podría deberse a un excesivo abocamiento.

6.2.4.1.1.3. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan. En la Figura 6.20 se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes. En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos y los tequilas reposados anómalos y en el subgrupo 1b se encuentran los reposados junto con dos blancos y en el segundo grupo (2) todos los añejos con los tequilas reposados mal clasificados.

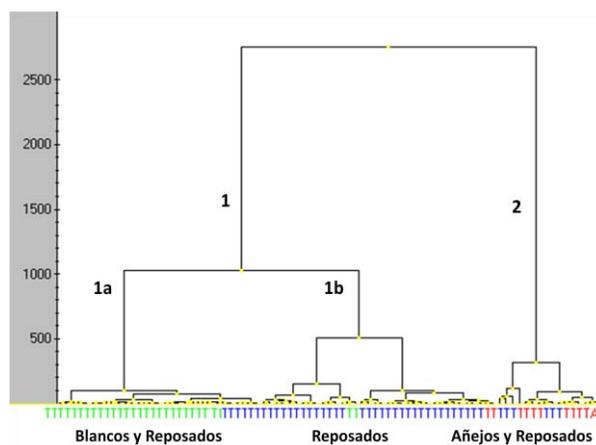


FIGURA 6.20 Dendograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con TR: 04, 03, 49, 34, 28, 25, 27, 36, 31, 50. Método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan.

6.2.5. Análisis de tequilas añejos

6.2.5.1. Análisis de Componentes Principales (PCA) y su análisis espectral

En la Figura 6.21(a) se muestra la gráfica de scores del grupo de los tequilas añejos. En este caso, a diferencia de los reposados y blancos no se observó ninguna pauta interna; sólo se observa la separación del tequila TR16 y la formación de dos grupos. En la Figura 6.21(b) se comparan los espectros de los tequilas TA12, 07, 08 y el TA27. Se observa una gran diferencia entre los tequilas que se localizan a valores mayores de PC2 con el tequila localizado a valores menores de PC2. El tequila 27 presenta el perfil de un típico tequila añejo.

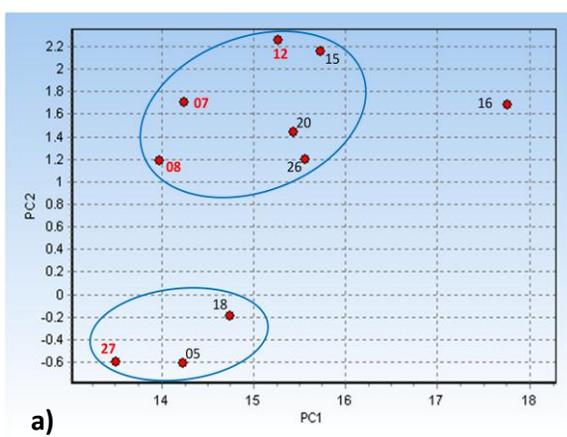


FIGURA 6.21 Gráfica de scores para tequilas añejos del modelo óptimo, sin escalado, 215-500nm.

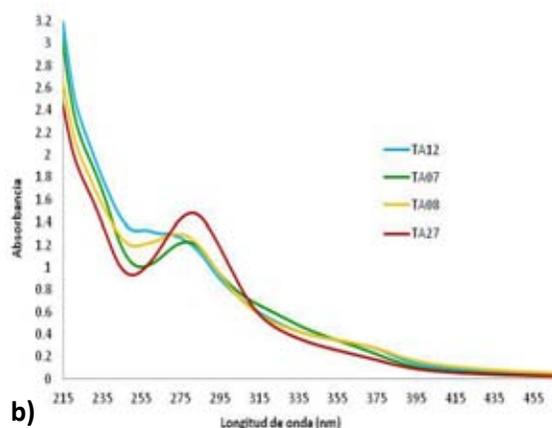


FIGURA 6.21 Espectros UV-Visible de tequilas añejos del modelo óptimo.

6.2.5.1.1. Análisis de tequilas añejos mal agrupados

6.2.5.1.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

La Figura 6.22(a) muestra el gráfico de scores de las tres clases de tequila del modelo óptimo junto con los tequilas añejos situados en el grupo incorrecto, es decir, entre los reposados (TA: 09, 01, 17, 24, 19, 25) y añejos más distanciados del resto, hacia valores positivos de PC1 (TA: 22, 04, 21, 23). En la Figura 6.22(b) se puede observar el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa este comportamiento.

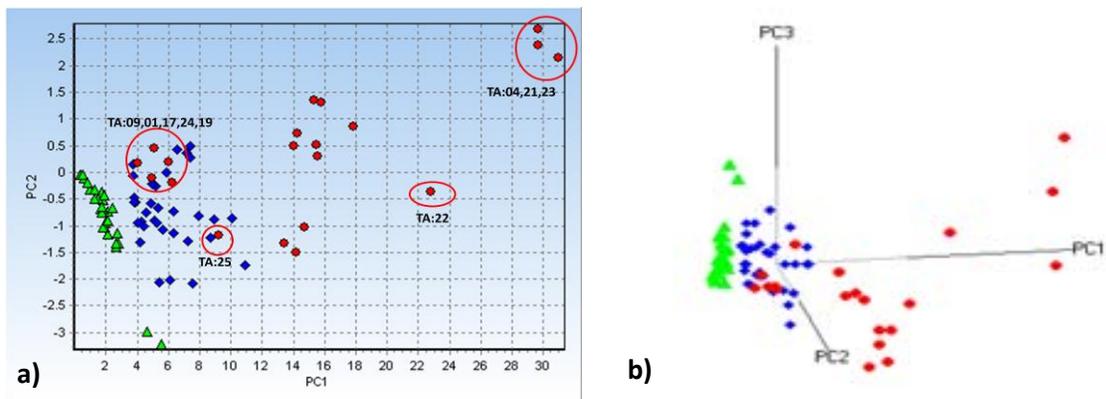


Figura 6.22 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TA:09, 01, 17, 24, 19, 25, 04, 21, 23, 22, sin escalado, 215-500nm.
 a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.5.1.1.2. Análisis espectral

La Figura 6.23(a) muestra la comparación de un conjunto de espectros de los tequilas añejos considerados como mal situados con respecto al tequila TA27 calificado como un añejo típico. Se puede observar que los espectros de estos tequilas muestran menor absorbancia y una mayor similitud con un reposado típico. Por otra parte, en la gráfica de la Figura 6.23(b) se comparan estos mismos tequilas añejos con un conjunto de espectros de tequilas reposados típicos. Se observa que la mayoría de los espectros de añejos presentan una absorbancia aún por debajo de los tequilas reposados, lo cual indica que no se pueden considerar como verdaderos añejos.

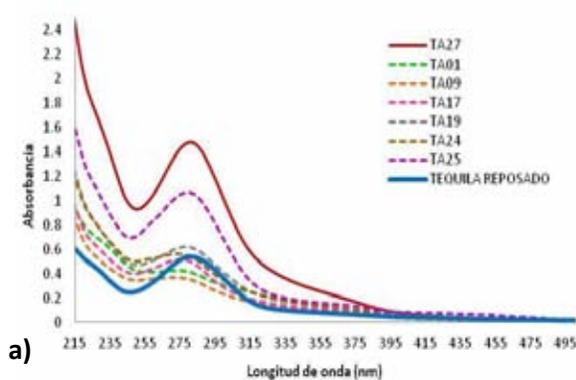


FIGURA 6.23 Espectros UV-Visible de tequilas añejos óptimos con tequilas añejos mal agrupados.

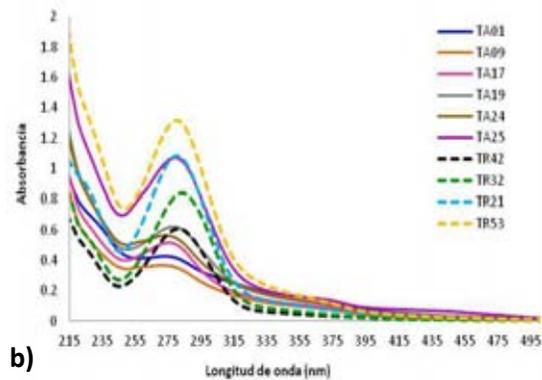


FIGURA 6.23 Espectros UV-Visible de tequilas añejos mal agrupados con tequilas reposados típicos.

Por otra parte, la Figura 6.24 muestra la gráfica de los espectros de un tequila añejo típico (TA 27) con los tequilas (TA: 22, 04, 21, 23) que se encuentran a valores mayores sobre PC1. El tequila TA22 muestra mayor absorbancia en comparación con el tequila añejo típico. Además, se puede observar que en el intervalo de 340-395 nm, el espectro muestra un pequeño hombro. Como se verá más adelante, en esta zona se manifiesta la presencia de las esencias usadas para abocar. Asimismo, los tequilas TA: 04, 21, 23, además de presentar este mismo hombro, el perfil de la banda desaparece y se observan líneas de saturación en un intervalo de longitud de onda de 215-280 nm, lo cual podría deberse a un tiempo de reposo mayor y/o un abocamiento en exceso.

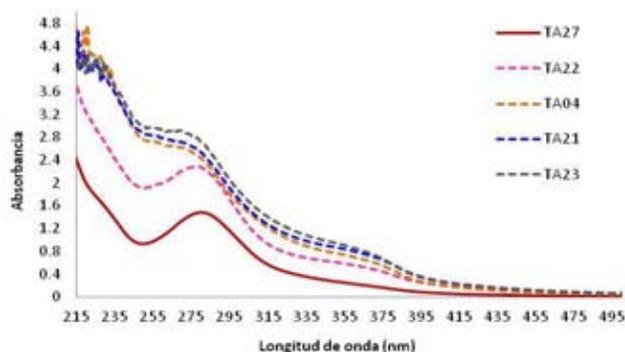


FIGURA 6.24 Espectros UV-Visible del tequila añejo óptimo, con TA: 22, 04, 21, 23.

6.2.5.1.1.3. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. La Figura 6.25 muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes. En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos, en el subgrupo 1b se encuentran los reposados junto con los tequilas añejos mal agrupados que presentan comportamiento como tequilas reposados y en el segundo grupo (2) muestra la formación de dos subgrupos, en el 2a son los mal agrupados que muestran mayor absorbancia y el subgrupo 2b todos los añejos del modelo óptimo. Este análisis permitió corroborar los resultados obtenidos por PCA.

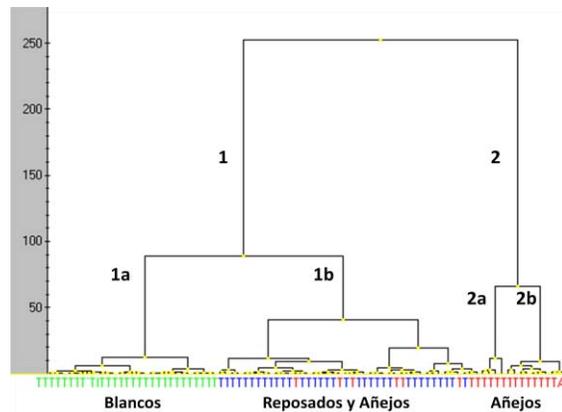


FIGURA 6.25 Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con TA:09, 01, 17, 24, 19, 25, 04, 21, 23, 22. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6. Aplicación del modelo óptimo

Una vez obtenido el modelo óptimo de Análisis de Componentes Principales para la discriminación de las tres clases de tequilas y habiendo analizado sus correspondientes espectros, se procedió a aplicarlo para identificar de manera sencilla y rápida la clase, autenticidad y calidad de diferentes muestras de tequila.

Las condiciones óptimas del modelo fueron:

- Espectros brutos sin escalado
- Intervalo de longitud de onda (215-500 nm)
- Tequilas del modelo óptimo: 29 TB, 34 TR y 11 TA
- Tequilas descartados: 2 TB, 10 TR y 10 TA

6.2.6.1. Tequila extra añejo

6.2.6.1.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.26(a) se muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con el tequila extra añejo (TE01). Sobre valores mayores de PC1 se observa la separación de este tequila con respecto al grupo de los tequilas añejos. En la Figura 6.26(b) se puede observar el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la ubicación de las tres clases de tequilas junto con el tequila extra añejo.

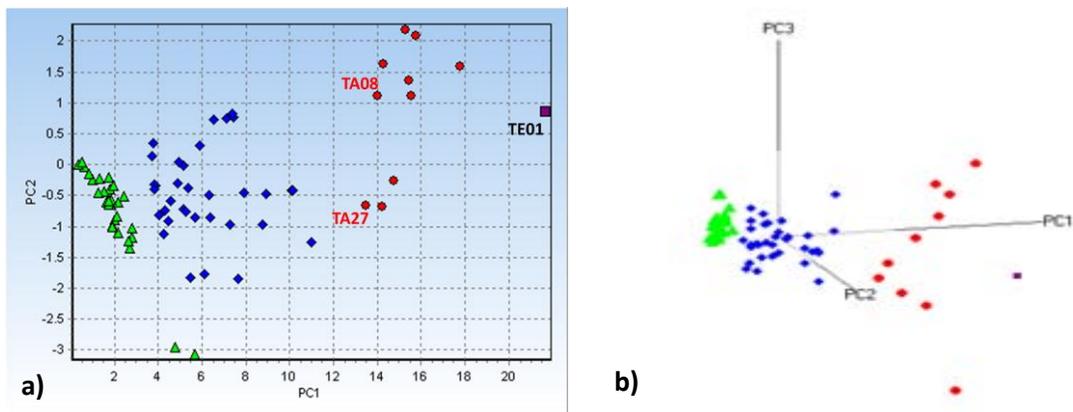


FIGURA 6.26 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TE01, sin escalado, 215-500 nm.
 a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.1.2. Análisis espectral

La Figura 6.27 muestra la comparación de los espectros de tequilas añejos (TA: 08, 27) con el espectro del tequila extra añejo (TE01) en donde se puede observar que este último muestra mayor absorbancia. Además, se puede ver que tanto el TA27 como el TE01 tienen un perfil similar, probablemente debido a que se trata de la misma marca de tequila, “Los tres Toños”.

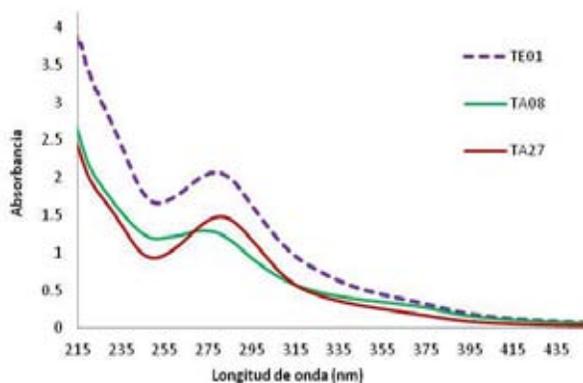


FIGURA 6.27 Espectros UV-Visible de tequilas añejos óptimos, con tequila extra añejo.

6.2.6.1.3. Espectros de tequila de la marca “Los tres Toños”

La gráfica de la Figura 6.28 muestra el comportamiento de las cuatro clases de tequila de la marca “Los tres Toños”, aquí se puede observar claramente como aumenta la absorbancia conforme al tiempo de reposo.

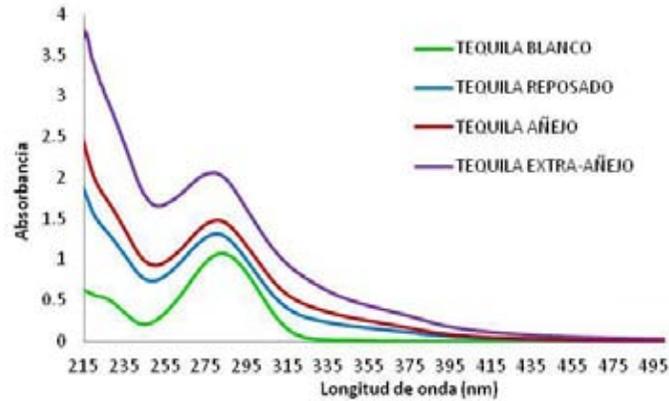


FIGURA 6.28. Espectros UV-Visible para tequila blanco, reposado, añejo y extra añejo “Los tres Toños”.

6.2.6.1.4. Análisis de Componentes Principales (PCA) para tequilas con comportamiento de tequila extra añejo

En la Figura 6.29(a) se muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con el tequila extra añejo (TE01), un tequila reposado (TR31) y un tequila añejo (TA22), los cuales resultaron atípicos en su correspondiente clase. Se puede observar que a valores mayores de PC1, dichos tequilas tienden a agruparse. Lo mismo se observa nuevamente Figura 6.29(b) el subespacio de scores PC1-PC2-PC3.

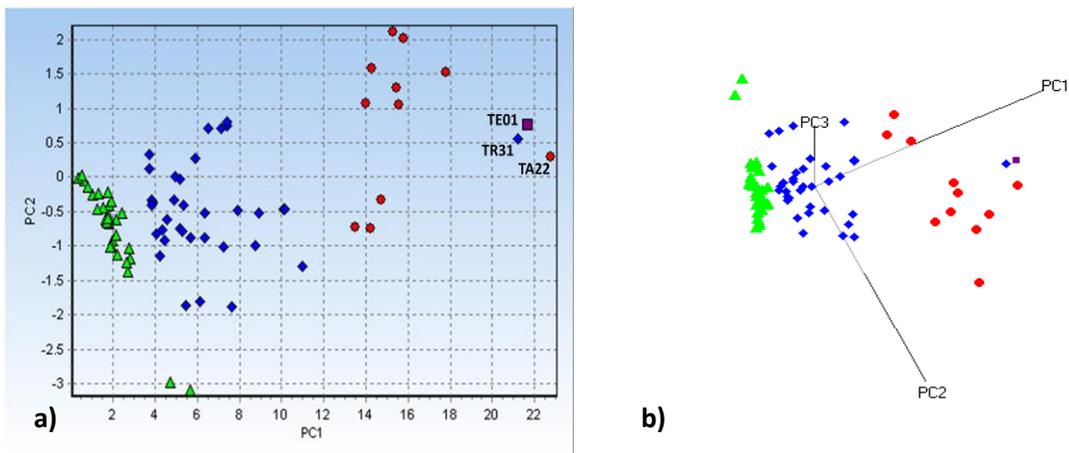


FIGURA 6.29 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TE01, TR31, TA22, sin escalado, 215-500 nm.
 a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.1.4.1. Análisis espectral

La Figura 6.30 muestra los espectros de los tequilas TE01, TR31 y TA22, en donde se puede apreciar su gran similitud, particularmente entre TE01 y TR31. Esto demuestra que la denominación de la clase en la etiqueta puede ser subjetiva, como en este caso en que un tequila reposado, un añejo y un extra añejo resultan muy semejantes. La única diferencia es que el tequila TA22 parece estar un poco más abocado.

