

Facultad de Ciencias

**Estudio de whiskies de malta envejecidos en
barrica mediante técnicas espectroscópicas:
papel de los “carbon dots”.**

(Study of malt whiskies aged in barrels using spectroscopy
techniques: the role of carbon dots)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al
GRADO EN FÍSICA

Autor: María Echeverría Acedo

Director: Rafael Valiente Barroso

Codirector: Diego Pérez Francés

Junio 2025

AGRADECIMIENTOS

Llegando al final de esta etapa, no quiero pasar la oportunidad de dar las gracias a todas las personas que de una manera u otra, han sido parte esencial de este camino.

A mis padres y a mi hermana, por ser las personas más generosas que conozco. Me habéis dado la oportunidad de crecer muchísimo, tanto en lo personal como en lo académico. Gracias por vuestro apoyo en cada decisión y por ese empuje constante. Y un gracias especial a mi madre, por sus abrazos siempre a tiempo y por estar a mi lado en cada paso que doy sin importar cuán difícil fuera.

A mis abuelos, mi mayor ejemplo. Gran parte de lo que soy hoy es gracias a vosotros. Sé que el orgullo que sentís por mí hoy y siempre es infinito. Y a mi abuelo Paco, gracias por haberme prestado esas muestras de whisky que fueron clave para el trabajo. Os quiero

A mi “ familia feliz”, por vuestro apoyo, vuestros consejos y por ser una fuente de inspiración diaria. A mis primos Raúl y Martina, por ser mi refugio y mi vía de escape cada vez que lo he necesitado. Y a todos, por vuestro amor incondicional.

A todas mis amigas, en primer lugar a las de Santander, sobre todo a Virginia, Laura y Julia, por hacerme sentir en casa, incluso estando lejos. Y a las de Estella, por haber creído siempre en mí. Sé que estáis orgullosas, y yo también lo estoy un montón de vosotras. A Nora, por estar siempre ahí y por animarme a dar lo mejor de mí

A Javier, por acompañarme, apoyarme y escucharme con tu paciencia infinita durante estos cuatro años. Tu apoyo ha sido fundamental. Estoy inmensamente orgullosa de ti, y sé que tu también lo estás de mí; este logro es, en parte, gracias a ti.

A Rebeca, por haberme acompañado durante estos cuatro años, por haber confiado en mí cuando yo misma dudaba, y por guiarme en mi proceso personal.

Y por último, a mi director de TFG, Rafael Valiente Barroso y mi codirector, Diego Pérez Francés. Gracias por vuestra dedicación, paciencia y apoyo inestimable durante todo el desarrollo de este trabajo. Gracias por hacer de este periodo una experiencia tan enriquecedora.

Estoy segura de que sin vuestra ayuda, hoy no estaría a punto de convertirme en Física. Os quiero.

*A mi padre, por enseñarme que el
verdadero éxito nace del esfuerzo, la
perseverancia y el amor.*



Resumen

El envejecimiento del whisky en barricas de roble es un proceso esencial que define sus propiedades sensoriales, como el color, aroma y sabor. Este proyecto parte de la hipótesis de que dicho proceso puede generar carbon dots (C-dots), nanopartículas de carbono con propiedades fluorescentes, que podrían estar presentes en los whiskies envejecidos y contribuir a sus características ópticas y químicas.

Con el objetivo de comprobar esta hipótesis y caracterizar espectroscópicamente diferentes whiskies comerciales con distintos tiempos de maduración (entre 3 y 16 años), se han empleado tres técnicas espectroscópicas complementarias: UV-Vis, fluorescencia y Raman. Cada una ha permitido obtener información específica sobre la composición y el comportamiento óptico de las muestras.

Los resultados muestran diferencias claras entre las muestras analizadas, tanto en sus perfiles espectrales como en la intensidad de las señales obtenidas, especialmente en fluorescencia. Además, la comparación con C-dots sintetizados a partir de glucosa y etanol mediante síntesis solvotermal revela similitudes espectrales que respaldan la posible presencia de estos nanomateriales en los whiskies envejecidos. Estos hallazgos sugieren que los C-dots podrían generarse de forma natural durante la maduración en barrica y contribuir a las características ópticas de la bebida.



Abstract

The aging of whisky in oak barrels is an essential process that defines its sensory properties, such as color, aroma, and flavor. This project is based on the hypothesis that this process can lead to the formation of carbon dots (C-dots), fluorescent carbon nanoparticles that may be present in aged whiskies and contribute to their optical and chemical characteristics.

To test this hypothesis and spectroscopically characterize a set of different ten commercial whiskies with different aging times (ranging from 3 to 16 years), three complementary spectroscopic techniques were employed: UV-Vis, fluorescence, and Raman spectroscopy. Each technique provided specific information about the composition and optical behavior of the samples.

The results show clear differences among the samples, both in their spectral profiles and in the intensity of the signals obtained, particularly in fluorescence. Moreover, comparison with carbon dots synthesized from glucose and ethanol among solvothermal synthesis procedure reveals spectral similarities that support the possible presence of these nanomaterials in aged whiskies. These findings suggest that C-dots could be naturally formed during barrel maturation and contribute to the optical features of the beverage.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Whisky	1
1.1.1	Origen, evolución y regulación	2
1.1.2	Variedades de Whisky	3
1.1.3	Composición química del Whisky	4
1.1.4	Origen del color en whiskies	5
1.2	Espectroscopía	6
1.2.1	Aplicación de técnicas espectroscópicas	7
1.3	Técnicas quimiométricas	7
1.4	Adulteración alimenticia	7
1.4.1	Adulteración del Whisky	8
1.5	Hipótesis y objetivos	10
2	Procedimiento experimental: técnicas e instrumentación	11
2.1	Muestras de Whisky	12
2.2	Fluorescencia	13
2.3	UV-Vis	14
2.4	Espectroscopía Raman	15
2.5	Infrarrojo	17
2.6	Resonancia magnética nuclear	17
3	Resultados y discusión	18
3.1	UV-Visible	18
3.2	Fluorescencia	21
3.3	Raman	31
4	Conclusiones	37
	Referencias	38

1

Introducción

1.1. Whisky

El whisky es una bebida alcohólica que se obtiene mediante la destilación de malta fermentada proveniente de cereales como cebada, maíz o centeno [1]. Su elaboración comprende varias etapas, resumidas en la Figura 1.1. Todo comienza con el malteado, un proceso cuidadosamente controlado donde los granos germinan y desarrollan enzimas necesarias para la conversión del almidón en azúcares. Seguidamente tiene lugar la maceración, en la que estos azúcares fermentables se extraen del grano malteado, generando un líquido dulce conocido como “mosto” [2]. A continuación, el mosto es sometido a fermentación, donde las levaduras transforman los azúcares en etanol y dióxido de carbono [3]. Una vez fermentado, el líquido pasa a la etapa de destilación, donde se separa el alcohol del agua y otros compuestos en función de sus distintos puntos de ebullición, obteniéndose así el llamado “whisky verde” [4]. Este destilado se somete posteriormente al proceso de envejecimiento en barricas de madera, etapa fundamental para el desarrollo del color, aroma, sabor y textura, como resultado de su interacción con la madera caramelizada y el ambiente circundante. Por último, dependiendo del estilo de whisky que se desee producir, puede realizarse una mezcla de diferentes destilados, a la cual se añade agua para ajustar la graduación alcohólica final [2].

Según el Reglamento (UE) 2019/787 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la definición, descripción, presentación y etiquetado de las bebidas espirituosas, el whisky debe tener una graduación alcohólica mínima del 40 % y no puede contener alcohol añadido. Tampoco está permitido endulzarlo, aromatizarlo ni incorporar aditivos, con excepción de los compuestos de color que se generan naturalmente durante el envejecimiento en barricas de roble caramelizadas [5]. Esta etapa del proceso de elaboración es particularmente relevante para este trabajo, ya que en ella se desarrollan muchas de las propiedades sensoriales que serán objeto de estudio.

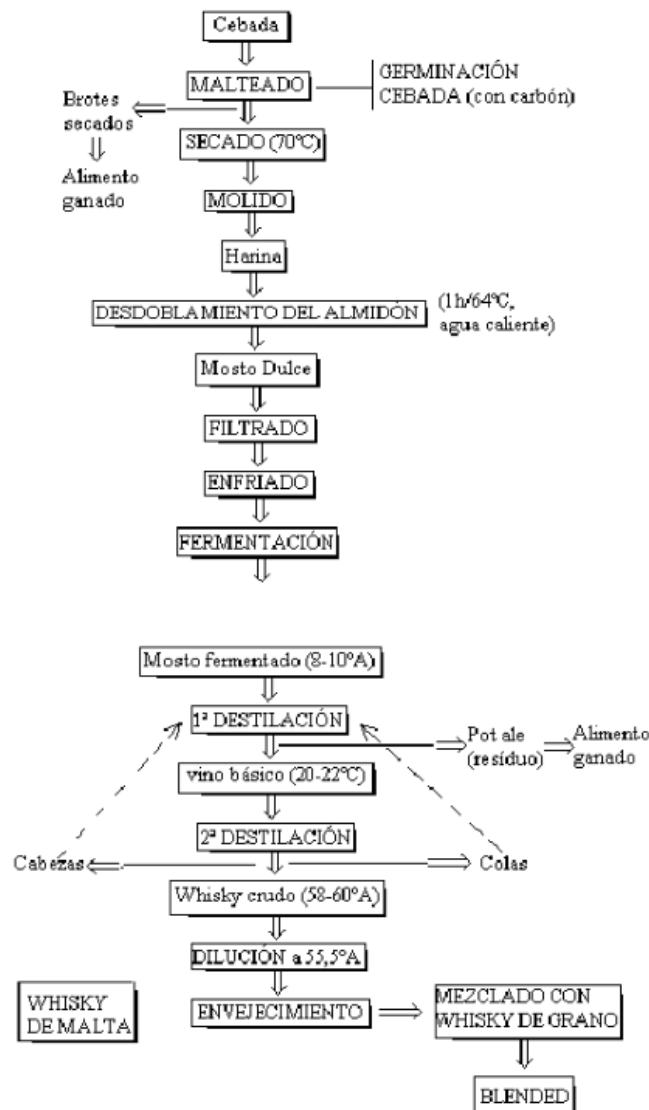


Figura 1.1: Esquema producción de whisky [4].

