

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

**Espectroscopía de transmisión THz de
huellas de tequila: Introducción al
análisis de calidad**

por

Felipe Eduardo Perea Parrales

Una tesis presentada para cumplir los requerimientos y obtener
el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas

en la

Facultad de Ciencias

Nanociencia, Nanotecnología y Energías Alternativas

8 de marzo de 2017

Declaración de Autoría

I, Felipe Eduardo Perea Parrales, declara que la presente tesis es titulada, "Espectroscopía de transmisión THz de huellas de tequila: Introducción al análisis de calidad", y el trabajo presente es hecho por el mi. asi que confirmo que:

- Este trabajo ha sido hecho completamente durante mi estancia de investigación de tesis en la Universidad.
- Si alguna parte de esta tesis esta contenida en alguna otra de la misma Universidad, esta escrito.
- Donde he consultado el trabajo publicado por otros, he dejado claro
- Donde he usado el trabajo publicado por otros, he citado a las referencias, con excepcion de las citas el demás trabajo es completamente de esta tesis
- He consultado en los articulos relacionados para producir el contenido de esta tesis
- He dado créditos a las personas que contribuyeron con trabajo que fue vital para la elaboración de esta tesis

Firmado:

Fecha:

”Lo que hoy queremos es tener un contacto más cercano y mejorar nuestro entendimiento como individuos y comunidades en el mundo entero, así como la eliminación del egoísmo y el orgullo, siempre propenso a empujar el mundo hacia la barbarie primitiva y el conflicto... La paz solo nos puede llegar como la consecuencia natural de una iluminación universal”

Nikola Tesla

Resumen

Facultad de Ciencias

Nanociencia, Nanotecnología y Energías Alternativas

Licenciado en Física

por Felipe Eduardo Perea Parrales

Las tecnologías de THz son aquellas que utilizan frecuencias del espectro electromagnético en el rango de 1 a 0.03 mm de longitud de onda. A este rango también se le conoce como el "gap THz" pues, además de que existen muy pocas fuentes naturales que lo radien, también ha sido sin lugar a dudas el rango que ha presentado un reto tecnológico mayor históricamente, para poderse emitir y detectar. La importancia del desarrollo de dichas tecnologías radica en la habilidad de estas ondas para penetrar la mayoría de los materiales a excepción de los materiales demasiado densos, metales y agua. Esta región comparte una propiedad básica con la de infrarrojo y microondas, su radiación es no-ionizante, es decir, no transporta la suficiente energía cuántica como para separar un electrón de una molécula. En lugar de generar iones su energía es únicamente suficiente como para excitar el movimiento de un electrón desde un estado de energía a otro estado superior. Si el material es de origen biológico la penetración no lo daaría en absoluto, caso contrario a lo que sucede con los rayos X. En el presente estudio se aprovecharon las propiedades de esta radiación para caracterizar huellas biológicas derivadas del Tequila con ayuda de un espectrómetro de transmisión en el rango de THz de 200 GHz a 1800 GHz. Los modos rotacionales y vibracionales de muchas de las moléculas contenidas en las huellas se distribuyen en la banda de los THz. Estos modos pueden ser observados como picos de absorción en el espectro de los THz, y usando la localización y amplitud de estos picos de absorción se pueden identificar las diferentes moléculas. Por otro lado en México existen 120 bodegas productoras de vino y para 2020 la industria vitivinícola mexicana podría crecer del 30 al 50 por ciento si se invierte de manera adecuada en las hectáreas disponibles dela región; y referente al Tequila, México al adquirir la denominación del origen de este producto del agave, se convierte como el único proveedor mundial, llegando a exportar cerca de 400 litros por minuto. Este estudio pretende sentar las bases para evaluar cuantitativamente la calidad o adulteración de ambos productos, a traves de espectroscopía THz. A traves de las lineas de absorción, se pretende identificar los probables contaminantes y definir parametros relacionados con el sabor, acidez, ligereza y características generales de estas bebidas de origen mexicano

Agradecimientos

- El presente trabajo de tesis se ha llevado a cabo con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en la modalidad de beca nacional con número 407502. Se hacen los correspondientes agradecimientos.
- Quiero agradecer a mis padres por brindarme la oportunidad de desarrollarme humana y profesionalmente.
- A mi Director de tesis, Víctor Hugo Méndez, por la oportunidad de trabajar en este proyecto, su gran dirección y paciencia. A la Dra. Leticia Vega por su apoyo en la sección de espectroscopía Raman y TDS.
- A todos aquellos que, desde los inicios de la facultad de ciencias, pusieron incontables y anónimos esfuerzos para construir el espacio donde las mentes jóvenes tienen oportunidad de alcanzar sus metas profesionales en la ciencia. Y a los excelentes maestros que me guiaron por este camino de asombro ante la creación.
- A Fabián Jiménez Nieto y Hector Haro Cabrero por su apoyo imprescindible.

Índice general

Declaración de Autoría	I
Resumen	III
Agradecimientos	IV
Lista de Figuras	VII
Glosario	IX
1. Introducción	1
1.1. El Tequila	1
1.1.1. Características técnicas del Tequila	2
1.2. Espectro Electromagnético	4
1.2.1. La banda Terahertz	5
1.3. Aplicaciones de la radiación Terahertz	7
1.4. Descripción del trabajo	10
2. Espectroscopía de Transmisión en Terahertz	11
2.1. Espectroscopía terahertz en el dominio del tiempo	11
2.1.1. Caracterización mediante Thz-TDS	12
2.1.2. Análisis y transformada de Fourier	13
2.1.3. Configuración del sistema THz-TDS	14
2.2. Espectroscopía terahertz en el dominio de la frecuencia	15
2.2.1. Sistema THz-FDS	15
2.2.2. Caracterización mediante Thz-FDS	17
2.3. Espectroscopía Raman	18
2.3.1. Modos de vibración molecular Raman	18
3. Técnica de caracterización del Tequila y Resultados	21
3.1. Técnicas Experimentales para la caracterización en THz	21
3.1.1. Preparación de muestras con alto nivel de absorción	21
3.1.2. Adecuación y desarrollo de portaobjetos THz	22
3.1.3. Acondicionamiento técnico del espectrómetro	26
3.1.4. Obtención de espectros en el dominio de la frecuencia THz	26

3.1.5. Procesamiento de la señal THz-FDS: Tratamiento de ruido, espectro atmosférico y suavizado	28
3.2. Aplicación a las huellas orgánicas del Tequila	31
3.2.1. Resultados	31
3.2.1.1. Espectro del Tequila Blanco	31
3.2.1.2. Espectro del Tequila Reposado	34
3.2.1.3. Espectro del Tequila Añejo	35
3.2.2. Características Reproducibles	37
3.2.2.1. Tequila Blanco	38
3.2.2.2. Tequila Reposado	39
3.2.2.3. Tequila Añejo	39
3.2.3. Resultado de Reproducibilidad para la técnica THz	40
3.3. Técnicas experimentales de Espectroscopía Raman	41
3.3.1. Preparación de muestras de Tequila para Raman y especificaciones técnicas del espectrómetro	41
3.3.2. Selección de portaobjetos en Raman e Identificación del comportamiento vibracional	41
3.3.3. Resultados y Discusión de Espectroscopía Raman	45
4. Conclusión	49
4.1. Trabajo a futuro	50
Bibliografía	51
A. Codigos de Matlab	54
B. Componentes del Tequila	55
C. Bitácora del proceso de destilación Tequila Añejo	57
D. Diseño de la cámara atmosférica para el sistema THz-FDS	58

Índice de figuras

1.1. Diosa Mayahuel	1
1.2. gap THz	6
1.3. Tomografía dental en THz	7
1.4. Escaneo de seguridad THz	8
1.5. Control de calidad no destructivo con THz	8
1.6. Imagen generada con Radar Thz de tanque militar	9
2.1. Campo electrico THz-TDS	11
2.2. Reflexiones internas en una muestra	12
2.3. Campos electricos THz-TDWS	12
2.4. Configuracion del sistema THz-TDS	14
2.5. Esquema de procesos de acomplamiento para THz-FDS	15
2.6. Sistema PB7200 homodino	16
2.7. Riel metalico para sistema THz-FDS	17
2.8. Diagrama energetico Raman	19
2.9. Ejemplo de espectro Raman	20
3.1. Sistema de destilacion	23
3.2. Espectros de portaobjetos THz	25
3.3. Espectro de referencia tipico de una celda de cuarzol	27
3.4. SNR y Rango Dinamico. THz-FDS	29
3.5. Ruido Blanco y Azul	29
3.6. Suavizado a dos iteraciones de un espectro de Tequila Blanco	30
3.7. Espectro de Tequila Blanco1	32
3.8. Espectro de Tequila Blanco 2	33
3.9. Espectro de Tequila Reposado 1	34
3.10. Espectro de Tequila Reposado 2	35
3.11. Espectro de Tequila Añejo 1	35
3.12. Espectro de Tequila Añejo 2	36
3.13. Espectro de Tequila Añejo 3	36
3.14. Espectro de Tequila Añejo 4	37
3.15. Forma caracteristica	38
3.16. Espectro reproducible del Tequila Blanco	38
3.17. Espectro reproducible del Tequila Reposado	39
3.18. Espectro reproducible del Tequila Anejo	40
3.19. Espectros Raman de los viales de a) plastico, b) vidrio y c) aluminio	42
3.20. Espectro Raman para linea de excitacion 532 nm a) agua y b) etanol	43
3.21. Espectro Raman para linea de excitacion 785 nm a) agua y b) etanol	44

3.22. Espectros de muestras de tequila anejo, reposado y blanco con la línea de 532 nm	47
3.23. Espectros de muestras de tequila anejo, reposado y blanco con la línea de 785nm	48

Glosario

THz	Terahertz
GHz	Gigahertz
FDS	Frecuency Domain Spectroscopy
TDS	Time domain Domain Spectroscopy
EM	ElectroMagnético
UV	UltraVioleta
Inulinas	Familia de polisacáridos, compuestos de cadenas moleculares de fructosa

A ustedes que son Yo y a nosotros que somos Tú ...

Capítulo 1

Introducción

1.1. El Tequila

La Diosa Mayahuel, símbolo de la fertilidad de la tierra, al ser convertida en maguey, brindó a los mexicas los dones necesarios para sobrevivir. Quetzalcóatl, el dios de la bondad y la nobleza, enseñó a los hombres los secretos para que los aprovecharan mientras que, Tezcatlipoca, el dios de la envidia, mostró el poder de su espejo negro para que todo el entorno se viera distorsionado. Es así como transita entre las épocas doradas y oscuras la historia del Tequila mexicano



FIGURA 1.1: La diosa de la fertilidad 'Mayahuel' (glifo mexicana)

Mas allá de la leyenda, se cree que los nativos de lo que hoy constituye el estado de Jalisco debieron refugiarse en alguna cueva o refugio aledaño a algún campo de agaves consecuencia de una tormenta. Algunos rayos cayeron en el corazón de las plantas quemándolas, lo que provocó el cocimiento de los almidones y fibras produciendo una forma de miel. Cuando la tormenta cesó, los habitantes pudieron deleitarse con el aroma agradable de la miel y la tierra húmeda traído por el viento. Quizás uno de ellos atrevióse a probar el presente de la tierra ofreciéndolo después a los demás, descubriendo así la utilidad de la planta. Luego llevándolo a sus aposentos para aromatizarlos y olvidándolo durante varios días descubrió las burbujas que se formaban de la masa blanquecina. Seducido por las anteriores experiencias volvió a probarlo descubriendo esta vez, entre los sabores enriquecidos, un cambio en su personalidad y de ahí que el liquido se considerará

un regalo de los dioses.

Los historiadores establecen que en lo que ahora son los estados de Jalisco, Nayarit, Colima, Aguascalientes y una fracción de los estados de Sinaloa, Zacatecas y San Luis Potosí, existió una alianza de tribus indígenas. La zona que ocuparon se llamó Chimalhuacán. Los chimalhuacanos, (llamados así debido al penacho "Chimalli" que portaban), se dedicaron a trabajar el campo de manera solidaria, elaborando herramientas con las piedras de obsidiana a las que denominaban *tecatlis*. A los hombres que trabajaban las piedras se les llamó Tecatlis o Tecuilos, por lo que a la fuerza de la costumbre, el poblado que ocupaban (antes Teochinchán) se le terminó llamando Tecuila y finalmente *Tequila*. Los nativos de estas tierras utilizaron el producto no sólo como bebida embriagante, sino que fue parte de su consumo habitual, sobre todo entre los sacerdotes, entre la nobleza, entre los viejos, entre los enfermos y embarazadas. En realidad, el tequila tal como lo conocemos hoy, se debe al proceso de destilación que introdujeron los españoles a su llegada, que a su vez aprendieron de los árabes. Estos decidieron destilar la bebida original para purificarla y obtener un producto más fuerte, dando paso al llamado vino de mezcal de tequila. Los españoles fomentaron la producción del agave y sentaron las bases para la elaboración del producto característico de la zona. En 1758 el corregidor de la Nueva Galicia dio la primera concesión para fabricar el destilado a José Antonio Cuervo. La fábrica de tequila y vino mezcal "La Perseverancia" sería la primera en producir exportaciones en 1888.

1.1.1. Características técnicas del Tequila

El tequila es una bebida alcohólica obtenida al destilar las cabezas de Agave tequilana Weber variedad azul, única subespecie permitida en su elaboración, y originalmente sólo cultivada en la región de Tequila. Su característico aroma y sabor se debe a una gran variedad de compuestos volátiles, entre los que figuran alcoholes superiores, aldehídos, ácidos grasos, ésteres, compuestos azufrados y algunos compuestos fenólicos, los cuales son percibidos por los nervios olfatorios ubicados al final de la nariz, que son usados como una herramienta analítica. Los volátiles aromáticos livianos (de bajo peso molecular, polares y compuestos hidrofílicos) son percibidos en un primer momento y, generalmente, tienen mayor impacto en la percepción humana[1].

El proceso de manufactura del tequila consiste en cosechar las pias del agave, cortar las hojas del tallo y posteriormente cocinarlas en un horno para convertir las *inulinas* en una mezcla compuesta principalmente de fructosa y glucosa. Los azúcares son extraídos mediante un proceso de molienda y presionado y luego son fermentados con levadura en cubas, usando típicamente *Saccharomyces cerevisiae*. Para producir un tequila de calidad superior y poder ser denominado 100 % de agave debe fermentarse sin agregar

ningún otro tipo de azúcares ajenos a la planta del agave. (Cuando se agrega un 49 % de azúcar de caña y/o el sorgo se produce un tequila mixto de baja calidad). La mezcla fermentada es doblemente destilada y su producto es diluido para obtener un contenido de alcohol de entre 35 y 55 % del volumen. El producto final es transparente y carente de color, sin embargo la mayoría de los tequilas de calidad superior son añejados en barricas de roble o encino, con lo cual adquieren una gama de color de amarillo pálido a dorado[2].

Las especificaciones fisicoquímicas aceptadas por la Norma Oficial Mexicana NOM-006-SCFI-2012 de Bebidas Alcohólicas-Tequila son las siguientes:

- 35 a 55 % en volumen de etanol;
- 50 a 500 mg/100 mL de alcoholes superiores (referidos al etanol puro);
- 30 a 300 mg/100 mL de metanol;
- 0 a 40 mg/100 mL de aldehídos;
- 2 a 250 mg/100 mL de ésteres;
- 0 a 4 mg/100 mL de furfural

Varios estudios se han realizado para identificar los componentes principales que intervienen en el sabor y aroma del tequila. Entre los más importantes análisis se encuentran los de cromatografía de gas de alta resolución y espectrómetro de masas por Benn y Peppard (1996) donde se encontraron más de 175 componentes. (*ver apéndice de componentes*). La mayoría, 50 de ellos se identificaron en el grupo de los ésteres siendo productos directos del metabolismo de la levadura o formándose subsecuentemente durante el proceso de añejamiento por la esterificación de los ácidos grasos en presencia de etanol a altas concentraciones. 20 alcoholes fueron detectados, algunos de ellos adicionalmente en combinación con aldehídos como acetales, presumiblemente formados al añejar. 25 acetales se encontraron, acetaldehído siendo el más prominente del total. Más de 10 ácidos originados en la fermentación y aproximadamente 25 terpenoides derivados directos del cactus del agave. El resto de los componentes se identificaron como ketonas, furanos, compuestos azufrados y algunos fenoles.[2].

Es importante señalar que la concentración de tales componentes son de vital importancia en la calidad y pureza del tequila. Lachenmeier et al. (2006), comparó 31 muestras de tequila 100 % agave contra 25 muestras de tequila mixto usando cromatografía iónica y de gas. Los resultados mostraron que los tequilas puros de agave contienen notables niveles superiores en concentración de metanol, 2-metil-1-butenol y 2-Feniletanol, lo cual se puede considerar una huella genuina de un tequila de alta calidad que no se puede

encontrar en los productos adulterados.[3] Estos últimos muchas veces son viciosamente etiquetados como productos 100 % agave, incluso algunas veces se les añaden alcoholes de otras fuentes dando lugar a fraudes.

En cuestión de volumen, el etanol y agua dominan la composición química del tequila. Por lo tanto, la técnica de espectro fluorescente en UV se ha propuesto para caracterizar la pureza del tequila. J.M. de la Rosa Vázquez et al. (2015) encontró resultados indicando que bajo la longitud de onda de 255 nm, mezclas de diferentes proporciones en porcentaje de etanol y agua emiten patrones fluorescentes útiles para discriminar tequilas falsificados y adulterados de tequilas genuinos. Del mismo modo sostiene que su técnica se complementa usando el rango espectral de 255 a 405 nm en modo de transmisión y que es posible distinguir a simple vista la diferencia en excitación espectral entre los tequilas falsos y genuinos correspondientes a la fluorescencia de 330, 365 y 405 nm.[4]

Se han empleado también técnicas para el análisis de adulterantes en las bebidas alcohólicas como la espectrometría de infrarrojos cercanos [5, 6].

1.2. Espectro Electromagnético

La naturaleza de la luz, fenómeno de gran importancia para el hombre, no fue abordado de forma científicamente rigurosa hasta la segunda mitad del siglo XVII, cuando los notables científicos Issac Newton (1642-1727) y Christian Huygens (1629-1695) propusieron dos teorías antagonicas para la interpretación de los fenómenos luminosos: La teoría corpuscular y ondulatoria respectivamente. A partir de este momento comenzó a desarrollarse una teoría orgánica de la luz. Nuevos conocimientos acerca de la naturaleza de las ondas luminosas provinieron de otras ramas de la física, en concreto del campo del electromagnetismo. Hacia 1860, Maxwell elaboró una descripción matemática de los campos electromagnéticos, generados por cargas eléctricas oscilantes. A partir de la solución de las ecuaciones de Maxwell es posible deducir la variación en el espacio y en el tiempo de los campos magnéticos y eléctricos, y al mismo tiempo se pone de manifiesto que una carga eléctrica oscilante genera una onda electromagnética transversal que también se propaga en el vacío. En 1886, Heinrich E. Hertz logró demostrar experimentalmente, basado en los fenómenos de interferencia y reflexión, que la electricidad se propaga mediante ondas. Las primeras ondas electromagnéticas obtenidas por Hertz poseían una longitud de onda de 66 cm y gracias a la teoría de Maxwell se dedujo que viajaban a la velocidad de la luz concluyendo que se trataba del mismo fenómeno ondulatorio. Actualmente se sabe que el espectro visible representa sólo una pequeña fracción de la luz en su completa gama electromagnética. Desde ondas de varios centenares de kilómetros de longitud de onda (utilizadas en radionavegación), se pasa a las radioondas

(de 1 km a 1 m), empleadas en televisión, radar, radioastronomía, etc, y a las radiaciones térmicas (rayos infrarrojos), cuya longitud de onda es de 1 mm a 750 nanómetros. El espectro visible comprende el rango de 390 a 750 nanómetros y existe también el campo de radiaciones cuya frecuencia es superior a la de la luz visible cuya longitud de onda es del orden de mil millones de veces inferior.

1.2.1. La banda Terahertz

Históricamente la radiación EM ha sido clasificada según el método para generarla. En general, hay dos grupos de fuentes radiantes distinguidas por la naturaleza de sus emisores. Los emisores de baja frecuencia, que son típicamente dispositivos electrónicos que radian haciendo vibrar cargas eléctricas usando transistores, antenas o tubos de vacío, y los emisores de alta frecuencia que son casi exclusivamente sistemas cuánticos de moléculas, átomos y núcleos, cuya frecuencia de radiación esta definida por la diferencia de energía entre sus estados cuánticos durante un proceso de relajación. Además de hacer esta distinción debemos hacer notar que teóricamente no hay limites en frecuencia para la de radiación, pero desde hace alrededor de 20 años, existía una brecha tecnológica en el espectro donde habían muy pocas fuentes potentes limitando a los científicos a comprender esta región que actualmente sabemos tiene muchos fenómenos de interés en diversas áreas como la detección de cáncer, la caracterización de proteínas y semiconductores, la industria de la seguridad, etc.

Esta brecha se localiza enseguida de los infrarrojos lejanos y se llama también banda terahertz formada por el rango de frecuencias de 300 Ghz a 10 Thz (10 cm^{-1} a 300 cm^{-1} , $1000\text{ }\mu\text{m}$ a $30\text{ }\mu\text{m}$, 1 meV a 41 meV). Los dispositivos electrónicos fallan en emitir en esta brecha debido a las propiedades intrínsecas de los transistores que los limitan en sus frecuencias de sincronización hasta el rango de los picosegundos, donde se vuelve comparable con el tiempo de vida de los portadores, haciendo al transistor una puerta abierta durante todo el ciclo. Las fuentes cuánticas fallan solo emiten líneas discretas dentro de la brecha haciendo la construcción de láseres en la banda completa un problema técnico demasiado complejo. Luego también encontramos problemas en los detectores electrónicos que una vez se ven limitados por la respuesta de los transistores.