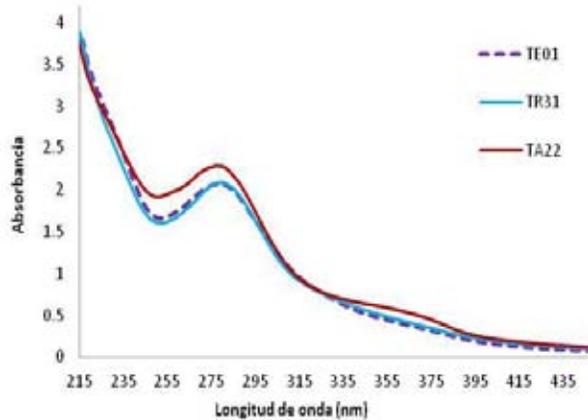


FIGURA 6.30. Espectros UV-Visible para tequila reposado, añejo y extra añejo.

6.2.6.1.4.2. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. En la Figura 6.31(a) se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos, en el subgrupo 1b se encuentran los reposados, excepto TB42 y TB43, en el segundo grupo (2) muestra la formación de dos subgrupos, en el 2a se agrupan todos los añejos del modelo óptimo y el subgrupo 2b se muestran los que tiene un comportamiento similar al tequila extra añejo. En la Figura 6.31(b) se muestra una ampliación para observar más a detalle el agrupamiento que tienen estos tequilas.

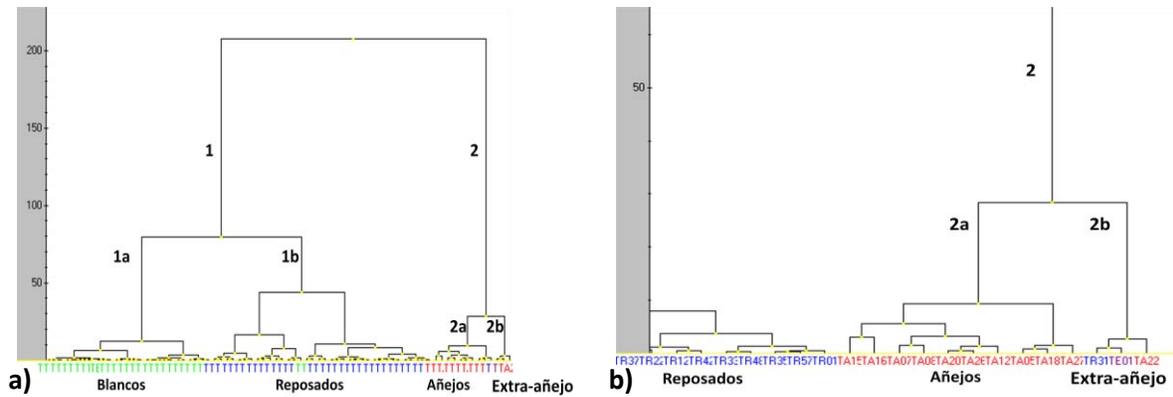


FIGURA 6.31 Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con TE01, TR31, TA22. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6.2. Tequila sin especificación de clase

6.2.6.2.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

A continuación se probó el modelo con 3 tequilas en cuya etiqueta no se especificaba la clase (T000, T001, T002). La Figura 6.32(a) muestra la gráfica de scores en la proyección PC1-PC2. Se observa que T001 se ubica en el grupo de los tequilas blancos, el T002 entre el grupo de los tequilas blancos y reposados y T000 en el grupo de los reposados. Si bien T001 parece blanco, en el subespacio PC1-PC3 de la Figura 6.32(b), sobre PC3 se observa la separación de T001 y T002 del grupo de los tequilas blancos, mientras que el tequila T000 permanece entre los reposados. En la Figura 6.32(c) se puede observar el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la ubicación de las tres clases de tequilas junto con los tequilas sin especificación.

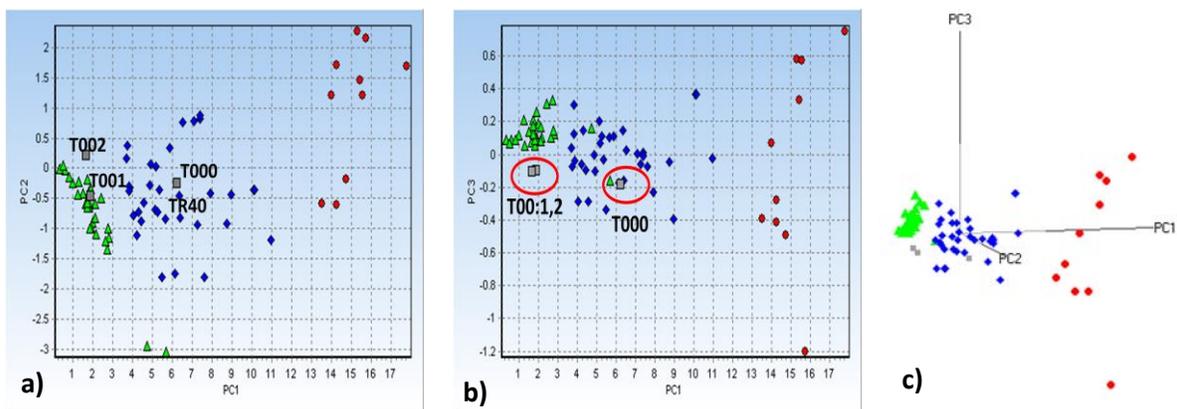
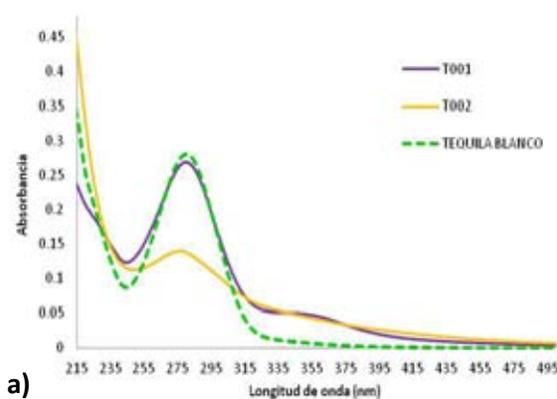


Figura 6.32 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados, añejos del modelo óptimo, con T000, T001, T002, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC3 c) Subespacio PC1-PC2-PC3

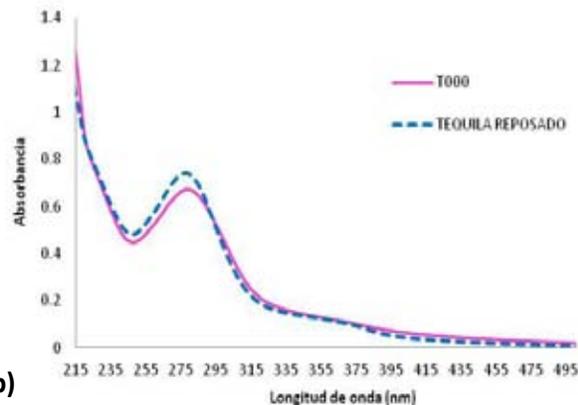
6.2.6.2.2. Análisis espectral

En la Figura 6.33(a) los espectros de los tequilas T001 y T002 son comparados con un tequila blanco típico. Los perfiles de ambos tequilas difieren del blanco, en especial el T002, cuya calidad es dudosa. Esto confirma que tal como predecía el modelo, ambos tequilas no pertenecen al grupo de los blancos. En particular, el tequila T002 especifica en su etiqueta “Adicionado de Extracto de Roble”, cuya presencia se confirma al mostrar absorbancia en la zona de 320-500 nm. Mismo comportamiento muestra el T001 aunque la etiqueta no lo diga. El tequila T001 tiene similitud con el tequila blanco en el intervalo de longitud de onda de 243-311 nm, pero no muestra línea nula en el intervalo de longitud de onda que es característico del tequila blanco. Por otra parte, en la Figura 6.33(b) se puede observar la gran similitud entre el tequila T000 y un tequila reposado típico tal como fue predicho por el modelo.



a)

FIGURA 6.33 Espectros UV-Visible para tequila blanco del modelo óptimo con tequilas sin especificación.



b)

FIGURA 6.33 Espectros UV-Visible para tequila reposado del modelo óptimo con tequila sin especificación.

6.2.6.2.3. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. La Figura 6.34 muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos junto con los tequilas T001 y T002, en el subgrupo 1b se encuentran los reposados con el tequila T000, en el segundo grupo (2) muestra la agrupación de todos los tequilas añejos.

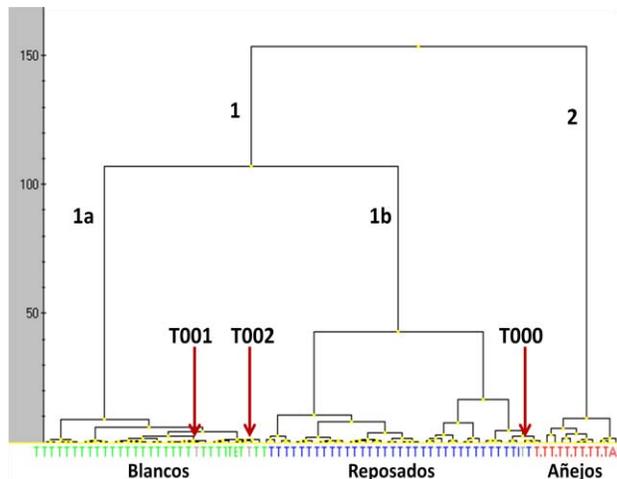


FIGURA 6.34 Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con T000, T001, T002. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

Este análisis permitió corroborar los resultados obtenidos por PCA, pero no lo clasificó de manera correcta.

6.2.6.3. Tequilas tianguis

Se adquirieron 4 tequilas en un puesto ambulante de un tianguis de la delegación Iztapalapa, con el fin de corroborar su autenticidad. Se tratan de tequilas reposados de diferentes marcas; TTI01 (Herradura), TTI02 (José Cuervo Tradicional), TTI03 (1800) y TTI04 (Cazadores).

6.2.6.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

La Figura 6.35(a) muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con los tequilas del tianguis. Se observa que se encuentran orientados en los respectivos grupos. En la Figura 6.35(b) se puede observar el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la ubicación de las tres clases de tequilas.

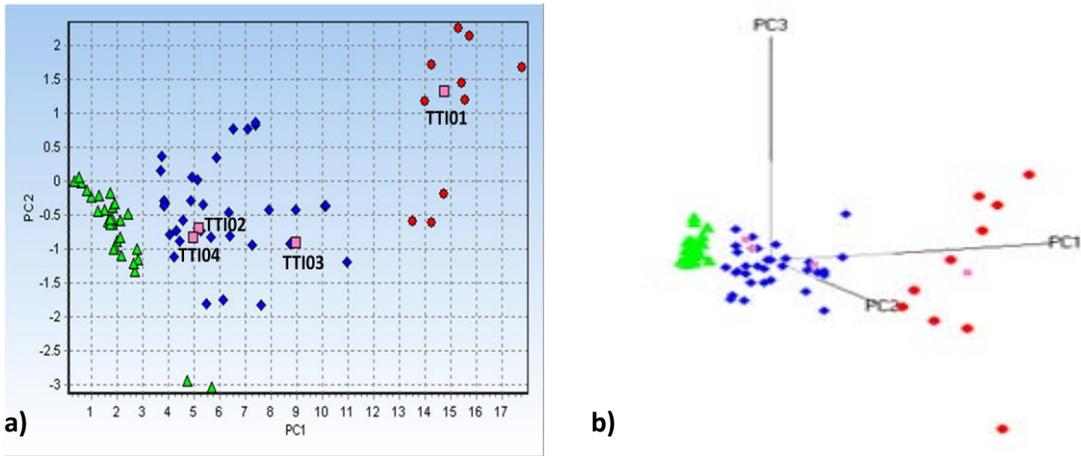


Figura 6.35 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TTI01, TTI02, TTI03, TTI04, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.3.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.36 se muestra la comparación de los espectros de los tequilas TTI01, TTI02, TTI03, TTI04 con los tequilas del modelo óptimo que fueron adquiridos en tienda de prestigio, se puede observar TTI01 con TR28 (Herradura), TTI02 con TR39 (José Cuervo Tradicional), TTI03 con TR47 (1800) y TTI04 con TR19 (Cazadores) muestran similitud con sus respectivos espectros.

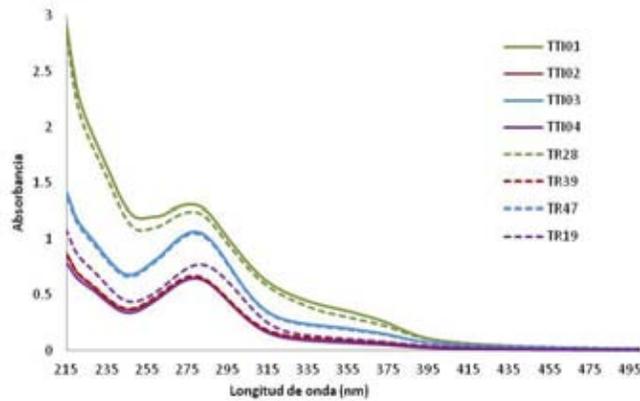


FIGURA 6.36 Espectros UV-Visible de tequilas originales, con TTI01, TTI02, TTI03, TTI04.

6.2.6.3.3. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan. En la Figura 6.37 se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos, en el subgrupo 1b se encuentran los reposados con los tequilas

TTI02, TTI03 y TTI04, en el segundo grupo (2) muestra la agrupación de todos los tequilas añejos con el tequila TTI01.

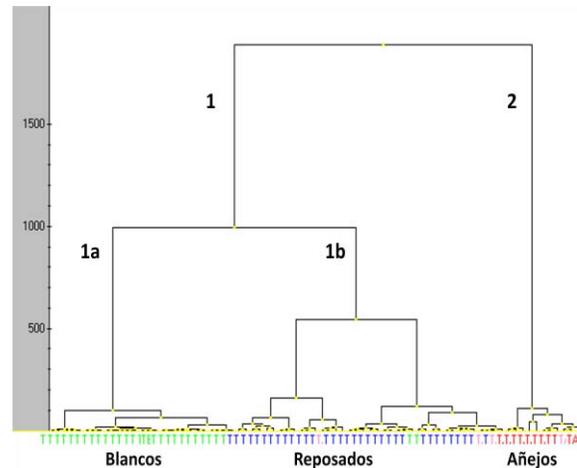


FIGURA 6.37 Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con TTI01, TTI02, TTI03, TTI04. Método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan.

6.2.6.4. Tequilas muestra de bajo costo

Se adquirieron tequilas de bajo costo, cinco etiquetados como joven (TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ09, TMJ10), dos blancos (TMB01, TMB11) y seis reposados (TMR02, TMR03, TMR07, TMR08, TMR12, TMR13), a fin de identificar su ubicación y al mismo tiempo verificar su calidad.

6.2.6.4.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

La Figura 6.38(a) muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con los tequilas de bajo costo. Se observa la formación de un nuevo grupo de tequilas entre los tequilas blancos y reposados, que corresponde a los tequilas jóvenes (TMJ: 04, 05, 06, 09, 10). Los tequilas TMB01 y TMB11 se agrupan dentro de los tequilas blancos y los TMR03, TMR08, TMR12, TMR13, TMR02, TMR07 se agrupan en los tequilas reposados. En la Figura 6.38(b) se puede observar el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente aparece la formación de un nuevo grupo de tequila joven.

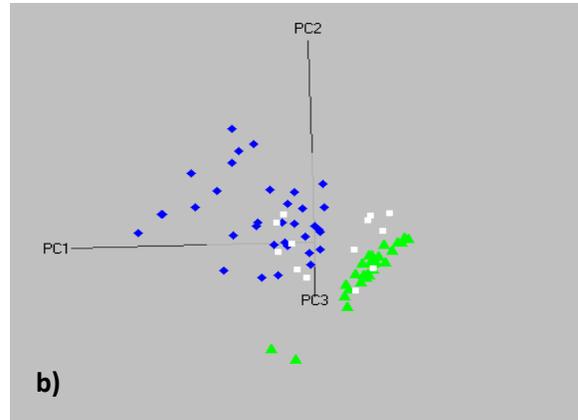
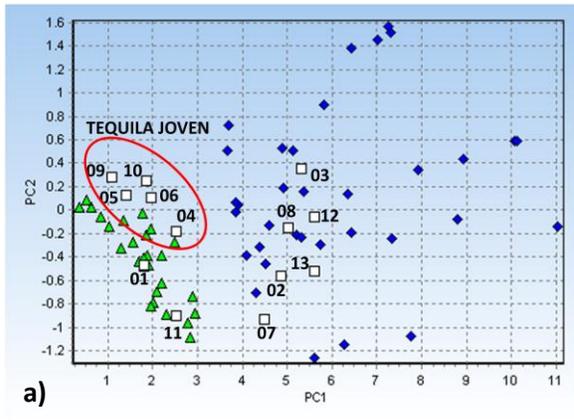


FIGURA 6.38 Gráfica de scores para tequilas blancos y reposados del modelo óptimo, con TMB:01, 11, TMR:02, 03, 07, 08, 12, 13, TMJ:04, 05, 06, 09, 10, sin escalado, 215-500 nm.
 a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.4.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.39(a) se comparan los espectros de los tequilas TMB01 y TMB11, con tequilas blancos del modelo óptimo. Se observa que hay similitud entre estos espectros. En la gráfica 6.39 (b) se observan los espectros de los tequilas TMR03, TMR08, TMR12, TMR13, TMR02, TMR07 junto con un espectro de tequila reposado del modelo óptimo, se observa que tienen el comportamiento de un tequila reposado.

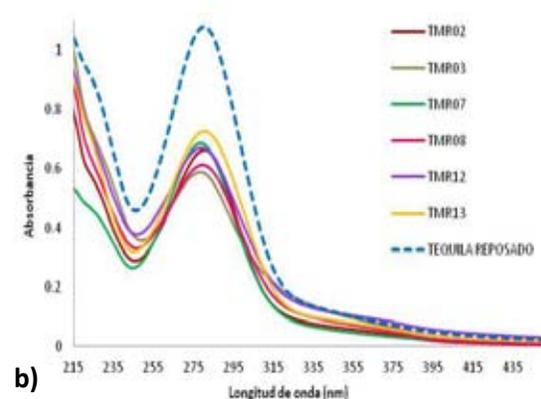
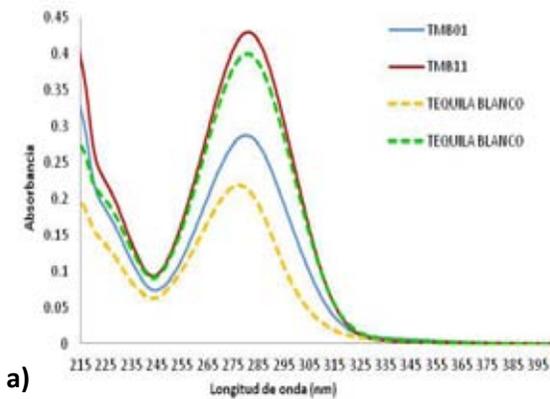


FIGURA 6.39 Espectros UV-Visible de tequilas blancos del modelo óptimo con tequilas muestra de bajo costo TMB.