1.1.1. Origen, evolución y regulación

El origen exacto del whisky es incierto, ya que tanto Irlanda como Escocia se atribuyen su invención [5]. Los primeros registros escritos datan del siglo XV, aunque fue en los siglos posteriores cuando la práctica de la destilación se extendió desde los monasterios a las zonas rurales. En esa época, no existía regulación alguna, lo que favoreció la aparición de una gran diversidad de whiskies artesanales [2]. A partir del siglo XVIII, comenzaron a establecerse las primeras normas legales sobre la producción de esta bebida, momento en el que también surgieron los primeros casos de adulteración [6].

Durante los siglos XIX y XX, el whisky experimentó una expansión global, consolidándose como una de las bebidas espirituosas más populares. Actualmente, se produce en numerosos países, aunque destacan especialmente el Scotch (escocés) y el Bourbon (estadounidense), ambos protegidos por denominaciones de origen. Estas regulaciones garantizan estándares de calidad mediante nor-

mativas estrictas que definen aspectos como su composición, proceso de maduración y etiquetado [5].

1.1.2. Variedades de Whisky

Whisky Escocés

El whisky escocés debe ser destilado y madurado exclusivamente en Escocia, con un período mínimo de tres años en barricas de roble, tal como exige la normativa vigente. En el año 2005, la definición legal de esta bebida fue refinada para establecer cinco categorías oficiales [5]:

- Single Malt (SM): elaborado en una única destilería, utilizando solamente agua y cebada malteada.
- Single Grain (SG): también producido en una sola destilería, pero permite el uso de otros cereales, malteados o no.
- Blended Scotch Whisky: mezcla de uno o más Single Malts con uno o más Single Grains.
- Blended Malt: combinación exclusivamente de Single Malts provenientes de distintas destilerías.
- Blended Grain: mezcla de Single Grains de diferentes destilerías.

Esta clasificación permite una mayor precisión en la identificación del origen y del tipo de whisky, así como en su control de calidad.

Whiskey Irlandés

Este, a diferencia del whisky escocés, se elabora a partir de cebada malteada o de una mezcla que contiene al menos un 25 % de cebada malteada junto con otros cereales sin maltear. Al igual que el escocés, debe envejecer durante un mínimo de tres años en barricas de madera. Se distingue además por un proceso de producción particular, que incluye el secado en hornos cerrados y una triple destilación [5].

Bourbon estadounidense

Este whisky debe ser elaborado en Estados Unidos con al menos un 51 % de maíz como cereal principal [6]. Además, debe ser envejecido en barricas nuevas de roble americano carbonizadas internamente [5]. Existen diferentes tipos [6]:

- Straight Bourbon: debe ser envejecido al menos durante 2 años.
- Tennessee Whiskey: similar al Bourbon, pero incluye un filtrado a través de carbón vegetal de arce.
- Wheated Bourbon: utiliza el trigo como segundo cereal, lo que le confiere un perfil más suave.

1.1.3. Composición química del Whisky

La composición química del whisky es el resultado de una compleja interacción entre las materias primas, los procesos de fermentación y destilación, y la maduración en barricas de madera. Esta combinación genera una matriz química diversa que define el perfil sensorial característico del whisky, incluyendo sus aromas, sabores y textura, los cuales pueden variar significativamente según el tipo de whisky y las técnicas de producción utilizadas [7].

Agua

El agua constituye la mayor parte del whisky y es fundamental durante todo el proceso de producción. Se utiliza en las etapas iniciales y también para ajustar la graduación alcohólica al final. La calidad y características del agua afectan procesos clave como la fermentación y la extracción de compuestos durante la maduración [7].

Etanol

El etanol es el principal compuesto alcohólico presente en el whisky y debe estar en al menos un 40 % en volumen para que la bebida pueda considerarse whisky. Otros alcoholes como propanol, butanol e isoamílico, en pequeñas cantidades aportan complejidad al perfil aromático, pero en concentraciones elevadas pueden producir aromas ásperos o desagradables [4].

Ésteres

Los ésteres son compuestos clave que aportan sabores frutales al whisky. Estos se generan durante la fermentación a través de reacciones entre ácidos y alcoholes. Entre los ésteres más comunes se encuentran el acetato de isoamilo, que proporciona un aroma característico a plátano; el acetato de etilo, que confiere notas afrutadas y frescas; y los ésteres derivados de ácidos grasos, responsables de aromas cremosos y florales. La concentración y perfil de estos compuestos varían en función de varios factores, incluyendo la cepa de levadura utilizada, la temperatura de fermentación y el tiempo y condiciones de envejecimiento [4].

Aldehídos

Los aldehídos son compuestos que otorgan al whisky su aroma característico, formándose tanto durante la fermentación como a lo largo del proceso de envejecimiento. Aunque contribuyen positivamente a la complejidad aromática, su presencia en exceso puede generar olores desagradables. Un ejemplo destacado es la vanilina, un aldehído derivado de la lignina presente en la madera de las barricas, que aporta las apreciadas notas dulces y suaves de vainilla típicas en whiskies bien envejecidos [8].

Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos desempeñan un papel fundamental en la acidez y complejidad del perfil sensorial del whisky. Estos compuestos pueden originarse tanto durante la fermentación como a partir de la degradación de componentes de la madera durante la maduración. Entre los ácidos más importantes se encuentran el ácido acético y el ácido láctico [9].

Cetonas

Las cetonas contribuyen notablemente al sabor ahumado característico de algunos whiskies. Estos compuestos se forman durante la destilación, como resultado de la interacción química entre el alcohol y el vapor de agua, añadiendo así una capa adicional de complejidad al perfil aromático y gustativo del whisky [9].

Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son especialmente importantes en el whisky debido a su influencia significativa en el sabor, aroma y propiedades antioxidantes de la bebida. Estos fenoles se originan principalmente a partir de la degradación de la lignina, un polímero orgánico complejo presente en las paredes celulares de las plantas, especialmente en los tejidos leñosos. Durante el proceso de maduración en barricas de roble, la lignina se descompone e interactúa con el alcohol, liberando estos compuestos fenólicos que aportan notas aromáticas características y contribuyen a la estabilidad química del whisky [10].

1.1.4. Origen del color en whiskies

El color característico del whisky comercial se desarrolla durante el proceso de maduración en barricas de madera. Antes de este envejecimiento, el destilado es incoloro y se conoce como “whisky verde”. Durante la maduración, el whisky adquiere un tono amarillento gracias a la interacción con los compuestos extraídos de la madera de las barricas [2].

El tratamiento térmico aplicado al interior de las barricas, que consiste en un calentamiento controlado del roble, favorece la degradación térmica de los polímeros de la madera, especialmente de aquellos que se han caramelizado. En particular, la descomposición de la hemicelulosa —un polímero formado por distintos monómeros de azúcar— es la principal responsable del color que desarrolla el whisky durante su envejecimiento. Al degradarse, la hemicelulosa se descompone en sus azúcares constituyentes, los cuales posteriormente sufren procesos de caramelización que generan los compuestos que aportan el característico color marrón al whisky. Aunque también se ha evidenciado que ciertos derivados de la lignina contribuyen al color, estos productos influyen principalmente en el sabor y aroma del whisky más que en su coloración [2].

Los colorantes han desempeñado un papel fundamental en la industria alimentaria y en particular de bebidas durante años. La finalidad de añadir colorantes es compensar la pérdida de color que puede ocurrir durante el procesamiento, añadir color a un producto que de otro modo sería incoloro; sugerir un sabor mediante la asociación con un color; y proporcionar uniformidad cromática entre lotes. El uso de caramelo como colorante en alimentos y bebidas está estrictamente regulado por la Unión Europea, que ha establecido cuatro clases legales de colorantes de caramelo: E150a (caramelo simple), E150b (caramelo de sulfitos cáusticos), E150c (caramelo amoníaco) y E150d (caramelo de sulfito amoníaco). Estos colorantes se producen mediante un tratamiento térmico cuidadosamente controlado de carbohidratos, generalmente en presencia de ácidos, álcalis y sales aptas para consumo alimentario, para favorecer el proceso de caramelización. Durante la caramelización, los azúcares primero sufren deshidratación debido al calor, generando compuestos de bajo peso molecular que proporcionan un color inicial ligero. Posteriormente, muchos de estos compuestos experimentan reacciones de condensación y polimerización, formando polímeros de alto peso molecular que otorgan un color intenso y estable al producto final. Debido a la complejidad de estas mezclas, el conocimiento actual sobre la composición química exacta de los colorantes de caramelo es todavía limitado [2].

1.2. Espectroscopía

Las técnicas espectroscópicas han demostrado un gran potencial como herramientas analíticas no destructivas y no invasivas para el análisis de líquidos directamente envasados en recipientes de vidrio [7]. Una de sus principales ventajas es la capacidad de generar una “huella química” específica de cada muestra, lo que permite su identificación precisa. Este potencial se ve ampliado mediante el uso de métodos de análisis quimiométrico, que permiten una clasificación rápida y fiable de muestras similares, incluso en sistemas complejos [11].

Gracias a estas ventajas, las técnicas espectroscópicas han comenzado a posicionarse como alternativas competitivas frente a métodos analíticos convencionales como la cromatografía de gases o la espectrometría de masas. Entre sus fortalezas destacan la rapidez en la adquisición de datos, la simplicidad en la preparación de muestras y su carácter no invasivo. Estas técnicas se han aplicado, por ejemplo, para determinar la concentración de etanol en bebidas alcohólicas, así como para detectar la presencia de contaminantes peligrosos como el metanol [12]. Entre las técnicas espectroscópicas más empleadas se encuentran la espectroscopía de fluorescencia, de absorción, Raman, infrarrojo (IR) y la resonancia magnética nuclear (RMN) [13]. En la Figura 1.2 se ilustran los distintos tipos de técnicas espectroscópicas mencionadas, junto con los enfoques quimiométricos que facilitan la caracterización y clasificación de las diferentes muestras analizadas.