Se han hecho grandes esfuerzos para cerrar esta brecha, y se pueden clasificar bajo 6 enfoques principales[7]:

1. Láseres de cascada cuántica: Usan semiconductores nanoestructurados de pozo cuántico, creados por métodos epitaxiales, que permiten el desarrollo de cascadas cuánticas en la región de terahertz.

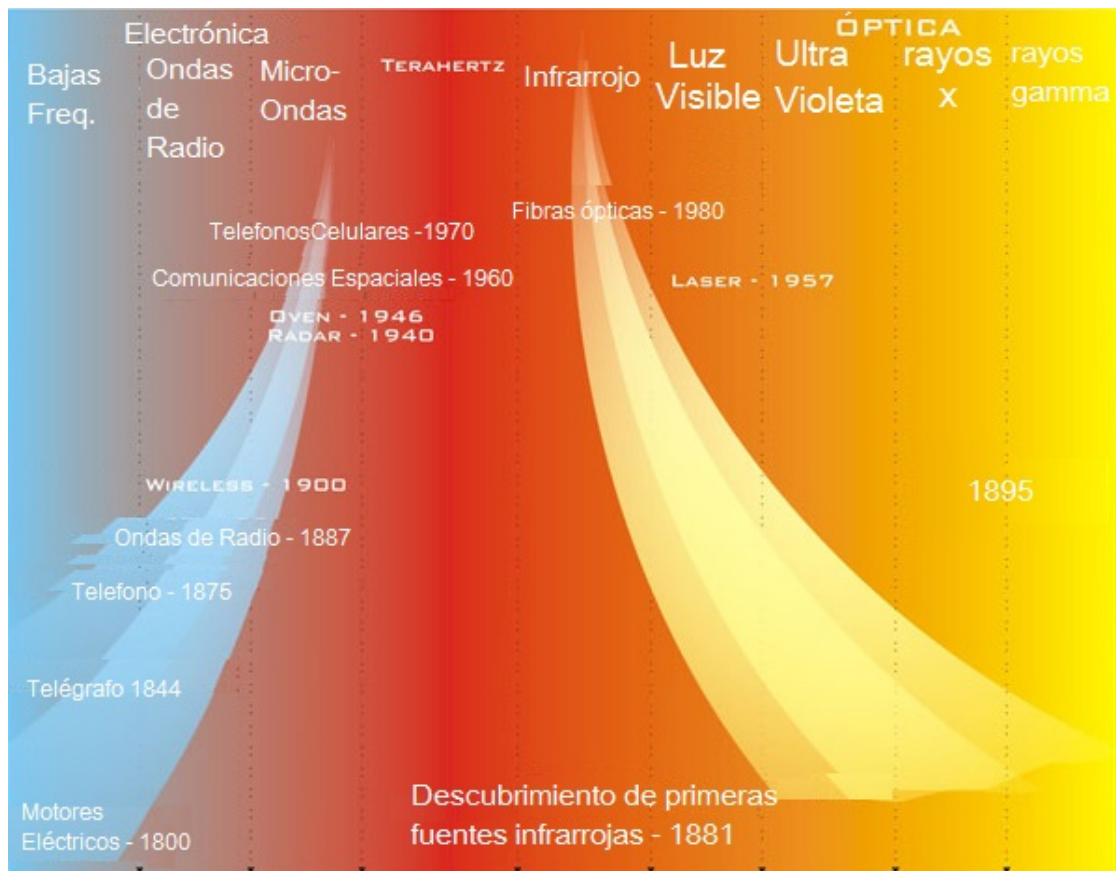


FIGURA 1.2: La brecha Terahertz y el desarrollo histórico de las fuentes emisoras

2. Láseres de p-GE: Se basan en las transiciones entre huecos pesados y huecos ligeros en las bandas de Germanio dopado tipo p
3. Transistores: La corporación Intel ha desarrollado transistores capaces de operar en frecuencias que exceden 1 Thz
4. Láseres de electrones libres: Estos láseres son actualmente los que ofrecen las fuentes más potentes de emisión terahertz basados en aceleradores de alta energía de electrones libres. Pero el tamaño de sus instalaciones es muy grande y necesitan muchos dispositivos de apoyo y control
5. Espectroscopia del dominio del tiempo: Apoyada en láseres de ultra-corta duración del orden de femtosegundos la espectroscopia del dominio del tiempo, o TDS por sus siglas en inglés, ha desarrollado una nueva técnica para la emisión y detección de la radiación en terahertz
6. Espectroscopia del dominio de la frecuencia. Recientemente Bakman Technologies ha desarrollado espectrómetros con la ayuda de foto-mecladores y semiconductores de arseniuro de galio capaces de barrer el espectro de terahertz de 200 GHz a

1800 Ghz trabajando desde temperatura ambiente. El presente trabajo se apoya en esta técnica espectroscópica principalmente

1.3. Aplicaciones de la radiación Terahertz

Gracias a los recientes avances logrados por las tecnologías THz se observa un incremento constante en las aplicaciones de la banda de manera que sería difícil enumerarlas todas, pero las fuentes sealan casi siempre los siguientes campos[8]:

- **Aplicaciones en biomedicina.** Muchas macromoléculas biológicas (como el DNA) tienen modos de vibración y rotación localizados en la banda THz. Por lo tanto la radiación THz puede utilizarse para diagnóstico de enfermedades, detección de organismos y toma de imágenes. Los THz son un buen sustituto en el campo de la tomografía para los rayos X, habidos de la ventaja de no tener la suficiente energía para ionizar y por ende daar las muestras. Aunque presenta la desventaja de ser fuertemente absorbido por el agua.

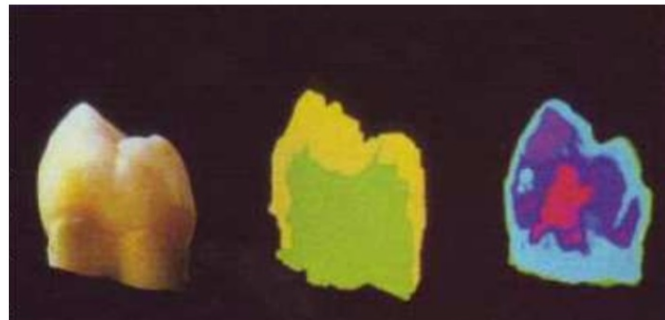


FIGURA 1.3: Tomografía dental en THz

- **Monitoreo de seguridad y Control de calidad.** La radiación THz es capaz de detectar contaminantes, biológicos y químicos, y por lo tanto puede ser usada para monitorear los procesos de producción de alimentos y su preservación. Por otro lado, debido a su gran capacidad de penetración, pueden ser usados para detectar objetos peligrosos como metales, explosivos, drogas, armamento, etc., sin daar ni entrar en contacto con los sujetos a prueba. Los THz han probado ser absolutamente inofensivos para los seres humanos.



FIGURA 1.4: Escaneo de seguridad THz

- **Pruebas no destructivas.** La misma capacidad de penetración de los THz les permite ser usados en probando productos terminados sin necesidad de destruirlos. La NASA ha escogido los THz como una forma de detectar defectos en las capas internas de sus transbordadores espaciales hechas principalmente de espumas aislantes que los THz pueden penetrar fácilmente. Otras aplicaciones en el área de control de calidad han sido probadas por empresas como Nestlé para medir la homogeneidad de la distribución de almendras en sus chocolates.

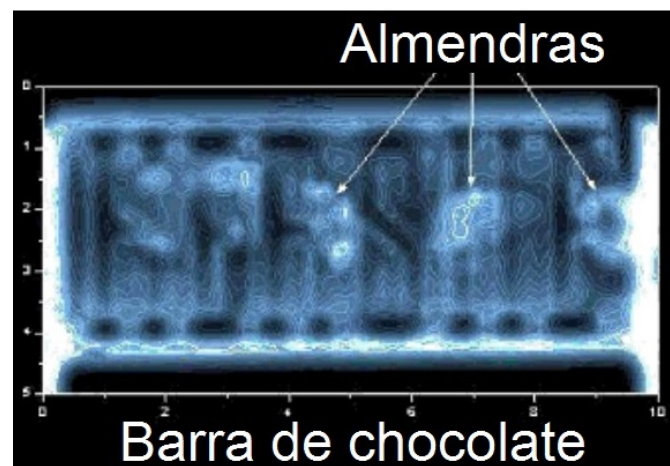


FIGURA 1.5: Control de calidad no destructivo con THz

- **Astronomía e investigación atmosférica.** Los THz podrían ser usados para detectar moléculas de agua, monóxido de carbono, nitrógeno, y oxígeno en la atmósfera. Lo cual tiene aplicaciones para la protección ambiental y el monitoreo de

la capa de ozono. Asimismo la banda THz es de grave importancia para conocer mas acerca de la ultra-alta resolución del universo y el estudio de la formación interestelar.

- **Comunicaciones inalámbricas de corta distancia.** Se pueden obtener transmisiones de 10 Gbps usando THz siendo de cientos a miles de veces mas rápidos que las tecnologías de ultra-ancho de banda actuales. Algunos expertos predicen que en un futuro próximo las redes de comunicación actuales se reemplazaran por redes inalámbricas THz de corta distancia.
- **Aplicaciones militares.**
 1. *Comunicaciones seguras.* En el espacio vacío la transmisión de THz no tiene perdidas y además cuenta con un mejor ancho de banda, haciendo mas fácil la alineación a grandes distancias. Su uso puede mejorar las comunicaciones seguras entre satélites y estaciones espaciales.
 2. *Anti-camulflaje.* Un radar THz puede emitir decenas de miles de especies de frecuencias así como pulsos de picosegundos y nanosegundos con niveles de potencia del orden de Giga Watts. Esto presenta muchas ventajas y capacidades que los radares ordinarios no tienen.



FIGURA 1.6: Imagen generada con Radar Thz de tanque militar

3. *Detección de agentes químicos y biológicos.* Debido a que el espectro THz es altamente sensible a moléculas biológicas y químicas se puede usar para detectar agentes en el ambiente inmediato en un campo de guerra a través de humo y polvo o cualquier condición climatológica

1.4. Descripción del trabajo

La tesis está organizada como sigue:

- **Capítulo 2:** Contiene una introducción a los fundamentales de las dos técnicas espectroscópicas, THz-TDS y THz-FDS, que se utilizaron para la caracterización de el tequila. El análisis y el uso de equipo de laboratorio para THz-TDS fueron hechos en colaboración con el equipo de trabajo del Dr. Enrique Castro Camus, investigador del CIO A. C. en León, Guanajuato. Mientras que la técnica THz-FDS fue elaborada en los laboratorios del CIACYT en San Luis Potosí, San Luis Potosí.
- **Capítulo 3:** En este capítulo se hace una descripción de las técnicas experimentales desarrolladas para conseguir portaobjetos funcionales para la espectroscopia THz, los procesos de preparación de muestras de Tequila para introducirlas en los espectrómetros y el acondicionamiento del equipo disponible de laboratorio y su entorno, que se consideró necesario para su óptimo funcionamiento. Asimismo el contenido de este capítulo está dedicado a exponer los resultados obtenidos por los análisis en el espectro THz de las huellas orgánicas del tequila.
- **Capítulo 5:** Por último este capítulo contiene la discusión de los resultados extraídos por esta caracterización y propone el trabajo a futuro conveniente para continuar con el análisis de forma eficaz y concreta.

Capítulo 2

Espectroscopía de Transmisión en Terahertz

2.1. Espectroscopía terahertz en el dominio del tiempo

La mayoría de las técnicas espectroscópicas están basadas en la relación entre la irradiancia reflejada o transmitida a través de una muestra como función de la longitud de onda. Los nuevos retos introducidos por la brecha THz motivaron a Auston et al. (1985) a demostrar que es posible detectar y emitir ciclos individuales con componentes de frecuencia en la región THz. La espectroscopia en el dominio del tiempo, TDS por sus siglas en ingles, se basa en registrar el campo eléctrico de estos ciclos individuales de radiación transmitidos o reflejados a través de una muestra. Esto convierte la TDS en una técnica sensible a la amplitud y a la fase, permitiendo la medición de las propiedades dieléctricas complejas de los materiales[7].

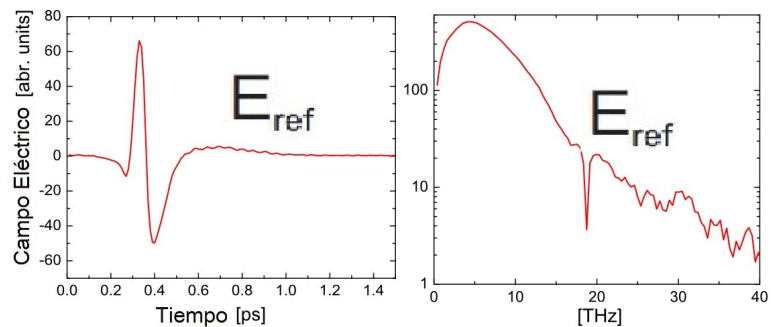


FIGURA 2.1: Funcion de campo electrico en el dominio del tiempo del espectrometro registrado como campo de referencia E_{ref}

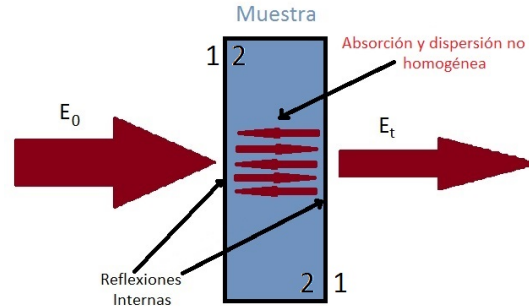


FIGURA 2.2: Disminución de la energía de $E_{muestra}$ debido a absorción, dispersión y reflexiones internas

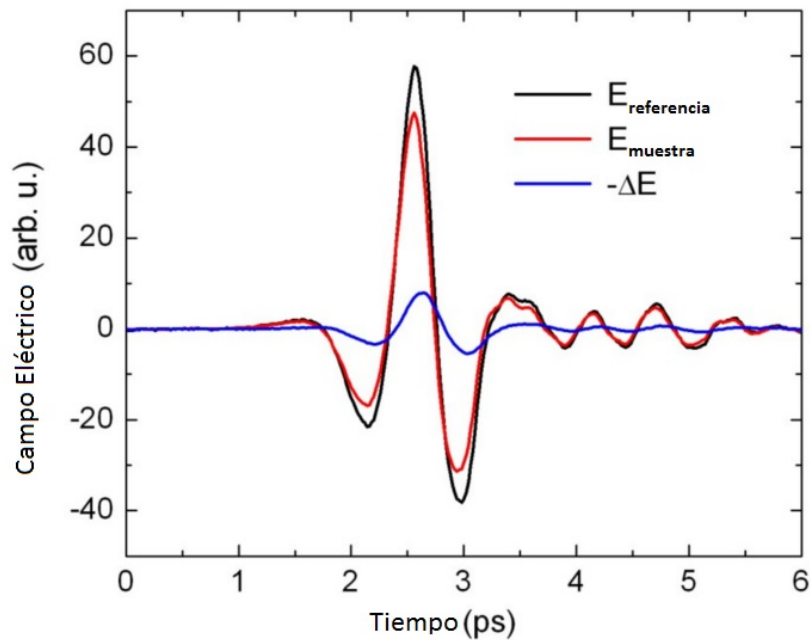


FIGURA 2.3: Comparación en amplitud y forma entre E_{ref} y $E_{muestra}$

2.1.1. Caracterización mediante Thz-TDS

Para caracterizar una muestra sirviéndose de estos principios es necesario entonces registrar el campo eléctrico en función del tiempo con ayuda de los detectores de un espectrómetro. Un campo $E_{ref}(t)$ es registrado en ausencia de la muestra como se muestra en la figura 2.1. Sucesivamente se monta en el espectroscopio la muestra y un campo $E_{muestra}(t)$ se vuelve a registrar. El campo eléctrico $E_{muestra}(t)$ transmitido a través de la muestra tendrá una amplitud menor al campo $E_{ref}(t)$ y en general también será diferente en su forma. La diferencia en amplitud es consecuencia de las reflexiones de Fresnel ocurriendo en el interior de la muestra entre sus caras como se muestra en la figura 2.2. La diferencia en forma es consecuencia de la dispersión y los fenómenos de absorción no uniformes en función de la frecuencia transmitida. *vease figura 3.3*

2.1.2. Análisis y transformada de Fourier

Una vez registrados los campos eléctricos $E_{ref}(t)$ y $E_{muestra}(t)$ se utiliza la transformada de Fourier para obtener la amplitud espectral y la fase como una función de la frecuencia para ambos. Sean entonces $\tilde{E}_{ref}(\omega) = \epsilon_{ref}(\omega)e^{i\phi_{ref}(\omega)}$ y $\tilde{E}_{muestra}(\omega) = \epsilon_{muestra}(\omega)e^{i\phi_{muestra}(\omega)}$ la transmitancia compleja $\tilde{T}(\omega)$ esta dada por[9]:

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{muestra}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = \frac{\epsilon_{muestra}(\omega)}{\epsilon_{ref}(\omega)} e^{i(\phi_{muestra}(\omega) - \phi_{ref}(\omega))}, \quad (2.1)$$

También podemos escribir la transmitancia en términos de:

- El índice de refracción complejo de la muestra $\tilde{n} = n + i\kappa$
- La transmisiones de Fresnel en las superficies 1 y 2 *vease figura 2.2* :
 - $t_{12} = \frac{2}{(\tilde{n}+1)}$
 - $t_{21} = \frac{2\tilde{n}}{(\tilde{n}+1)}$

Como:

$$\tilde{T}(\omega) = t_{12}(\omega)t_{21}(\omega)e^{i\frac{\omega d}{c}(\tilde{n}(\omega)-1)}\Gamma(\omega), \quad (2.2)$$

Donde d es el ancho de la muestra, c es la velocidad de la luz y $\Gamma(\omega)$ es el termino de Fabry-Perot que representa las multiples reflexiones del pulso THz en el interior de la muestra, dado por:

$$\Gamma(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[-\frac{(\tilde{n}(\omega)-1)^2}{\tilde{n}(\omega)+1} e^{i(2\tilde{n}(\omega)\omega d/c)} \right]^k, \quad (2.3)$$

Si se desprecia $\Gamma(\omega)$ y se combinan las ecuaciones (2.1) y (2.2) el índice de refracción de la muestra puede obtenerse analíticamente por medio de las siguientes dos ecuaciones:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c(\phi_{muestra}(\omega) - \phi_{ref}(\omega))}{\omega d}, \quad (2.4)$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{c}{2\omega d} \ln \left[\frac{1}{t_{12}(\omega)t_{21}(\omega)} \frac{\epsilon_{muestra}(\omega)}{\epsilon_{ref}(\omega)} \right], \quad (2.5)$$

Lo cual constituye una buena aproximación para muestras de ancho considerable cuando es posible además evitar la presencia de las reflexiones internas en el dominio del tiempo de los datos del campo eléctrico. [7]. De esta manera se pueden determinar las propiedades dieléctricas de la muestra sin necesidad de algún modelo específico. Adicionalmente, en el caso de presentarse el análisis de muestras delgadas se deberá incluir el termino de Fabry-Perot y resolver la ecuación (2.2) auxiliándose de metodos especiales.

Los cálculos descritos en este capítulo fueron auxiliados por el software MATLAB y los codigos pueden consultarse en el Apéndice A.

2.1.3. Configuración del sistema THz-TDS

Gracias a la colaboración con el grupo de investigación del Dr. Enrique Castro Camus, fue posible hacer uso del equipo THz-TDS del laboratorio terahertz ubicado en el Instituto de Investigaciones en óptica "TERALab". Este equipo tiene la configuración que se muestra en la figura 2.4[9] (se hace la debida referencia al autor de la figura):

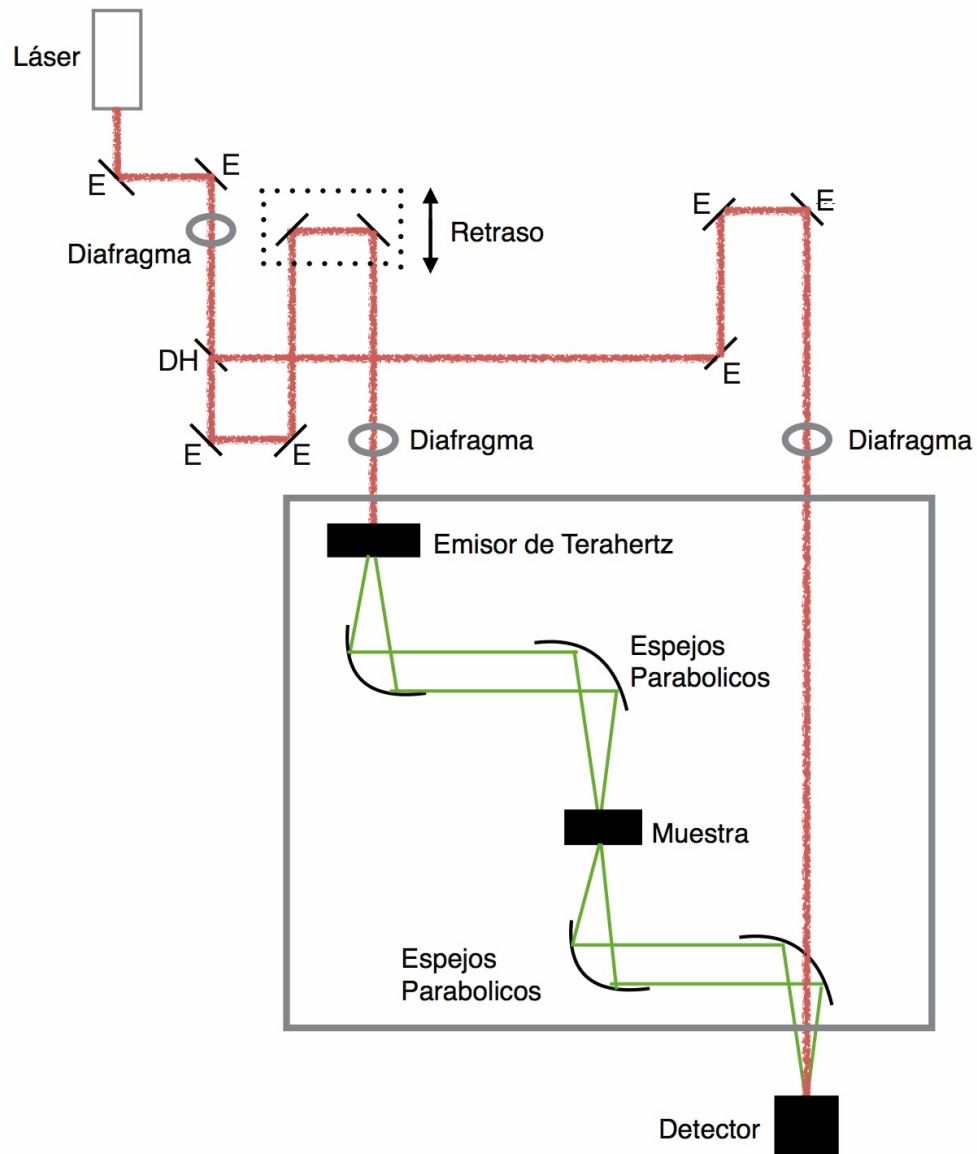


FIGURA 2.4: Configuración del equipo THz-TDS del laboratorio TERALab en el CIO: El pulso de femtosegundos es dirigido mediante espejos (E) y dividido mediante un divisor de haz. Uno de estos pulsos llega al emisor de THz mientras que el otro se utiliza para detectar el pulso de THz. El retraso variable se utiliza para acoplar en diferentes tiempos el pulso de femtosegundos con el de THz.