FIGURA 6.39 Espectros UV-Visible de tequilas reposados del modelo óptimo con tequilas muestra de bajo costo TMR.

6.2.6.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA) para tequila joven

La Figura 6.40 muestra la gráfica de scores en la proyección PC3-PC2 de tequilas blancos del modelo óptimo junto con los tequilas TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ09, TMJ10, que como se mencionó anteriormente, se trata de la agrupación de tequila joven. A valores mayores de PC3 en relación del grupo de tequila blanco se observa la separación del grupo de tequila joven. En la Figura 40(b) se observa el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente aparece la separación de tequila blanco y tequila joven.

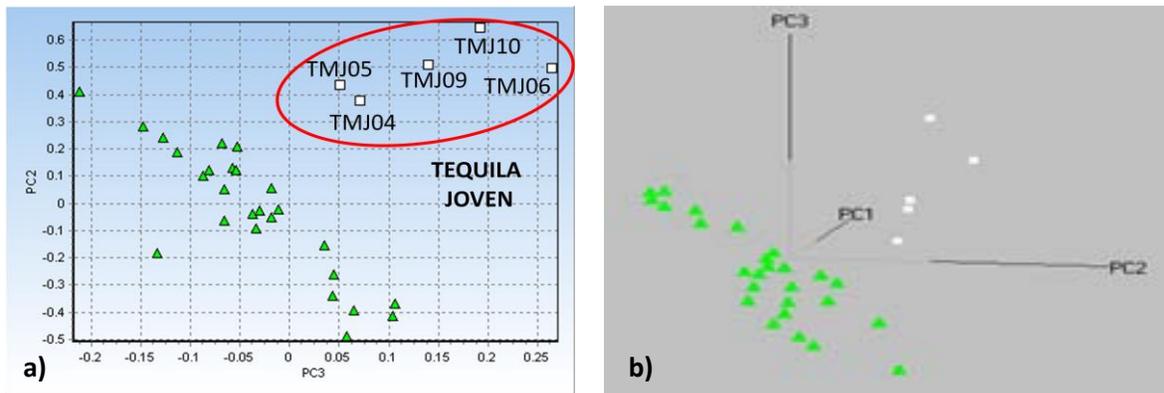


Figura 40. Gráfica de scores de tequilas blancos del modelo óptimo, con TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ09, TMJ10, sin escalado, 215-500 nm.
a) Subespacio PC3-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.4.3.1. Análisis espectral

La gráfica de la Figura 6.41 muestra la comparación de espectros de los tequilas jóvenes con un tequila blanco del modelo óptimo. Se observa que los tequilas etiquetados como joven, no tienen la característica de un tequila blanco, es decir, no muestra línea nula en el intervalo de longitud de onda 320-500 nm.

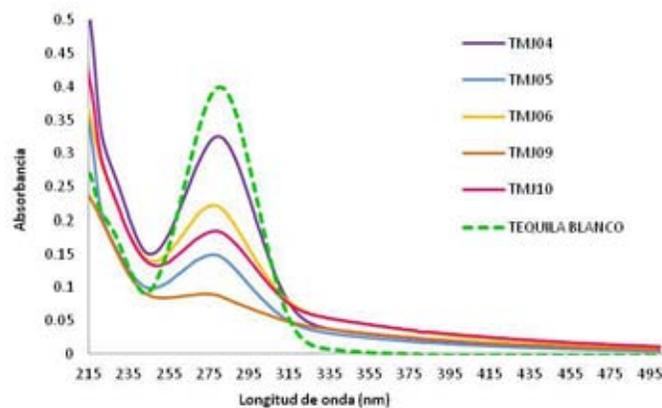


Figura 6.41 Espectros UV-Visible de tequila blanco óptimo, con tequilas jóvenes.

6.2.6.4.4. Análisis de Componentes Principales (PCA) para tequilas reposados con comportamiento de tequila joven

Por otra parte, se identificaron tequilas etiquetados como reposados (TR03, TR34, TR04, TR49) que se comportaron como jóvenes. En la Figura 6.42(a) se muestra la gráfica de scores en la proyección PC3-PC2 de tequilas blancos del modelo óptimo junto con los tequilas jóvenes (TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ09, TMJ10) y los tequilas reposados antes mencionados que no salieron bien agrupados dentro de los tequilas reposados. En la Figura 6.42(b) se observa el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente aparece el agrupamiento de estos tequilas reposados con los jóvenes.

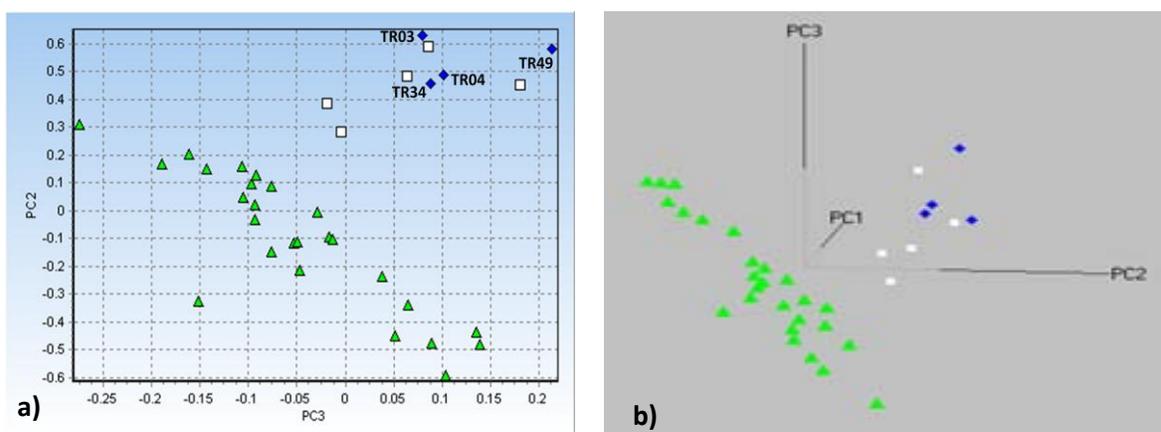


Figura 6.42 Gráfica de scores para tequilas blancos del modelo óptimo, con TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ09, TMJ10, TR03, TR04, TR49, TR34, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC3-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.4.4.1. Análisis espectral

En la Figura 6.43 se comparan los espectros de los tequilas jóvenes (TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ09, TMJ10) con tequilas reposados mal agrupados (TR04, TR03, TR49, TR34), se observa que hay similitud entre estos espectros.

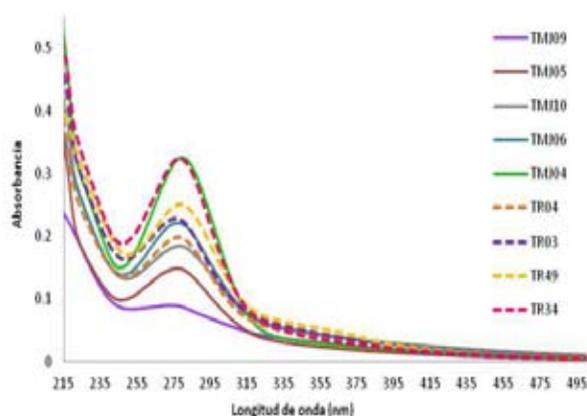


Figura 6.43 Espectros UV-Visible de tequilas jóvenes y tequilas reposados mal agrupados.

6.2.6.4.5. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan. En la Figura 6.44 se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se observan contenidos principalmente los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos del modelo óptimo y los tequilas muestra TMB01, TMB11, junto con los tequilas jóvenes TMJ04, TMJ05, TMJ06, TMJ10 y TMJ09, en el subgrupo 1b se encuentran los reposados con los tequilas TMR03, TMR08, TMR12, TMR13, TMR02 y TMR07, en el segundo grupo (2) muestra la agrupación de todos los tequilas añejos.

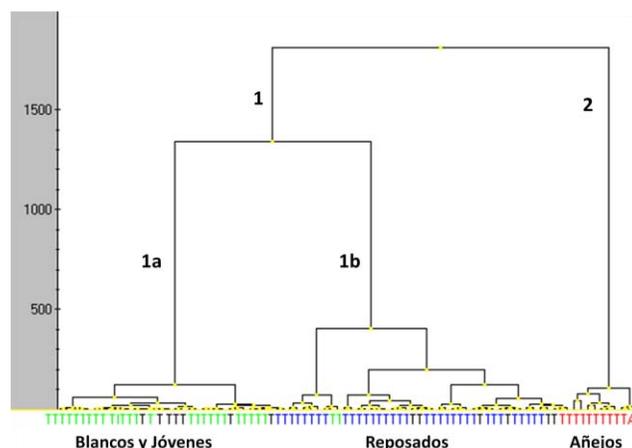


FIGURA 6.44 Dendograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con tequilas muestra de bajo costo. Método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan.

El análisis de cluster no muestra buena clasificación entre tequilas blancos y tequilas jóvenes, mientras que los tequilas reposados si se ubicaron en su grupo.

6.2.6.5. Tequilas casa José Cuervo

6.2.6.5.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el siguiente PCA se muestra el análisis de cuatro tequilas de una misma casa tequilera (José Cuervo) con diferente tiempo de reposo. El tequila casa José Cuervo obtenido del segundo destilado después del proceso de fermentación (TCJC2D); reposado durante dos meses en una barrica de roble (TCJCB2M); reposado durante seis meses (TCJCB6M); y un añejo, reposado por dieciocho meses (TCJCB18M).

La Figura 6.45(a) muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con los tequilas de la casa tequilera José Cuervo. Sobre PC1 se observa la ubicación de cada uno de los tequilas conforme a su tiempo de reposo. Efectivamente el TCJC2D, se agrupa en los tequilas blancos, TCJCB2M, se agrupa en los tequilas reposados, TCJCB6M, se localiza entre el grupo de los reposados y el de los

añejos. Finalmente, el TCJCB18 se agrupa en los tequilas añejos. La Figura 6.45(b) muestra el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la localización de los tequilas de la casa José Cuervo.

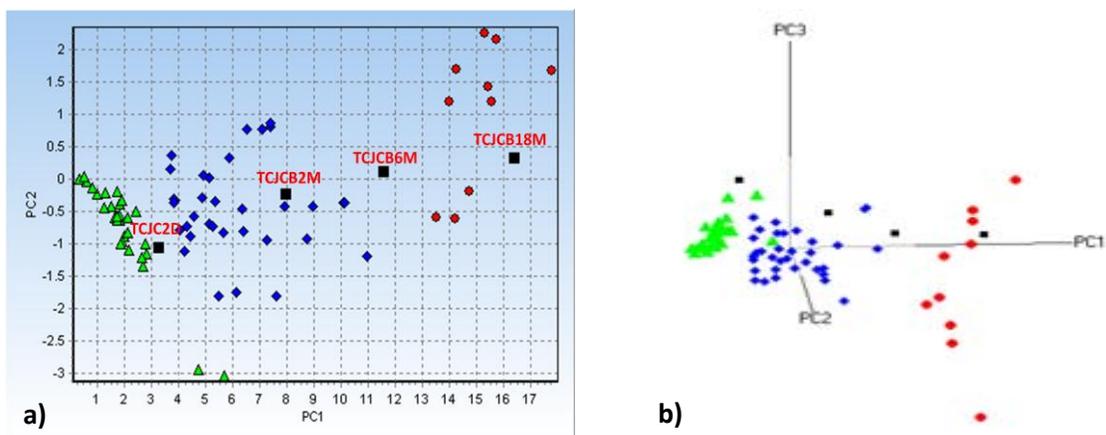


FIGURA 6.45 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TCJC2D, TCJCB2M, TCJCB6M, TCJCB18M, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b)Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.5.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.46 se compararon los espectros de los tequilas de la casa José Cuervo. El TCJC2D muestra línea nula en la longitud de onda mayor a los 325 nm, que es característico de un tequila blanco, mientras que los tequilas que fueron colocados en barricas de roble se observó que la absorbancia de la banda alrededor de 280 nm va en aumento con respecto al tiempo de reposo.

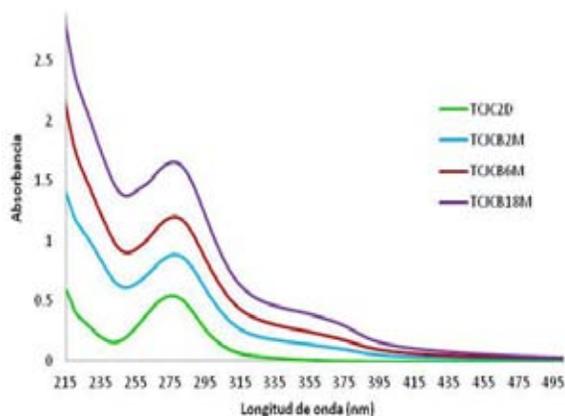


Figura 6.46. Espectros UV-Visible de tequilas casa José Cuervo en función del tiempo de reposo.

6.2.6.5.3. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan. En la Figura 6.47 se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se observan contenidos los tequilas blancos y reposados, en el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos del modelo óptimo junto con el tequila TCJC2D que muestra el comportamiento de tequila blanco en la gráfica de scores de la Figura 6.45, en el subgrupo 1b se encuentran los reposados con los tequilas TCJCB2M, TCJCB6M, que se comportan como tequilas reposados debido al tiempo de reposo en las barricas, en el segundo grupo (2) muestra la agrupación de todos los tequilas añejos junto con el tequila TCJCB18M en la gráfica de scores de la Figura 6.45 muestra el comportamiento de tequila añejo.

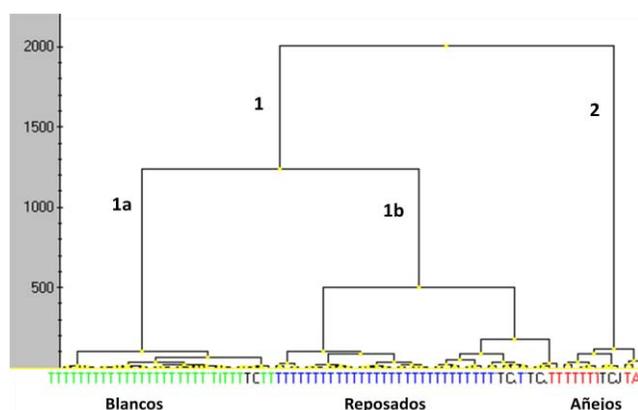


FIGURA 6.47 Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con TCJC2D, TCJCB2M, TCJCB6M, TCJCB18M. Método Algoritmo Ward's y la distancia Manhattan.

Este análisis permitió la confirmación de la clasificación de los tequilas de casa José Cuervo con respecto a su tiempo de reposo.

6.2.6.6. Muestras Tequila, Jalisco

Se adquirieron 21 muestras de tequilas en locales de Tequila, Jalisco, de los cuales se dice que no tiene una calidad establecida por la Norma Mexicana. La mayoría de estos tequilas son vendidos como reposados y algunos más como añejos.

6.2.6.6.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

La Figura 6.48(a) muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con los tequilas adquiridos en Tequila, Jalisco, etiquetados como TTQ. En general se observa que estos tequilas tienden a ubicarse en la parte superior de los diferentes grupos, donde comúnmente se encuentran los tequilas de baja calidad.

Se observa la formación de cinco grupos a lo largo de PC1. En la Figura 6.48(b) se puede observar el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se localizan estos tequilas.

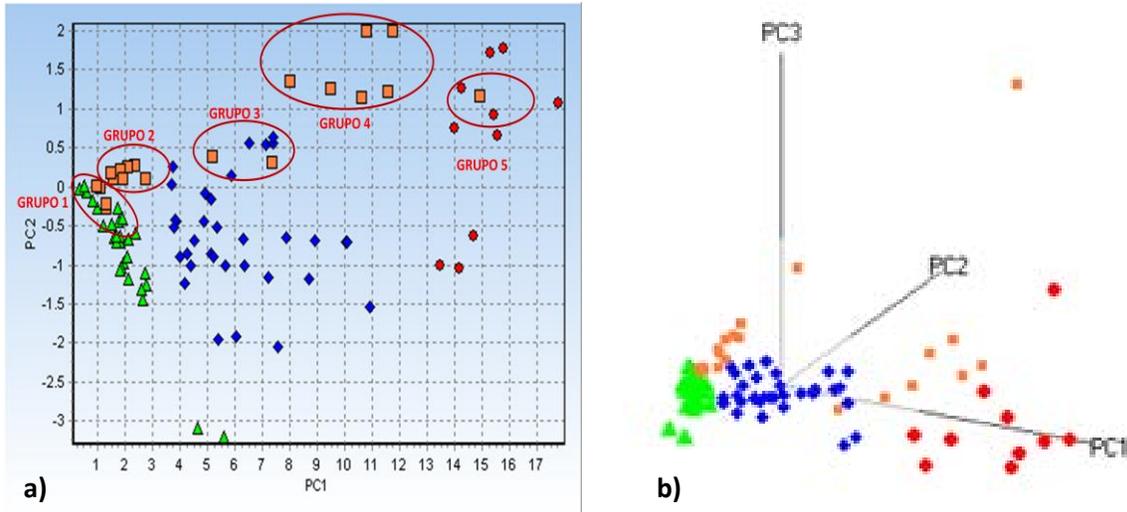


FIGURA 6.48 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TTQ01-TTQ21, sin escalado, 215-500 nm.
a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.6.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.49 se muestran los espectros de los tequilas de Tequila, Jalisco. Se observa que efectivamente, no cuentan con un espectro típico de tequila.