No obstante, la similitud entre las respuestas espectrales de distintos compuestos puede representar un reto importante para la precisión y fiabilidad en la identificación de componentes. Para superar esta limitación, es común que los químicos recurran a la adición de reactivos o compuestos específicos que interactúan selectivamente con la sustancia objetivo. Esta interacción produce una alteración en la señal espectral que permite distinguirla con mayor claridad [14].

Gracias a esta estrategia, las técnicas espectroscópicas no solo se utilizan para el análisis composicional, sino también para la detección de adulteraciones o falsificaciones en whiskies, permitiendo verificar la autenticidad del producto mediante patrones espectrales únicos.

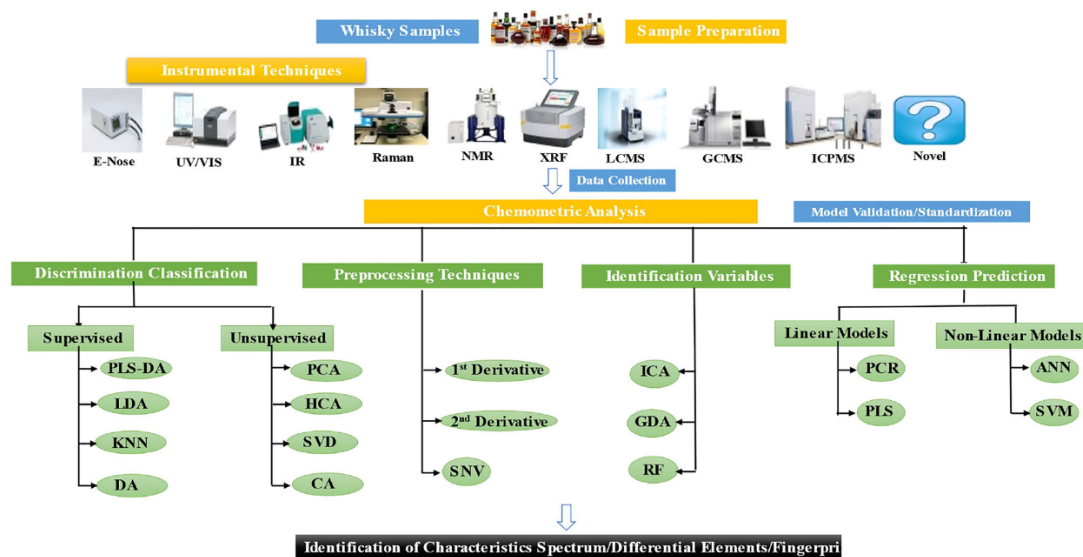


Figura 1.2: Esquema de técnicas instrumentales y análisis quimiométrico que permite identificar las características que diferencian las distintas muestras de whisky. Figura reproducida de [15].

1.2.1. Aplicación de técnicas espectroscópicas

El control de calidad es una tarea esencial en la industria de producción de licores. En el caso del whisky, los principales parámetros utilizados para evaluar su calidad son el contenido de alcohol, la consistencia del color y los compuestos orgánicos formados durante la fermentación [16]. Además, un whisky auténtico debe contener una concentración de etanol igual o superior al 40 % del volumen total. No obstante, las regulaciones aplicables al whisky varían según su origen geográfico [6]. Las técnicas de autenticación buscan no solo diferenciar el lugar de procedencia, el tiempo de maduración o el tipo de barrica empleada en el envejecimiento, sino también detectar posibles falsificaciones o la presencia de sustancias tóxicas que puedan comprometer la seguridad del producto.

1.3. Técnicas quimiométricas

La aplicación de técnicas quimiométricas representa una herramienta altamente eficaz en el análisis y autenticación de diferentes tipos de whisky. Estas metodologías permiten procesar grandes volúmenes de datos multivariantes generados por técnicas espectroscópicas, extrayendo patrones y relaciones significativas entre las variables. Gracias a su capacidad para reducir la complejidad de los datos y destacar las características más relevantes, las técnicas quimiométricas facilitan la clasificación de muestras, la detección de adulteraciones y la identificación de perfiles característicos asociados a origen, proceso de envejecimiento o composición química [15].

1.4. Adulteración alimenticia

Uno de los principales desafíos en el ámbito de la seguridad alimentaria en la actualidad es la adulteración de alimentos [4]. No obstante, este problema no es nuevo; sus orígenes se remontan a tiempos antiguos, cuando el comercio de mercancías comenzó a expandirse. Ya en la antigua Babilonia, el rey Hammurabi legisló contra la venta de cerveza adulterada, imponiendo como castigo

su lanzamiento al río Éufrates, lo que evidencia la gravedad con la que se percibía esta práctica incluso en aquella época. El fenómeno de la adulteración alimentaria se intensificó especialmente a partir del siglo XIX con la llegada de la Revolución Industrial, periodo en el que el incremento de la producción y la demanda incentivó la sustitución de ingredientes por otros más económicos o de menor calidad. En el contexto actual, este problema persiste y se ha sofisticado considerablemente [11].

La adulteración consiste fundamentalmente en reemplazar, parcial o totalmente, los ingredientes o compuestos originales de un producto por otros de características similares pero de menor valor económico o calidad. Como resultado, la composición real del producto no se corresponde con la información declarada en el etiquetado, lo que representa un riesgo tanto para la salud pública como para la confianza del consumidor. Uno de los principales retos asociados a esta problemática es que las sustancias utilizadas en la adulteración cada vez presentan composiciones químicas más similares a las de los productos auténticos, lo que dificulta su detección mediante métodos analíticos convencionales [17]. Para contrarrestar este fenómeno, se han establecido normativas y reglamentos específicos que permiten definir los criterios de autenticidad y trazabilidad de los alimentos, contribuyendo así a garantizar su inocuidad y calidad [18].

1.4.1. Adulteración del Whisky

El whisky representa actualmente uno de los mercados más dinámicos dentro de la industria de bebidas alcohólicas. Se estima que el valor global de este mercado alcanzará los 85000 millones de euros para finales de 2027, en comparación con los 55000 millones registrados en 2021 [15]. Este crecimiento sostenido refleja no solo una mayor demanda a nivel internacional, sino también un aumento en el interés por whiskies de origen controlado. Sin embargo, este auge económico también genera un incentivo significativo para el fraude y la adulteración. Dado que las consecuencias legales por estas prácticas suelen ser menos severas en comparación con otros delitos económicos, muchos infractores consideran que el beneficio obtenido justifica el riesgo asumido [1]. Entre las prácticas más comunes de adulteración del whisky se encuentran, la dilución con agua, adición de colorantes o saborizantes, la mezcla del propio whisky con alcoholes de baja calidad además del rellenado de botellas originales con productos falsos [13].

Existe actualmente una empresa, “EtOH” que envejece “whisky” en días en vez de en años [19]. Fue fundada por un ingeniero que buscaba aportar innovación a una industria que consideraba estancada en lo tradicional. Comenzó colaborando con la Universidad de Copenhague impulsado por la curiosidad de explorar el sabor desde un punto de vista más tecnológico. Se utilizaron ultrasonidos además de otras técnicas capaces de acelerar el envejecimiento de los destilados. A partir de todas las investigaciones se construyó el Jensen Reactor MK I (Fig. 1.3). La forma de obtener un destilado tan similar al whisky a partir del “whisky verde” en tan poco tiempo, no se debe al añadido de extractos de sabor ni elementos sintéticos, sino a la alteración del estado fisicoquímico del whisky.



Figura 1.3: Jensen Reactor MK I [19]

Para esta empresa, la calidad de un buen whisky se fundamenta en dos procesos esenciales: extracción y transformación. En la etapa de extracción, se introducen en un reactor las duelas completas (tablas de madera curvadas que conforman las paredes de las barricas), ya sean nuevas o reutilizadas. Algunas de estas piezas de madera también se trituran y se colocan en un compartimento de tratamiento ultrasónico. La combinación del ultrasonido con la exposición controlada al calor acelera significativamente la liberación de compuestos clave para el sabor, como lignina y ácidos grasos de cadena corta.

El proceso de transformación, por otro lado, se centra en la formación de ésteres, fundamentales para el perfil aromático del whisky. Estos compuestos se originan por la reacción de alcoholes con ácidos orgánicos, en un proceso conocido como esterificación. El etanol, siendo el alcohol predominante en el whisky, tiende a generar mayoritariamente ésteres etílicos. No obstante, otros alcoholes presentes (especialmente aquellos extraídos en las fracciones finales del proceso de destilación) también contribuyen a esta transformación. Asimismo, los ácidos orgánicos involucrados provienen tanto de la fermentación como de la degradación de la madera durante la maduración, y su naturaleza depende del tipo de destilado y de las características de las barricas empleadas. En consecuencia, el proceso de esterificación —clave para el desarrollo del perfil sensorial del whisky— depende tanto del tipo y concentración de alcoholes presentes como de la naturaleza de los ácidos orgánicos disponibles en el medio [19].

En la Fig. 1.3 se muestra el reactor que la empresa EtOh emplea para la aceleración del envejecimiento. Este reactor incorpora varias características clave que optimizan la extracción y transformación de compuestos durante el proceso [19]:

- Una temperatura operativa elevada que favorece las reacciones químicas.
- Uso de ultrasonidos de alta intensidad para mejorar la extracción de compuestos desde la madera.
- Aplicación de catalizadores de ácidos inorgánicos.
- Aumento de la proporción de madera mediante la adición de astillas.

- Control riguroso del proceso mediante una microoxigenación controlada que simula la interacción natural con el oxígeno durante el envejecimiento.