2.2. Espectroscopía terahertz en el dominio de la frecuencia

A diferencia del sistema THz-TDS, El espectrómetro PB7200 desarrollado y comercializado por Bakman Technologies combina las salidas entregadas por dos láseres de diodo de frecuencia individual en un fotomezclador de arseniuro de galio crecido a baja temperatura, también conocido como interruptor foto-conductivo o PCS por sus siglas en inglés. Subsecuentemente una antena se integra salida del PCS para acoplar la radiación THz del sistema hacia el espacio libre.

2.2.1. Sistema THz-FDS

Para generar radiación THz un voltaje es aplicado a la PCS y cuando los rayos ópticos modulan la conductividad del material semiconductor de la PCS, se hace circular una corriente concordante por la antena. [10] ver figura 2.5.

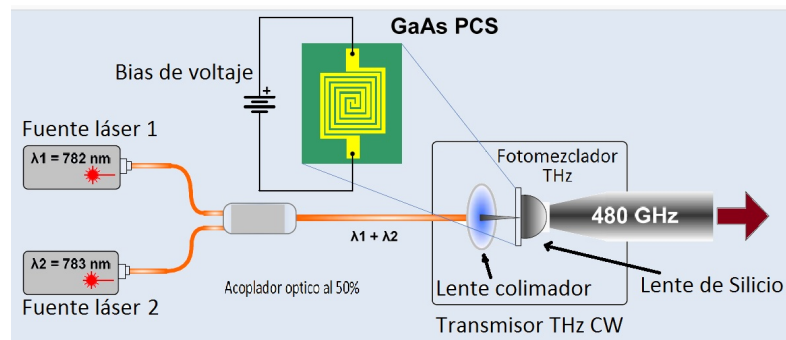


FIGURA 2.5: Esquema de procesos de acomplamiento de señal para THz-FDS

Los láseres de diodo están sintonizados a dos frecuencias cercanas. Si un láser emite una longitud de onda de 782 nm es mezclado con otro láser que emite a 783 nm, obtenemos un pulso de frecuencia de 480 GHz, lo que corresponde a 1 nm de diferencia. El producto de la mezcla es transmitido a la antena que lo irradia sobre un lente de silicio para colimarlo parcialmente. Para evitar incoherencias en el procesamiento de la señal y la insensibilidad a la fase, se mezcla la misma radiación óptica de los láseres al detector PCS sobre el cual la señal se está haciendo incidir. A este proceso se le llama detección *homodina* y provee al sistema de una adquisición de datos mas rápida y de una gran sensibilidad a la par de preservar la información de la fase con coherencia. La figura 2.6 muestra el sistema de emisión y detección homodino empleado en el espectrómetro PB7200. [10]

Uno de los retos técnicos importantes para todo detector es logra una buena relación entre el ruido y la seal detectada o SNR (signal to noise ratio). El sistema homodino incrementa la SNR empleando un amplificador que bloquee a una amplitud o frecuencia

modulada la señal. Específicamente este sistema usa un voltaje en la fuente de PCS modulado en forma de señal cuadrada de 6 kHz, modulando así la amplitud. Subsecuentemente el amplificador bloqueador se emplea sobre el circuito de detección y solo permite amplificar las señales a la frecuencia de bloqueo dentro de un ancho de banda definido por la constante de tiempo de bloqueo.

Una de las características importantes de sistema es que se comporta como un interferómetro. En consecuencia, el balanceo de los caminos ópticos que recorre la radiación THz es un factor importante para conservar la coherencia en el dominio de la

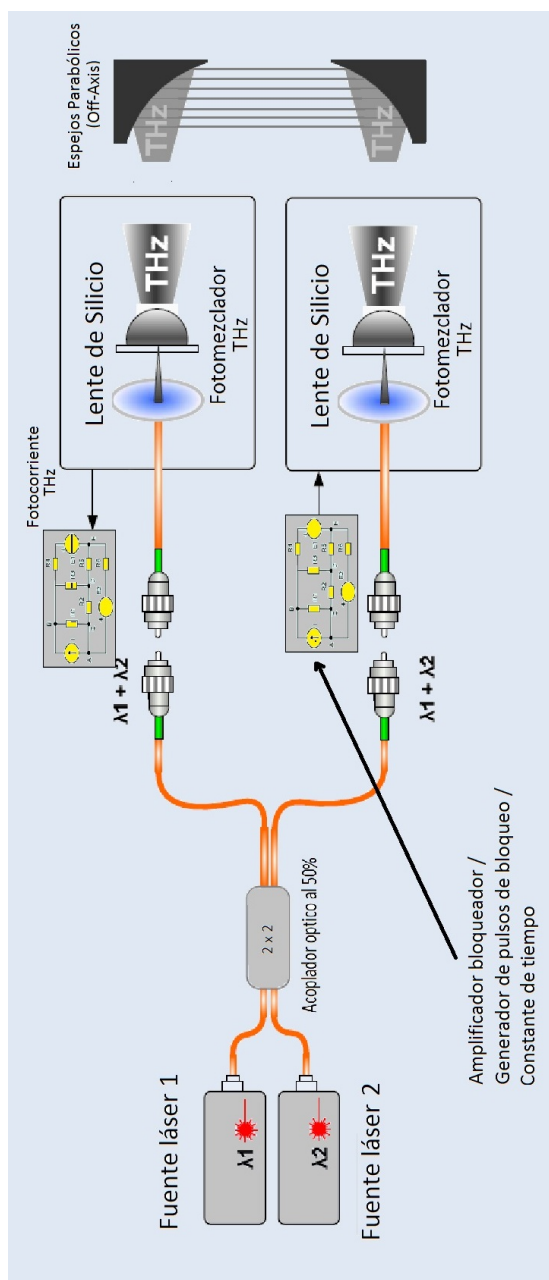


FIGURA 2.6: Configuración del equipo THz-FDs. Sistema de detección homodino y sistema de modulación de la amplitud por medio de amplificador de bloqueo

frecuencia. El sistema PB7200 logra este objetivo con un sistema de fibras ópticas que incrementa la longitud que recorre la radiación del detector PCS relativa a la longitud que recorre la radiación de la fuente PCS, resolviendo así el problema de ajuste de los caminos ópticos del espectrómetro. De esta manera, el espacio adecuado entre el emisor y el detector se vuelve dependiente únicamente de las características de la muestra y la resolución espectral deseada.

2.2.2. Caracterización mediante Thz-FDS

El software incluido en el sistema PB7200 tiene la capacidad de procesar la información adquirida de la muestra y resolver los procedimientos de análisis y transformada de Fourier descritos en la sección 2.1.2. Por lo que, para llevar a cabo la caracterización de las muestras no es necesario recurrir al software de apoyo de Matlab y a los códigos correspondientes. Por el contrario, este sistema tiene la desventaja de estar dominado por la configuración geométrica de interferómetro. Para efectivamente controlar la resolución requerida para registrar un espectro eficazmente, es necesario balancear los caminos ópticos del interferómetro en función de la muestra a medir. El resultado es un proceso de caracterización que consume alrededor de 50 minutos para lograr un escaneo adecuado, siempre y cuando se haya conseguido con anterioridad encontrar el balance adecuado correspondiente a la muestra objeto de estudio. En caso de fallar en la parte del balanceo, los espectros arrojados por el espectrómetro estarán contaminados por patrones de interferencia con líneas de absorción falsas, fenomenológica que se expresa en los términos de Fabry-Perot, por interferencia destructiva de las ondas estacionarias formadas en el espacio libre del espectrómetro. Estas líneas de absorción falsas pueden esconder las líneas de absorción pertenecientes a las propiedades dieléctricas de la muestra imposibilitando una caracterización real. Es por eso que el sistema PB7200 en modo transmisión cuenta con un riel metálico y los herrajes necesarios para ajustar manualmente el espacio óptico libre del espectrómetro. *vease figura 2.7*



FIGURA 2.7: Riel metálico y herrajes para ajustar el camino óptico del espacio libre del espectrómetro THz-FDS

2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopia raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material sin necesitar este de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es por esto que se le considera no destructiva.

Al introducir una muestra en el espectrómetro de Raman, la parte de la luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

2.3.1. Modos de vibración molecular Raman

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibratoriales y rotacionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen en el comportamiento dinámico de los enlaces. A cada movimiento vibracional y rotacional de la molécula le corresponderá un valor determinado de energía. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 2.8:

Cuando los fotones del haz incidente con energía mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibratoriales o rotacionales se encuentran con la molécula, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados, uno por cada 10^{11} . Este proceso lleva a la molécula momentáneamente a un estado de energía vibracional o rotacional superior y no permitido, el cual abandona rápidamente mediante un proceso de relajación emitiendo un fotón. La frecuencia de dicho fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Pueden distinguirse los siguientes casos:

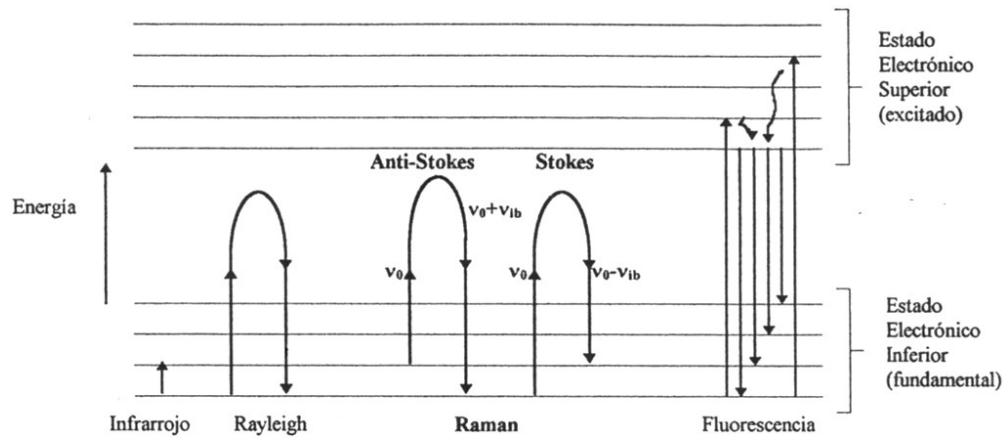


FIGURA 2.8: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales. Se muestran también las transiciones entre los estados energéticos para diferentes interacciones entre la radiación y la materia.

- Si el fotón emitido tiene la misma frecuencia que el fotón incidente se entra en el caso de la dispersión elástica de Rayleigh
- Si el fotón emitido tiene una frecuencia diferente, ocurrió un choque inelástico y en este caso tenemos dos fenómenos:
 1. Si la frecuencia emitida es menor a la incidente se expresa como $\nu_0 - \nu_r$ y se denomina dispersión Raman Stokes
 2. Si la frecuencia emitida es mayor a la incidente se expresa como $\nu_0 + \nu_r$ y se denomina dispersión Raman anti-Stokes. En este caso la molécula transfirió energía al fotón pues se encontraba en un modo no fundamental y debido a la interacción regreso a uno.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de sus enlaces químicos. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda:

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} [cm^{-1}] \quad (2.6)$$

El espectro Raman está formado entonces por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y Raman anti-Stokes, situadas a ambos lados de la banda Rayleigh. *vease figura 2.9*

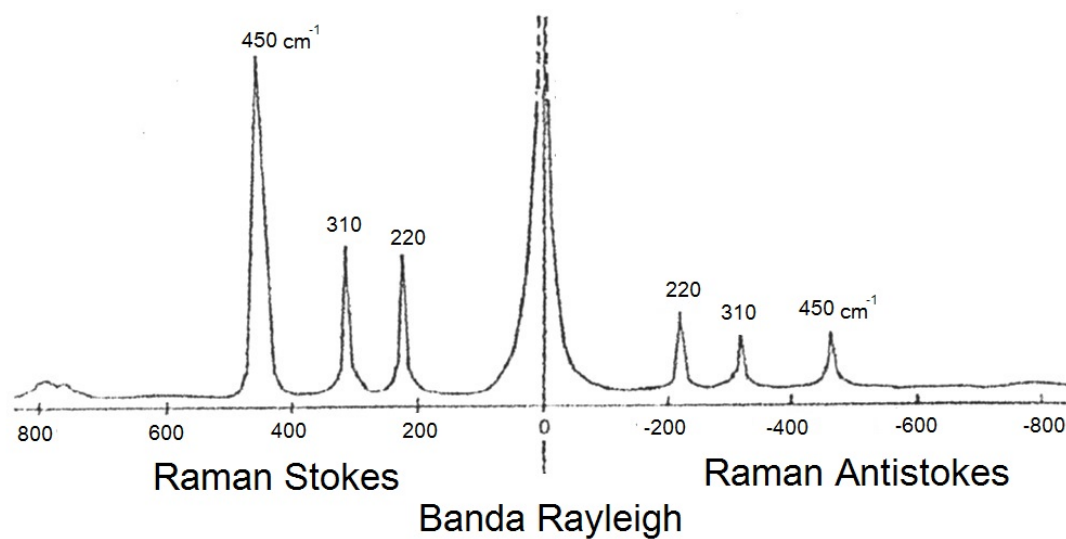


FIGURA 2.9: Bandas de Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

Capítulo 3

Técnica de caracterización del Tequila y Resultados

3.1. Técnicas Experimentales para la caracterización en THz

Como se ha descrito en los capítulos anteriores las tecnologías THz son relativamente nuevas. Hace 3 décadas se empezaron a sentar las bases para producir fuentes artificiales, las primeras fuentes de tamaño no masivo se desarrollaron alrededor del 2007 y en México el primer pulso THz se detecto en el 2011. Desde este punto de vista las técnicas espectroscópicas THz están aun en proceso de crecimiento. Para cada aplicación nueva se deben generar soluciones a los problemas experimentales que se susciten y el presente trabajo de caracterización no es una excepción a la tendencia. Dado el objetivo de estudiar bajo este espectro la calidad del Tequila, se exploraron las siguientes técnicas experimentales.

3.1.1. Preparación de muestras con alto nivel de absorción

Según los estudios aplicados a los líquidos polares por J. T. Kindt y A. Schumettmaer (2016) y los estudios THz-TDS realizados por C. R. Ronne y S. R. Keiding (2002), el agua es una sustancia altamente absorbente en el rango de los THz. El alcohol etílico por su parte es ligeramente polar, lo cual lo hace, de igual manera, ligeramente absorbente en este espectro[11, 12]. Sabemos que el Tequila tiene una relación de volumen de alcohol-agua de 2:3.

Para analizar el espectro de el tequila en modo transmisión es necesario entonces separar estas dos sustancias para eliminar el efecto de fuerte absorción del agua. El método

de separación usado en este estudio fue el de la destilación sencilla. Para cada tipo de tequila se destilaron 100 ml de sustancia. A continuación se describe el procedimiento seguido en este proceso:

1. Se ensambló el aparato de destilación de capacidad de 500 ml sobre dos soportes universales, colocando una plancha de calefacción en la parte inferior del matraz de destilación y conectando las mangueras del sistema de refrigeración en las entradas correspondientes del tubo de condensación
2. Para el tubo de condensación se preparó en un contenedor de agua de 5 litros una mezcla de 1 litro de anticongelante con 3 litros de agua, el volumen restante se ocupó con hielo común
3. Se depositaron 3 piedras porosas para controlar los centros de ebullición durante el proceso y se vertieron 100 ml de Tequila Añejo en el matraz de destilación.
4. Se selló el matraz contenedor con un termómetro de mercurio usando un tapón con agujero. La gota de mercurio del termómetro se ajustó para medir la temperatura en la zona de vapor del matraz *vease figura 3.1*
5. Se encendió la plancha de calefacción hasta que la temperatura en la zona de vapor alcanzó la temperatura de ebullición del alcohol etílico a 78.4 °C. De aquí en adelante se permitió una variación de temperatura no mayor a los 88 °C regulando la temperatura de la plancha de calefacción.
6. Transcurridos 15 minutos se registró el comienzo de la ebullición en los centros marcados por las piedras porosas. A partir de este momento se registró la temperatura en la zona de vapor y en la plancha cada 5 minutos. La bitácora completa de los procesos de destilación se encuentra adjunta en el Apéndice C.
7. Después de 45 minutos se registró la extinción de ebullición. El volumen del producto condensado para el Tequila Añejo se registró en 42 ml mientras que el destilado corresponde a 52 ml.

3.1.2. Adecuación y desarrollo de portaobjetos THz

Para introducir las muestras acuosas en el sistema PB7200 se exploraron las posibilidades de fabricar portaobjetos con materiales que, acorde a la literatura, son de una transparencia aceptable en el rango espectral del sistema THz-FDS, que comprende de 200 GHz a 1800 GHz. Adicionalmente se adquirió una celdilla de cuarzo, un material conocido por su alta transparencia en THz, de 20 mm de camino óptico. A continuación

se muestra una lista de los materiales junto a una descripción de su desempeño como portaobjetos THz:

1. Cuarzo. La celdilla de cuarzo, si bien es casi completamente transparente en el total del espectro THz, no resulta óptima para las mediciones requeridas, pues el ancho suficiente para que una solución acuosa sea absorbente es del orden de unos cuantos cientos de micras. A pesar de esta limitación, se lograron tomar espectros de tequila destilado en los cuales se presume haber encontrado algunos picos de absorción. Las desventajas principales del cuarzo son su alto costo y disponibilidad en las dimensiones requeridas para los análisis del presente estudio.
2. Tereftalato de polietileno. Como una primera aproximación a lograr portaobjetos con camino óptico adecuado se exploró la posibilidad de imprimir láminas de PET con la ayuda de impresoras 3d. Este material cuenta con una buena transparencia en THz. Pero, debido a que las impresoras construyen superficies solo por medio del entrelazado de hilos de plástico, no se pueden construir portaobjetos que tengan una homogeneidad superficial semejante a las superficies lisas características de los portaobjetos, provocando pérdidas en la potencia de la señal por dispersión.
3. Acrilonitrilo butadieno estireno. El ABS es un material alternativo para las impresoras 3d. Por lo tanto comparte las mismas desventajas del PET, pero se encontró que además este material no tiene buenas características de transparencia, debido a la complejidad de las moléculas que lo conforman.
4. Poliestireno. El poliestireno es un material fácil de conseguir en las tiendas distribuidoras de plásticos para envoltura. Se le puede encontrar en forma de pliegos delgados y tiene una alta transparencia en el rango THz. Podría ser un material recomendable para su uso en la fabricación de portaobjetos, pero hay que remarcar que debido a su falta de rigidez presenta amplias dificultades al momento de

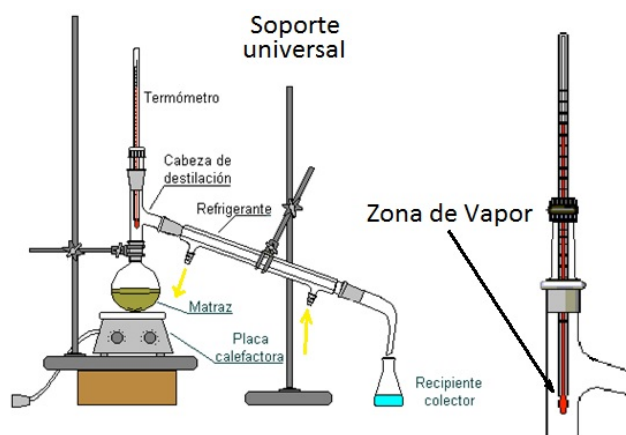


FIGURA 3.1: Sistema de destilación

darle forma plana y lisa a las superficies. Además, tratándose específicamente de soluciones acuosas, presenta una viscosidad pobre, lo que ocasiona problemas de escurrimiento y deformación de las muestras.