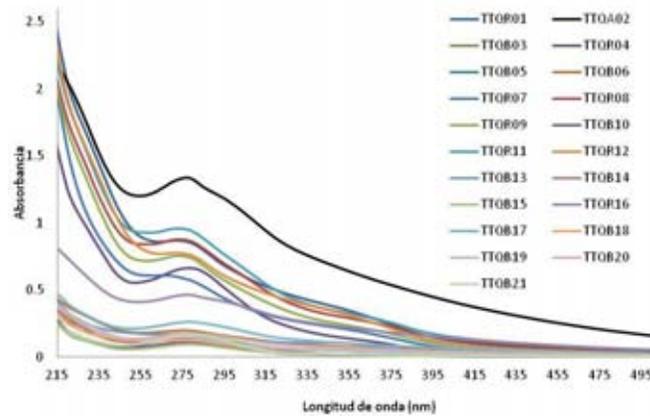


FIGURA 6.49 Espectros UV-Visible de tequilas de Tequila, Jalisco.

6.2.6.6.3. Grupo 1 y grupo 2

6.2.6.6.3.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

La Figura 6.50(a) muestra la gráfica de scores de PC2-PC3 del modelo óptimo del grupo de los tequilas blancos junto con los tequilas de Jalisco. Sobre PC2 se observa la separación y formación de dos grupos. En el grupo 1 está conformado por los tequilas TTQB05, TTQB21, TTQB15, TTQB10 y el grupo 2 por los tequilas TTQB17, TTQB13, TTQB20, TTQB06, TTQB18, TTQB03, TTQB19, TTQB14. Ambos grupos muestran una dispersión sobre PC3. La Figura 6.50(b) exhibe el subespacio de scores PC1-PC2-PC3, en el cual se observa la separación de estos tequilas del grupo de los tequilas blancos y reposados.

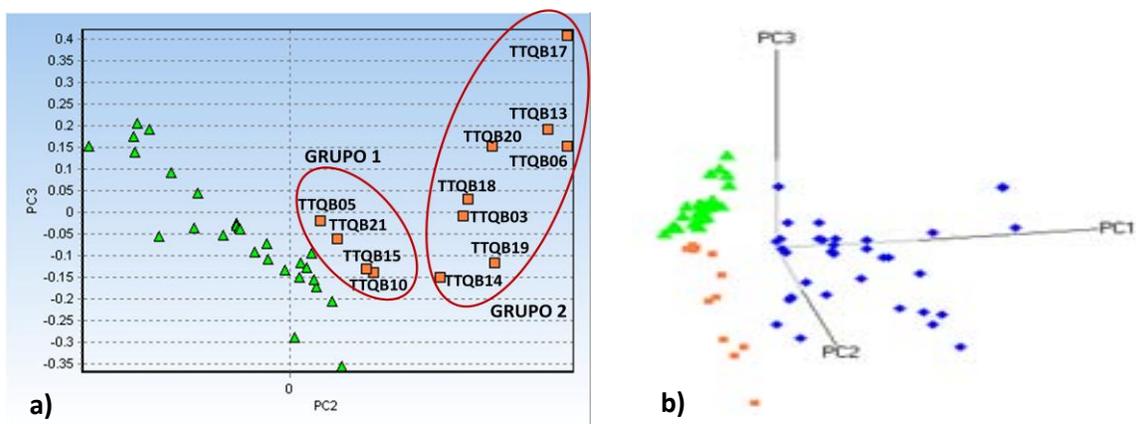


FIGURA 6.50 Gráfica de scores para tequilas blancos del modelo óptimo, con TTQB05, TTQB21, TTQB15, TTQB10, TTQB17, TTQB13, TTQB20, TTQB06, TTQB18, TTQB03, TTQB19, TTQB14, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC2-PC3 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.6.3.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.51 se comparan los espectros del grupo 1 con un tequila blanco, joven y reposado. Se observa que no hay similitud con ningún de los tequilas típicos de cada clase.

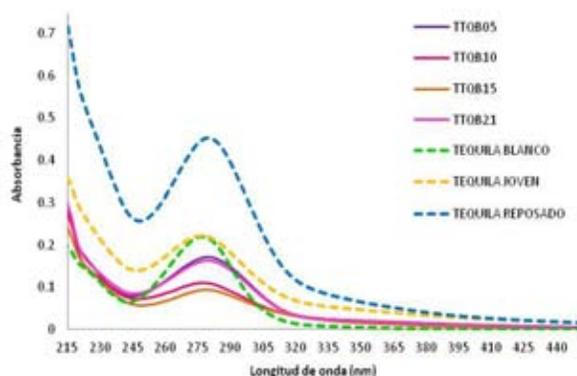


FIGURA 6.51 Espectros UV-Visible de tequilas del grupo 1 con tequila blanco, joven y reposado.

En la gráfica de la Figura 6.52 se comparan los espectros del grupo 2 con un tequila blanco, joven y reposado. Se observa que no muestran un perfil característico de un tequila típico.

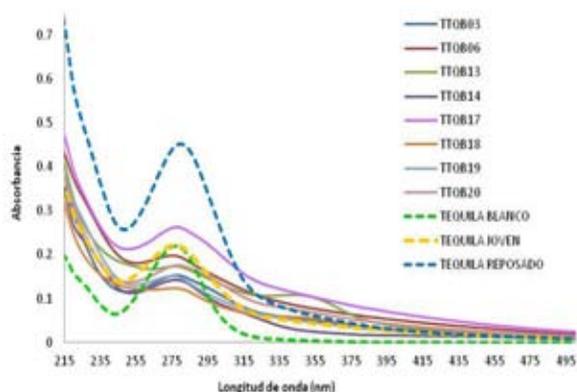


FIGURA 6.52 Espectros UV-Visible de tequilas del grupo 2 con tequila blanco, joven y reposado.

6.2.6.6.4. Grupo 3

6.2.6.6.4.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.53(a) se muestra la gráfica de scores de PC1-PC3 del modelo óptimo del grupo de los tequilas blancos y reposados junto con los tequilas del grupo 3. Sobre PC3 se observa la separación de TTQR16 del grupo de los tequilas reposados, mientras que TTQR04 muestra acercamiento con este grupo. La Figura 6.53(b) presenta el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la localización de estos tequilas.

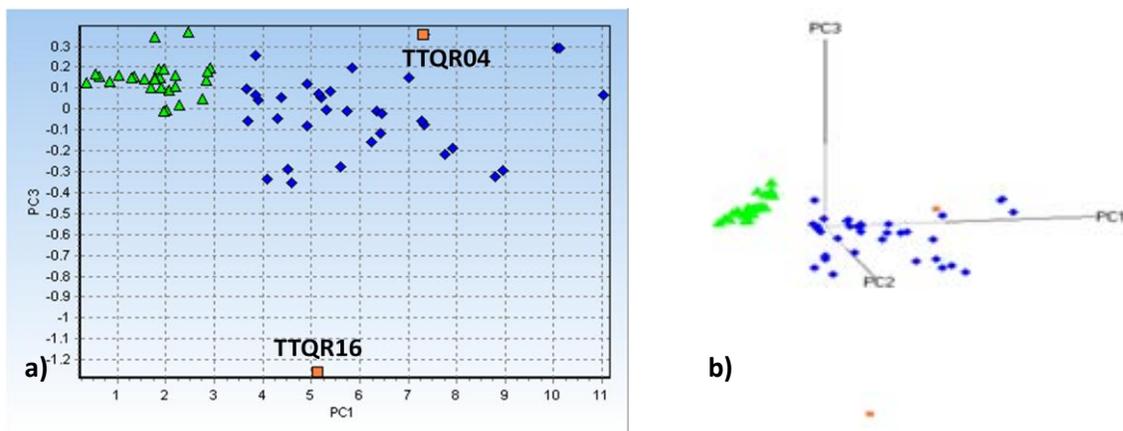


FIGURA 6.53 Gráfica de scores de tequilas blancos y reposados del modelo óptimo, con TTQR04, TTQR16, sin escalado, 215-500 nm.
a) Subespacio PC1-PC3 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.6.4.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.54 se comparan los espectros del grupo 3 con un tequila reposado típico. Se observa que el tequila TTQR16 no muestra un perfil característico de un tequila típico, mientras que el TTQR04 muestra una mayor similitud.

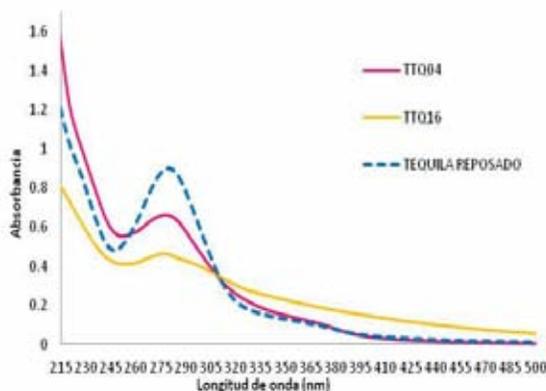


FIGURA 6.54 Espectros UV-Visible de tequilas del grupo 3 con un tequila reposado.

6.2.6.6.5. Grupo 4

6.2.6.6.5.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.55(a) se muestra la gráfica de scores del modelo óptimo junto con los tequilas del grupo 4 (TTQR12, TTQR01, TTQR09, TTQR11, TTQR07, TTQR08). Se observa que los tequilas del grupo 4 se localizan entre los tequilas reposados y añejos. En la Figura 6.55(b) presenta el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la localización de estos tequilas en la misma ubicación.

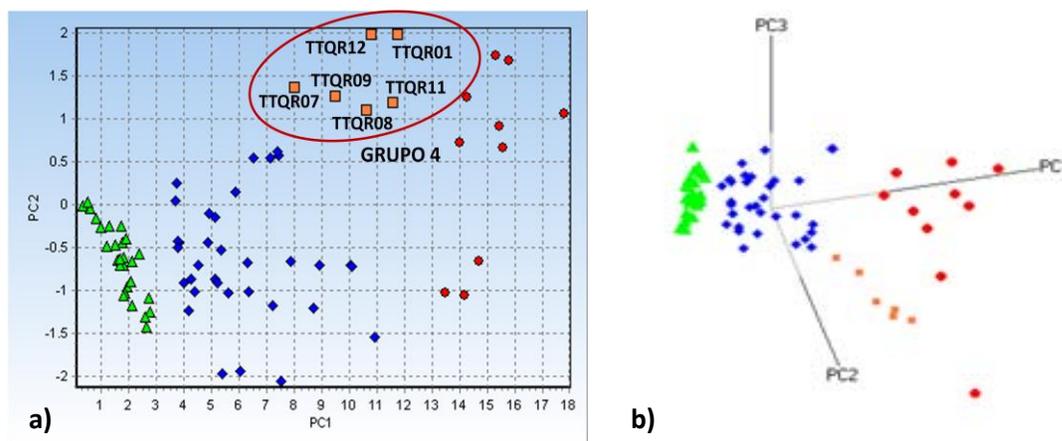


FIGURA 6.55 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TTQR12, TTQR01, TTQR09, TTQR11, TTQR07, TTQR08, sin escalado, 215-500 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.6.5.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.56 se comparan los espectros del grupo 4 con un tequila reposado y un añejo. Se observa que los espectros de este grupo no muestran un perfil característico de un tequila típico.

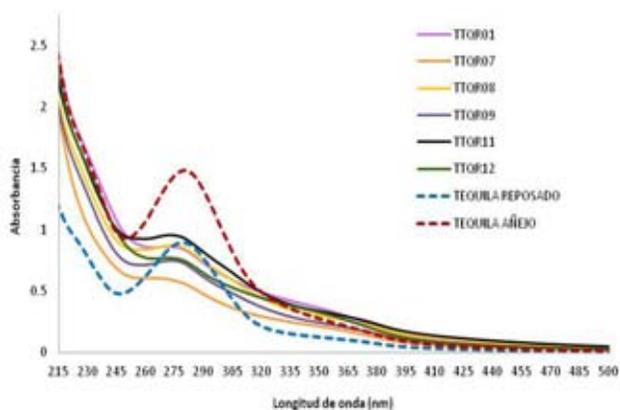


FIGURA 6.56 Espectros UV-Visible de tequilas del grupo 4 con tequila reposado y añejo.

6.2.6.6.6. Grupo 5

6.2.6.6.6.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.57(a) se muestra la gráfica scores de PC1-PC3 del modelo óptimo junto con el tequila TTQA02 del grupo 5. Sobre PC3 se observa la separación de este tequila con respecto a los tequilas añejos. La Figura 6.57(b) presenta el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la localización de estos tequilas.

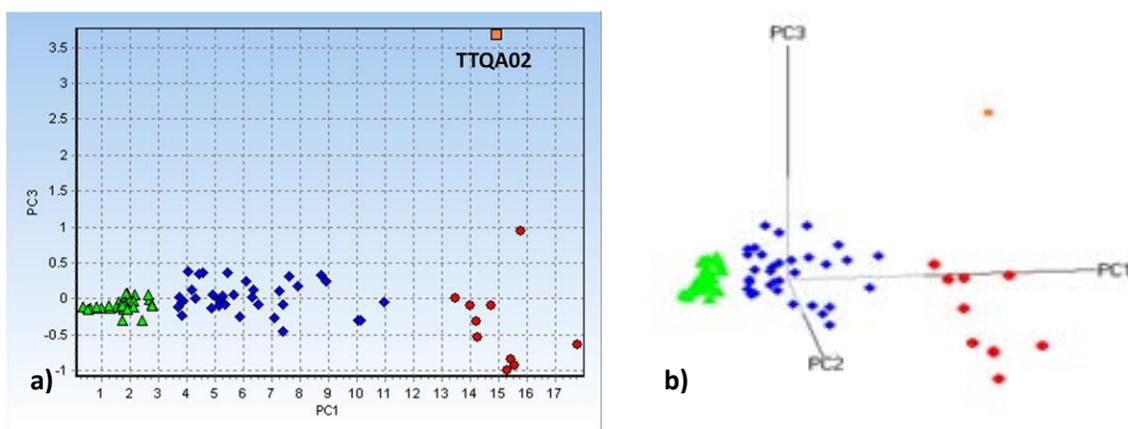


FIGURA 6.57 Gráfica de scores para tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TTQA02, sin escalado, 215-500 nm.
a) Subespacio PC1-PC3 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.6.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.58 se compara el espectro del grupo 5 con un tequila añejo. En la Figura 6.48(a) muestra que el tequila TTQA02 se agrupa con los tequilas añejos y al comparar los espectros se observa que no muestra un perfil típico de un tequila añejo.

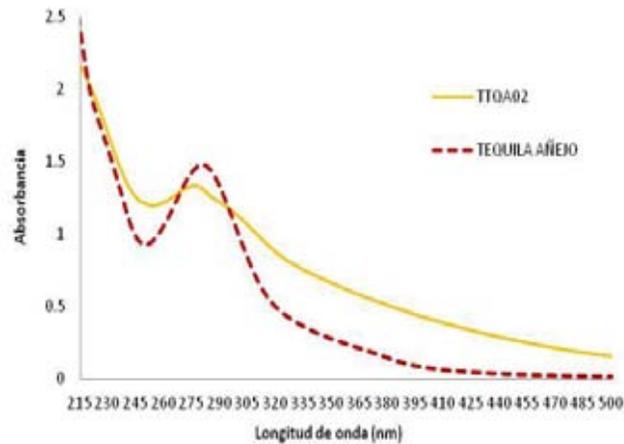


FIGURA 6.58 Espectros UV-Visible del tequila del grupo 5 con un tequila añejo.

En la gráfica de la Figura 6.59 se comparan los espectros de cada uno de los grupos de los tequilas de Tequila. Se observa que ninguno de ellos, muestra el perfil característico de ninguna de las tres clases. Esto podría deberse a factores tales como el origen y porcentaje del agave, el tipo de azúcares empleados para la fermentación, la deficiencias durante el proceso de producción, la calidad de las barricas, etc.

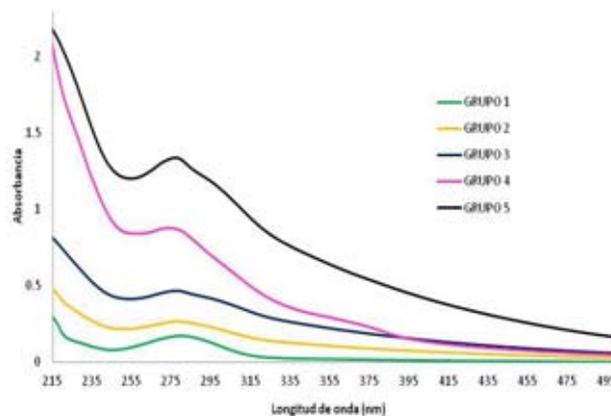


FIGURA 6.59 Espectros UV-Visible de tequilas muestra de Tequila.

6.2.6.6.7. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea al cuadrado. En la Figura 6.60 se muestra el dendograma donde se observan dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se encuentran contenidos los tequilas blancos y reposados. En el subgrupo 1a se encuentran todos los blancos del modelo óptimo con tequilas de Tequila y en el subgrupo 1b se ubican los tequilas reposados con otro grupo de tequilas de Tequila. En el segundo grupo (2) muestra la formación del subgrupo 2a donde se sitúan tequilas de Tequila con un pequeño grupo de tequilas reposados y el subgrupo 2b muestra la agrupación de todos los tequilas añejos junto con tequilas de Tequila.

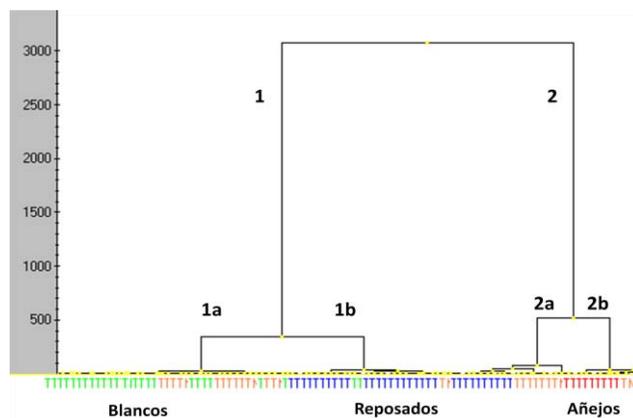


FIGURA 6.60 Dendograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con TTP01-TTP21. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea al cuadrado.

El análisis de cluster no muestra una clara clasificación entre los tequilas de Tequila con respecto a las tres clases.

6.2.6.7. Tequilas Tepito

6.2.6.7.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En la Figura 6.61(a) se muestra la gráfica scores de PC1-PC3 del modelo óptimo junto con los tequilas adquiridos en Tepito. Sobre PC3 se observa la separación de este grupo de tequilas con respecto a los tequilas blancos, considerando que TPR1, TPR3, TPR4, TPR5 son tequilas reposados y TPA2 tequila añejo. La Figura 6.61(b) muestra el subespacio de scores PC1-PC2-PC3 donde nuevamente se observa la ubicación de estos tequilas.