1.5. Hipótesis y objetivos

El objetivo principal de este proyecto es la caracterización experimental de distintas muestras de whisky mediante el uso de técnicas espectroscópicas, con el fin de identificar las características químicas y ópticas que definen su composición. A través de métodos como espectroscopía de absorción, fluorescencia y Raman se pretende obtener una “huella espectral” de cada muestra, evaluando posibles marcadores distintivos relacionados con el proceso de envejecimiento.

Además, este trabajo plantea explorar una hipótesis novedosa: la posible presencia de C-dots en bebidas alcohólicas envejecidas en barrica, como el whisky, y su contribución a las propiedades ópticas (como la fluorescencia) y químicas de la bebida. Esta hipótesis surge de observaciones realizadas en un Trabajo Fin de Grado anterior realizado por Cristina Cabrero, en el que se sintetizaron C-dots a partir de etanol y agua, y se advirtió que el olor del producto resultante era sorprendentemente similar al del whisky [20]. Dado que los C-dots pueden generarse por procesos térmicos y químicos semejantes a los que ocurren en las barricas carbonizadas durante la maduración, se plantea la posibilidad de que estos nanomateriales estén presentes en pequeñas concentraciones y estén relacionados con el color, el aroma o incluso el comportamiento óptico característico del whisky.

2

Procedimiento experimental: técnicas e instrumentación

En este apartado se describen las técnicas espectroscópicas empleadas para la caracterización experimental de los whiskies analizados en este estudio. Las técnicas utilizadas son la espectroscopía de fluorescencia, que proporcionan datos sobre los espectros de emisión y excitación de la luz por parte de compuestos presentes en el whisky; la espectroscopía Raman, que ofrece un análisis vibracional molecular detallado; y la espectroscopía UV-Vis, que permite estudiar las absorciones relacionadas con componentes cromóforos y otros compuestos presentes.

Aunque en el presente trabajo no se realizaron mediciones mediante espectroscopía infrarroja (IR) ni resonancia magnética nuclear (RMN), ambas técnicas representan herramientas analíticas fundamentales en la caracterización estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos.

En la Figura 2.1 se muestran las diferentes muestras de whisky que fueron estudiadas a partir de fluorescencia, UV-Vis y Raman.

En la Tabla 2.1 se recogen las principales características de las muestras analizadas, incluyendo la marca comercial, el acrónimo utilizado a lo largo del trabajo para su identificación, el tiempo de envejecimiento (cuando está especificado por el fabricante), la procedencia geográfica y el tipo de whisky. En este último caso, se distingue entre *blended* y *single malt* en el caso de los whiskies escoceses, y se utiliza la denominación *Tennessee* para referirse al whisky tipo Bourbon.

2.1. Muestras de Whisky



Figura 2.1: Imagen de las botellas de las muestras estudiadas en este trabajo.

Tabla 2.1: Principales características de las muestras de whisky utilizadas. (N.E., no especificado)

Whisky	Acrónimo	Envejecimiento	Procedencia	Tipo
Black Label	1.BL_12	12 años	Escocia	Blended
White Label	2.WL	N.E.	Escocia	Blended
Jack Daniel's	3.JD	N.E. (4-7 años)	Estados Unidos	Tennessee
Highland Park	4.HP_16	16 años	Escocia	Single Malt
Ballantine's	5.BA	N.E. (>3años)	Escocia	Blended
Justerini & Brooks	6.JB_15	15 años	Escocia	Blended
Passport	7.PA	N.E. (>3 años)	Escocia	Blended
William Lawson's	8.WLLW	N.E.	Escocia	Blended
Cardhu	9.CA_12	12 años	Escocia	Single Malt
Chivas Regal	10.CH_12	12 años	Escocia	Blended

2.2. Fluorescencia

Las transiciones entre niveles energéticos o estados son características únicas de cada molécula luminiscente. El estudio de estas transiciones mediante espectros de excitación y emisión permite identificar los componentes presentes y asignar las bandas observadas.

En la espectroscopía de emisión, la longitud de onda de excitación se fija en el valor donde se espera que la muestra absorba energía. Se mide entonces la intensidad de luz emitida, en fotones por segundo, a distintas longitudes de onda mientras se escanea el monocromador de emisión. La técnica se basa en que, al absorber energía, los electrones de la muestra se excitan y saltan a niveles energéticos superiores. Cuando regresan al estado fundamental, liberan esa energía en forma de luz [21]. El proceso de medición consiste en excitar la muestra con una fuente luminosa que eleva los electrones a niveles superiores de energía. Posteriormente, se mide la intensidad de la luz emitida en diferentes longitudes de onda cuando estos electrones regresan al estado fundamental. Al representar la intensidad de emisión en función de la longitud de onda, se obtiene el espectro de emisión.

Por otro lado, la espectroscopía de excitación se basa en medir la fluorescencia emitida por la muestra mientras se varía la longitud de onda de excitación. Aquí, el monocromador de emisión se mantiene fijo en una longitud de onda específica donde se detecta emisión, y se analiza cómo cambia la intensidad de fluorescencia según la longitud de onda de excitación. Cuando la muestra es iluminada, los electrones absorben energía y se excitan a niveles superiores; luego, tras un corto periodo, regresan al estado base emitiendo luz, fenómeno conocido como fluorescencia. Debido a procesos de relajación multifonónica, la luz emitida es de menor energía que la absorbida. La representación gráfica de la intensidad de fluorescencia frente a la longitud de onda de excitación conforma el espectro de excitación.

Con el fin de discriminar los whiskies entre sí, se pueden añadir fluoróforos externos, es decir, un colorante fluorescente sensible al entorno químico [14]. Estos interactúan con los compuestos presentes en el whisky y producen cambios en su patrón de fluorescencia. Esta modificación nos da una “huella digital” única para cada muestra.

Dispositivo experimental

Se empleó el modelo FLS920 de Edinburgh Instruments, que utiliza como fuente de excitación una lámpara de Xenon. El FLS920 es un espectrómetro modular, operado mediante software, diseñado para realizar estudios de fotoluminiscencia tanto en condiciones estacionarias como con resolución temporal. Este instrumento permite analizar fluorescencia y fosforescencia, incluyendo la determinación de sus respectivos tiempos de decaimiento. Destaca por cubrir un amplio rango espectral, que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, y por contar con una capacidad de detección muy sensible. Su diseño combina una notable resolución espectral y precisión temporal, lo que lo hace especialmente útil en estudios detallados de emisiones ópticas [22].

Para la adquisición de espectros de excitación y emisión, se utilizó una fuente continua de luz de xenón de 450 W, y para la detección un fotomultiplicador refrigerado por Peltier.

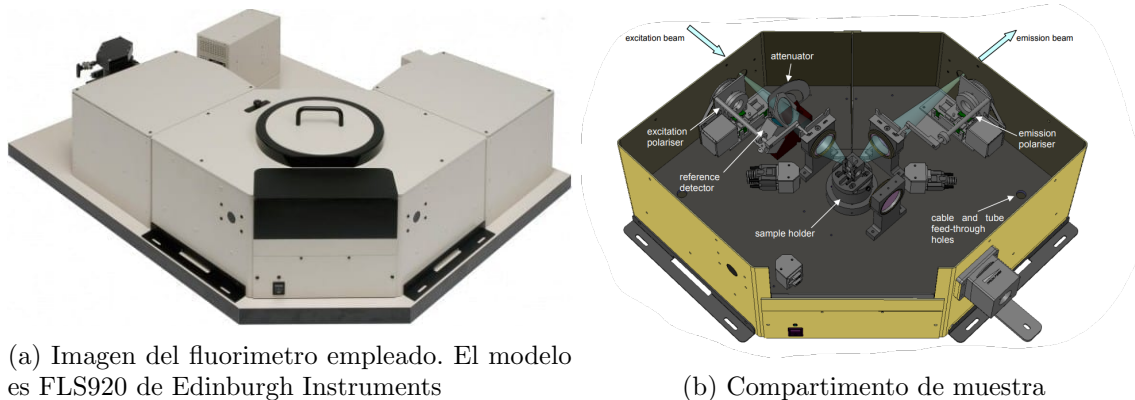


Figura 2.2: Fluorímetro FLS920 de Edinburgh Instruments [22].

2.3. UV-Vis

Otra técnica espectroscópica utilizada para la caracterización del whisky es la espectroscopía de absorción. Esta técnica se basa en la capacidad de ciertos compuestos presentes en una muestra para absorber radiación electromagnética cuando se les ilumina con luz de una longitud de onda específica. Al medir la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, es posible obtener información sobre la presencia de compuestos que contienen cromóforos, es decir, grupos funcionales que absorben luz en el rango del espectro electromagnético estudiado.

Aunque la espectroscopía de absorción no proporciona necesariamente una “huella molecular completa como lo hacen otras técnicas, sí permite detectar y cuantificar la presencia de ciertos compuestos orgánicos en el whisky. La fracción de luz absorbida se puede describir mediante la ley de Lambert-Beer, que relaciona la intensidad de la luz incidente I_0 con la transmitida $I(\lambda)$, considerando el coeficiente de absorción del material $\alpha(\lambda)$ y el espesor de la muestra x .

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (2.1)$$

La absorción en la región ultravioleta-visible (UV-Vis) del whisky se atribuye principalmente a tres tipos de compuestos. En primer lugar, a los productos generados durante el proceso de maduración en barrica [23]; en segundo lugar, a los compuestos fenólicos volátiles, especialmente presentes en whiskies elaborados con granos secados con turba [10]; y finalmente, a los colorantes derivados de la caramelización de la madera [23]. A estos factores se suma, según nuestra hipótesis de trabajo, la posible contribución de los C-dots, nanopartículas de carbono que el destilado podría extraer de la superficie interna de la barrica durante la maduración.

La espectroscopía UV-Vis, combinada con técnicas quimiométricas, representa una herramienta muy prometedora para la clasificación y caracterización precisa de muestras de whisky. Un estudio previo de Martins et al. [13] combinó esta técnica con PLS-DA (partial least squares discriminant analysis). Los resultados demostraron que se podía diferenciar casi con total precisión si la muestra era auténtica o no.