5. Acetato. Semejante al poliestireno, el acetato se puede encontrar en forma de hojas rígidas, lo cual parece facilitar la construcción de superficies lisas, pero en la práctica es difícil controlar el espesor de la muestra. Adicionalmente posee también las desventajas viscosas del poliestireno al depositarle soluciones acuosas.
6. Papel filtro. Alternativo a las construcciones con polímeros, el proceso de percolación al momento de depositar una solución acuosa garantiza la uniformidad de la distribución del agua en el material poroso. El papel conserva la mayoría del tiempo su forma lisa y plana. Pero, la distribución de los solutos no es por naturaleza uniforme, debido a las diferencias sutiles en los coeficientes de partición, como se sabe de los métodos de separación de mezclas por cromatografía. Además, es complicado conseguir un ancho de muestra que pretenda cumplir con las condiciones de la ley de Beer-Lambert
7. Polietileno. Los equipos que trabajan con óptica de THz utilizan este polímero (PE) para construir lentes debido a las propiedades de alta transparencia, baja dispersión y maleabilidad del polietileno. La propuesta del presente estudio es fabricar piezas de polietileno que simulen las características estructurales de las celdillas de vidrio y cuarzo usadas tradicionalmente en las técnicas espectroscópicas. Además, se propone la utilización de polietileno pulverizado para la fabricación de Pellets impregnados de las soluciones acuosas.
8. Poliuretano. El PUR es un polímero muy parecido al polietileno en cuanto a las propiedades ópticas en el rango THz, aunque tiene una absorción levemente mayor. Este material se puede encontrar en forma de esponjas con poros de 400 micras de diámetro, lo cual las convierte en una buena alternativa de portaobjeto al inyectarles las soluciones acuosas y dejarlas secar para eliminar la mayor cantidad de agua posible. Como ventaja ante el papel filtro, las esponjas de poliuretano pueden adaptarse mejor a los principios de la ley de Beer-Lambert pues se les puede formar en una gama amplia de espesores funcionales.

Para todos los materiales, excepto para el papel filtro y acetato, anteriormente enlistados se obtuvieron espectros con la finalidad de reconocer y comprobar sus propiedades absorbentes, los espectros correspondientes se pueden apreciar en la Figura 3.2.

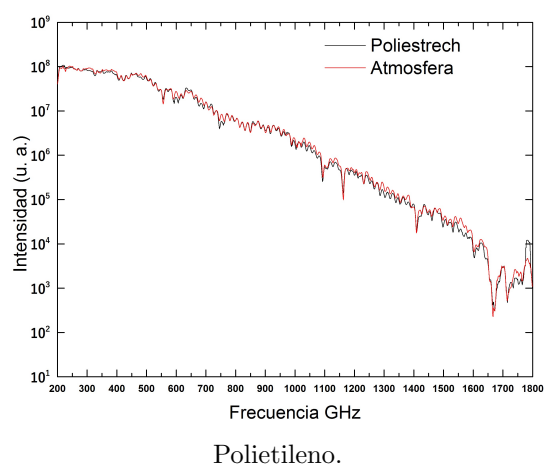
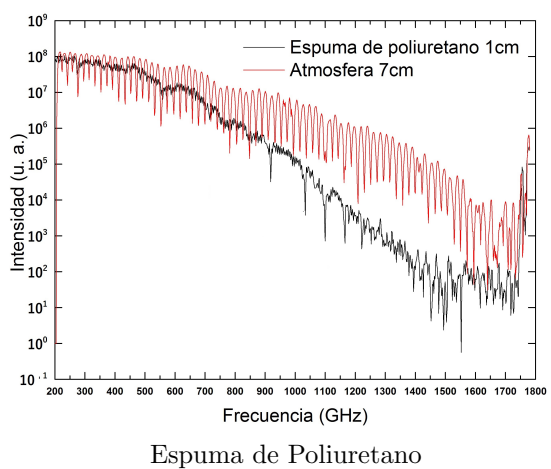
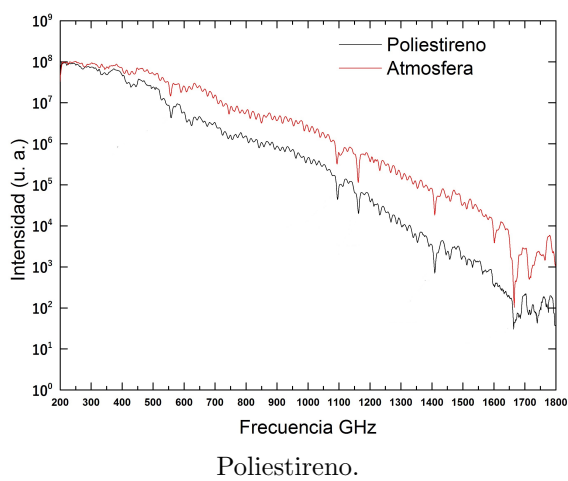
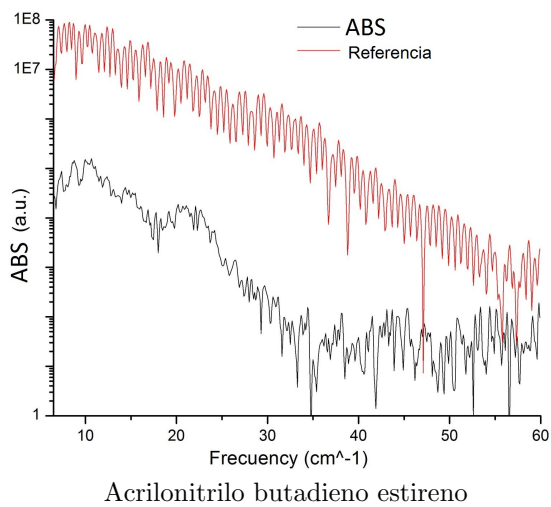
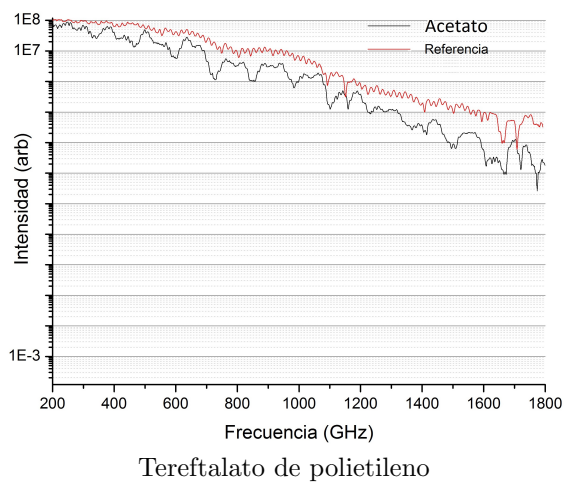
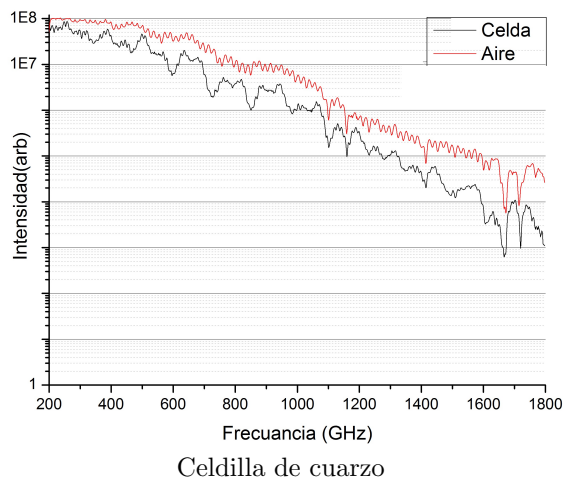


FIGURA 3.2: Espectros de portabjetos THz

3.1.3. Acondicionamiento técnico del espectrómetro

Como parte de las actividades realizadas en este estudio se incluye aquellas que se llevaron a cabo con el propósito de brindar al sistema espectroscópico THz-FDS con las condiciones requeridas para su óptimo funcionamiento. El sistema se encuentra actualmente en el Laboratorio de Propiedades Eléctricas de la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología en la ciudad de San Luis Potosí. Dicho laboratorio tuvo que acondicionarse para cumplir con los siguientes requerimientos mínimos para conseguir espectros efectivamente significativos:

- El núcleo del aparato PB7200 de Bakman Technologies funciona modulando los láseres de diodo con variaciones finas de la temperatura. Esto requiere que las fluctuaciones de temperatura en el laboratorio se restrinjan a $\pm 1^\circ C$ mediante un equipo de aire acondicionado.
- Los herrajes usados para colocar y alinear los espejos parabólicos y las cabezas (de emisión y detección) sobre el riel metálico de transmisión, son sensibles a los cambios de temperatura. Consecuentemente también la alineación del aparato se ve beneficiada con el control fino de la temperatura. Por lo que las ventanas y puertas del laboratorio fueron tapizadas con materiales aislantes. Para evitar la entrada de radiación UV ambiental.
- La humedad atmosférica contribuye a la aparición de picos de absorción en los espectros, pues como ya ha sido descrito el agua es un fuerte absorbente del espectro THz. Asimismo la ubicación geográfica local del edificio en donde se encuentra situado el laboratorio es tal, que el medio ambiente cuenta con una alta concentración de polvo regularmente. Esto puede provocar la deposición del polvo en las partes sensibles del sistema. Es por eso que se diseñó una cámara atmosférica para asilar el espacio libre del espectroscopio del medio ambiente. Dicha cámara está diseñada para albergar un sistema de presión con nitrógeno gaseoso.
- Para evitar la acumulación de polvo en los aparatos el aire acondicionado debe sostener presión positiva en el laboratorio, suficiente para expulsar las partículas de polvo por los umbrales de las puertas.

Se adjunta en el Apéndice D el diseño de la cámara atmosférica para el sistema THz-FDS

3.1.4. Obtención de espectros en el dominio de la frecuencia THz

Las mediciones espectrales de este estudio se realizaron utilizando el riel de transmisión de la figura 2.7 usando la mayoría de las veces distancias de entre los cabezales de entre

5 a 10 cm. La selección de una distancia específica en este rango está en función de las características geométricas y ópticas de la muestra, lo que se busca es una configuración de separación tal que, se reduzcan los efectos de interferencia debidos a las múltiples reflexiones del haz emitido al hacerse pasar por la muestra. El cabezal de la fuente se escogió para emitir la radiación THz con una polarización circular a favor de las manecillas del reloj, el haz emitido tiene un diámetro, o tamaño de *spot*, de 6 mm. (Ancho a media altura de la distribución normal de la señal) y, al alinear correctamente los espejos parabólicos del sistema, el rango dinámico de la señal interrumpida se midió en promedio de 65 dB-Hz para el rango espectral de 200 GHz a 1000 GHz y de 40 dB en promedio para el rango de 1000 a 1800 GHz. Se colocaron las muestras en medio del riel, se alinean de forma perpendicular al eje de transmisión de la radiación y se registraron espectros sencillos para obtener el patrón de interferencia característico de la muestra. Una vez encontrada la distancia de separación conveniente entre los cabezales, se procedió a capturar un espectro de referencia removiendo las muestras del riel. Dichos espectros se configuraron para ser el promedio de 3 barridos completos (ida y vuelta en el rango de frecuencias de 200 a 1800 GHz) con un intervalo de toma de muestra de 1500 MHz demorándose 55 minutos en completar. Posteriormente se colocan las muestras de regreso en posición para registrar su espectro de transmisión, que al igual que sus análogos de referencia también son promedio de 3 barridos completos. Cuando los portaobjetos seleccionados no tuvieron dimensiones suficientes para cubrir por completo el área del *spot* se utilizó un marco hecho de cartón y aluminio ajustado a la forma del portaobjetos para evitar la detección de radiación que no interactuó con la muestra. En la figura 3.3 se muestra un espectro de referencia crudo (sin procesamiento) correspondiente a un portaobjetos de celda de cuarzo, podemos notar el patrón de interferencia por reflexiones múltiples y la presencia de ruido.

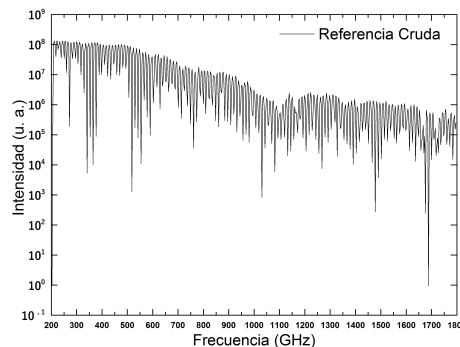


FIGURA 3.3: Reflexiones múltiples y ruido: Estos fenómenos limitan la obtención de información relevante de los espectros registrados y hace necesaria para una buena caracterización, una correcta estrategia para el procesamiento de la señal y el aumento del número de barridos para eliminar los errores sistemáticos. Las técnicas de procesamiento de señal y las características del ruido se discuten en la siguiente.

3.1.5. Procesamiento de la señal THz-FDS: Tratamiento de ruido, espectro atmosférico y suavizado

Es importante señalar que todos los espectros se midieron en el medio atmosférico. Este medio presenta líneas de absorción relativas a el vapor de agua presente en el ambiente. Estas líneas de absorción fueron identificadas y corroboradas con los datos del manual de uso del equipo PB7200. Se encontró un error relativo de $\pm 6\text{kHz}$ para estas frecuencias debido a que el número de barridos no fue suficiente para lograr las cifras correctas y reducir este error. Las líneas de transición de vapor de agua se muestran en la tabla (Cuadro 4.1).

Para todos los resultados presentados de aqui en adelante, se consideraran relativas a

CUADRO 3.1: Tabla de líneas de absorción de vapor de agua atmosférico

Frecuencia (GHz)	Intensidad (nm^2 MHz)
556.936	-0.81
752.033	-1.00
1097.364	-0.32
1113.342	-0.83
1162.911	-0.28
1207.638	-0.28
1228.788	-0.85
1410.618	-0.37
1602.219	-0.69
1669.904	-0.10
1716.769	0.07
1794.158	-0.95
1797.748	-0.82
1867.748	-0.33
1919.359	-0.57

la absorción por vapor de agua estas frecuencias. Además debe tomarse en cuenta que el rango dinámico del sistema PB7200 es de 65 dB mientras que las fluctuaciones en el nivel de ruido se midieron en 10dB. Con estos datos podemos calcular la relación señal-ruido con ayuda de la ecuación (3.1).

$$SNR(\text{dB}) = 20 \times \log_{10}\left(\frac{R_s}{R_r}\right) \quad (3.1)$$

Donde R_s es la medida de la amplitud RMS de la señal y R_r es la medida de la amplitud RMS del ruido. Los cálculos para nuestro sistema rindieron la cantidad $SNR(\text{dB}) = 16,258$. Esto coloca a nuestro sistema en una calidad de señal de media a baja.

EL ruido del detector completamente bloqueado produce picos de hasta 10dB y anchos típicos de entre 50 y 100 GHz aun y despues del proceso de suavizado, el cual se describe

mas adelante en esta sección. Vease la figura 3.4. Se pudo caracterizar el ruido del sistema mediante los códigos de color de ruido y se identificaron los colores blanco y azul. El ruido de color blanco tiene una PSD (Power Spectral Density) constante y quiere decir que su espectro es plano y que todas las frecuencias están impregnadas de él. El ruido color azul tiene una PSD directamente proporcional a la frecuencia, es por eso que los espectros que se obtuvieron contienen altos niveles de ruido a partir de los 1100 GHz en adelante, como se muestra en la figura 3.5. [13] Las fuentes de ruido blanco en las mediciones de este sistema incluyen cosas como la vibración del edificio donde se encuentra, corrientes de aire, fluctuaciones de corriente eléctrica, radiaciones parasitas de

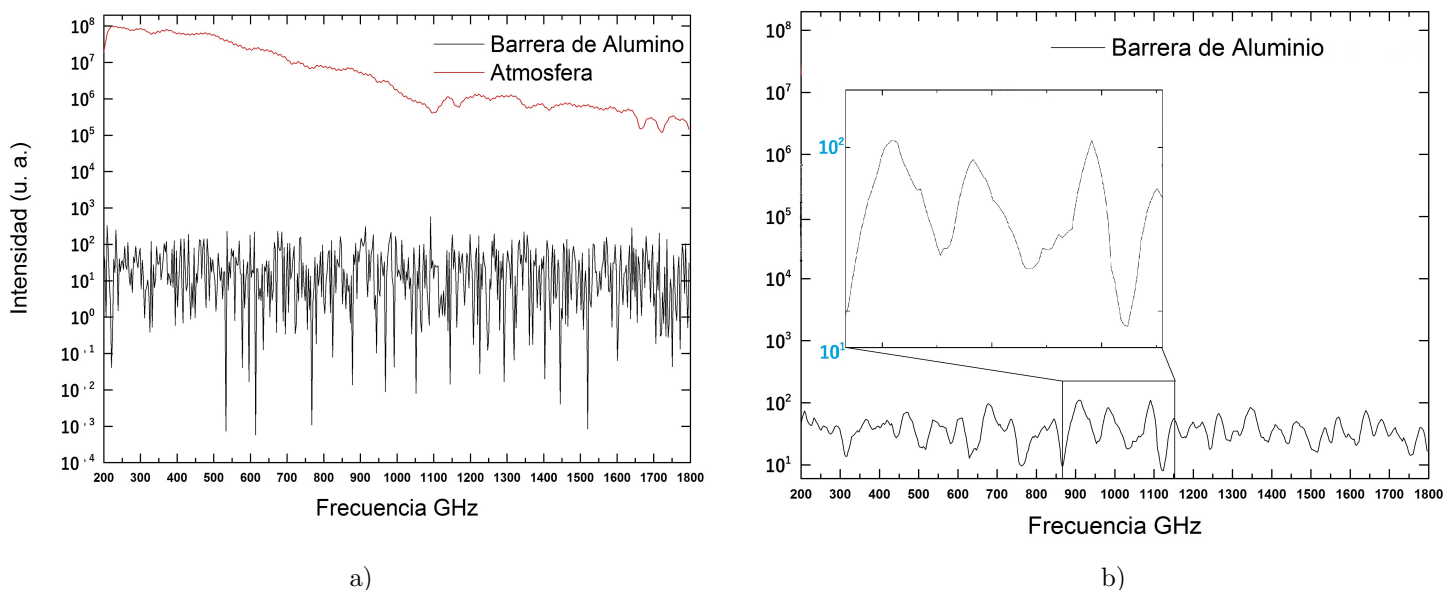


FIGURA 3.4: a) Se obstruyo completamente el haz THz del sistema para ubicar el nivel de ruido y de esta manera obtener un aproximado del rango dinámico en 65 dB. b) Se hace detalle de las fluctuaciones de ruido del sistema despues de un proceso de "smoothing" y se encuentra que el ruido provoca picos falsos de amplitud de hasta 10

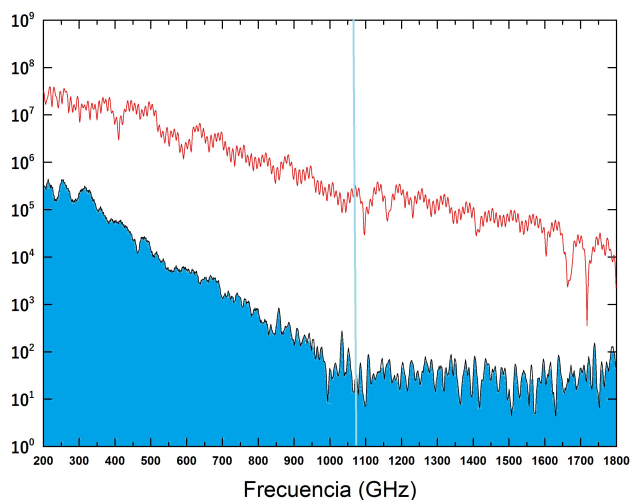


FIGURA 3.5: Ruido Blanco y Azul presente en los espectros. El espectro de referencia (en rojo) hace evidente la señal impregnada de ruido blanco, y el de la muestra (en negro) resalta la presencia de ruido azul para altas frecuencias, típicamente a partir de 1100 GHz en adelante.

los aparatos electrónicos cercanos, electricidad estática, interferencia de ondas de radio y TV, turbulencia en el flujo de el gas de referencia (atmosférico o de nitrógeno) o en el fluido de la muestra, movimiento térmico aleatorio de las moléculas y electrones de la muestra, radiación de fondo o rayos cósmicos, la estructura básica cuántica de la materia y la energía y el ruido de digitalización (el que se causa al procesar la señal analógica de los electrónicos y redondearla a números fijos digitales).[14]. En consecuencia, el ruido blanco es aleatorio en las variaciones de punto a punto. Si el sistema y la muestra están estables, la desviación estándar de este ruido se puede estimar con la diferencia punto a punto de dos barridos, con el detector bloqueado o con una misma muestra o midiendo la amplitud del ruido con el rango de pico a pico, que es la diferencia entre los valores mas altos y los mas bajos en una región de un barrido con el detector bloqueado, en la cual la señal sea plana. La razón entre la desviación estándar y el rango pico a pico de una distribución de $n = 100$ números aleatorios distribuidos normalmente es aproximadamente de 5 a 6, la calidad de la señal o SNR se puede calcular también con esta razón. Lo importante es adquirir suficiente información acerca de la medición y los datos que se registran para reconocer que tipo de señales muy probablemente se generen y tener alguna forma de reconocer entre lo que si es *señal* y lo que en verdad es *ruido*. Una vez que conocemos la medida de la SNR podemos escoger un valor para el numero de iteraciones para alguna variante de los procesos de suavizado que nos convenga. En nuestro caso, utilizamos el suavizado triangular definido con la siguiente ecuación (3.2):

$$S_j = \frac{Y_{j-2} + 2Y_{j-1} + 3Y_j + 2Y_{j+1} + Y_{j+2}}{9}; \quad (3.2)$$

para $j = 3$ a $n - 2$. El proceso de suavizado puede ayudar a encontrar los picos característicos de la muestra pero también puede ocultar las líneas de absorción que sean pequeñas a comparación con la medida de la amplitud de ruido promedio. En la figura 3.6 vemos un espectro crudo y su correspondiente espectro *suavizado*. Para ayudarnos a

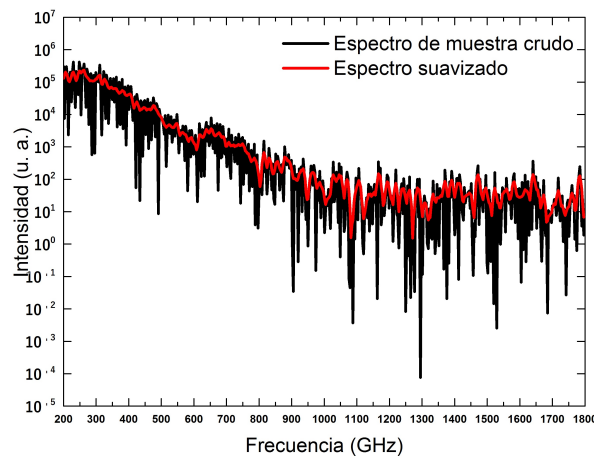


FIGURA 3.6: Suavizado a dos iteraciones de un espectro de Tequila Blanco

distinguir entre los picos debidos al ruido y los picos de señal de absorción nos basamos en un método por diferenciación de señales digitales donde, por medio de las primera y segunda derivadas de la señal en el intervalo donde queremos probar que existe un pico, demostramos que el punto de inflexión existe en la primera derivada y, el ancho del pico y su intensidad son proporcionales a la amplitud de la segunda derivada. Podemos aprovechar la presencia del ruido aleatorio para identificar picos de absorción que no se distinguen fácilmente de entre el ruido usando el criterio del promedio de varios barridos apoyados en el hecho de que en una distribución normal con una varianza amplia la probabilidad de aparición para todos los eventos tiende a ser homogénea. Es decir, la recurrencia en un la aparición de una forma o pico (aunque este dentro del rango de amplitud promedio de ruido) en los espectros es indicadora de un *sesgo* convergente debido a la interacción con la muestra en lugar de la distribución normal de ruido, para la cual su promedio diverge para cualquier numero de barridos

3.2. Aplicación a las huellas orgánicas del Tequila

3.2.1. Resultados

Con el propósito de sentar base en la búsqueda cuantitativa de los indicadores mencionados en la sección anterior se prepararon muestras de Tequila Blanco, Reposado y Añejo de una marca consolidada en el mercado. Las muestras fueron preparadas según los procedimientos descritos en la sección 3.1 para separar el alcohol etílico de la muestra y hacer posible una observación de los componentes orgánicos en el residuo destilado. Tanto el residuo destilado como el condensado alcohólico fueron sometidos al estudio por las técnica THz-FDS. Uno de los mayores retos encontrados al momento de realizar los escaneos fueron inherentes a los altos contenidos de agua en la muestra, aunque de igual forma se pudieron reconocer algunos picos de absorción que pueden tener un valor significativo. Para las muestras del condensado alcohólico se uso la celdilla e cuarzo como portaobjetos mientras que, para los residuos destilados se uso la celdilla de cuarzo y las espumas de poliuretano.