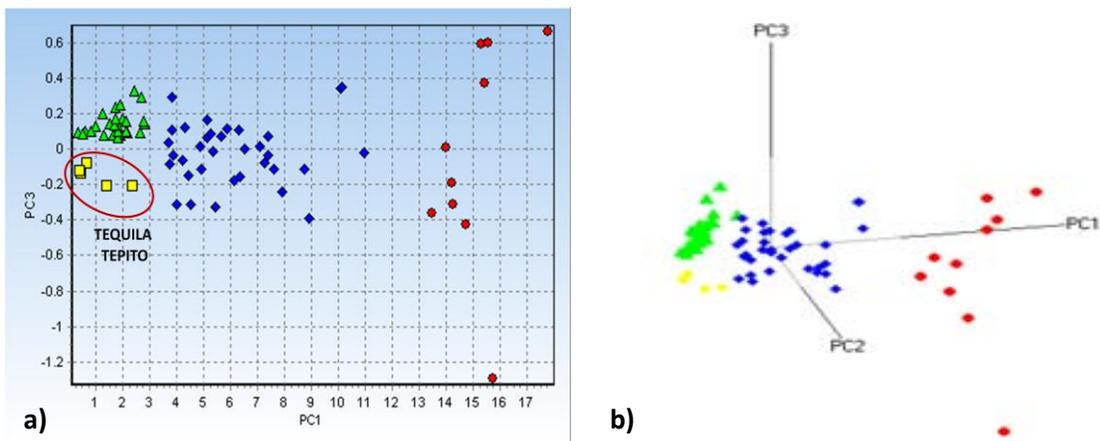


FIGURA 6.61 Gráfica de scores de tequilas blancos, reposados y añejos del modelo óptimo, con TPR1, TPA2, TPR3, TPR4, TPR5, sin escalado, 215-500 nm.
 a) Subespacio PC1-PC3 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.7.2. Análisis espectral

En la gráfica de la Figura 6.62 se muestran los espectros de los tequilas de Tepito. Se observa que no muestran un perfil de los tequilas típicos. El tequila TPR4 y TPR5 fueron adquiridos en el mismo puesto ambulante y en la gráfica se observa la similitud de estos espectros, lo que indica que fueron rellenados con el mismo líquido. El tequila TPR1 muestra poca absorbancia. El tequila TPA2 presenta un espectro con un máximo de 0.21 en una longitud de onda de 277 nm. El tequila TPR3 muestra tres máximos, lo que en ningún tequila del modelo óptimo se había observado.

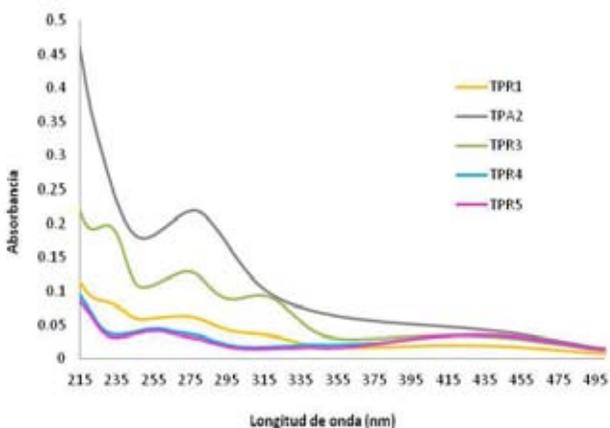


FIGURA 6.62 Espectros UV-Visible de tequilas de Tepito.

En la gráfica de la Figura 6.63(a) se muestra la comparación del tequila TR47 (1800 reposado) del modelo óptimo con el tequila TPR1 (1800 reposado). Se trata de la misma marca de tequila, pero el lugar de adquisición es diferente. En la gráfica se observa la gran diferencia que existe entre estos dos tequilas. Mediante

el gráfico de scores de la Figura 6.61(a y b) se aprecia la separación de los tequilas de Tepito. En la gráfica de la Figura 6.63(b) muestra la comparación del tequila TA22 (1800 añejo) con el tequila TPA2 (1800 añejo). Se observa la enorme diferencia que existe entre estos dos tequilas.

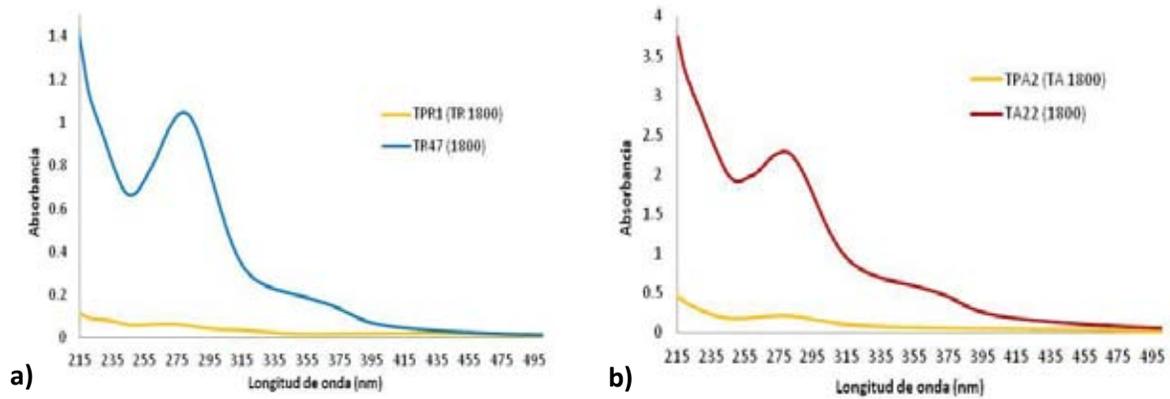


FIGURA 63. Espectros UV-Visible de tequilas originales con tequilas de Tepito.

En la gráfica de la Figura 6.64(a) se muestra la comparación del tequila TR40 (Gran centenario) del modelo óptimo con el tequila TPR3 (Gran centenario). En la gráfica se observa que el espectro del tequila TPR3 presenta una gran diferencia con el original. La gráfica de la Figura 64(b) muestra la comparación del tequila TR39 (José Cuervo tradicional) con el tequila TPR4 (José Cuervo tradicional) donde nuevamente se observa una significativa diferencia que existe entre estos dos tequilas.

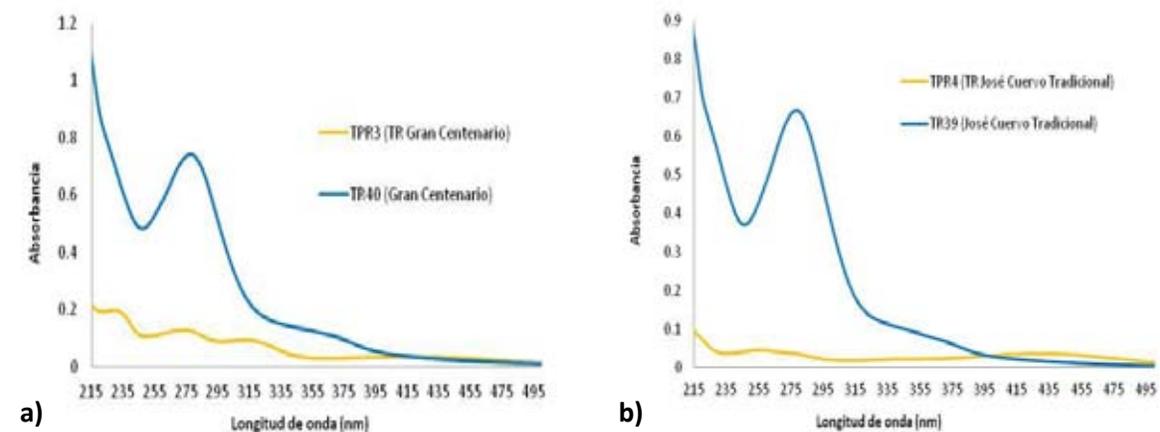


FIGURA 64. Espectros UV-Visible de tequilas originales con tequilas de Tepito.

En la gráfica de la Figura 6.65 se muestra la comparación del tequila TR46 (Don Julio) del modelo óptimo con el tequila TPR5 (Don Julio). En la gráfica se observa que el espectro del tequila TPR5 no muestra ninguna similitud con el original.

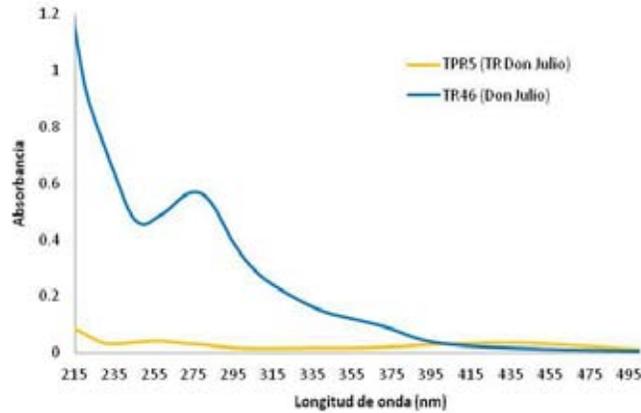


FIGURA 6.65 Espectros UV-Visible de tequila original con tequilas de Tepito.

6.2.6.7.3. Análisis Cluster (CA)

El mejor resultado del análisis cluster se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea al cuadrado. En la Figura 6.66 se muestra el dendograma donde se observa dos agrupaciones diferentes, En la primera (1) se observan contenidos los tequilas añejos. En el segundo grupo (2) muestra la formación del subgrupo 2a donde se encuentran los tequilas reposados y el subgrupo 2b muestra la agrupación de todos los tequilas blancos y los tequilas de Tepito. Este análisis confirma que los tequilas de Tepito no pertenecen a ninguna clase.

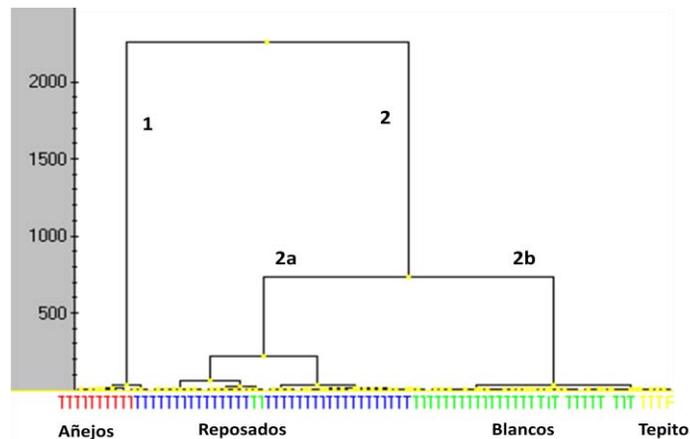


FIGURA 6.66 Dendograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo, con tequilas Tepito. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea al cuadrado.

6.2.6.8. Adulteración

La adulteración se realizó por adición de destilado de caña y alcohol potable. El porcentaje osciló entre 40 y 60% v/v.

6.2.6.8.1. Adulteración con destilado de caña

6.2.6.8.1.1. Adulteración de tequila blanco

6.2.6.8.1.1.1. Análisis espectral

La Figura 6.67 muestra la comparación de espectros de un tequila blanco típico, el mismo tequila blanco adulterado con destilado de caña al 60% v/v y el destilado de caña.

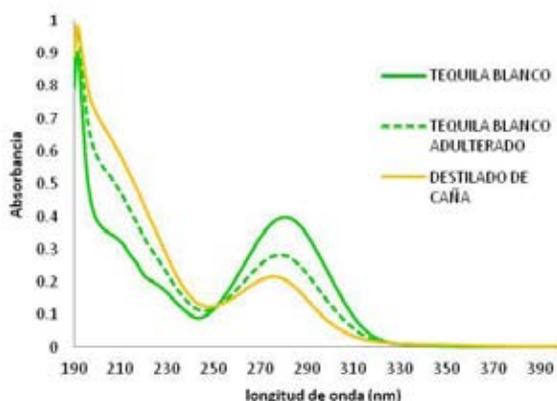


FIGURA 6.67 Comparación de los espectros de tequilas blanco, blanco adulterado y destilado de caña al 60% v/v

El tequila blanco adulterado muestra un aumento de la absorción en el intervalo de 190 a 250 nm con respecto al tequila blanco y una disminución en la intensidad de la banda alrededor de 280 nm.

6.2.6.8.1.1.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el análisis de PCA se incorporaron muestras de tequilas blancos adulterados con destilado de caña para evaluar la diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo sin escalado, en el intervalo de 190-220 nm. La Figura 6.68(a) muestra la distribución de los scores. Se aprecia la separación de los tequilas blancos y los tequilas blancos adulterados con destilado de caña a lo largo de PC2. Tres PCs explican el 99.94% de la varianza inicial (PC1: 99.38%, PC2: 0.39% y PC3: 0.17%). Asimismo, en el subespacio PC1-PC2-PC3, de la Figura 6.68(b) se puede observar el comportamiento de estos tequilas.

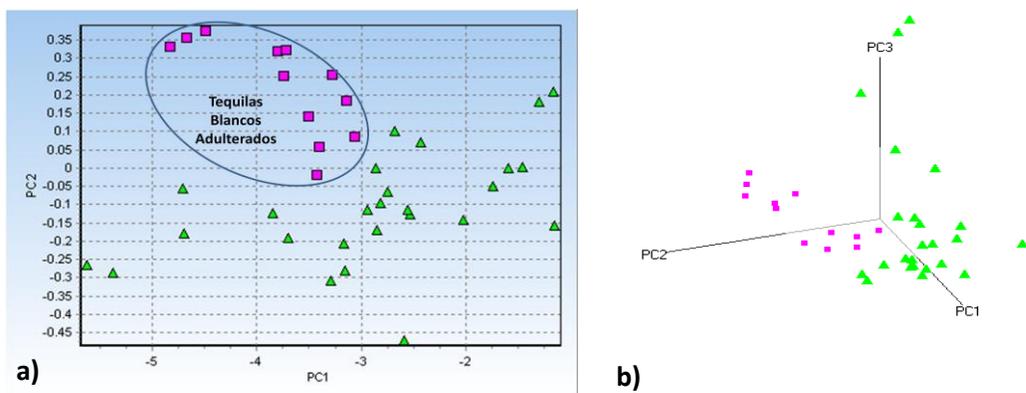


FIGURA 6.68 Gráfica de scores de tequilas blancos del modelo óptimo y blancos adulterados con destilado de caña, sin escalado, 190-200 nm.
 a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.8.1.1.3. Análisis de *loadings*

La Figura 6.69 muestra los *loadings* del análisis de los tequilas blancos con los tequilas blancos adulterados con destilado de caña. PC1 está definido por la variable de 191 nm. Por otra parte, PC2 presenta de forma mayoritaria las variables en 192, 199 y 209 nm. Tanto PC1 y PC2 están definidos por las variables 191 y 192 nm, prácticamente iguales. Como los componentes principales son ortogonales dichas variables deben estar relacionadas a compuestos diferentes.

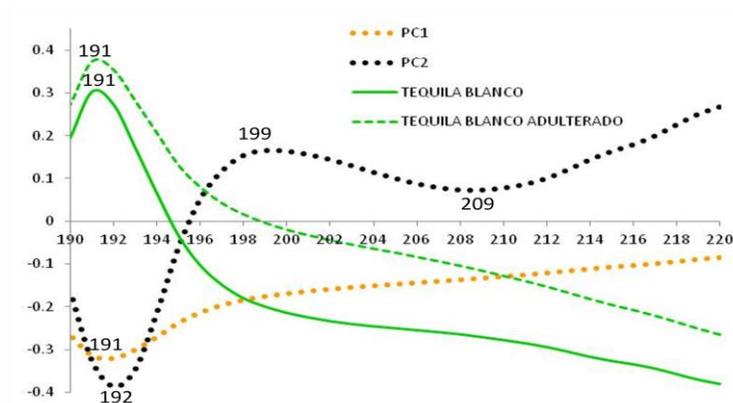


FIGURA 6.69 Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequila blanco adulterado con destilado de caña, sin escalado (190-200 nm)

6.2.6.8.1.1.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado, se obtuvo con el método enlace medio y la distancia Manhattan. El Dendograma de la Figura 6.70 muestra 2 agrupaciones. En la primera se clasifican los tequilas blancos y en la segunda los tequilas blancos adulterados, aunque en este grupo también se encuentran algunos tequilas blancos no adulterados.

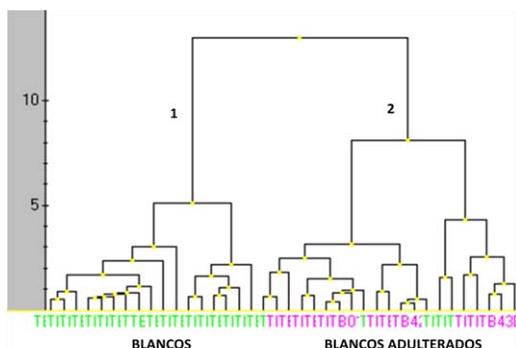


FIGURA 6.70 Dendrograma. Conjunto de tequilas blancos del modelo óptimo, con tequilas blancos adulterados con destilado de caña. Método enlace medio y la distancia Manhattan.

6.2.6.8.1.2. Adulteración de tequila reposado

6.2.6.8.1.2.1. Análisis espectral

La Figura 6.71 muestra la comparación de espectros de un tequila reposado típico, el mismo tequila reposado adulterado con destilado de caña al 60% v/v y el destilado de caña.

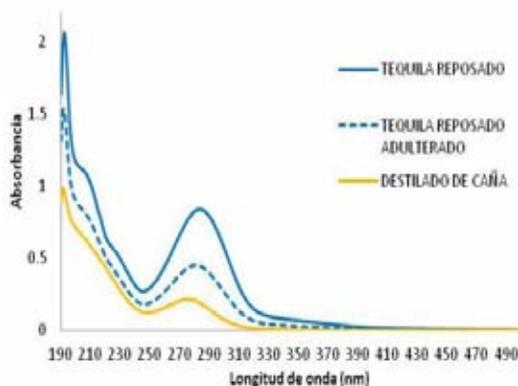


FIGURA 6.71 Comparación de los espectros de tequilas: reposado, reposado adulterado y destilado de caña al 60 % v/v

En este caso, el efecto de la adulteración, es básicamente la disminución de la absorción a lo largo de todo el perfil del espectro.

6.2.6.8.1.2.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el análisis de PCA se incorporaron muestras de tequilas reposados adulterados con destilado de caña para evaluar la diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo con el escalado centrado en la media, en los intervalos de 190-230, 240-250, 270-290, 305-320 nm. La Figura 6.72(a) muestra la distribución de los scores en el subespacio PC1-PC2. Se aprecia la separación de los tequilas reposados y los tequilas reposados adulterados con destilado de caña a lo largo de PC1. Tres PCs explican el 99.41% de la varianza inicial (PC1: 93.29%, PC2: 4.42% y PC3: 1.7%), así como también el subespacio PC1-PC2-PC3, de la Figura 6.72(b) se puede observar el comportamiento de estos tequilas.