Dispositivo experimental

El espectrofotómetro Agilent Cary 60 opera en un rango espectral de 190 a 1100 nm, ofreciendo una resolución espectral de 1.5 nm. Este equipo utiliza una lámpara de xenón pulsada que permite una velocidad de barrido de hasta 24000 nm/min, lo que permite realizar estudios de dinámica de procesos complejos. Además, cuenta con un sistema óptico simple con un único monocromador, lo que contribuye a la precisión de sus mediciones [24].

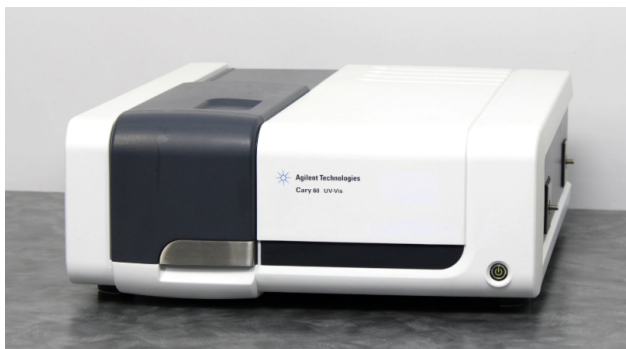


Figura 2.3: Espectrómetro UV-Vis Cary 60 utilizado para realizar las mediciones [24].

2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional que se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz al interaccionar con la muestra. Cuando la radiación incide sobre una muestra, la mayoría de los fotones se dispersan de forma elástica, en un fenómeno conocido como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción sufre dispersión inelástica, lo que da lugar a la denominada dispersión Raman. En este proceso, parte de la energía del fotón incidente se transfiere a la molécula (o viceversa), lo que provoca que el fotón dispersado tenga una energía ligeramente inferior (modo Stokes) o superior (modo anti-Stokes) a la original. Dado que estos cambios energéticos están directamente relacionados con los niveles vibracionales de la molécula, el espectro resultante constituye una especie de huella digital molecular, conocida como espectro Raman.

Para este estudio, se utilizó un láser de longitud de onda de 785 nm, ideal para minimizar la interferencia por fluorescencia en las muestras de whisky y obtener espectros con mejor relación señal/ruido [7].

En la literatura científica, existen numerosos trabajos que combinan la espectroscopía Raman con técnicas quimiométricas. Estos métodos permiten identificar patrones característicos en los espectros que ayudan a diferenciar entre distintas muestras. Por ejemplo, se pueden distinguir whiskies en función de su origen geográfico, el método de producción empleado, si ha sido filtrado en frío o si contiene colorantes artificiales. También se pueden detectar diferencias según el tipo de barrica utilizada durante la maduración. Un estudio destacado de Kiefer y Cromwell [7] demostró que, mediante análisis quimiométrico de espectros Raman, es posible determinar el tipo de madera de la barrica donde fue envejecido el whisky, lo que resulta de gran utilidad para la detección de productos adulterados.

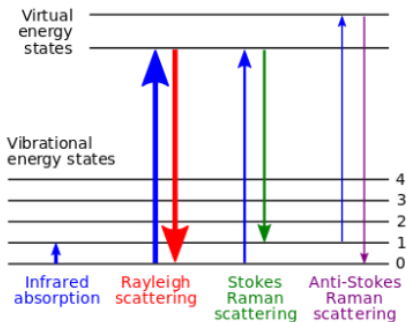


Figura 2.4: Esquema de los procesos de absorción y emisión involucrados en los fenómenos de dispersión inelástica (Raman) [25].

Dispositivo experimental

Para la obtención de los espectros Raman, se utilizó un espectrómetro Raman portátil de la marca BWTEK (Figura 2.5). El sistema está compuesto por un láser de diodo BWTEK BRM de longitud de onda 785 nm, acoplado a un cabezal Raman modelo BWTEK BAC100-785E Prime T BTC661E-785CUST, equipado con un detector CCD Hamamatsu e integrado a un microscopio óptico para facilitar el enfoque sobre la muestra. El equipo opera en un rango espectral de desplazamiento Raman de 80 a 3600 cm^{-1} , con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . La potencia máxima del láser se limitó a 10 mW para evitar efectos térmicos sobre las muestras analizadas.

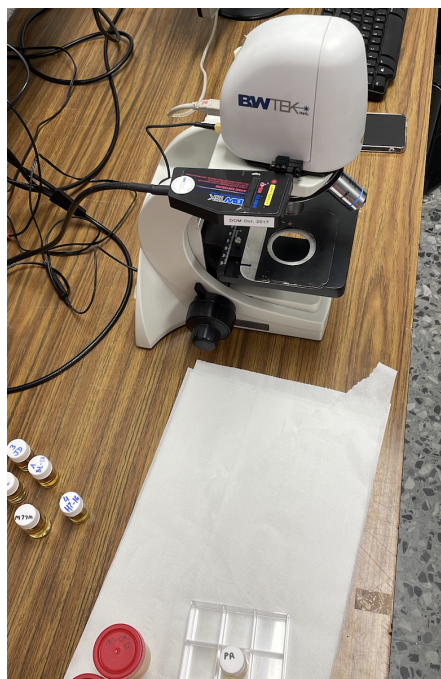


Figura 2.5: La figura muestra el espectrómetro Raman utilizado para la toma de medidas

2.5. Infrarrojo

La espectroscopía infrarroja (IR), particularmente en su modalidad de transformada de Fourier (FTIR), también representa una técnica de gran interés para el análisis estructural. Esta se basa en la interacción de la radiación infrarroja con las vibraciones moleculares de la muestra. Al irradiar la muestra con luz en el rango del infrarrojo, ciertos enlaces químicos absorben energía, lo que induce transiciones entre niveles vibracionales. El resultado se registra como un espectro de absorción IR, característico de la composición química del material analizado. Su principal fortaleza radica en la capacidad para detectar e identificar grupos funcionales y enlaces específicos, ya que cada grupo funcional presenta bandas de absorción en frecuencias características. Esto hace que la técnica sea especialmente útil en la identificación de compuestos como aditivos, contaminantes o productos de degradación [2].

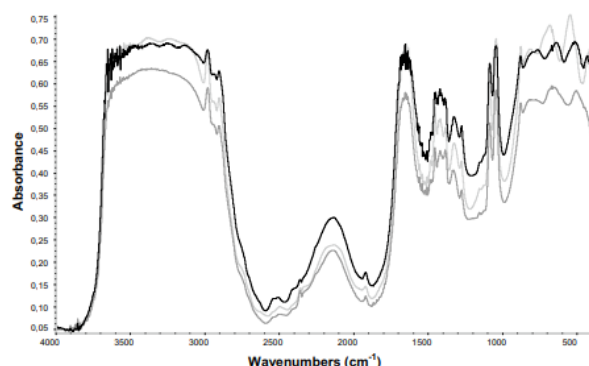


Figura 2.6: Espectro típico con bandas asignadas a grupos de átomos oscilantes de los componentes presentes en el whisky. La banda ancha, 3500 cm^{-1} , corresponde con vibraciones de estiramiento de grupo O-H. Las bandas intermedias, $1420\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ y $769\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ corresponden con deformaciones del grupo O-H. Las vibraciones de estiramiento y deformación de grupos C-H corresponden con las bandas $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ y $1370\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$. La vibración intensa observada en el rango de $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ corresponden con el estiramiento simétrico del grupo carbonilo C=O. En el rango de $1164\text{--}1031\text{ cm}^{-1}$ la banda corresponde con vibraciones del grupo O-C-C. Las bandas que aparecen en el rango de $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ son generadas por vibraciones del anillo aromático [26].

2.6. Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica analítica para el estudio detallado de la estructura molecular, la composición química y la dinámica interna de las muestras. Se basa en la respuesta de ciertos núcleos atómicos cuando son expuestos a un campo magnético y a pulsos de radiofrecuencia, lo que permite observar sus propiedades magnéticas específicas. En diversos estudios, la RMN de alta resolución ha sido aplicada con éxito en la evaluación de muestras sospechosas de bebidas espirituosas. Al comparar los espectros obtenidos con los de productos auténticos, fue posible identificar con notable precisión aquellas muestras que presentaban indicios de falsificación. Esta técnica, sin embargo, también presenta algunos inconvenientes, principalmente relacionados con su baja sensibilidad en ciertos contextos y la complejidad en la interpretación de los espectros, especialmente en mezclas complejas o compuestos con estructuras similares [15].

3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos mediante técnicas espectroscópicas de fluorescencia, Raman y UV-Vis aplicadas a un conjunto de diez muestras (Figura 2.1).

3.1. UV-Visible

La región ultravioleta-visible (UV-Vis) abarca típicamente longitudes de onda entre 200 y 780 nm. La absorción en esta región se emplea principalmente para el análisis de compuestos fenólicos, colorantes naturales generados durante la maduración en barrica —como derivados de la lignina y los taninos—, así como otros compuestos aromáticos presentes en bebidas alcohólicas.

En el análisis espectroscópico UV-Visible de las muestras de whisky, se observaron espectros de absorbancia en rangos similares a los de otras bebidas alcohólicas destiladas. La mayor parte de la absorción se concentró en el intervalo de 200 a 300 nm, donde los picos característicos del espectro se atribuyen a la presencia de compuestos formados durante el proceso de maduración, reflejando su contribución a las propiedades sensoriales y químicas del producto final.