3.2.1.1. Espectro del Tequila Blanco

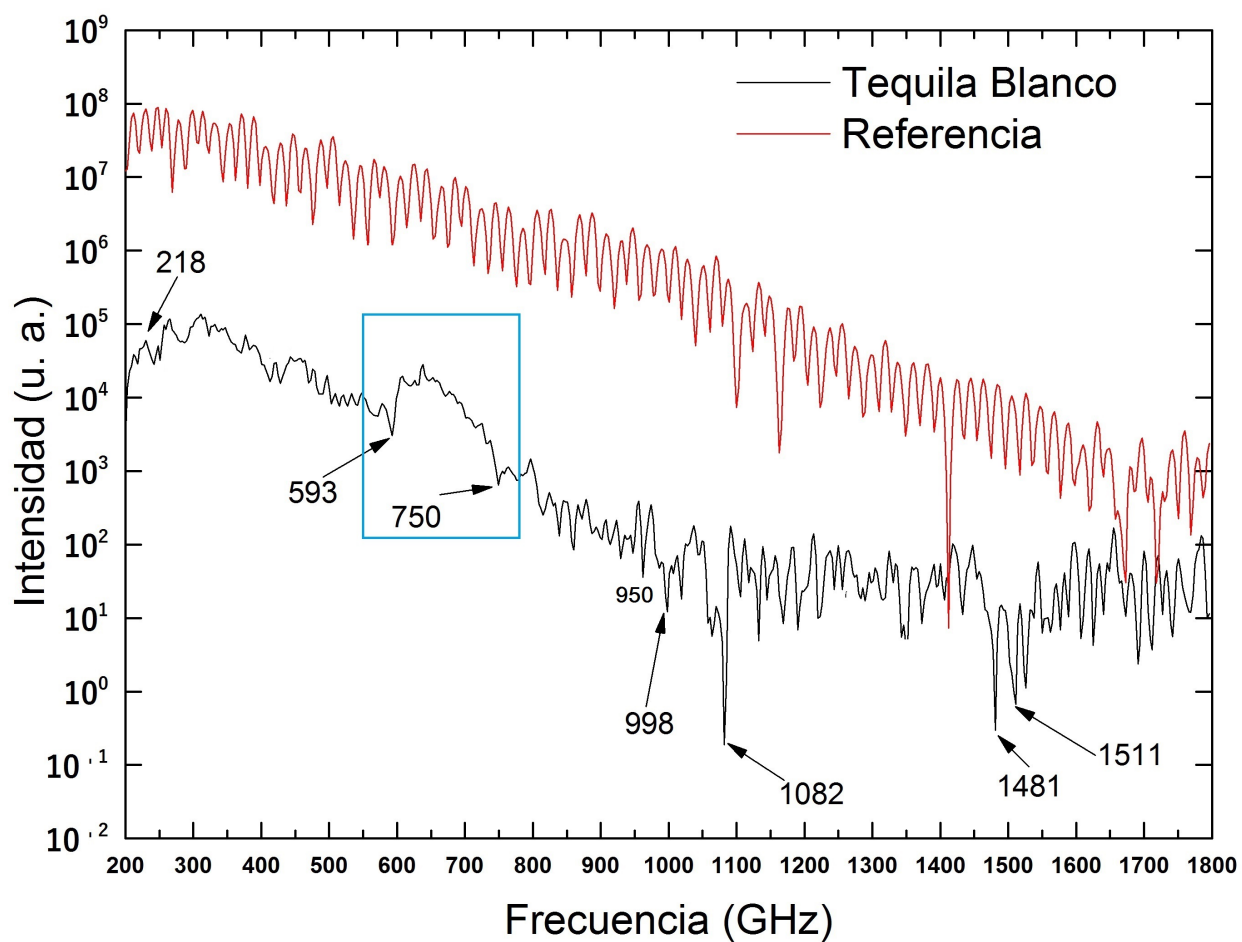


FIGURA 3.7: Espectro de Tequila Blanco 1

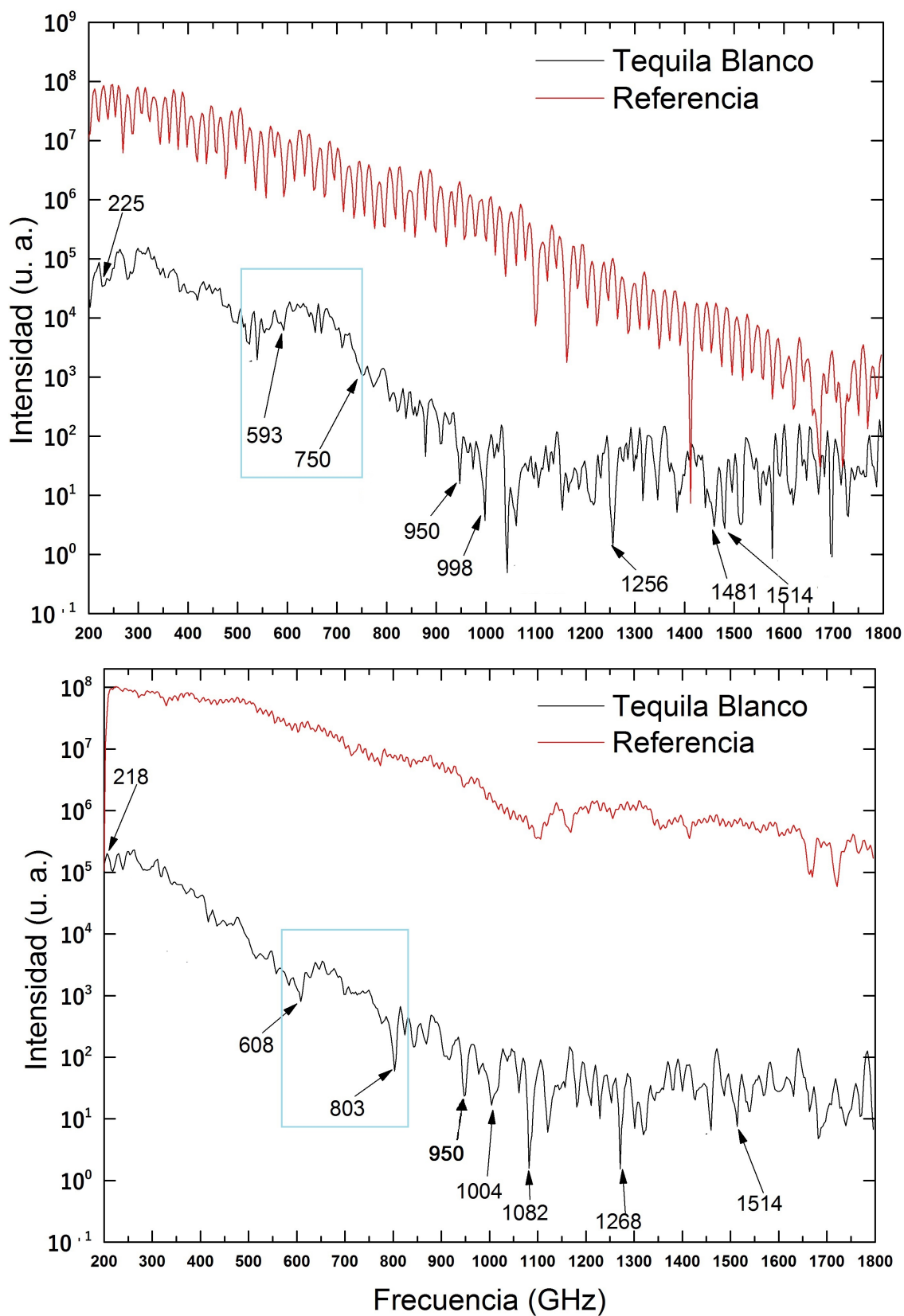


FIGURA 3.8: Espectro de Tequila Blanco 2

3.2.1.2. Espectro del Tequila Reposado

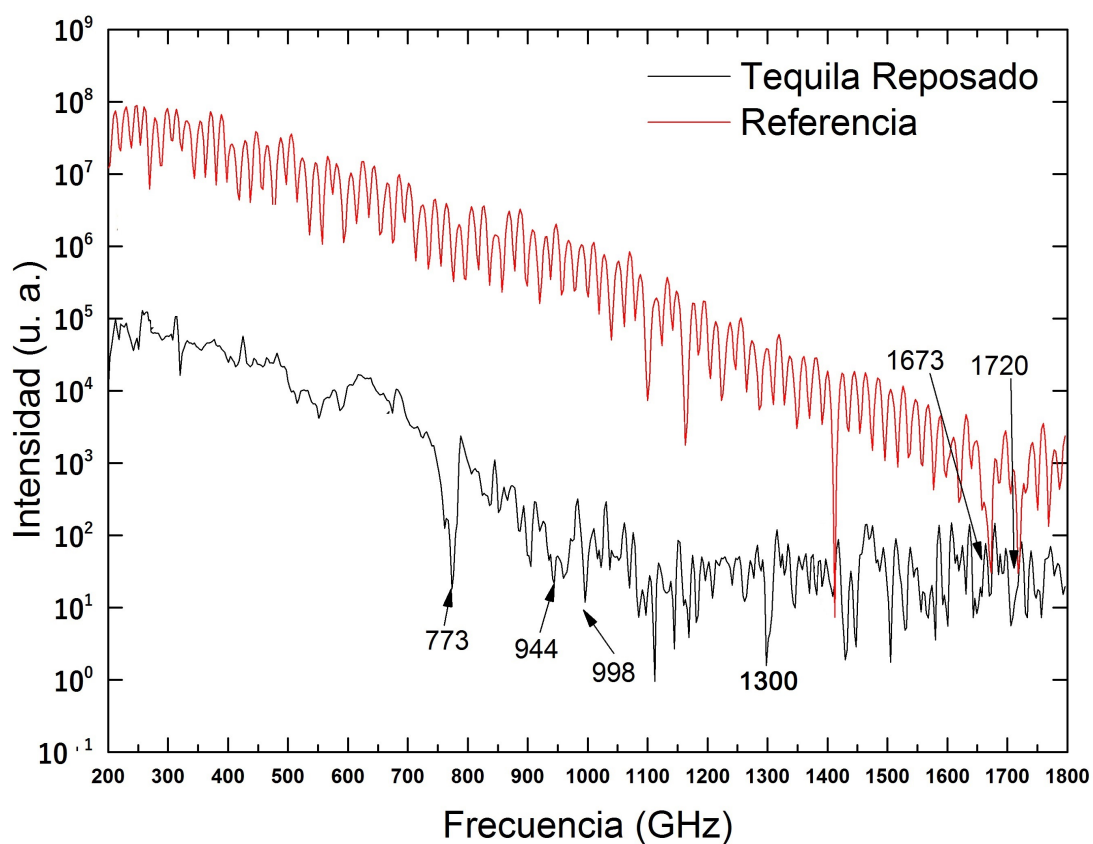
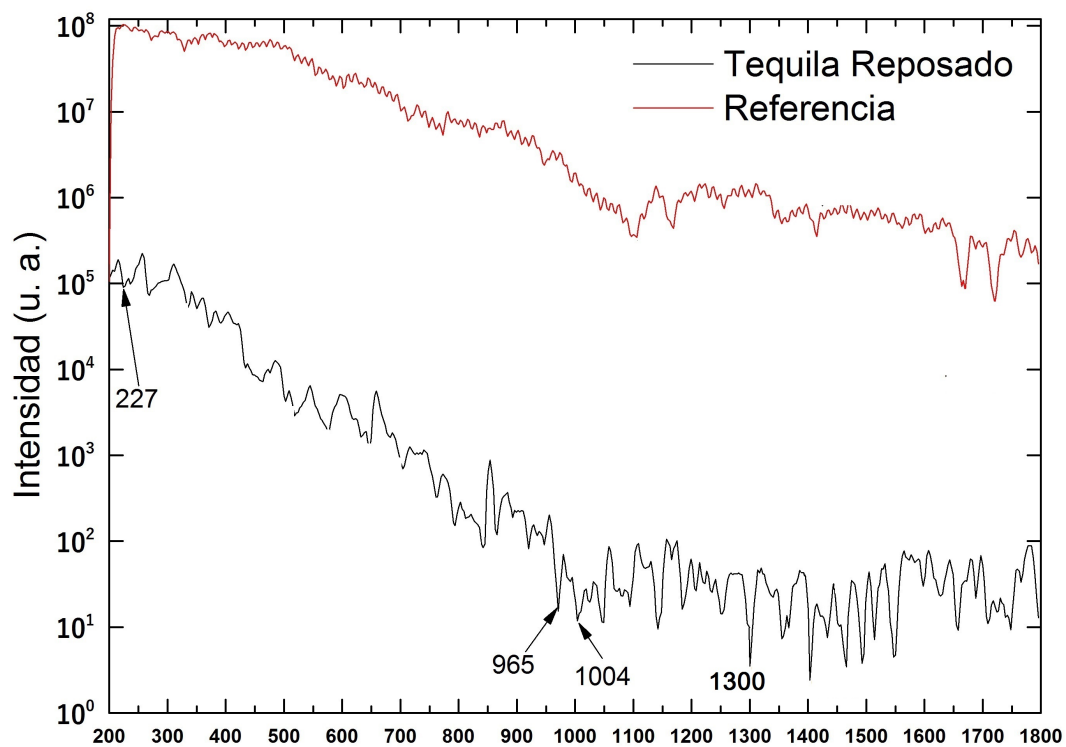