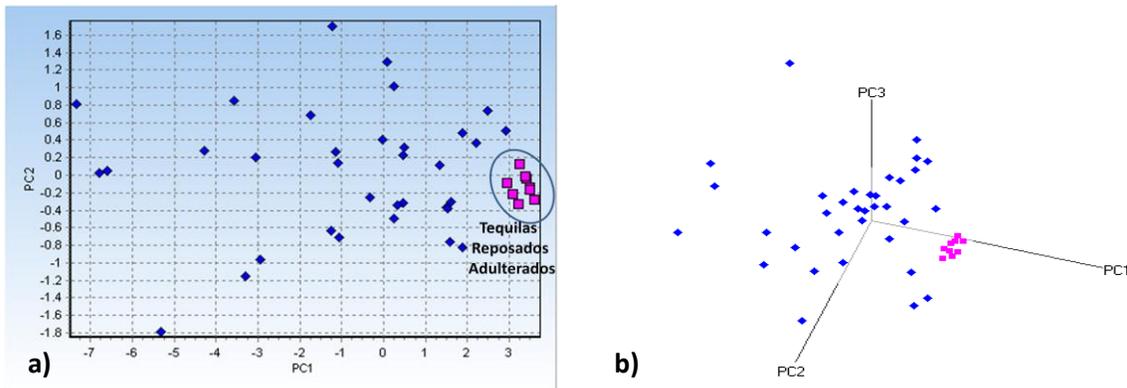


FIGURA 6.72 Gráfica de scores para tequilas reposados del modelo óptimo y reposados adulterados con destilado de caña, centrado en la media, 190-230, 240-250, 270-290,305-320nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.8.1.2.3. Análisis de *loadings*

En la Figura 6.73 muestra los *loadings* del análisis de los tequilas reposados con los tequilas reposados adulterados con destilado de caña los cuales son comparados con los espectros del tequila reposado y del tequila reposado adulterado. PC1 está definido por la variable de 202 nm, mientras que PC2 por las variables 193, 206, 225, 242 y 287 nm. Se observa que la variable 193 coincide con un máximo de absorbancia en 191 nm de ambos espectros, en tanto que las variables 202 y 206 nm están cercanas a la variable de 204 nm del tequila reposado, que es donde se observa que hay un cambio significativo en la intensidad del espectro con respecto al tequila adulterado.

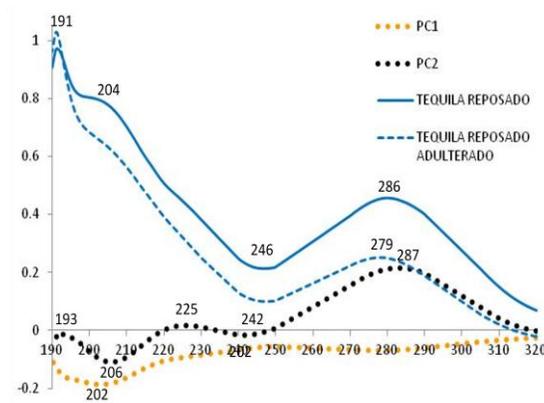


FIGURA 6.73 Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequila reposado adulterado con destilado de caña, centrado en la media (190-230, 240-250, 270-290, 305-320 nm)

6.2.6.8.1.2.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. El Dendograma de la Figura 6.74 muestra 2 agrupaciones. En la primera se clasifican los tequilas reposados y en la segunda se forman dos subgrupos. El primer subgrupo 2a se ubican los tequilas reposados, mientras que el subgrupo 2b se encuentran los tequilas reposados adulterados con destilado de caña.

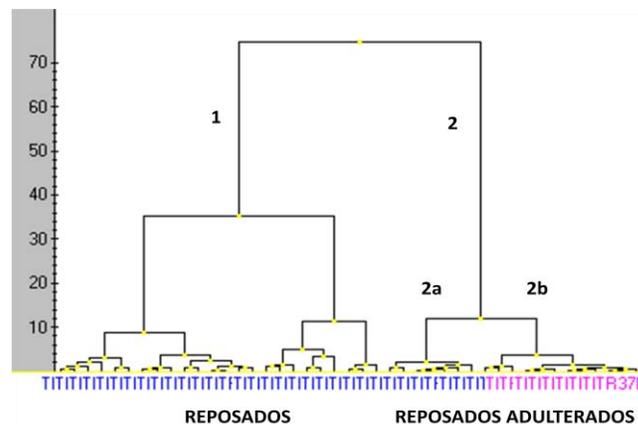


FIGURA 6.74 Dendograma. Conjunto de tequilas reposados del modelo óptimo, con tequilas reposados adulterados con destilado de caña. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6.8.1.3. Adulteración de tequila añejo

6.2.6.8.1.3.1. Análisis espectral

La Figura 6.75 muestra la comparación de espectros de un tequila añejo óptimo, el mismo tequila añejo adulterado con destilado de caña al 60% v/v y el destilado de caña.

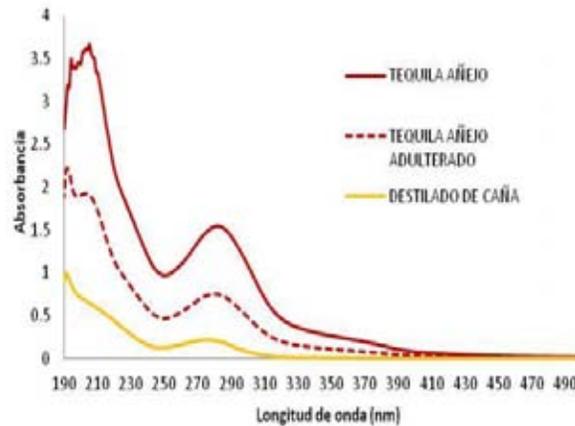


FIGURA 6.75 Comparación de los espectros de tequilas: añejo, añejo adulterado y destilado de caña al 60% v/v

El efecto de la adulteración se ve reflejado en la disminución de la absorbancia a lo largo de todo el perfil del espectro.

6.2.6.8.1.3.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el análisis de PCA se incorporaron muestras de tequilas añejos adulterados con destilado de caña para evaluar la diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo sin escalado, en el intervalo de 215-340 nm. La Figura 6.76(a) muestra la distribución de los scores en el subespacio PC1-PC2. Se aprecia la separación de los tequilas añejos y los tequilas añejos adulterados con destilado de caña a lo largo de PC1. Tres PCs explican el 99.93% de la varianza inicial (PC1: 99.31%, PC2: 0.52% y PC3: 0.1%), así como también el subespacio PC1-PC2-PC3, de la Figura 6.76(b) se puede observar el comportamiento de estos tequilas.

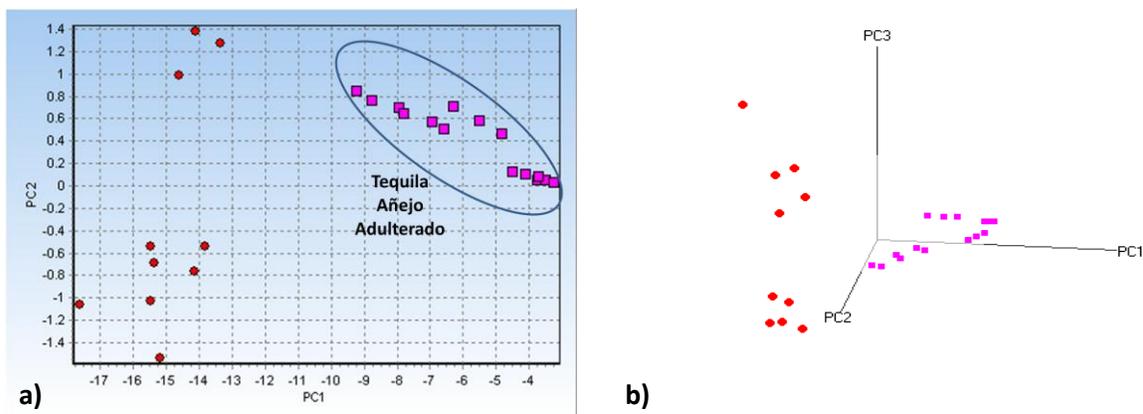


FIGURA 6.76 Gráfica de scores para tequilas añejos del modelo óptimo y añejos adulterados con destilado de caña, sin escalado, 215-340 nm.

a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.8.1.3.3. Análisis de *loadings*

En la Figura 6.77 muestra los *loadings* de este análisis y los espectros de los tequilas añejo y adulterado. PC1 no muestra una variable definida, lo que significa que considera todo el intervalo para la diferenciación de los tequilas originales con los adulterados. Por otra parte, PC2 está definido por 245 y 287 nm. Se observa que las variables coinciden con el máximo y mínimo de la absorbancia de los tequilas.

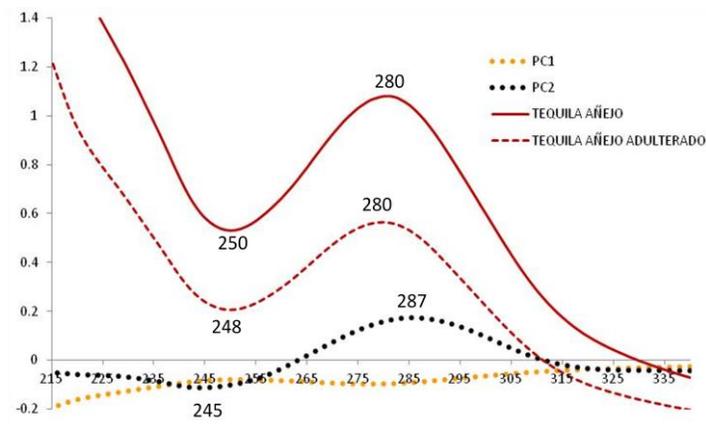


FIGURA 6.77 Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequila añejo adulterado con destilado de caña, sin escalado, 215-340 nm.

6.2.6.8.1.3.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. El Dendograma de la Figura 6.78 muestra 2 agrupaciones. En la primera se ubican los tequilas añejos originales y en la segunda los tequilas añejos adulterados.



FIGURA 6.78 Dendograma. Conjunto de tequilas añejos del modelo óptimo con tequilas añejos adulterados con destilado de caña. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6.8.2. Adulteración con alcohol potable

6.2.6.8.2.1. Adulteración de tequila blanco

6.2.6.8.2.1.1. Análisis espectral

La Figura 6.79 muestra la comparación de espectros de un tequila blanco típico, el mismo tequila reposado adulterado con alcohol potable al 60% v/v y el espectro del alcohol potable.

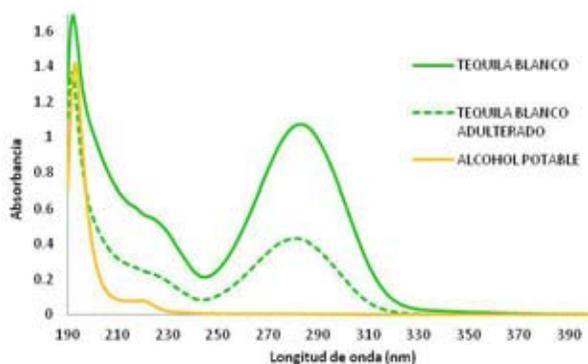


FIGURA 6.79 Comparación de los espectros de tequilas blanco, blanco adulterado y alcohol potable al 60% v/v

El efecto de la adulteración se ve reflejado en la disminución de la absorbancia a lo largo de todo el perfil del espectro.

6.2.6.8.2.1.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el análisis de PCA se incorporaron muestras de tequilas blancos adulterados con alcohol potable para evaluar la diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo sin escalado, en el intervalo de 190-340 nm. La Figura 6.80(a) muestra la distribución de los scores en el subespacio PC3-PC2. Se aprecia la separación de los tequilas blancos y los tequilas blancos adulterados con alcohol potable a lo largo de PC3. Tres PCs explican el 99.68% de la varianza inicial (PC1: 94.92%, PC2: 4.74% y PC3: 0.02%), así como también el subespacio PC1-PC2-PC3, de la Figura 6.80 (b) se puede observar el comportamiento de estos tequilas.

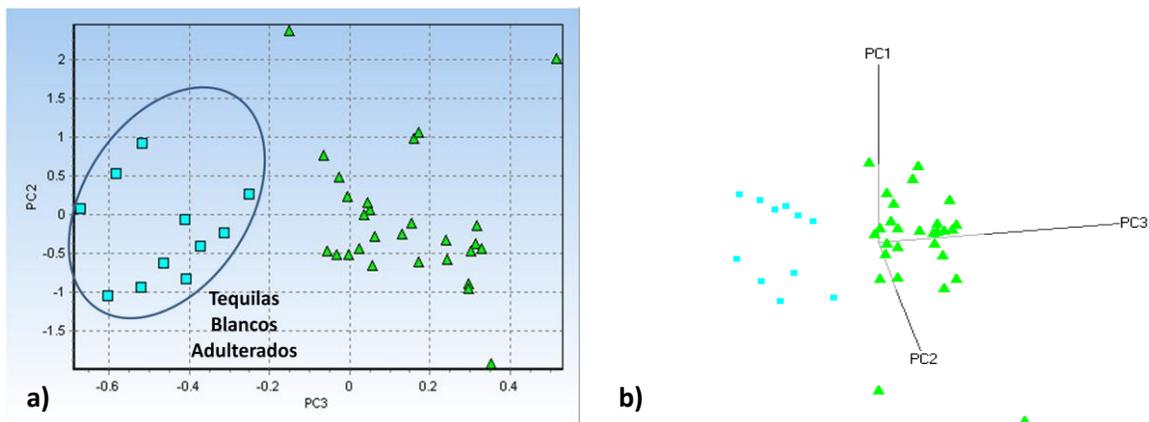


FIGURA 6.80 Gráfica de scores para tequilas blancos del modelo óptimo y blancos adulterados con alcohol potable, sin escalado, 190-340 nm.
 a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.8.2.1.3. Análisis de *loadings*

En la Figura 6.81 muestra los *loadings* de este análisis, junto con los espectros de los tequilas blancos y blancos adulterados. PC2 está definido por las variables 191 y 282 nm en tanto que PC3 por las variables en 191, 206 y 280 nm. Se observa que la variable 191 coincide con un máximo de absorbancia de estos tequilas. Las variables de 206 y 282 al parecer están relacionados con el cambio significativo de intensidad de la absorbancia.

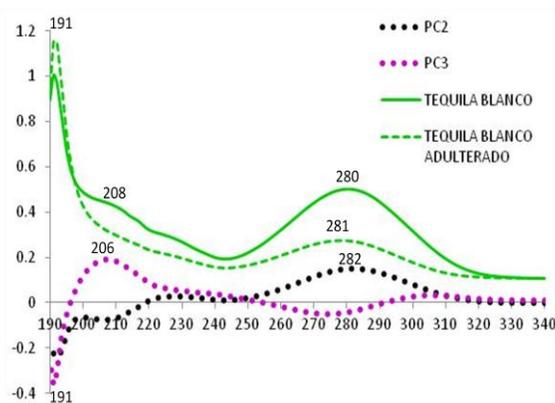


FIGURA 81. Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequila blanco adulterado con alcohol potable, sin escalado, 190-340 nm.

6.2.6.8.2.1.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. El Dendrograma de la Figura 6.82 muestra 2 agrupaciones. En la primera se ubican los tequilas blancos con blancos

adulterados, al igual que la segunda, es decir, en ambos subgrupos 1b y 2a se localizan los tequilas blancos adulterados.

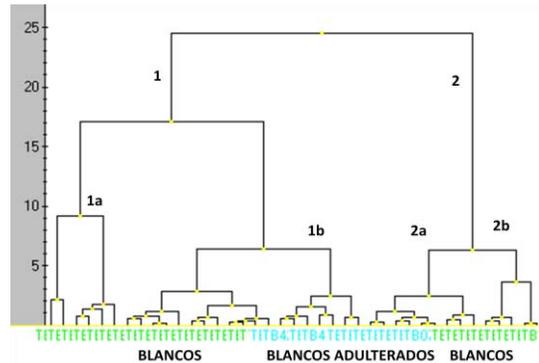


FIGURA 6.82 Dendrograma. Conjunto de tequilas blancos del modelo óptimo, con tequilas blancos adulterados con alcohol potable. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6.8.2.2. Adulteración de tequila reposado

6.2.6.8.2.2.1. Análisis espectral

La Figura 6.83 muestra la comparación de espectros de un tequila reposado típico, el mismo tequila reposado adulterado con alcohol potable al 60% v/v y el espectro del alcohol potable.

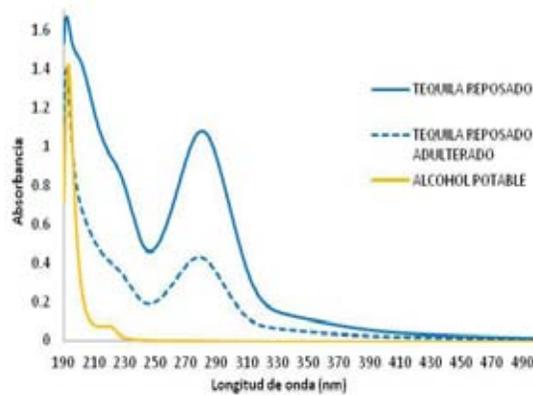


FIGURA 6.83 Comparación de los espectros de tequilas: Reposado, reposado adulterado al 60% v/v y alcohol potable.

El efecto de la adulteración se ve reflejado en la disminución de la absorbancia a lo largo de todo el perfil del espectro.

6.2.6.8.2.2.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el análisis de PCA se incorporaron muestras de tequilas reposados adulterados con alcohol potable para evaluar la diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo sin escalado, en el intervalo de 190-330 nm.

La Figura 6.84(a) presenta la distribución de los scores en el subespacio PC1-PC2. Se aprecia la separación de los tequilas reposados y los tequilas reposados adulterados con alcohol potable a lo largo de PC1. Tres PCs explican el 99.86% de la varianza inicial (PC1: 98.50%, PC2: 0.81% y PC3: 0.55%); así también el subespacio PC1-PC2-PC3, de la Figura 6.84(b) muestra la agrupación de estos tequilas.