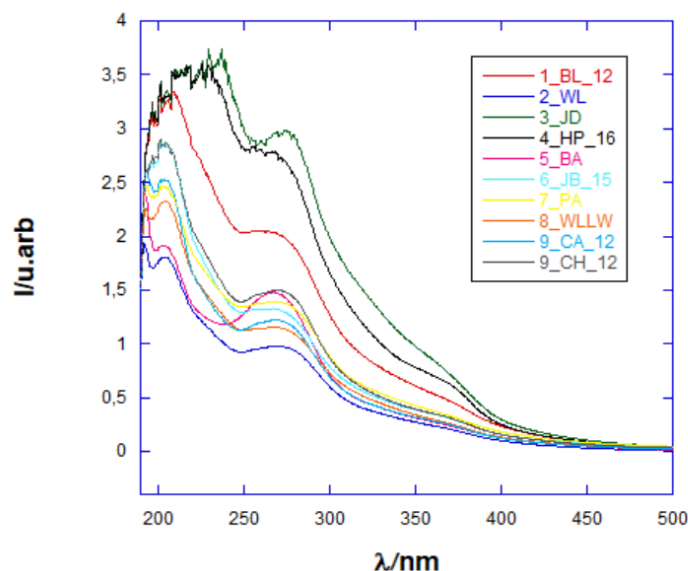


Figura 3.1: Espectros de absorción de las 10 muestras de whisky. Estas medidas fueron tomadas a partir del UV-Vis Cary 60.

Cabe destacar que, aunque se analizaron bebidas del mismo tipo, los espectros de absorción obtenidos no son idénticos. Esta variabilidad se debe a la influencia de múltiples factores en el producto final, tales como la materia prima utilizada, las condiciones específicas de elaboración, el tiempo de maduración y otros procesos propios de cada marca o destilería.

Como línea base se utilizó el espectro obtenido con una cubeta que contenía una mezcla de agua y etanol al 70 %. En la Figura 3.1 se observa que las muestras con mayor absorbancia a lo largo de casi todo el espectro corresponden a Jack Daniel's y Highland Park, mientras que la muestra con menor absorción es el White Label. Como se muestra en la Tabla 2.1, el Highland Park es la muestra con mayor tiempo de envejecimiento entre los whiskies analizados, además de uno de los que presenta mayor absorbancia. En contraste, el White Label, que presentó la menor absorbancia en el espectro UV-Vis, también era visualmente la más clara de todas las muestras. Esta observación sugiere una posible correlación entre el color del whisky y su capacidad de absorción, posiblemente relacionada con la concentración de compuestos fenólicos y colorantes naturales adquiridos durante el proceso de maduración.

Las bandas de absorción observadas en los espectros, de 200 a 225 nm y de 250 a 300 nm, se deben a la presencia de diversos componentes en las bebidas, como azúcares, ésteres, alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, colorantes naturales y compuestos extraídos de las barricas durante el envejecimiento. Por otro lado, los componentes mayoritarios del whisky, es decir, agua y etanol, no presentan absorción significativa en las longitudes de onda analizadas [4].

Aunque en este estudio no se ha encontrado una relación clara entre la absorción y el tiempo de envejecimiento, existen trabajos previos, como el de Alba et al. [4], que sí demuestran una correlación entre el espectro de absorción y el tiempo de maduración. En dichos estudios se analizó un mismo tipo de whisky con distintos periodos de envejecimiento, observándose cómo el perfil espectral evoluciona en función del tiempo debido al aumento de compuestos extraídos de la barrica .

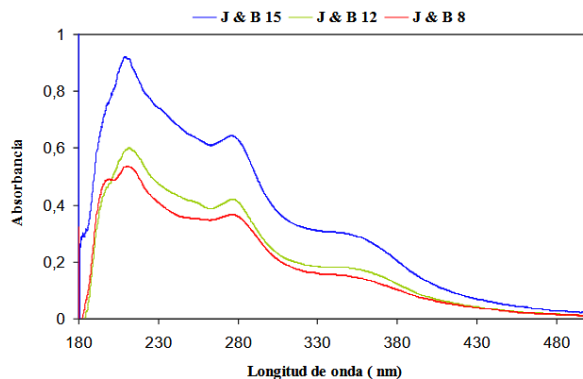


Figura 3.2: Espectros de absorción del whisky Justerini & Brooks para diferentes tiempos de envejecimiento [4].

Se observa una clara concordancia entre los espectros obtenidos experimentalmente y representados en la Figura 3.1, y aquellos reportados en la literatura (Figura 3.2), lo que respalda la validez de los resultados obtenidos en este estudio. Fraser y Francis [27] investigaron cómo variaba el espectro de absorción UV-Visible en whiskies con idéntico tiempo de envejecimiento y graduación alcohólica, en función del tipo de barrica utilizada durante la maduración (Figura 3.3).

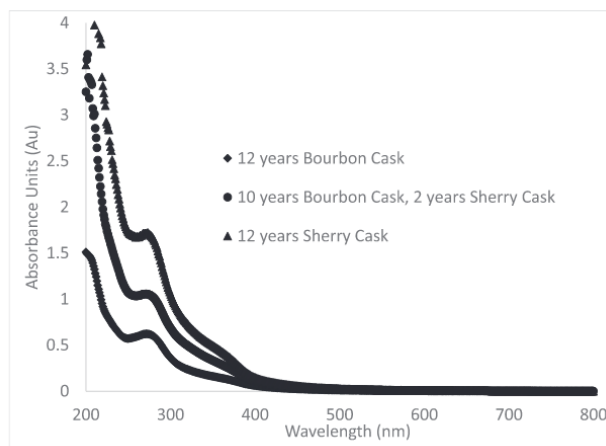


Figura 3.3: Espectros de absorbancia de 3 whiskies madurados en distintas barricas. El que presenta menor absorbancia, corresponde con que envejecido en barrica de Bourbon, y el que presenta mayor absorbancia en barrica de Jerez [27].

Se observó que las muestras maduradas en barricas de Jerez presentaban una mayor absorbancia que las de Bourbon, lo que se atribuye a una mayor extracción de compuestos fenólicos y aromáticos. Además, los whiskies envejecidos en una combinación de ambas barricas mostraron valores intermedios de absorbancia, lo que sugiere que el tipo de madera influye significativamente en el perfil espectral. Esto demuestra que la espectroscopía UV-Vis permite diferenciar entre whiskies escoceses con la misma edad y graduación alcohólica pero envejecidos en distintos tipos de barrica [27].

En la Tabla 3.1 se presentan los valores de intensidad correspondientes a las longitudes de onda de 320, 350 y 370 nm. Estos datos permiten establecer una comparación directa entre los procesos de

emisión y absorción en las mismas longitudes de onda, facilitando el análisis de las características espectroscópicas de las muestras evaluadas.

Tabla 3.1: Absorción de las diferentes muestras para tres longitudes de onda.

Whisky	$I(\lambda=320 \text{ nm})$	$I(\lambda=350 \text{ nm})$	$I(\lambda=370 \text{ nm})$
1.BL_12	0,879	0,610	0,469
2.WL	0,399	0,272	0,206
3.JD	1,483	0,978	0,718
4.HP_16	1,169	0,781	0,626
5.BA	0,459	0,312	0,239
6.JB_15	0,552	0,386	0,308
7.PA	0,606	0,427	0,332
8.WLLW	0,509	0,341	0,257
9.CA_12	0,462	0,318	0,248
10.CH_12	0,582	0,394	0,212

Según se observa en la Tabla 3.1, la muestra de Jack Daniel's presenta los mayores valores de absorbancia en las tres longitudes de onda analizadas (320, 350 y 370 nm), mientras que, como ya se había observado en la Figura 3.1 la muestra de White Label presenta la menor absorbancia para las tres longitudes de onda.

3.2. Fluorescencia

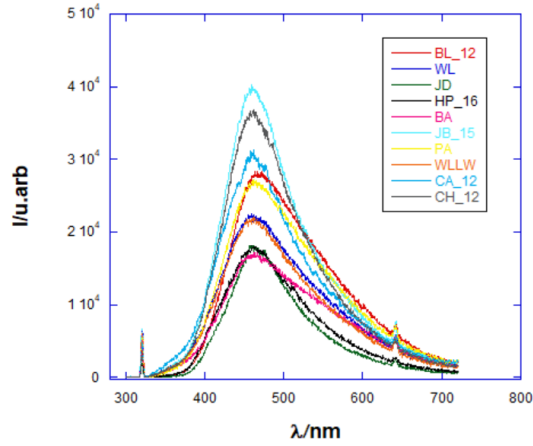
Para la caracterización de las diez muestras de whisky, se empleó también espectroscopía de fluorescencia. Las mediciones se realizaron utilizando una cubeta de cuarzo de 2 mm de paso óptico.

El procedimiento fue idéntico para todas las muestras. Cada una fue excitada a tres longitudes de onda distintas: 320, 350 y 370 nm, y se registraron los correspondientes espectros de emisión, abarcando un rango que incluyera la longitud de onda de excitación en cada caso. Posteriormente, se obtuvieron los espectros de excitación para una longitud de onda de emisión seleccionada, 450 nm.

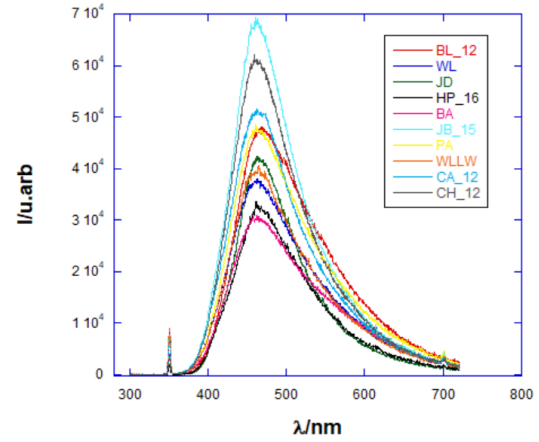
Para asegurar la comparabilidad entre los espectros obtenidos, se mantuvieron constantes diversos parámetros instrumentales: las rendijas de emisión y excitación se ajustaron para lograr una resolución espectral de 2 nm; el tiempo de integración se fijó en 0,3 segundos, y el número de barridos fue de 1 para los espectros de emisión, mientras que para los espectros de excitación se realizaron 3 barridos por muestra para mejorar la relación señal/ruido.