FIGURA 3.9: Espectro de Tequila Reposado 1

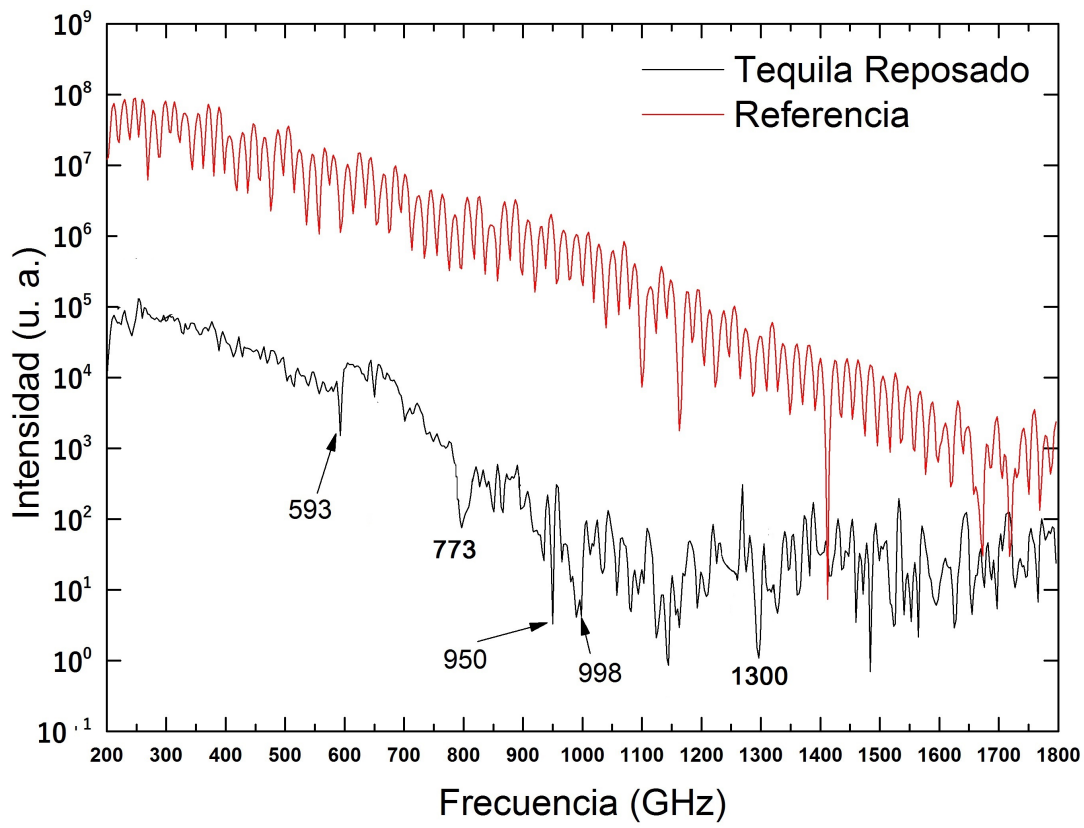


FIGURA 3.10: Espectro de Tequila Reposado 2

3.2.1.3. Espectro del Tequila Añejo

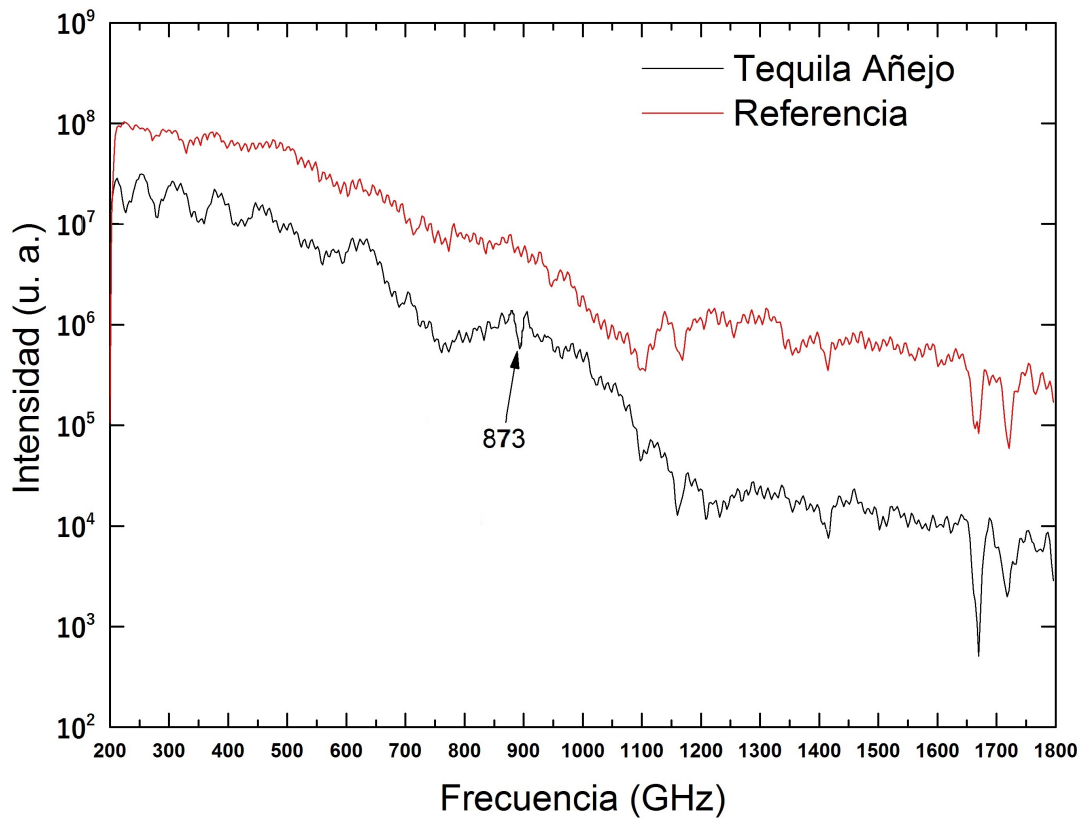


FIGURA 3.11: Espectro de Tequila Añejo 1

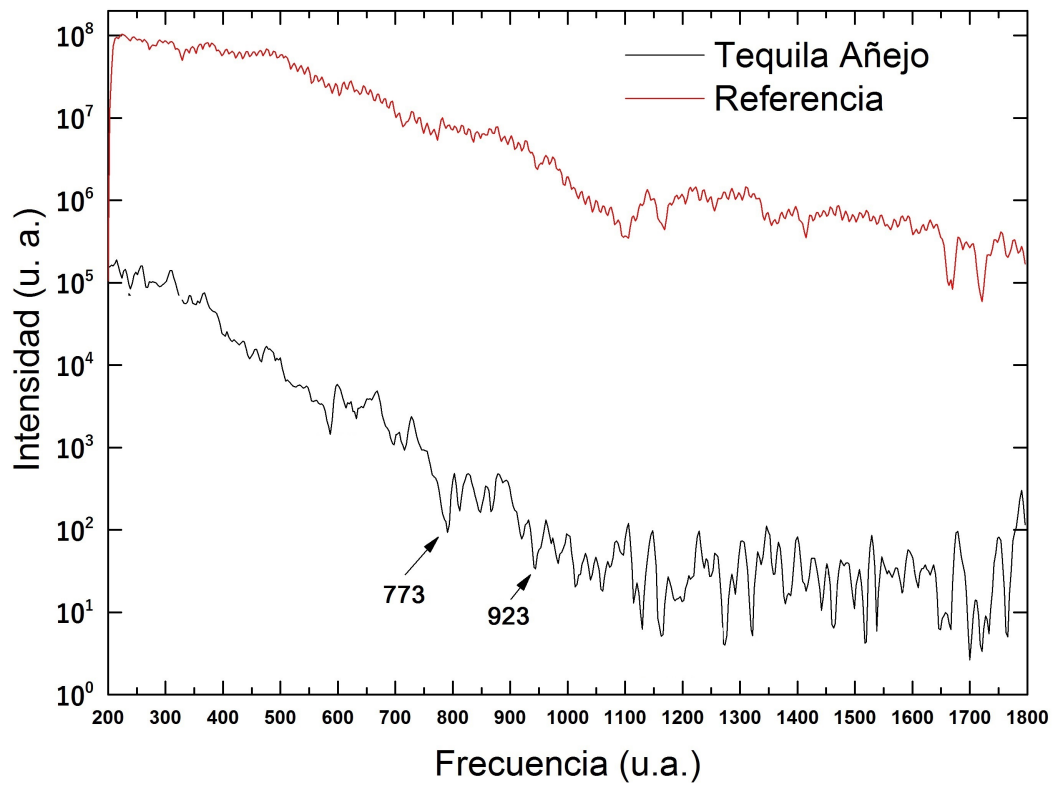


FIGURA 3.12: Espectro de Tequila Añejo 2

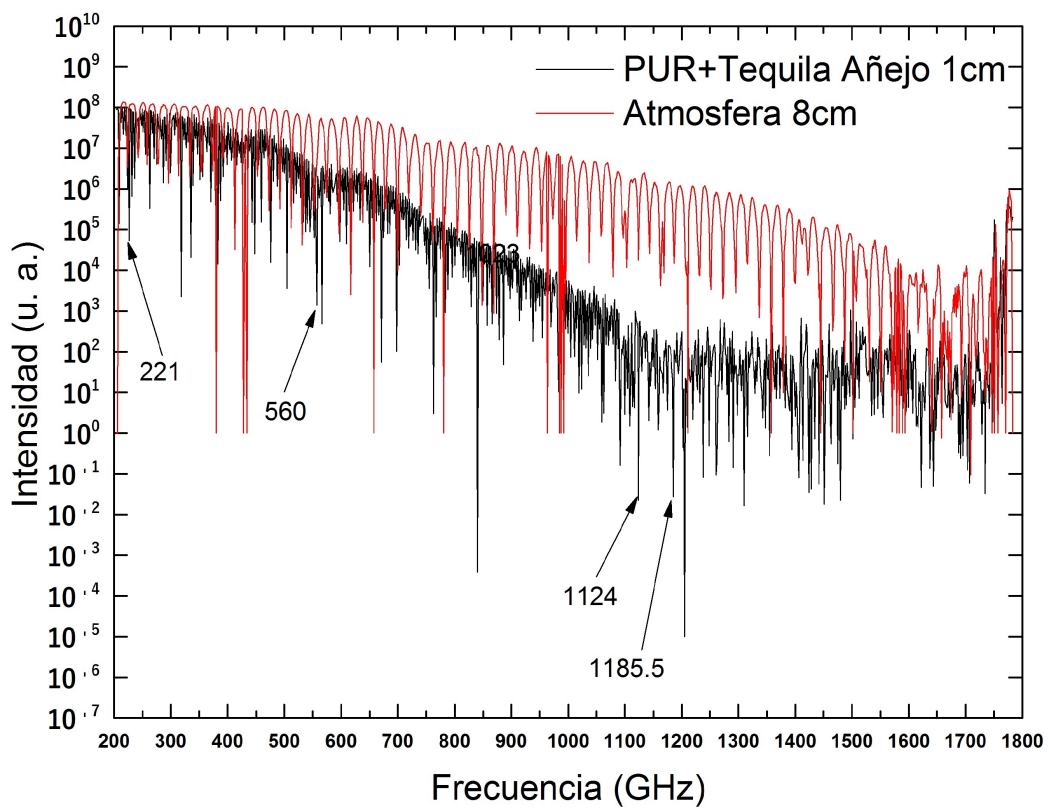


FIGURA 3.13: Espectro de Tequila Añejo 3

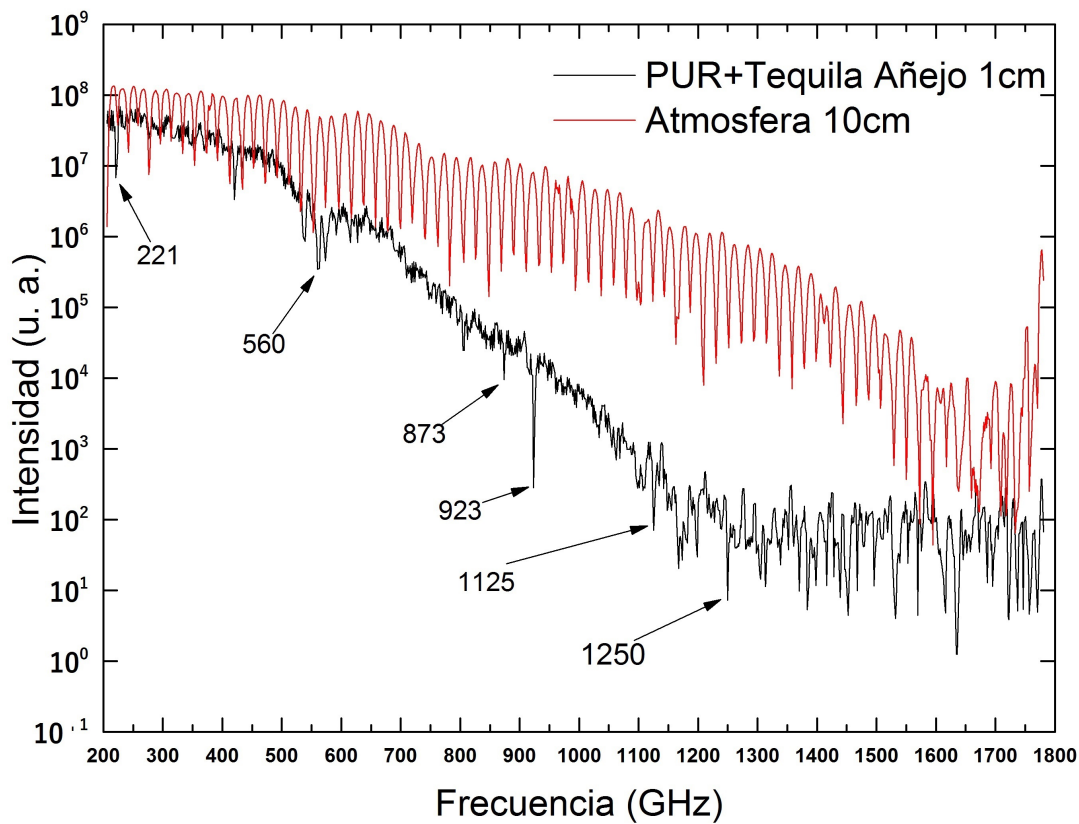


FIGURA 3.14: Espectro de Tequila Añejo 4

3.2.2. Características Reproducibles

En las secciones anteriores se mostraron tres espectros para cada tipo de Tequila, excepto en el caso del Tequila Añejo del cual se muestran dos espectros conseguidos con la celda de cuarzo, dos mediante la espuma de poliuretano (PUR) y dos espectros correspondientes al alcohol obtenido durante el proceso de destilación. Cada espectro fue procesado mediante procesos de *smoothing* para facilitar la localización de los picos y valles característicos. En todos los casos señalaron los picos de absorción cuyas pendientes de sus primeras derivadas fueron medidos con la herramienta *ipeaks.m* en Matlab y se consideraron, mediante este criterio, diferentes a los picos falsos provenientes del ruido, de las múltiples reflexiones y de las ondas estacionarias formadas por la geometría del sistema. Los picos relativos a las transiciones del vapor de agua no fueron discriminados y por el contrario fueron utilizados como control de referencia del procesamiento de los espectros. A continuación se da un resumen de las características reproducibles por tipo de Tequila.

3.2.2.1. Tequila Blanco

En el espectro del tequila blanco se encontraron picos de absorción en 0.593-0.750, 0.950, 1, 1.082, 1.481 y 1.514 THz con variaciones medias de 10 GHz. Además de un *hueco* cóncavo de absorción que aparece ubicado entre los 580 y 750 GHz que podría ser característico de los componentes orgánicos de este Tequila. Podemos ver el espectro reproducible del Tequila Blanco en la figura 3.21 y el detalle de el hueco en la figura 3.20.

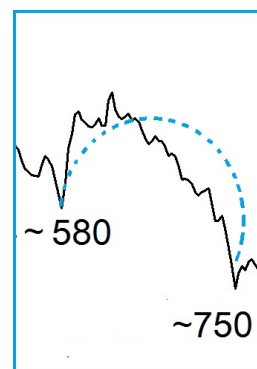


FIGURA 3.15: Forma característica ubicada entre 580 y 750 GHz del Tequila Blanco)

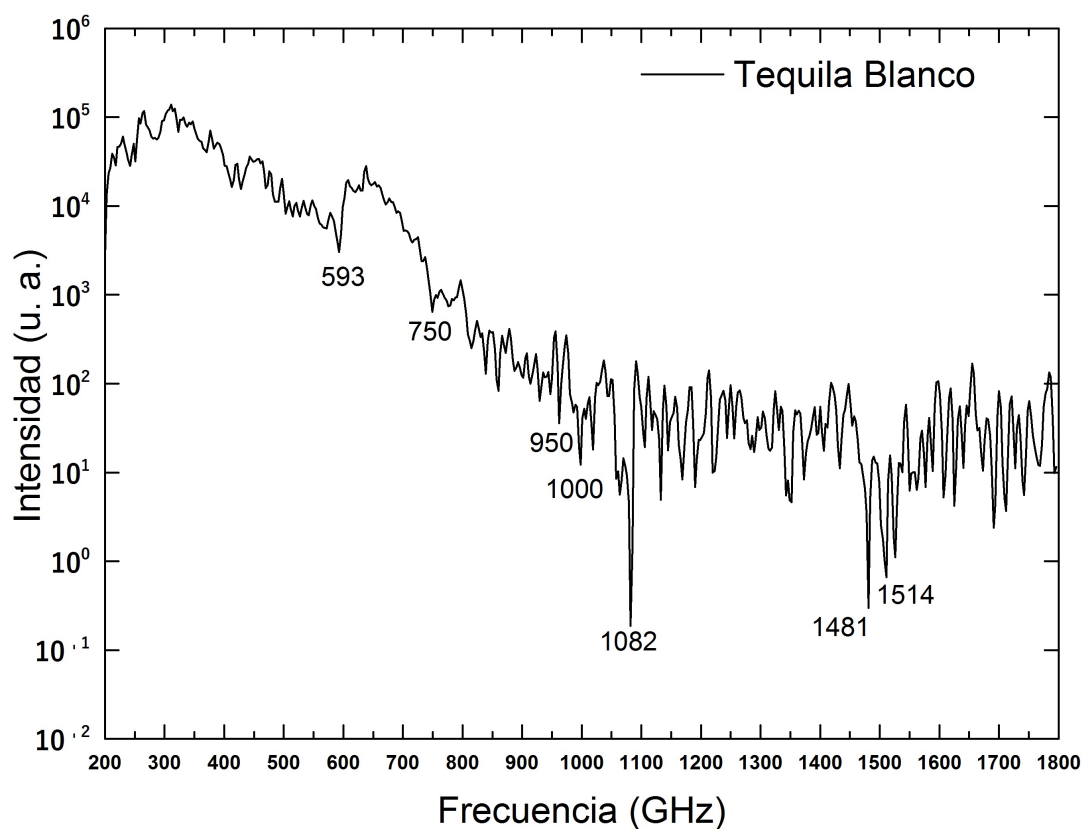


FIGURA 3.16: Espectro reproducible del Tequila Blanco

3.2.2.2. Tequila Reposado

Al igual que en el Tequila Blanco, en el Reposado se pueden distinguir también los picos de absorción en 0.593, 0.773, 0.950, 1 y 1300 THz. La figura cóncava característica del Tequila Blanco no es notable en estos espectros, por el contrario este tipo de tequila presenta un intervalo recto, sin formas curvadas en su lugar.

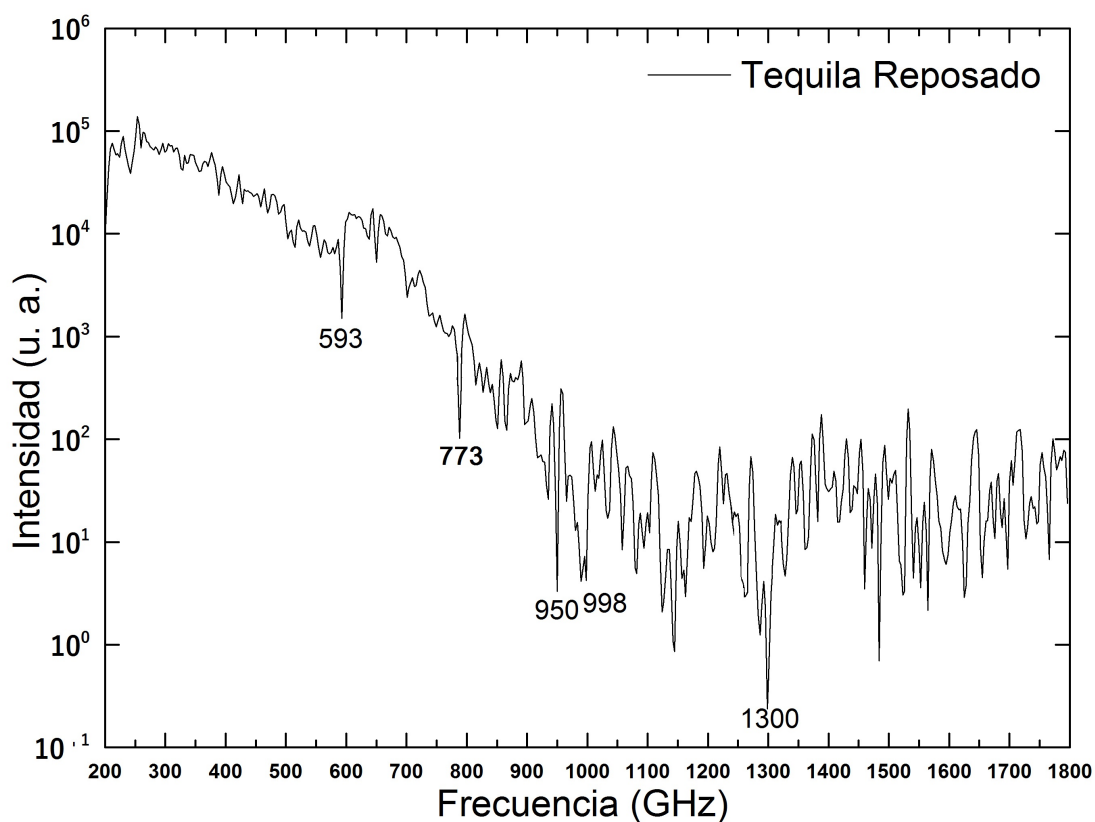


FIGURA 3.17: Espectro reproducido del Tequila Reposado

3.2.2.3. Tequila Añejo

Los espectros tomados mediante la celda de cuarzo con Tequila Añejo coinciden en las absorciones alrededor de 0.221, 0.560, 0.923, 1.125 y 1.263.5 THz. Tampoco se encontraron formas cóncavas como en el caso del tequila blanco. Una característica especial que se encuentra en este tipo de Tequila es que tiene una línea de absorción en la frecuencia de 221 GHz, esto quiere decir que su longitud de onda es de alrededor de 1400 micras o 1.4 milímetros. Esta línea de absorción se puede deber a algún compuesto orgánico añadido del roble al Tequila durante el proceso de Añejamiento en barriles.

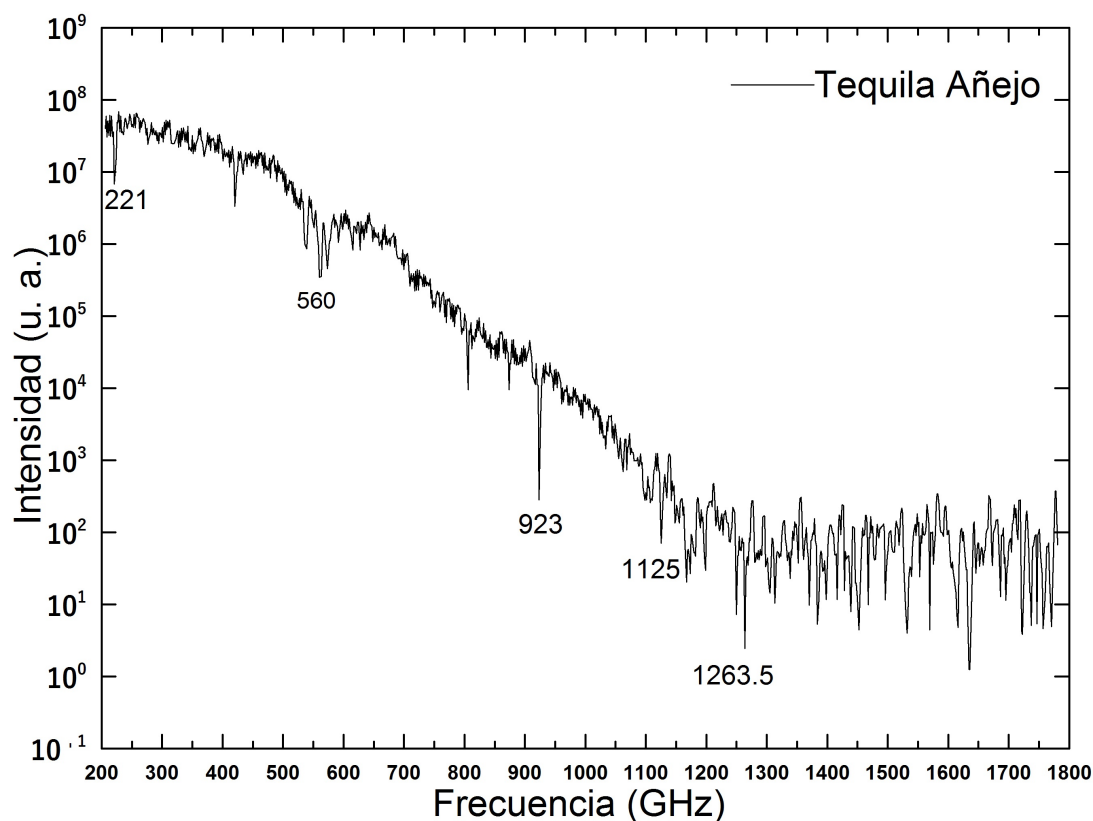


FIGURA 3.18: Espectro reproducibile del Tequila Añejo

3.2.3. Resultado de Reproducibilidad para la técnica THz

Los resultados experimentales de las mediciones en el rango de los THz han demostrado que los tres tipos de Tequila: Blanco, Reposado y Añejo, muestran cada uno características únicas de absorción en sus respectivos espectros. El hecho de poder distinguir de entre tres sustancias que comparten básicamente la misma composición química y proporciones volumétricas, salvo aquellas diferencias en concentración de materiales orgánicos añadidos desde barril de añejamiento o productos tardíos de la fermentación, son base suficiente para concluir que se puede desarrollar una técnica de caracterización en este rango de radiación electromagnética que nos entregue información cuantitativa de significado real para el análisis de calidad.

3.3. Técnicas experimentales de Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica útil, que ofrece importantes ventajas como herramienta analítica. Proporciona un análisis rápido y no destructivo y permite la obtención de una huella espectral de sus bandas estrechas y altamente resueltas del elemento bajo análisis. Es capaz de proporcionar información específica del compuesto para el análisis químico, y tiene un gran potencial para el análisis multicomponente.[15, 16].