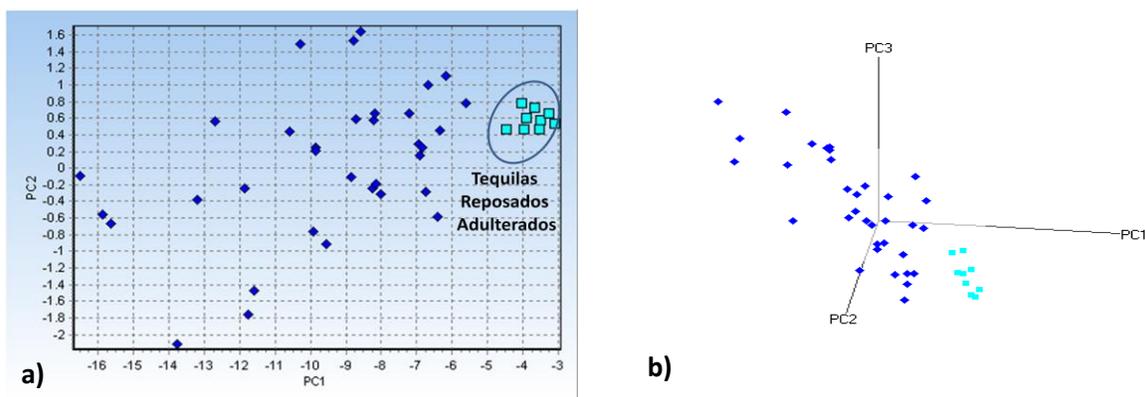


FIGURA 6.84 Gráfica de scores para tequilas reposados del modelo óptimo y reposados adulterados con alcohol potable, sin escalado, 190-330 nm.
a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.8.2.2.3. Análisis de *loadings*

La Figura 6.85 presenta los *loadings* del análisis de PCA y los espectros de un tequila reposado y otro adulterado. PC1 no muestra una variable definida, lo que quiere decir que considera con igual importancia todo el intervalo para la diferenciación de los tequilas. PC2 presenta de forma mayoritaria las variables en 191, 204 y 282 nm. La variable 191 coincide con la absorbancia de estos tequilas. Las variables 204, 226 y 282 nm corresponden al cambio de intensidad de la absorbancia del tequila original con respecto al tequila adulterado.

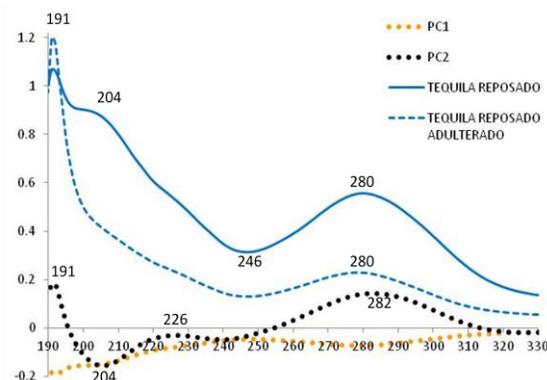


FIGURA 6.85 Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequila reposado adulterado con alcohol potable, sin escalado, 190-330 nm.

6.2.6.8.2.2.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. El Dendograma de la Figura 6.86 muestra 2 agrupaciones. En la primera se clasifican los tequilas reposados y en la segunda muestra la formación de dos subgrupos, donde el subgrupo 2b clasifica los tequilas reposados adulterados.

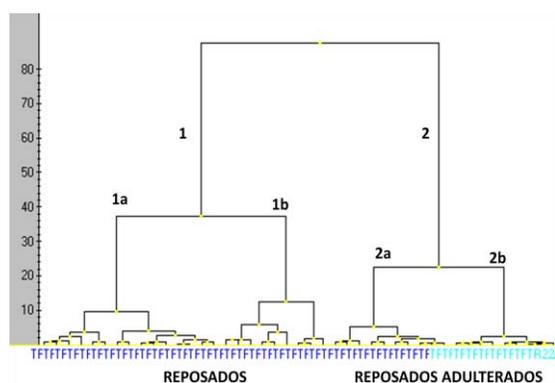


FIGURA 6.86 Dendograma. Conjunto de tequilas reposados del modelo óptimo, tequilas reposados adulterados con alcohol potable. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6.8.2.3. Adulteración de tequila añejo

6.2.6.8.2.3.1. Análisis espectral

La Figura 6.87 muestra la comparación de espectros de un tequila añejo típico, el mismo tequila añejo adulterado con alcohol potable al 60% v/v y el espectro del alcohol potable.

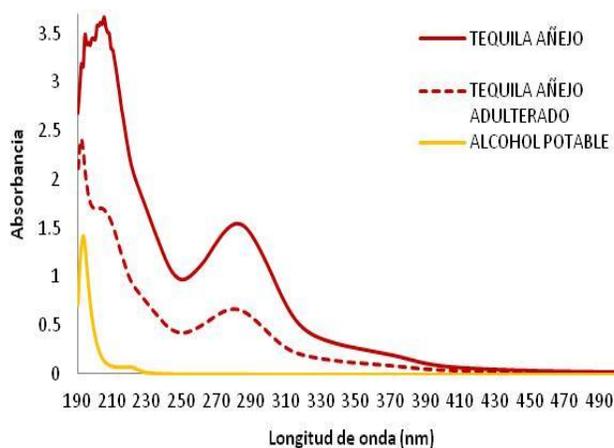


FIGURA 6.87 Comparación de los espectros de tequilas: Añejo, Añejo adulterado al 60% v/v y alcohol potable.

Se observa que la intensidad de la absorbancia del espectro del tequila añejo adulterado disminuye con respecto al tequila añejo original.

6.2.6.8.2.3.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

En el análisis de PCA se incorporaron muestras de tequilas añejos adulterados con alcohol potable para evaluar la diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo sin escalado, en el intervalo de 215-330 nm. La Figura 6.88(a) muestra la distribución de los scores. Se aprecia la separación de los tequilas añejos y los tequilas añejos adulterados con alcohol potable a lo largo de PC1. Tres PCs explican el 99.95% de la varianza inicial (PC1: 99.34%, PC2: 0.51% y PC3: 0.1%), así como también el subespacio PC1-PC2-PC3, de la Figura 6.88(b) se puede observar la agrupación de estos tequilas.

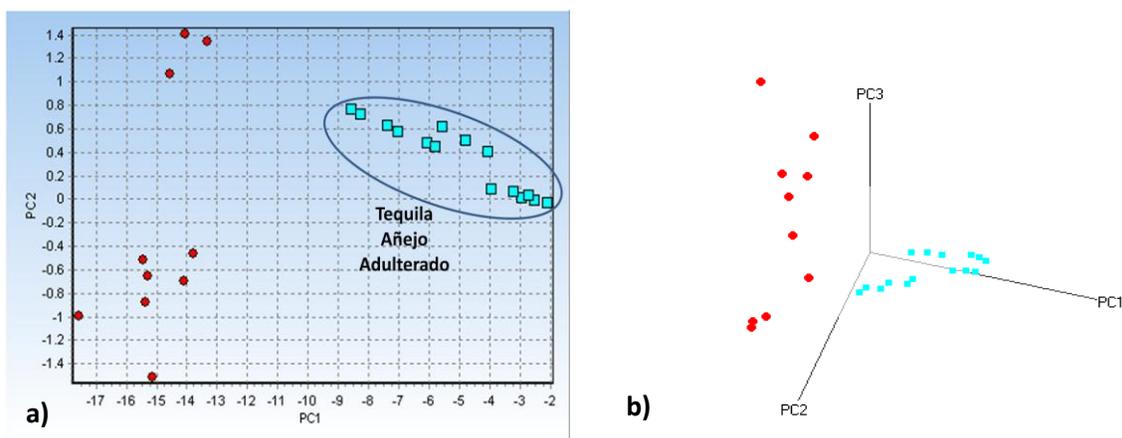


FIGURA 6.88 Gráfica de scores para tequilas añejos del modelo óptimo y añejos adulterados con alcohol potable, sin escalado, 215-330 nm.
a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.8.2.3.3. Análisis de *loadings*

En la Figura 6.89 muestra los *loadings* del análisis de los tequilas añejos con los tequilas añejos adulterados con alcohol potable. PC1 no muestra una variable definida, es decir, considera todo el intervalo para la diferenciación de los tequilas originales con tequilas adulterados. Por otra parte, PC2 presenta las variables en 245 y 285. Al mismo tiempo es graficado el tequila añejo y el tequila añejo adulterado. Se observa que las variables 245 y 285 coinciden con la disminución de la absorbancia del tequila original con respecto al tequila adulterado.

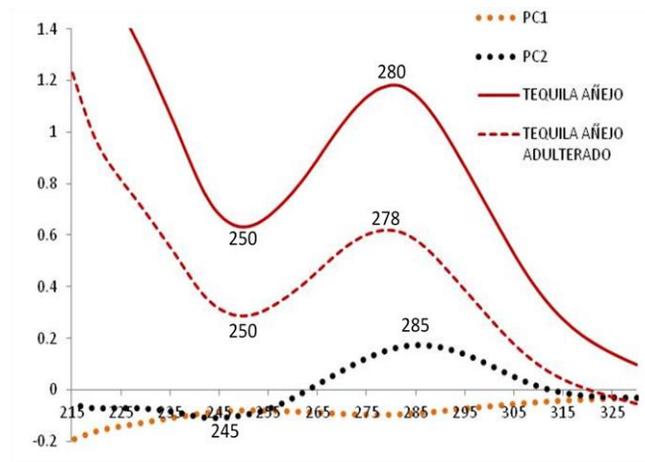


FIGURA 6.89 Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequila añejo adulterado con alcohol potable, sin escalado (215-330 nm)

6.2.6.8.2.3.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea. El Dendograma de la Figura 6.90 muestra 2 agrupaciones. En la primera se encuentran los tequilas añejos y en la segunda los tequilas añejos adulterados.



FIGURA 6.90 Dendograma. Conjunto de tequilas añejos del modelo óptimo, tequilas añejos adulterados con alcohol potable. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

6.2.6.9. Tequilas Abocados

6.2.6.9.1. Análisis de espectros para las tres clases de tequilas, tequilas abocados y espectro de encino blanco

La Figura 6.91 compara los espectros de un tequila blanco, reposado y añejo con sus respectivos tequilas abocados y la esencia empleada para abocar los tequilas a una concentración de 0.3% en disolución etanol:agua (38:62 v/v). Se observa que la adición de abocante en cantidades aún en pequeñas como el 0.3% muestra

un cambio dramático en espectro UV-Vis de los tequilas. Además de un incremento sustancial en los valores de absorbancia en la zona de 250 a 315 nm, aparece una nueva banda ancha, poco definida en el intervalo de 315 a 450 nm. En los tequilas abocados se ve acentuada la absorbancia en el intervalo de 315 a 450 nm debido a la presencia del extracto.

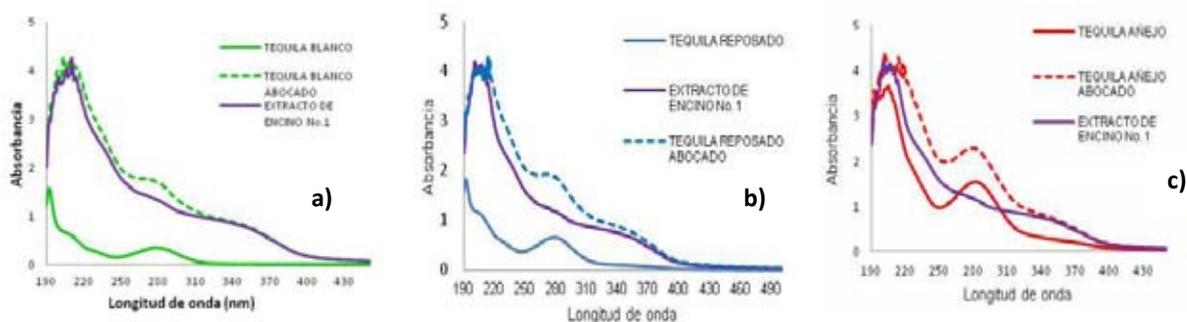


FIGURA 6.91 Comparación de los espectros de tequilas: a) Blanco, blanco abocado y extracto al 3% b) Reposado, reposado abocado y extracto al 0.3% c) Añejo, Añejo abocado y extracto al 0.3%

6.2.6.9.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

Se realizó un PCA incorporando las muestras intencionalmente abocadas, a fin de evaluar su diferencia con el resto de los tequilas originales. El mejor modelo se obtuvo con los datos en bruto, sin escalado y en el intervalo de 215-400 nm. La Figura 6.92 (a) muestra la distribución de los scores. Tres PCs explican el 99.94% de la varianza inicial (PC1: 99.21%, PC2: 0.54% y PC3: 0.19%). Se aprecia que además de la separación de las 3 clases de tequilas a lo largo del PC1, aparece un nuevo grupo correspondiente a tequilas abocados de todas las clases. En la Figura 6.92(b) se puede observar la agrupación de estos tequilas.

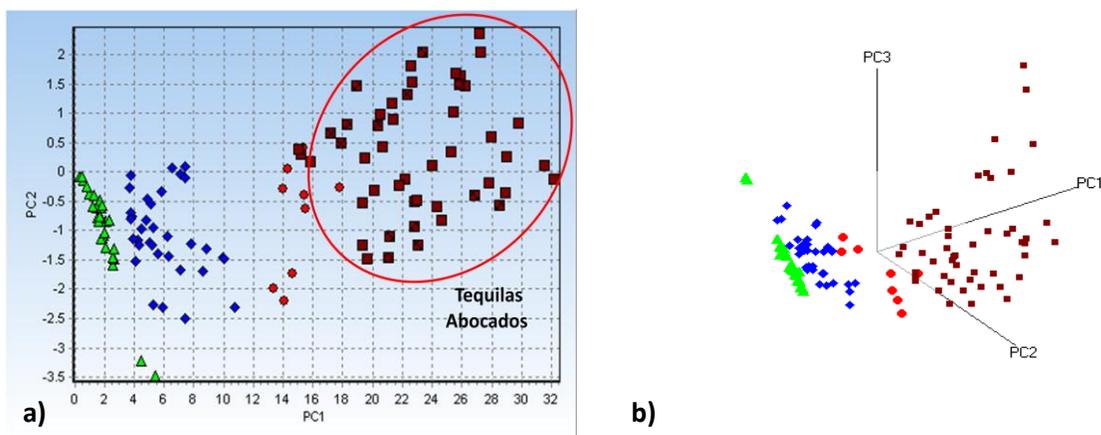


FIGURA 6.92 Gráfica de scores para el conjunto de tequilas del modelo óptimo, con tequilas abocados, sin escalado, 215-400 nm.
a) Subespacio PC1-PC2 b) Subespacio PC1-PC2-PC3

6.2.6.9.3. Análisis *loadings*

En la Figura 6.93 se presentan los *loadings* de este análisis. Las variables son muy semejantes con respecto a los *loadings* de los tequilas sin abocar (Apartado 6.2.1.2), a excepción de la variable 340 nm, lo cual sugiere que podría estar vinculada con el grado abocamiento de los tequilas. Los espectros de las tres clases de tequila abocados de la Figura 6.91 muestran un cambio en el intervalo de 315 a 450 nm, donde se ve la formación de una pequeña banda, debido a la presencia del extracto.

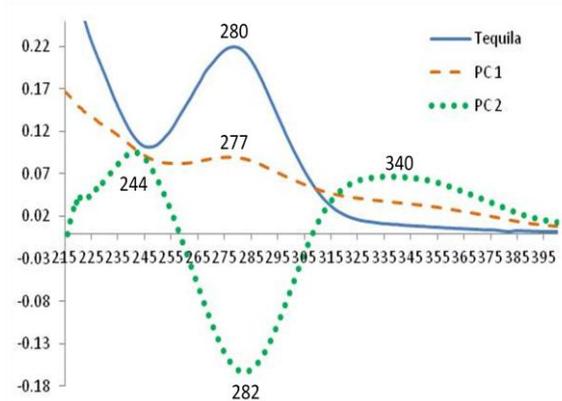


Figura 6. 93 Gráfica de *loadings* de UV-Vis de tequilas abocados, sin escalado, 215-400 nm

6.2.6.9.4. Análisis Cluster (CA)

El análisis cluster con el mejor resultado se obtuvo con el método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea, usando las condiciones óptimas de PCA. El Dendrograma de la Figura 6.94 muestra 2 conjuntos diferentes. En el primero se observa un subgrupo 1a que contiene a los tequilas blancos y el subgrupo 1b donde se ubican los tequilas reposados. En el segundo conjunto se observa el subgrupo 2a constituido por los tequilas añejos y algunos tequilas abocados, y el subgrupo 2b donde se encuentran tequilas abocados.

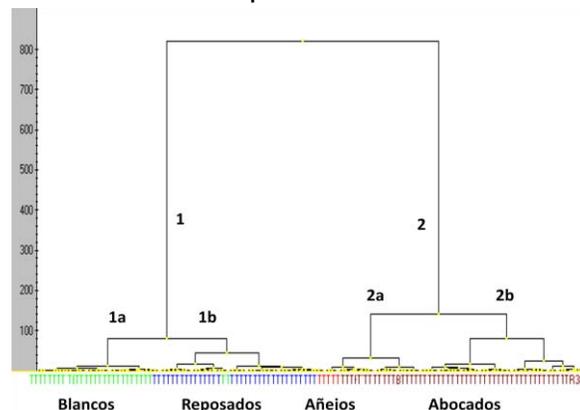


FIGURA 6.94 Dendrograma. Conjunto de tequilas del modelo óptimo con tequilas abocados. Método Algoritmo Ward's y la distancia Euclídea.

7. CONCLUSIONES

1. La combinación de la espectrometría UV-Vis con las técnicas multivariantes de reconocimiento de patrones (Análisis de Componentes Principales, PCA y Análisis Clúster, CA), permitió establecer modelos para diferenciar entre tequilas blancos, reposados y añejos.
2. A través del análisis de los scores y de los espectros originales, se encontró que los tequilas reposados y añejos se ordenaron de acuerdo a su tiempo de reposo, mientras que los tequilas blancos se ubicaron según grado de fermentación.
3. Los modelos establecidos por PCA, se aplicaron, de manera sencilla y rápida, a la identificación de clase, autenticidad y calidad de diferentes muestras de tequila. Asimismo, se consiguió diferenciar entre tequilas abocados y no abocados. También fue posible discriminar entre tequilas originales y los “adulterados” intencionalmente con destilado de caña y alcohol potable. Se verificó que los tequilas del comercio ambulante de Tepito fueron falsos.
4. El análisis de los *loadings* permitió identificar las relaciones existentes entre variables y la estructura de varios compuestos que intervienen en la maduración de los tequilas.
5. La mayoría de los análisis clúster, permitieron confirmar la clasificación entre las tres clases de tequilas, tequilas muestra, tequilas mal agrupados, abocados y adulterados.
6. El presente método quimiométrico permitirá, de manera rápida y sencilla, la identificación de tequilas por su clase, grado de abocamiento, calidad y muestras de dudosa procedencia. Dicho método podría ser utilizado por entidades tales como el Consejo Regulador del Tequila (CRT), la Procuraduría Federal del Consumidor (PROFECO), la Comisión Federal para la Protección de Riesgos Sanitarios (COFREPRIS), así como por casas tequileras o diferentes instancias involucradas en la comercialización del tequila.