Espectro de emisión

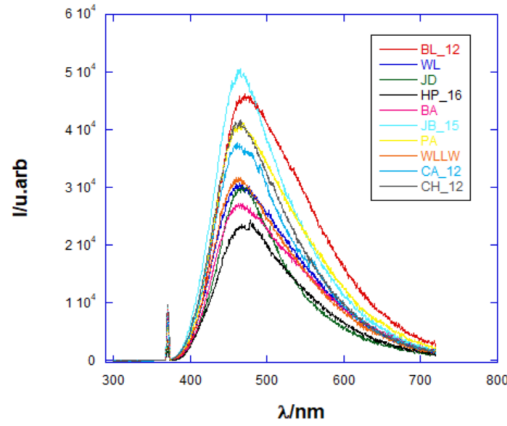
Para cada una de las longitudes de onda de excitación empleadas, se registró el correspondiente espectro de emisión, abarcando el rango espectral que incluye la longitud de onda de excitación. Aunque este procedimiento es poco habitual en muestras en polvo, en el caso de disoluciones resulta útil, ya que permite obtener información adicional relacionada con la absorción de la muestra y su capacidad de dispersión de la luz. Estos fenómenos están influenciados por la concentración de los compuestos presentes y por el tamaño de los centros dispersantes, lo que puede aportar datos complementarios en la caracterización de sistemas complejos como las bebidas alcohólicas.



(a) Espectro de emisión al excitar con $\lambda_{exc} = 320$ nm



(b) Espectro de emisión al excitar con $\lambda_{exc} = 350$ nm



(c) Espectro de emisión al excitar con $\lambda_{exc} = 370$ nm

Figura 3.4: Espectros de emisión de las diez muestras de whisky. La primera corresponde con los espectros obtenidos al excitar la muestra con 320 nm, la segunda, con 350 nm y la tercera con 370 nm

Como se observa en la Figura 3.4, para las tres longitudes de onda de excitación analizadas, el whisky que mostró la mayor intensidad de emisión fue el Justerini & Brooks. En contraste, los whiskies que presentaron las intensidades de emisión más bajas en los tres casos fueron Ballantine's y Highland Park. Además, el whisky Black Label presenta un espectro de emisión a 370 nm notablemente diferente, caracterizado por una banda más ancha en comparación con las demás muestras.

Tabla 3.2: Intensidad de los picos de emisión a 463 nm del espectro de fluorescencia.

Whisky	$I(\lambda=320 \text{ nm})$	$I(\lambda=350 \text{ nm})$	$I(\lambda=370 \text{ nm})$
1_BL_12	27718	47150	44468
2_WL	21484	36875	30125
3_JD	17546	41750	29625
4_HP_16	17875	32500	27250
5_BA	16562	29688	22750
6_JB_15	39530	68844	49937
7_PA	26625	47300	40406
8_WLLW	21703	39125	31562
9_CA_12	29906	50687	37062
10_CH_12	35812	60312	40718

Los whiskies pueden ordenarse en función de la intensidad de emisión registrada para cada una de las longitudes de onda de excitación utilizadas. Las tendencias observadas en los espectros (Figura 3.4) concuerdan con los datos presentados en la Tabla 3.2. En las tres longitudes de onda evaluadas, se observa consistentemente que el Ballantine's (5_BA) presenta la menor intensidad de emisión, mientras que el Justerini & Brooks (6_JB_15) muestra la más alta. Asimismo, el Chivas Regal (10_CH_12) se encuentra entre los whiskies con mayor emisión para las tres longitudes de onda, mientras que el Highland Park (4_HP_16) se sitúa entre los de menor emisión. El resto de las muestras muestran un comportamiento más variable, con intensidades de emisión que dependen de la longitud de onda de excitación empleada.

Por otro lado, se ha analizado la dependencia de la emisión en función de la longitud de onda de excitación utilizada. Este estudio ha permitido evaluar cómo varía la respuesta de fluorescencia de las muestras al ser excitadas a diferentes energías, lo que puede aportar información adicional sobre la naturaleza de los compuestos fluorescentes presentes.

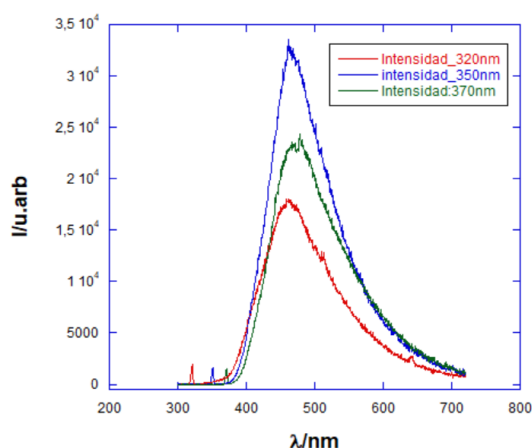


Figura 3.5: Representación de los tres espectros de emisión cuando se varía la longitud de onda de excitación. Se realizó para la muestra 4-HP_16.

La excitación a 350 nm produce la mayor intensidad de fluorescencia, seguida por 370 nm y luego 320 nm. Por otro lado, el máximo de emisión ocurre aproximadamente en la misma posición, alre-

dedor de 450–460 nm para todas las longitudes de excitación, esto sugiere que se están excitando los mismos centros fluorescentes o compuestos emisores en todas las condiciones. Además los tres picos presentan un perfil similar (ancho y forma del espectro). La relación entre los picos atribuibles al scattering Rayleigh (al pasar por la longitud de onda de excitación) y aquellos correspondientes a la emisión fluorescente varía en función de la longitud de onda de excitación utilizada. Cuando la longitud de onda de excitación es de 320 nm, la relación entre ambos picos es mayor que cuando la excitación es de 370 nm.

Los picos observados al superar la longitud de onda de excitación están influenciados tanto por la absorción como por la dispersión de la muestra, como se muestra en la Figura 3.6. Se ha comprobado que los whiskies más oscuros tienden a ser más absorbentes. No obstante, la intensidad de estos picos también está condicionada por el comportamiento de dispersión, el cual depende de varios factores: el tamaño de las partículas, su índice de refracción (que puede variar en función del contenido alcohólico), la concentración de dichas partículas y su morfología [20].

En los tres casos analizados, (Fig. 3.6) las muestras que presentaron menor scattering Rayleigh fueron Jack Daniel's (3_JD) y Highland Park (4_HP_16), lo que sugiere una dispersión más intensa.

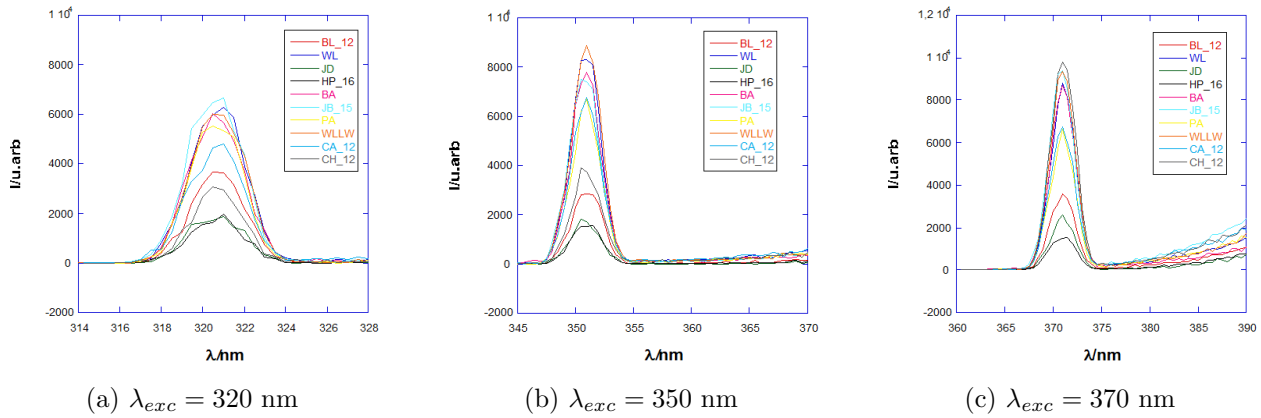


Figura 3.6: Ampliación de Figura 3.4 en torno a las longitudes de excitación.

En la Tabla 3.3 se presentan los valores de las intensidad correspondientes a los picos generados por la dispersión Rayleigh en la muestra, los cuales aparecen próximos a la longitud de onda de excitación.

Tabla 3.3: Intensidad de los picos al pasar por la longitud de excitación de la muestra.

Whisky	$I(\lambda=320 \text{ nm})$	$I(\lambda=350 \text{ nm})$	$I(\lambda=370 \text{ nm})$
1_BL_12	5125	2800	3562
2_WL	5533,1	8275	8775
3_JD	1634,4	1675	2550
4_HP_16	1565,6	1487	1425
5_BA	5062,5	7750	8625
6_JB_15	5937,5	7337,5	9375
7_PA	5275	6660,5	6600
8_WLLW	5485	8800	9300
9_CA_12	3750	6737,5	6750
10_CH_12	2625	3662	9750

Tal como se ha comentado, los picos por scattering registrados en el espectro de emisión por fluorescencia (Figura 3.4) dependen no solo de la absorción, sino también de la capacidad de dispersión de cada muestra. En este sentido, se advierte que las muestras con mayor absorbancia tienden a mostrar picos de emisión menos intensos, lo que sugiere un efecto de atenuación óptica en el proceso de fluorescencia o que los centros absorbentes no son los emisores de luz (Figura 3.7).

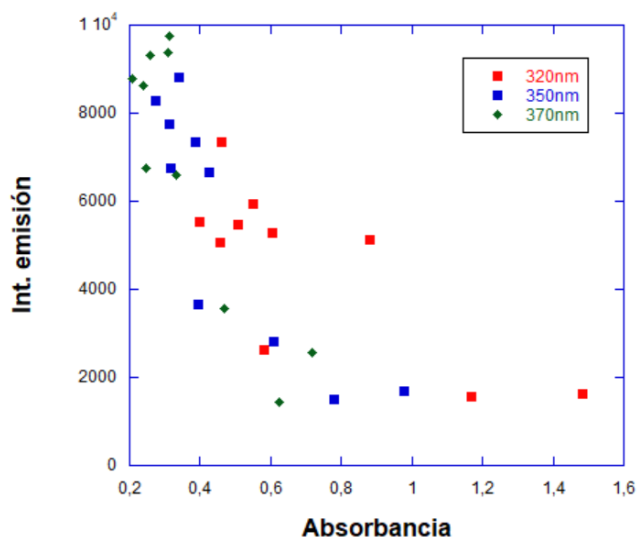


Figura 3.7: Intensidad de emisión (Figura 3.3) al excitar con 320 nm en rojo, 350 en azul y 370 en verde, frente a la absorbancia a dichas longitudes de onda.