Además, la espectroscopia Raman requiere poca preparación de muestras, por lo que permite el análisis in situ.

Actualmente existen diversos estudios realizados por espectroscopia Raman a bebidas alcohólicas mediante los cuales ha sido posible determinar entre otras cosas la concentración real de alcohol etílico, y comparar con la concentración que se declara en la etiqueta del producto[17]. En el caso de las muestras de licor, la concentración de etanol en bebidas alcohólicas incoloras e inodoras se a determinado, pero los licores coloreados y fuertemente perfumados resultaron más difíciles y requirieron de un pretratamiento con carbón activado para eliminar la fluorescencia que enmascaraba la señal Raman[18].

3.3.1. Preparación de muestras de Tequila para Raman y especificaciones técnicas del espectrómetro

En este trabajo, para las mediciones de dispersión Raman se utilizaron como fuentes de excitación las líneas 532 nm y 785 nm a incidencia normal. La potencia del laser de 532 nm de estado sólido es de 25 mW. Todo esto se encuentra en un equipo Horiba Raman XploRA Plus. Para las mediciones, el haz fue focalizado con un objetivo de 10 x, y se utilizo una exposición de 5 s y 1 de acumulación. Se ha demostrado que el uso de radiación de longitud de onda más larga para la excitación Raman reduce la fluorescencia de la muestra porque la radiación de menor energía reduce la cantidad de absorción electrónica que proporciona la molécula de interés, por lo que la línea de 785 nm se uso con el propósito de reducir aún más la fluorescencia.

3.3.2. Selección de portaobjetos en Raman e Identificación del comportamiento vibracional

Iniciamos con la caracterización de los viales utilizados de las muestras liquidas con el propósito de diferenciar entre la señal de la muestra y su contenedor. En la Figura 3.19 mostramos los espectros realizados a viales de: a) plástico, b) vidrio y c) aluminio utilizando la línea de excitación de 532 nm. Como podemos ver en la Figura 3.19 los

distintos tipos de viales presentan resonancias características y propias del material del cual están elaborados. Mientras el plástico llega a saturar el detector a bajas frecuencias, el vidrio presenta resonancias de gran intensidad a mayores frecuencias, las cuales pueden llegar a modificar o interferir con el espécimen a analizar. Por lo tanto, se elige el vial de aluminio ya que este no presenta modos en el rango de frecuencia en donde esperamos observar los modos vibracionales de las muestras de tequila.

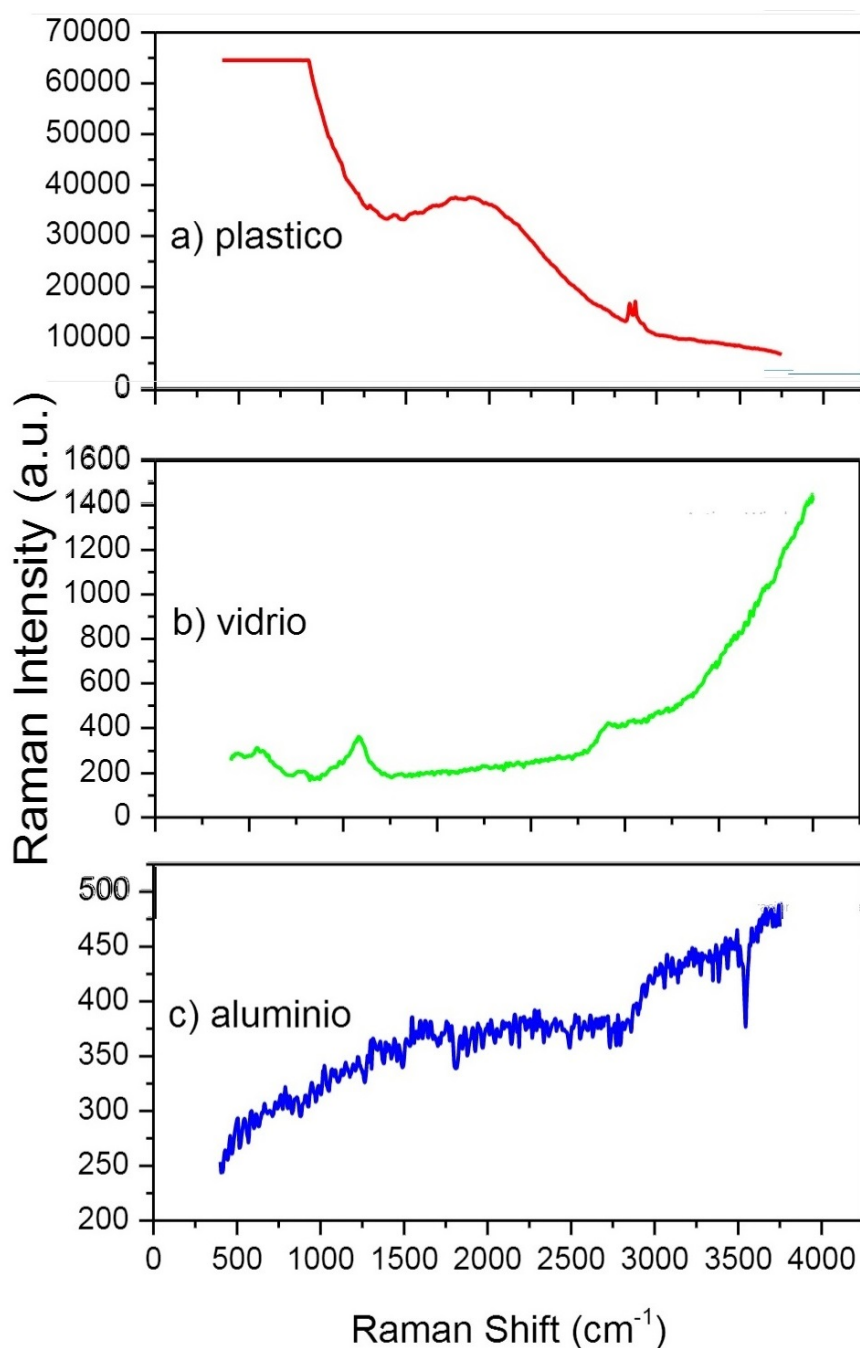


FIGURA 3.19: Espectros Raman de los viales de a) plástico, b) vidrio y c) aluminio

Después de realizar la caracterización de los portamuestras o viales, se analizaron como referencia las componentes principales del tequila; estos son, agua y alcohol etílico. Los espectros Raman son presentados en la Figura 3.20(a) y 3.20(b). El pico principal que se observa en 3.20(a) localizado entre 3100 a 3600 cm^{-1} cual corresponde a las vibraciones OH relacionado con la cantidad de agua que se encuentra en cada muestra. A través de la Figura 2 b) se identificaron las resonancias aproximadas del etanol de acuerdo a [21] para la línea de excitación de 532 nm: modos de estiramiento (stretching) CH localizados en el rango de 2800 a 3050 cm^{-1} , y OH en 3100 a 3500 cm^{-1} ; modos de frecuencia de enlaces CCO simétricos y antisimétricos localizados en 884 cm^{-1} y 1053 cm^{-1} , respectivamente; modos de CH₃ en 1097 cm^{-1} y CH₂ en 1276 cm^{-1} . La Figura 3.20 a) y 3.20 b) muestran los espectros obtenidos con la línea de excitación de 785 nm para el agua y el etanol. Esta fuente de excitación ha sido muy poco explorada. Los espectros son muy semejantes entre si, sugiriendo una fuerte contribución del vial de aluminio. No obstante, como se discutirá mas adelante, aun asi fue posible diferenciar cualitativamente a los tequilas.

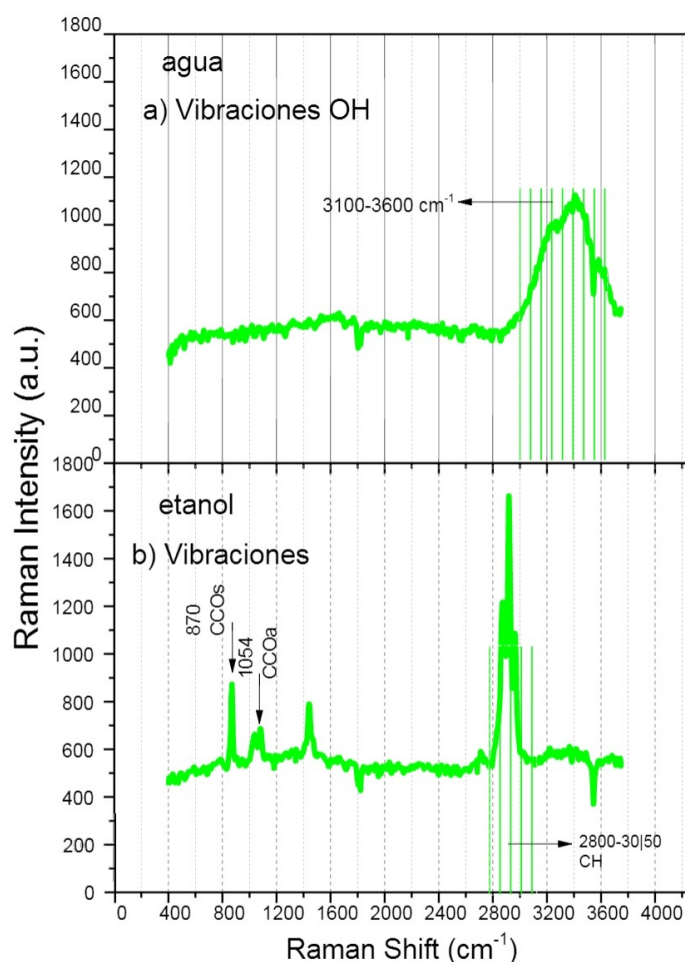


FIGURA 3.20: Espectro Raman para línea de excitación 532 nm a) agua y b) etanol

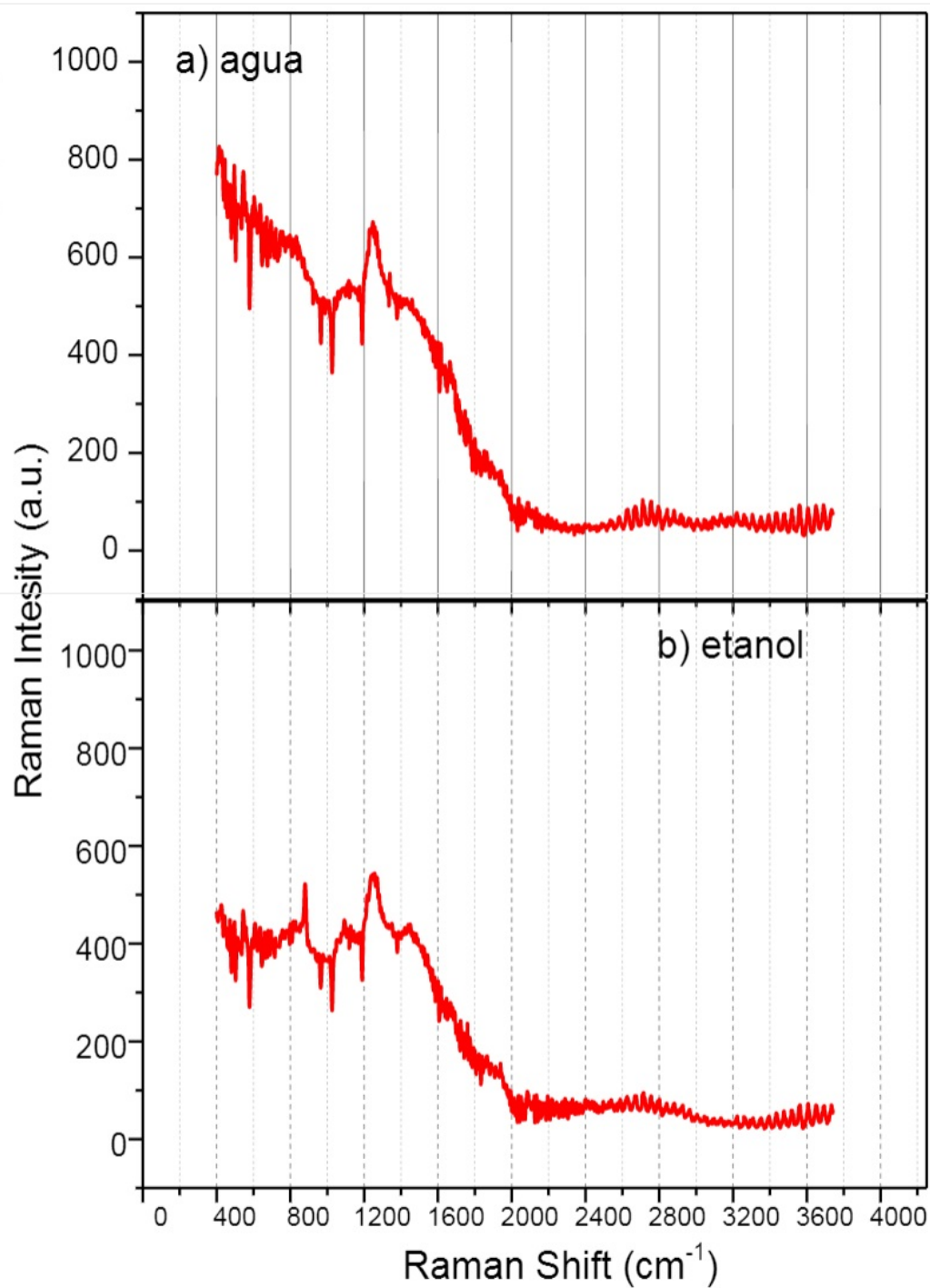


FIGURA 3.21: Espectro Raman para línea de excitación 785 nm a) agua y b) etanol

3.3.3. Resultados y Discusión de Espectroscopía Raman

Una vez que conocemos el comportamiento vibracional tanto del vial como de los componentes orgánicos principales que encontraremos en las muestras de tequila procedemos a realizar la caracterización del tequila blanco, reposado y añejo. Como se menciono anteriormente los tres tequilas son de la misma casa tequilera y cada una de las muestras se miden con ambas líneas de excitación y se presentan de la misma manera que en el caso del agua y del alcohol etílico en la Figura 3.22 con línea de excitación de 532 y Figura 3.23 con línea de excitación 785 nm. En el caso de la figura 3.22, excitación con la línea 532, podemos observar que una gran cantidad de fondo con fluorescencia está presente en cada espectro, típico en los espectros Raman de las muestras orgánicas.

El fondo de fluorescencia de algunas muestras cuando se excitan con láser de longitud de onda en el visible es mayor que cuando se excitan con láseres en el infrarrojo cercano[19]. En el análisis de otros elementos o tipos de muestras mediante Raman, es usual la substracción del fondo del espectro. En el presente estudio no se realizaron modificaciones a los espectros ya que la fluorescencia nos da información que puede ser importante. El comportamiento de una pequeña o gran cantidad de fluorescencia ha sido relacionado por Frausto-Reyes y colaboradores con los procesos de producción de las muestras el cual modifica el porcentaje de los componentes principales del Tequila, en particular la cantidad de etanol y agua [17]. En el trabajo del citado autor, se analizaron una gran variedad de Tequilas provenientes de varias casas tequileras: 30-30, Herradura, Orendain, Centenario, Don Julio, entre otros. Respecto a este punto, cabe señalar que nuestra investigación se centro únicamente en una marca de tequila, El Charro. No obstante, es importante recalcar que se observan diferencias muy notorias en la fluorescencia al excitar con la línea 532. Notemos que la fluorescencia aumenta con el grado de añejamiento del Tequila.

Estos Tequilas fueron procesados de igual manera, y lo que cambia únicamente de tequila a tequila es el tiempo de reposo en a barrica. En otras palabras, a diferencia de lo mencionado por Frausto-Reyes, nuestras investigaciones apuntan a que la fluorescencia esta mas relacionada con el añejamiento, mas no con el proceso de fabricación. En el trabajo de Cebillas-Magallanes et.al. se reporta el contenido de algunos elementos metálicos como el aluminio, el bario, el calcio, el cobre, el hierro, el magnesio, el manganeso, el potasio, el sodio, el estroncio, el zinc y el azufre los cuales fueron determinados por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente en tequilas plata, oro, añejo y extra-añejado además de mezcal [20].

Las diferencias encontradas en cuanto a contenido de elementos metálicos en la variedad de tequilas estudiadas fueron atribuidas al agua destilada empleada en la producción, la cual dependía de la region de origen de cada una de los tequilas. Mas sin embargo, al ser los tequilas de este estudio pertenecientes a la misma casa tequilera,

los elementos metálicos se encontrarían en la misma proporción independientemente del grado de añejamiento.

Concerniente a los modos vibracionales de Agua y etanol en la muestra de tequila, identificamos en la Figura 3.22 dos regiones principales; la primera que es sombreada en color violeta, le pertenece a los modos vibracionales del agua que se encuentran en la región que va de 3100 a 3600 cm^{-1} . La segunda sombreada en color naranja corresponde a los modos vibracionales del etanol, particularmente los proporcionados por las vibraciones de los enlaces CH localizados en la región que va de 2800 a 3600 cm^{-1} . Además, logramos ver un par de frecuencias localizadas en 882 y 1278 cm^{-1} que podrían estar asociadas a las frecuencias del enlace CCO y al enlace del CH₂, respectivamente [21].

Por otro lado en esta figura se encuentran dos modos identificados en las frecuencias de 1077 y 1458 cm^{-1} estos modos pertenecen a las frecuencias asociadas a los modos de estiramiento del enlace CO y a al modo de deformación simétrica en el plano CH₂ respectivamente según una investigación realizada por Fernández Pierna et al. en donde analiza distintos tipos de mieles por espectroscopia Raman en [22].

En relación a los espectros que se analizan en la Figura 4 podemos observar como característica principal que dependiendo del grado o tiempo de añejamiento es visible la aparición de una curva que podría confundirse con fluorescencia; punto discutido con anterioridad y sobre el que proponemos que es debido a la formación de azúcares propias del tiempo que pasan los tequilas en las barricas, relacionado con el grado de concentración de sabores que se adquieren con las mismas. Dicha curva se vuelve más prominente en el caso del tequila añejo en comparación con las curvas del reposado y el tequila blanco (el cual no tiene tiempo de reposo en las barricas). Para este último esta curva prácticamente no es visible. También las intensidades de vibraciones asociadas a los enlaces CH del alcohol etílico ubicados en el rango de 2800 a 3600 cm^{-1} van disminuyendo a medida que pasan tiempo en las barricas.

Esto no quiere decir que la cantidad de alcohol disminuya sino que sus propiedades cambian proporcionando sabores más delicados con ayuda de los azúcares que proporcionan los procesos de fermentación. De manera similar las vibraciones de enlaces OH (agua) localizadas en el rango de 3100 a 3600 cm^{-1} disminuye con el tiempo que pasa en añejamiento, lo cual puede ser asociado a que las barricas absorben cierta cantidad de agua del tequila que se coloca en ellas produciendo incluso un cambio en la coloración del tequila que va desde transparente (tequila blanco) a tono miel (tequila reposado) a tono ámbar (tequila añejo).

Finalmente, regresando al espectro Raman tomado con la línea de excitación 785 nm, el cual es mostrado en la Figura 5, podemos realizar asociación a algunos modos principales. Estos modos asociados a vibraciones de etanol ubicados en las frecuencias de 883, 1052 y 1095 cm^{-1} . Estos modos coinciden con el trabajo realizado por Gui-Na X. et al. en sus investigaciones acerca del azul de metileno. Gui-Na utiliza el etanol para

dispersar el azul de metileno y obtiene los picos de cada elemento como caracterización independiente [23].

Del trabajo realizado por Feng et. al. Logramos identificar la vibración del modo correspondiente al enlace CH localizada en la frecuencia de 1450 cm^{-1} [24]. Existe además una vibración localizada en 1258 cm^{-1} que es proveniente al material del que está elaborado el vial utilizado en este caso Al. De la misma manera que en la Figura 4, podemos darnos cuenta que existe una intensificación de los modos a medida que el tequila pasa tiempo de añejamiento dentro de las barricas en las frecuencias de 883, 1052 y 1095 cm^{-1} que asociamos al etanol y en la frecuencia de 1450 cm^{-1} proveniente de las vibraciones de los enlaces CH que también se encuentran presentes en el etanol. Finalmente es importante mencionar que de acuerdo a nuestras investigaciones ambas líneas, 785 nm y 532, pueden utilizarse para realizar caracterización en este tipo de muestras proporcionando información complementaria.