8. PROSPECTIVAS

Este trabajo representa el primer paso para explorar la aplicación de técnicas quimiométricas tales como el análisis de componentes principales y el análisis cluster en la identificación de la clase, la autenticidad y la calidad de diversos tequilas. Las muestras fueron adquiridas en comercios de diferente tipo, como vinaterías, tiendas de autoservicio, comercio informal o bien las menos, donadas por casas tequileras.

En una segunda fase, se pretende que la experiencia obtenida en esta tesis, se aproveche para mejorar los modelos, involucrando muestras de tequila previamente caracterizadas por cromatografía de gases, técnica usada actualmente como referencia. Estas muestras podrían ser proporcionadas por el Consejo Regulador del Tequila, Casas Tequileras o bien diferentes instancias involucradas en la comercialización del tequila, interesadas en asimilar estas técnicas quimiométricas, ya que pueden resultarles confiables, eficaces, rápidas y de bajo costo.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Norma Oficial Mexicana NOM-006-SCFI-2012, Bebidas Alcohólicas-Tequila-Especificaciones.
2. Barbosa G. O. (2006). La Luz: Una Opción Para Identificar El Tequila Adulterado. [versión electrónica] Ciencia y Desarrollo (junio). recuperado enero 2013, de <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/196/Articulos/Luzytequila/Luzytequila00.htm>
3. García P. Y. (2010). Detección de adulteraciones en bebidas alcohólicas con el uso de la Quimiometría. [Versión electrónica] Revista Estudiantil Nacional de Ingeniería y Arquitectura vol.1 (No.4). Recuperado marzo 2013, de <http://renia.cujae.edu.cu/index.php/revistacientifica/article/view/86>
4. Vicente R. I. (2002). Diagnóstico del estado de sanidad del agave (Agave tequilana Weber variedad azul) En la zona protegida por la denominación de origen del tequila. Tesis de Maestría. Universidad de Guadalajara.
5. Cruz R. E. (2012). Identificación y cuantificación de los principales compuestos presentes en diferentes tipos de tequilas por cromatografía de gases capilar y técnicas quimiométricas. Tesis de Licenciatura. UNAM, FESC-Cuautitlán.
6. Consejo Regulador de Tequila <http://www.crt.org.mx>
7. Bautista J. M. (2001). El Agave tequilana Weber y la producción de tequila. Acta universitaria. Vol.11, No. 2. Universidad de Guanajuato.
8. http://www.ianchadwick.com/tequila/nom_dot.htm
9. Andrade G. J. M. Análisis Exploratorio de datos y Calibración Multivariante. Curso impartido en la FESC-Cuautitlán, UNAM 2010.
10. Castillo M. M. (2007). Aplicación de la espectroscopia NIR al control analítico de procesos de la industria química. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Barcelona.
11. Peguero G. A. (2010). La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Barcelona.
12. Miller N. J., Miller J.C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. (4ta ed), Madrid. Prentice Hall.
13. Barbosa G. O., Ramos O. G. (2007). UV-vis absorption spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila. Spectrochemical Acta, Part A, 129-134.
14. Ávila, R. J. A. (2010). Evaluación de los parámetros fisicoquímicos del mezcal de Durango para el desarrollo de un índice de calidad. Tesis de Doctorado. Unidad Interdisciplinaria de Biotecnología. Instituto Politécnico Nacional. México.
15. Muñoz-Muñoz, A.C., Barbosa-García, O., Ramos-Ortiz, G., Pichardo Molina, J.L., Maldonado, J.L., López de Alba P.L. & Cervantes-Martínez J. (2007). UV-Vis spectroscopy and multivariate calibration (PLS) as a tool for identification and classification of tequilas. PROCEEDINGS of the 3rd International Workshop on Alcoholic Beverages Authentication.

IWABA.2007. Ed. Guillou and J. Ryder. European Commission, Joint Research Centre.

16. Muñoz-Muñoz, A. C., Pichardo-Molina, J.L., Ramos-Ortíz, G., Barbosa-García O., Maldonado, J.L., Meneses-Nava, M. A., Ornelas-Soto, N.E., Escobedo, A. & López-de-Alba P.L. (2010). Identification and Quantification of Furanic Compounds in Tequila and Mezcal using Spectroscopy and Chemometric Methods. *J. Braz. Chem. Soc.*, 21, 6, 1077-1087.
17. Contreras, U., Barbosa-García, O., Pichardo-Molina, J.L., Ramos-Ortiz, G., Maldonado, J.L., Meneses-Nava, M.A., Ornelas-Soto, N.E. & López-de-Alba. P.L. (2010). Screening method for identification of adulterate and fake tequilas by using UV-VIS spectroscopy and chemometrics. *Food Research International*. 43, 2356-2342.

ANEXO

TABLA 3. Características de los tequilas blancos

Num.	Clave	Tequila blanco	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
1	TB01	Cazadores	1487	100	35
2	TB04	100 Años	1102	mixto	35
3	TB07	Jimador	1119	100	35
4	TB09	Amo	1479	100	38
5	TB12	Arcano	1360	100	38
6	TB13	Orendain	1110	mixto	38
7	TB14	Orendain	1110	mixto	38
8	TB17	Viuda de Romero	1111	mixto	35
9	TB18	Viuda de Romero	1111	mixto	35
10	TB20	Herradura	1119	100	46
11	TB21	Herradura	1119	100	46
12	TB23	Sierra	1451	mixto	38
13	TB24	Espolón	1440	100	38
14	TB25	Puerto Vallarta	1110	mixto	35
15	TB29	Alamo	1529	100	38
16	TB30	Dos Siglos	1122	100	38
17	TB31	Hornitos	1102	100	40
18	TB32	Corralejo	1368	100	38
19	TB33	José Cuervo Tradicional	1122	100	38
20	TB34	Gran Centenario	1122	100	35
21	TB35	De los dorados	1137	mixto	38
22	TB36	San Matías	1103	mixto	38
23	TB37	El Tequileño	1108	mixto	40
24	TB38	Don Agustín	1456	100	35
25	TB39	Don Julio	1449	100	38
26	TB39A	Don Julio	1449	100	38
27	TB40	1800	1122	100	38
28	TB41	La Invencible	1476	mixto	38
29	TB42	El gran jubileo	1445	100	
30	TB43	Los tres toños	1459	100	40
31	TB44	1921	1535	100	40

TABLA 4. Características de los tequilas reposados

Num.	Clave	Tequila reposado	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
1	TR01	Corralejo	1368	100	38
2	TR03	Hornitos	1102	100	38
3	TR04	Hornitos	1102	100	38
4	TR05	José Cuervo	1122	100	38
5	TR06	José Cuervo	1122	100	38
6	TR07	Olmeca Tezon	1111	100	40
7	TR10	Don Ramón	1420	100	38
8	TR12	Viuda de Romero	1111	mx	35
9	TR14	Espolón		mx	
10	TR19	Cazadores	1487	100	38
11	TR20	Jimador	1119	mx	38
12	TR21	Don Manuel	1499	100	38
13	TR22	Olmeca	1111	mx	38
14	TR25	Huitzila Mezcal	Z103C	100	36
15	TR27	1800	1122	100	38
16	TR28	Herradura	1119	100	40
17	TR29	Campo Azul	1416	100	38
18	TR31	Centinela	1140	100	38
19	TR32	Cabrito	1140	mx	38
20	TR33	Sierra	1451	mx	38
21	TR34	Orendain	1110	100	40
22	TR35	Altísima	1443	100	38
23	TR36	Corazón Maya	1560	100	38
24	TR37	Con Orgullo	1360	100	35
25	TR38	Tierra de Caballos	1438	100	35
26	TR39	José Cuervo Tradicional	1122	100	38
27	TR40	Gran Centenario	1122	100	35
28	TR41	Hacienda (Sauza)	1102	mx	35
29	TR42	Corralejo (Tripe Destilado)	1368	100	38
30	TR43	José Cuervo Tradicional	1122	100	38
31	TR44	Don Ramón	1420	100	38
32	TR45	Don Ramón B?	1420	100	38
33	TR46	Don Julio	1449	100	38
34	TR47	Chamucos	1433	100	38
35	TR48	1800	1122	100	38
36	TR49	Tenampa	1122	mx	35

37	TR50	Casa Noble	1137	100	
38	TR51	El estibador	1476	100	38
39	TR52	El Gran jubileo	1445	100	
40	TR53	Los tres toños	1459	100	40
41	TR54	El carguero	1476	100	38
42	TR55	La Invencible	1476	mx	38
43	TR56	El Gran jubileo	1445	100	
44	TR57	Campanario	1443	100	38

TABLA 5. Características de las muestras de los tequilas añejos

Num.	Clave	Tequila añejo	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
1	TA01	Coa de Azul	1142	100	40
2	TA04	Jimador	1119	100	38
3	TA05	Don Agustín	1456	100	38
4	TA07	Con Orgullo	1360	100	38
5	TA08	Gran Centenario	1122	100	38
6	TA09	Campo Azul	1416	100	38
7	TA12	Herradura	1119	100	40
8	TA15	Revolución	1123	100	38
9	TA16	El Gran Jubileo	1445	100	40
10	TA17	Tres Generaciones	1102	100	38
11	TA18	Los Tres Toños	1459	100	40
12	TA19	Corralejo	1368	100	38
13	TA20	Hacienda de Plata	1124	100	38
14	TA21	Hornitos	1102	100	38
15	TA22	1800	1122	100	38
16	TA23	José Cuervo Reserva de la Fam.	1122	100	40
17	TA24	Don Julio	1449	100	38
18	TA25	La Carraza	1476	100	38
19	TA26	Herencia de plata	1124	100	38
20	TA27	Los Tres Toños	1459	100	40

TABLA 6. Características de las muestras de los tequilas: extra añejo, sin especificación, tianguis, Tepito y muestras de bajo costo

Clave	Tequila extra añejo	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
TE01	Los Tres Toños	1459	100	40
Clave	Tequila sin especificación	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
T000	Batallón (No especifica)	1473	mx	38
T001	El Compadre (No especifica)			
T002	El Caxcan (Abocado)			26
Clave	Tequila tianguis	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
TTI01	Herradura	1119	100	40
TTI02	José Cuervo Tradicional	1122	100	38
TTI03	1800	1122	100	38
TTI04	Cazadores	1487	100	38
Clave	Tequila Tepito	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
TPR1	1800 (Reposado)	1122	100	38
TPA2	1800 (Añejo)	1122	100	38
TPR3	Centenario (Reposado)	1122	100	35
TPR4	José Cuervo (Reposado)	1122	100	38
TPR5	Don Julio (Reposado)	1449	100	38
Clave	Tequila muestra	NOM CRT	% Agave	% Alc. Vol.
TMB01	San Matías (blanco)	1103	mx	38
TMR02	San Matías (reposado)	1103	mx	38
TMR03	Arcano (reposado)	1360	100	35
TMJ04	Newton (Joven)	1173	mx	35
TMT05	De los dorados (Joven)	1137	mx	38
TMJ06	Casco Viejo (Joven)	1456	mx	
TMR07	Gran Rancho escondido			
TMR08	Origen desconocido			
TMJ09	La invencible (Joven)	1476	mx	
TMJ10	Casco Viejo (Joven)	1456	mx	
TMB11	Sombrero negro (Blanco)	1124	Mx	35
TMR12	Reserva del señor (Reposado)	1124	100	35
TMR13	Sombrero negro (Reposado)	1124	mx	35

TABLA 7. Características de las muestras José Cuervo

Muestra	Clave	Tiempo de reposo en barricas (meses)
1	TCJC2D	Segundo destilado
2	TCJCB2M	2
3	TCJCB6M	6
4	TCJCB18M	18

TABLA 8. Preparación de tequilas abocados con encino 5 natural saborizante

Clave	Tequila	Encino (µL)	Clave	Tequila	Encino (µL)	Clave	Tequila	Encino (µL)
TB01AB1-5	TB01	5	TR32AB1-5	TB32	5	TA05AB1-5	TB05	5
TB01AB1-10	TB01	10	TR32AB1-10	TB32	10	TA05AB1-10	TB05	10
TB01AB1-15	TB01	15	TR32AB1-15	TB32	15	TA05AB1-15	TB05	15
TB01AB1-20	TB01	20	TR32AB1-20	TB32	20	TA05AB1-20	TB05	20
TB07AB1-5	TB07	5	TR22AB1-5	TB22	5	TA17AB1-5	TB17	5
TB07AB1-10	TB07	10	TR22AB1-10	TB22	10	TA17AB1-10	TB17	10
TB07AB1-15	TB07	15	TR22AB1-15	TB22	15	TA17AB1-15	TB17	15
TB07AB1-20	TB07	20	TR22AB1-20	TB22	20	TA17AB1-20	TB17	20
TB43AB1-5	TB43	5	TR21AB1-5	TB21	5	TA19AB1-5	TB19	5
TB43AB1-10	TB43	10	TR21AB1-10	TB21	10	TA19AB1-10	TB19	10
TB43AB1-15	TB43	15	TR21AB1-15	TB21	15	TA19AB1-15	TB19	15
TB43AB1-20	TB43	20	TR21AB1-20	TB21	20	TA19AB1-20	TB19	20
TB42AB1-5	TB42	5	TR12AB1-5	TB12	5	TA27AB1-5	TB27	5
TB42AB1-10	TB42	10	TR12AB1-10	TB12	10	TA27AB1-10	TB27	10
TB42AB1-15	TB42	15	TR12AB1-15	TB12	15	TA27AB1-15	TB27	15
TB42AB1-20	TB42	20	TR12AB1-20	TB12	20	TA27AB1-20	TB27	20
TB20AB1-5	TB20	5	TR38AB1-5	TB38	5	TA25AB1-5	TB25	5
TB20AB1-10	TB20	10	TR38AB1-10	TB38	10	TA25AB1-10	TB25	10
TB20AB1-15	TB20	15	TR38AB1-15	TB38	15	TA25AB1-15	TB25	15
TB20AB1-20	TB20	20	TR38AB1-20	TB38	20	TA25AB1-20	TB25	20
			TR42AB1-5	TB42	5			
			TR42AB1-10	TB42	10			
			TR42AB1-15	TB42	15			
			TR42AB1-20	TB42	20			
			TR37AB1-5	TB37	5			
			TR37AB1-10	TB37	10			
			TR37AB1-15	TB37	15			
			TR37AB1-20	TB37	20			

TABLA 9. Preparación de tequilas adulterados

Clave	Tequila	Tequila (mL)	Destilado de caña (mL)	Alcohol potable (mL)	% adulteración v/v
TB01DC60	TB01	0.8	1.2		60
TB01DC50	TB01	1.0	1.0		50
TB01DC40	TB01	1.2	0.8		40
TB07DC60	TB07	0.8	1.2		60
TB07DC50	TB07	1.0	1.0		50
TB07DC40	TB07	1.2	0.8		40
TB43DC60	TB43	0.8	1.2		60
TB43DC50	TB43	1.0	1.0		50
TB43DC40	TB43	1.2	0.8		40
TB42DC60	TB42	0.8	1.2		60
TB42DC50	TB42	1.0	1.0		50
TB42DC40	TB42	1.2	0.8		40
TB01AL60	TB01	0.8		1.2	60
TB01AL50	TB01	1.0		1.0	50
TB01AL40	TB01	1.2		0.8	40
TB07AL60	TB07	0.8		1.2	60
TB07AL50	TB07	1.0		1.0	50
TB07AL40	TB07	1.2		0.8	40
TB43AL60	TB43	0.8		1.2	60
TB43AL50	TB43	1.0		1.0	50
TB43AL40	TB43	1.2		0.8	40
TB42AL60	TB42	0.8		1.2	60
TB42AL50	TB42	1.0		1.0	50
TB42AL40	TB42	1.2		0.8	40
TR22DC60	TR22	0.8	1.2		60
TR22DC50	TR22	1.0	1.0		50
TR22DC40	TR22	1.2	0.8		40
TR12DC60	TR12	0.8	1.2		60
TR12DC50	TR12	1.0	1.0		50
TR12DC40	TR12	1.2	0.8		40
TR37DC60	TR37	0.8	1.2		60
TR37DC50	TR37	1.0	1.0		50
TR37DC40	TR37	1.2	0.8		40
TR22AL60	TR22	0.8		1.2	60
TR22AL50	TR22	1.0		1.0	50
TR22AL40	TR22	1.2		0.8	40
TR12AL60	TR12	0.8		1.2	60
TR12AL50	TR12	1.0		1.0	50

TR12AL40	TR12	1.2		0.8	40
TR37AL60	TR37	0.8		1.2	60
TR37AL50	TR37	1.0		1.0	50
TR37AL40	TR37	1.2		0.8	40
TA17DC60	TA17	0.8	1.2		60
TA17DC50	TA17	1.0	1.0		50
TA17DC40	TA17	1.2	0.8		40
TA05DC60	TA05	0.8	1.2		60
TA05DC50	TA05	1.0	1.0		50
TA05DC40	TA05	1.2	0.8		40
TA19DC60	TA19	0.8	1.2		60
TA19DC50	TA19	1.0	1.0		50
TA19DC40	TA19	1.2	0.8		40
TA27DC60	TA27	0.8	1.2		60
TA27DC50	TA27	1.0	1.0		50
TA27DC40	TA27	1.2	0.8		40
TA25DC60	TA25	0.8	1.2		60
TA25DC50	TA25	1.0	1.0		50
TA25DC40	TA25	1.2	0.8		40
TA17AL60	TA17	0.8		1.2	60
TA17AL50	TA17	1.0		1.0	50
TA17AL40	TA17	1.2		0.8	40
TA05AL60	TA05	0.8		1.2	60
TA05AL50	TA05	1.0		1.0	50
TA05AL40	TA05	1.2		0.8	40
TA19AL60	TA19	0.8		1.2	60
TA19AL50	TA19	1.0		1.0	50
TA19AL40	TA19	1.2		0.8	40
TA27AL60	TA27	0.8		1.2	60
TA27AL50	TA27	1.0		1.0	50
TA27AL40	TA27	1.2		0.8	40
TA25AL60	TA25	0.8		1.2	60
TA25AL50	TA25	1.0		1.0	50
TA25AL40	TA25	1.2		0.8	40