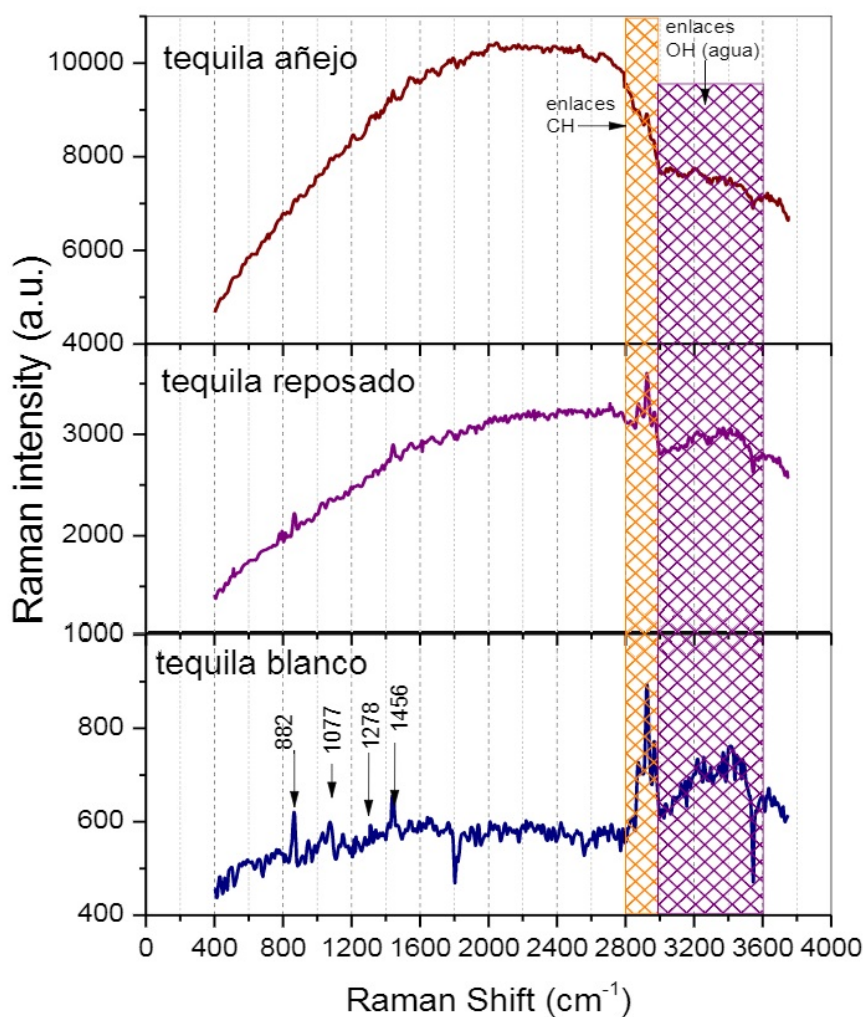


FIGURA 3.22: Espectros de muestras de tequila añejo, reposado y blanco con la línea de 532 nm

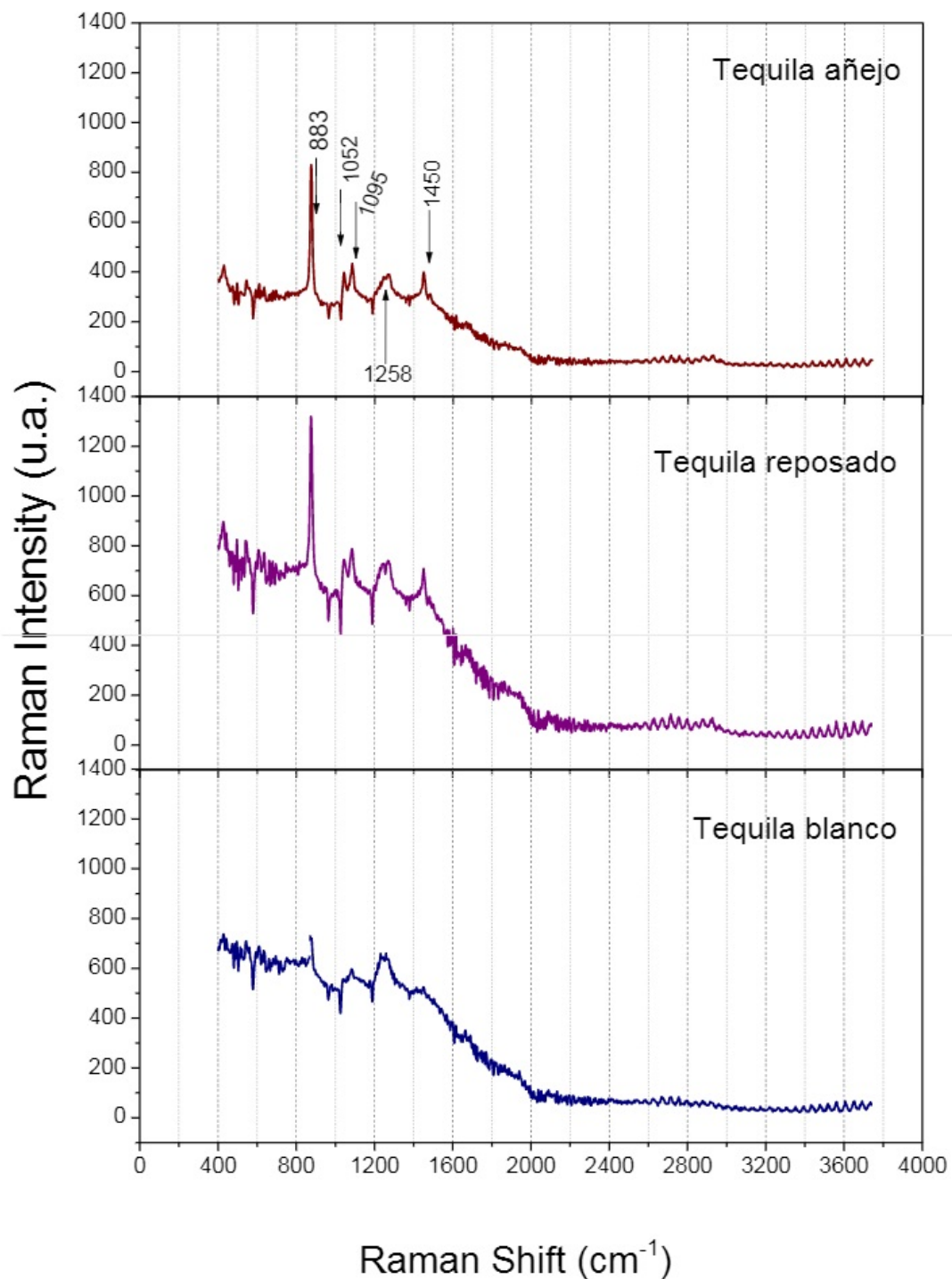


FIGURA 3.23: Espectros de muestras de tequila añejo, reposado y blanco con la línea de 785nm

Capítulo 4

Conclusión

El estudio concluido en esta tesis demostró la posibilidad de caracterizar las bebidas alcohólicas del Tequila, utilizando las técnicas Terahertz del dominio del tiempo y la frecuencia en conjunto con herramientas de análisis de la teoría electromagnética y los modelos para el procesamiento de señales. Indirectamente se caracterizaron también algunos materiales, entre ellos varios polímeros de bajo costo, que pueden ser útiles para otros estudios de aplicación en este campo pionero de las tecnologías Terahertz. Asimismo se exploraron las oportunidades de complementar estas técnicas con otras ya consolidadas como la espectroscopia de masas y por dispersión de Raman. Los mayores retos encontrados fueron aquellos que provienen de las bajas potencias de las fuentes emisoras de los sistemas mediante los cuales se llevaron a cabo los análisis espectroscópicos, la limitada disponibilidad de portaobjetos, y materiales óptimos para su fabricación, especializados en el rango de los Terahertz y específicamente en el estudio del Tequila, que básicamente es una solución acuosa, la elevada absorción del agua. Además, la configuración geométrica de los elementos del espectrómetro es un factor muy importante que interviene en la reproducibilidad de los muestreos y la reducción del ruido provocado por las reflexiones internas y las ondas estacionarias. La ventaja técnica propuesta radica en que la radiación Terahertz puede brindar la posibilidad de analizar las bebidas alcohólicas sin implicar la invasión o destrucción de las muestras, así como la obtención de resultados en tiempos reducidos. La ampliación del uso del espectro electromagnético aporta valores por añadidura a la comunidad tecnológica y científica y abre las puertas al desarrollo. Con respecto a las frecuencias de absorción expuestas en la sección de resultados, se deben aprovechar como base para, una vez superados los retos mencionados, profundizar en los análisis e identificar los componentes del Tequila que provocan estas transiciones. Una vez logrado este objeto se podrán fijar los parámetros para la entrega de una caracterización robusta de la calidad para bebidas alcohólicas denominadas de

origen en México. Esto aportara desarrollo a uno de los productos mexicanos con mas reconocimiento universal.

4.1. Trabajo a futuro

Consecuencia de las conclusiones discutidas, el trabajo a futuro se ve determinado en superar los retos que acotaron el alcance de este estudio. Se propone la afinación y especialización en los métodos de procesamiento de señales para este rango de frecuencias. El desarrollo de portaobjetos óptimos y otros medios de que faciliten las tareas espectrometrías. La inclusión de técnicas químicas que sean contundentes en el apoyo a la separación y aislamiento de componentes orgánicos de las sustancias objeto de estudio. Y como máxima el desarrollo de fuentes emisoras con mejores capacidades en cuestiones de potencia y control de ruido.

Bibliografía

- [1] M. Lopez Perez y R. Miranda Lopez M. S. Acosta Navarrete. El tequila su aroma y su sabor. *Ciencias.*, 1(87), 2007.
- [2] Terry L. Peppard Scot M. Benn. Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis. *J. Agric Food Chemistry*, 1(44), 1996.
- [3] Rainer Attig Dirk W. Lachenmeier, Eva-Maria Sohnius and Mercedes G. Lopez. Quantification of selected volatile constituents and anions in mexican agave spirits. *J. Agric Food Chemistry*, 1(54), 2006.
- [4] D. A. Fabila-Bustos J. M. de la Rosa. Detection of counterfeit tequila by fluorescence spectroscopy, 2015.
- [5] R. Mehrotra R. Nagarajan and M.M.Bajaj. Quantitative analysis of methanol, an adulterant in alcoholic beverages, using attenuated total reflectance spectroscopy. *CSIR.*, 1(65), 2006.
- [6] M.C.U. Araujo M.J.C. Pontesa, S.R.B. Santosb. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. *Food Research International*, 1(39), 2006.
- [7] Enrique Castro Camus. *Polarisation resolved terahertz time domain spectroscopy*. PhD thesis, University of Oxford, Balliol College, 1 2006.
- [8] Y. Chen et al. B.Zhu. Terahertz science and technology and applications. *PIERS Proceedings*, 1(1), 2009.
- [9] Arturo Ignacio Hernandez Serrano. Aplicacion de la espectroscopia en terahertz para el control de calidad en pieles y caracterizacion de pinturas al oleo. Master's thesis, Centro de Investigaciones en Optica A. C., Leon, Guanajuato, 7 2014.
- [10] Emcore Corporation, Alhambra, California 91803. *MODEL PB7200 THz Frequency Domain Spectrometer*, 2015.
- [11] C. R. Ronne and S. R. Keiding. Low frequency spectroscopy of liquid water using thz-time domain spectroscopy. *J. Molecular Liquids*, 1(101), 2002.

- [12] J. T. Kindt and C. A. Schumettenmaer. Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 1(100), 2016.
- [13] Desconocido. Ruido de color. https://es.wikipedia.org/wiki/Ruido_de_color, 2015.
- [14] Prof. Tom O'Haver. A pragmatic introduction to signal processing. <https://terpconnect.umd.edu/toh/spectrum/Introduction.html>, 2010.
- [15] D. I. McLean J. Zhao, H. Lui and H. Zeng. Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 61(11), 2007.
- [16] Peter Caspers. In vivo skin characterization by confocal raman microspectroscopy. Master's thesis, Erasmus Universiteit Rotterdam, Rotterdam, 2003. 17.
- [17] R. Sato-Berrub C. Frausto-Reyesa, C. Medina-Gutierrezb and L.R. Sahagun. Qualitative study of ethanol content in tequilas by raman spectroscopy and principal component analysis. *Spectrochimica Acta Part A*, 61(2657), 2004.
- [18] E. D. Hudspeth D. Cleveland, M. Carlson and L.E. Quattrochi. Raman spectroscopy for the undergraduate teaching laboratory: Quantification of ethanol concentration in consumer alcoholic beverages and qualitative identification of marine diesels using a miniature raman spectrometer. *Spectroscopy Letters*, 903-924(40), 2007.
- [19] R. Quilitzsch H. Schulz, B. Schrader and B. Steurer. Quantitative analysis of various citrus oils by atr/ft-ir and nir-ft raman spectroscopy. *spectroscopic techniques*, 56(1), 2002.
- [20] M.J. Martin S. G.Ceballos-Magaa, J.M. Jurado and F. Pablos. Quantitation of twelve metals in tequila and mezcal spirits as authenticity parameters. *J. Agric. Food Chem.*, 57(4), 2009.
- [21] F.C. Oliveira and J.C. Rubim. Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by fourier transform (ft)-near infrared and ft-raman spectrometries. *Analytica Chimica*, 19231(493), 2003.
- [22] P. Dardenne J.A. Fernandez Pierna, O.Abbas and V. Baeten. Discrimination of corsican honey by ft-raman spectroscopy and chemometrics. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 15(1), 2011.
- [23] Gui-Na Xiaoa and Shi-Qing Mana. Surface-enhanced raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles. *Science Direct*, 447(305-309), 2007.

- [24] S. Huang S. Feng and D. Lin. Surface-enhanced raman spectroscopy of saliva proteins for the noninvasive differentiation of benign and malignant breast tumors. *International Journal of Medicine*, 10(537-547), 2015.

Apéndice A

Codigos de Matlab

Programa principal

```
clear all; close all; A=zeros(2000,2); B=zeros(2000,2);
for i=1:10
A = A+ importdata(['ref',num2str(i),'.dat']);
B = B+ importdata(['TeqAneFiltro',num2str(i),'_0.0.dat']);
end
A = A/10; B = B/10; n = length(A);
Xk = tdf(A,n); Yk = tdf(B,n);
fs = (1/((max(A(:,1))-min(A(:,1)))/2000))*1e-14;
EjeBin = [0:n-1]; EjeHz = EjeBin*fs*32/n; n_u = ceil(n/8);
G = [20*log10(abs(Xk(1:n_u))),20*log10(abs(Yk(1:n_u)))]';
subplot(2,1,1); stem(EjeHz(1:n_u),G)
xlabel('THz'); ylabel('dB'); title('Espectro de Frecuencia')
subplot(2,1,2); stem(EjeHz(1:n_u),2*log10(abs(Yk(1:n_u))/abs(Xk(1:n_u))))
xlabel('THz'); ylabel('u.a.');
```

Función de Transformada Discreta de Fourier

```
function [ X ] = tdf(A,n)
X1=zeros(n,n);
for i=0:n-1
for k=0:n-1
Wn = exp(2*pi*k*i*(-1j)/n);
X1(i+1,k+1) = Wn;
end
end
X = X1*A(:,2);
end
```


Apéndice B

Componentes del Tequila

Componentes constituyentes del sabor del tequila, Benn & Peppard (1996)

alcohols	acids	esters
ethanol	acetic acid	methyl acetate
propanol	2-methylpropanoic acid	ethyl acetate
isobutyl alcohol	2-methylbutyric acid	ethyl propionate
pentan-2-ol	pentanoic acid	ethyl isobutyrate
butanol	hexanoic acid	propyl acetate
2-methylbutanol and 3-methylbutanol	octanoic acid	butyl acetate
3-methylbut-5-en-1-ol (α-prenol)	decanoic acid	ethyl butyrate
pentanol	dodecanoic acid	ethyl 2-methylbutyrate
pent-4-en-1-ol?	tetradecanoic acid	ethyl isovalerate
3-methylpentan-1-ol	hexadecanoic acid	isoamyl formate
4-methylpentan-1-ol	hexadecenoic acid	2-methylbutyl acetate
hexanol	phenols	3-methylbutyl acetate
octan-3-ol	guaiacol	ethyl valerate
oct-1-en-3-ol	cresol	ethyl hexanoate
heptanol	4-ethylguaiacol	ethyl 2,4-hexadecanoate
unidentified branched C ₈ saturated alcohol	eugenol	ethyl heptanoate
octanol	MW 122 (3-ethylphenol)	ethyl pyruvate
decanol	vanillin	methyl lactate
2-phenylethyl alcohol	syngic aldehyde	ethyl octanoate
dodecanol	coniferyl aldehyde	ethyl nonanoate
tetradecanol	aldehydes	ethyl dodecanoate
hexadecanol	acetaldehyde	ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate
terpenoids	isobutyraldehyde	2-methylpropyl octanoate
1,4-cinole	2-methylbutanal	methyl decanoate
linyl ethyl ether	3-methylbutanal	ethyl decanoate
<i>cis</i> -limonol oxide	but-2-enal	3-methylbutyl octanoate
<i>trans</i> -limonol oxide	benzaldehyde	diethyl succinate
geranyl ethyl ether	<i>β</i> -cyclohexal	methyl salicylate
<i>p</i> -cymen-8-yl ethyl ether	phenylacetaldehyde	ethyl phenylacetate
limonol	hexadecanal	ethyl dodecanoate
terpinen-4-ol		isomyl decanoate
<i>p</i> -menth-1-en-9-ol		ethyl 3-phenylpropionate
α-terpineol		ethyl dodecanoate
citronellyl acetate		phenylpropyl acetate
citronellol		phenylethyl butyrate
nerol		ethyl tetradecanoate
neroldyl ethyl ether		ethyl hexadecanoate
geraniol		ethyl hexadec-9-enoate
<i>p</i> -cymen-8-ol		phenylethyl octanoate
<i>p</i> -cymen-9-ol		ethyl octate
<i>cis</i> -nerolidol		ethyl linoleate
6 <i>E</i> -dihydrofarnesyl acetate		ethyl linolenate
unidentified sesquiterpene alcohol		miscellaneous compounds
thymol		2,6,6-trimethyl-2-vinyltetrahydrofuran
α-bisabolol		acetyl ethyl ether
α-farnesyl acetate		acetoin
6 <i>E</i> -dihydrofarnesol		3-ethoxypropan-1-ol
<i>trans</i> - <i>trans</i> -α-farnesol		3-methylbutyl phenylethyl ether
acetaldehyde methyl ethyl acetal		
formaldehyde diethyl acetal		
acetaldehyde diethyl acetal		
acetaldehyde propylene glycol acetal		
acetaldehyde 2,3-butanediol acetal		
propanal diethyl acetal		
acetaldehyde ethyl propyl acetal		
isobutyraldehyde diethyl acetal (and propan-2-ol)		
acetaldehyde ethyl isobutyl acetal		
butanal diethyl acetal		
2-methylbutanal propylene glycol acetal		
acetaldehyde ethyl butyl acetal		
3-methylbutanal diethyl acetal		
acetaldehyde ethyl 2-methylbutyl acetal		
acetaldehyde ethyl 3-methylbutyl acetal		
acetaldehyde ethyl pentyl acetal		
acetaldehyde 2-methylpropyl 2-methylbutyl acetal		
acetaldehyde 2-methylpropyl 3-methylbutyl acetal		
acetaldehyde diisomyl acetal I		
acetaldehyde diisomyl acetal II		
phenylacetaldehyde diethyl acetal		
acetaldehyde ethyl phenylethyl acetal		
pyrazines		
2,5-dimethylpyrazine		
2,6-dimethylpyrazine		
2-ethyl-5-methylpyrazine		
2-ethyl-3-methylpyrazine		
trimethylpyrazine		
sulfur compounds		
dimethyl disulfide		
dimethyl trisulfide		
4-methyl-5-vinylthiazole		
furans		
2-methyltetrahydrofuran-3-one		
furfuryl ethyl ether		
5-methylfurfuryl ethyl ether		
furfural		
2-acetyl furan		
furfuryl acetate		
5-methylfurfural		
2-propionyl furan		
methyl 2-furoate		
ethyl 2-furoate		
furfuryl alcohol		
2-methyl 1,2-vinyl-5-octadecyltetrahydrofuran I		
2-methyl 1,2-vinyl-5-octadecyltetrahydrofuran II		
(hydroxy methyl) furfural		
ketones		
diacetyl		
acetylpropionyl		
pent-3-en-2-one		
heptan-2-one		
cyclopentanone		
3-methylcyclopentanone		
6-methylhept-5-en-2-one		
4-methylcyclopent-2-en-1-one		
cyclopent-2-en-1-one		
nonan-2-one		
cyclohex-2-en-1-one		
<i>β</i> -damascenone		

Apéndice C

Bitácora del proceso de destilación Tequila Añejo

Hora de comienzo: 10:12 am. Registro de Temperatura ambiente: 24°C. Se vierten 100 ml de Tequila Añejo en el vaso

- Hora: **10:17**. Se registra una temperatura en la parrilla de 94°C. La temperatura en la zona de vapor es de 40°C. No hay gotas aun en la salida del tubo de condensación. Se observan las primeras burbujas en el vaso. Después de subir la potencia de la plancha al máximo, la temperatura de la zonas de vapor sube de 40°C a 75°C
- **10:20**. Comienza a burbujear moderadamente el vaso. La temperatura en la zona de vapor se mantiene en 75 °C. Se notan las primeras gotas desde el tubo de condensación a un ritmo de aproximadamente 2 gotas por segundo.
- **10:25**. La temperatura en la plancha se registra en 87°C, mientras que en la zona de vapor en 75°C. Se observa un burbujeo abundante en el vaso. La temperatura en la zona de vapor sube lentamente hasta 77°C
- **10:30**. En la plancha, la temperatura es de 100°C, en la zona de vapor es de 77°C. Hasta ahora se han obtenido 23 ml de precipitado. Sigue el burbujeo abundante
- **10:36**. La temperatura en la plancha es 105°C. Se regula el potencímetro en el número 6 para conservar esta temperatura. En la zona de vapor se registran los 78°C. Hemos obtenido 30 ml de precipitado y el burbujeo sigue abundante.
- **10:43**. Constante la temperatura en la plancha de 100°C mientras que en la zona de vapor se eleva por dos grados a 80°C. Se conservan las condiciones de burbujeo y goteo.
- **10:55**. Se mantienen las mismas temperaturas que hace 12 minutos, mientras que se miden 35 ml de precipitado.
- **11:12**. El burbujeo disminuye considerablemente y se extingue por completo el goteo en el tubo de condensación. Se han obtenido 47.2 ml de precipitado y el volumen de destilado se mide en 52.8 ml. En este momento se retira la plancha de calentamiento.

Apéndice D

Diseño de la cámara atmosférica para el sistema THz-FDS