Además, en la Figura 3.8 se han representado las intensidades de los picos en función del tiempo de envejecimiento de las muestras, con el objetivo de explorar una posible relación entre ambos parámetros.

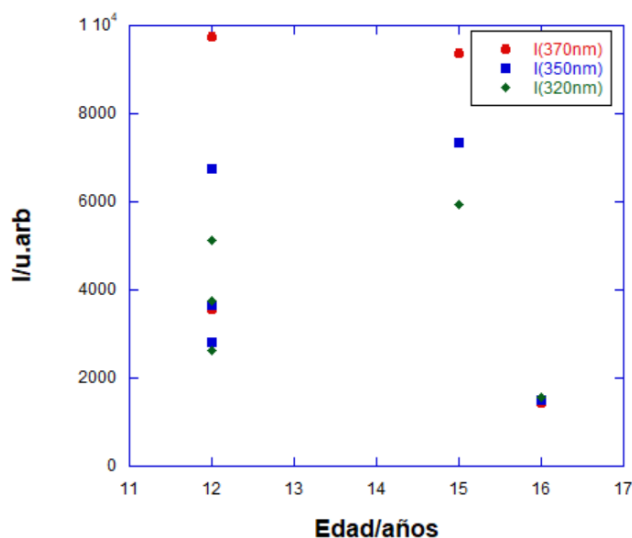


Figura 3.8: En rojo las intensidades de los picos debido al scattering (Figura 3.6) de las diferentes muestras cuando la longitud de onda de excitación es 370nm, azul cuando es 350nm y verde cuando es 320nm

En los tres caso, el whisky cuyo tiempo de envejecimiento es mayor (16 años) es el que tiene menor intensidad de scattering. Sin embargo, se observa en la Fig. 3.8 que no existe una relación directa entre la intensidad de los picos y el tiempo de envejecimiento en barricas.

Tal como se mencionó al inicio, la hipótesis sobre la presencia de C-dots en los whiskies surge a partir de un Trabajo de Fin de Grado previo [20]. En este contexto, se han recopilado los espectros de emisión obtenidos en dicho estudio. Para comparar, se ha analizado el espectro de emisión del whisky 10-CH_12 cuando se excita a una longitud de onda de 350 nm, contrastándolo con el espectro de emisión, bajo la misma longitud de onda de excitación (350 nm), de una muestra sintetizada a partir de 0,04 g de glucosa disueltos en 30 mL de etanol y sintetizada mediante síntesis solvotermal a 200°C durante 6h.

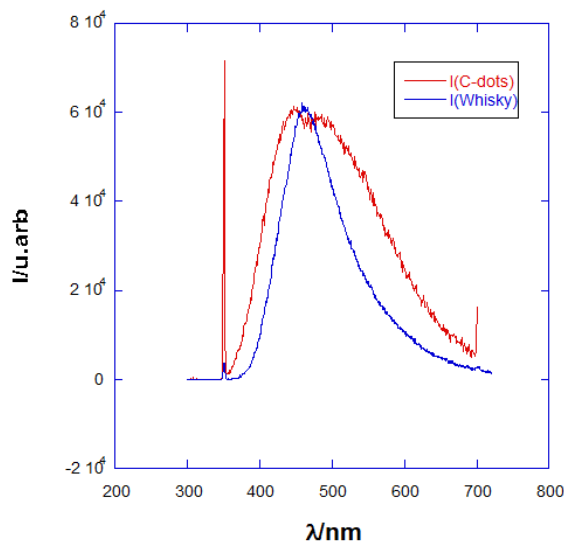


Figura 3.9: En rojo el espectro de emisión de Carbon-dots [20]. En azul, el espectro de emisión de la muestra de 10-CH₁₂. Ambos espectros corresponden a una longitud de excitación de 350nm.

En la Figura 3.9 se observa como la zona de emisión para los C-dots coincide con la de los whiskies. Por otro lado, el ancho de la banda de los C-dots es mayor al de la muestra de whisky, probablemente esto se debe a una mayor heterogeneidad de tamaños. Esto confirmaría la hipótesis propuesta. Además, la relación entre el pico generado por scattering y el correspondiente a la emisión de fluorescencia difiere notablemente entre los whiskies y los C-dots. En el caso de los C-dots, la mayor intensidad relativa del pico de dispersión sugiere un tamaño de partícula superior o una concentración mayor, lo que conlleva una mayor capacidad de dispersión de la muestra.

Espectro de excitación

En la Figura 3.10 se recogen los espectros de excitación de los 10 whiskies recogiendo la emisión en $\lambda_{em}=450$ nm.

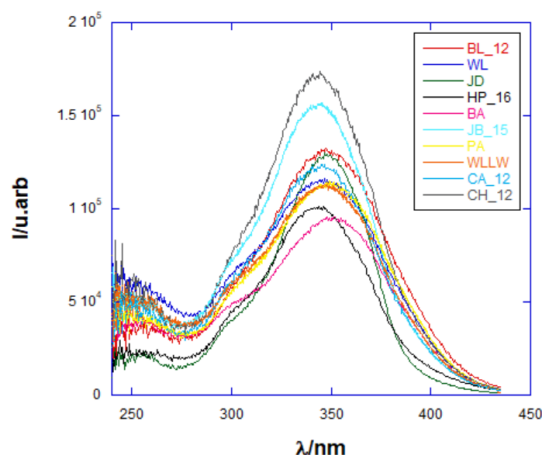


Figura 3.10: Espectro de excitación de los 10 whiskies estudiados (fijando la longitud de onda de la emisión detectada en 450 nm)

La mayoría de las muestras presentan un pico de excitación principal en la región de aproximadamente 340-350 nm. Esto sugiere que hay uno o más fluoróforos comunes en estas muestras de whisky que absorben eficientemente en esta región y emiten a 450 nm. Existe un segundo pico u hombro menos definido en algunas muestras, alrededor de los 280-290 nm, aunque es mucho menos intenso que el pico principal. Esto podría indicar la presencia de otros compuestos. Por otro lado, existe una clara variabilidad en la intensidad de fluorescencia entre las diferentes muestras a las mismas longitudes de onda de excitación. Además la región de absorción (Figura 3.1) coincide con la región de excitación (3.10).

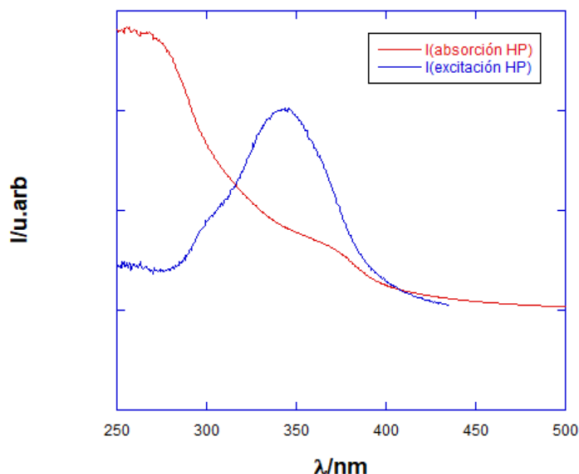


Figura 3.11: En rojo el espectro de absorción de la muestra de whisky de Highland Park (4-HP_16), en azul el espectro de excitación del mismo whisky.

Al comparar el espectro de excitación con el espectro de absorción (Figura 3.11), se observa la presencia de una molécula que absorbe en el rango de 300 a 400 nm y que como se puede observar en el espectro de excitación, presenta emisión.

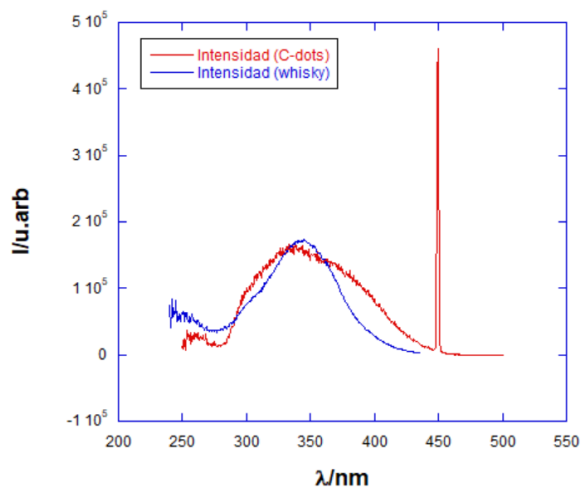


Figura 3.12: En rojo el espectro de excitación de C-dots [20]. En azul, el espectro de excitación de la muestra 10-CH_12. Ambos fijando la longitud de emisión en 450 nm.

La Figura. 3.12 muestra los espectros de excitación de dos muestras distintas: una de whisky (10-CH₁₂) en azul y otra de C-dots sintetizados a partir de etanol y glucosa en roja. En ambos casos, la longitud de onda de emisión se ha fijado en 450 nm, lo que permite comparar los perfiles de excitación responsables de esa emisión. Ambos espectros comparten la región de excitación entre 300 y 400 nm. En el espectro de excitación del whisky se observa un pico de excitación intenso y definido centrado aproximadamente en 340 nm mientras que en el caso de los C-dots, el espectro de excitación presenta una señal más ancha y menos intensa, con un máximo alrededor de 330 nm, pero con una distribución más dispersa en el rango de 250 a 400 nm.

Espectro de luminiscencia

La Figura 3.13 muestra el espectro de luminiscencia total de la muestra de whisky 8_WLLW en forma de mapa de contorno. El eje X representa la longitud de onda de excitación y el eje Y la longitud de onda de emisión. Este mapa de contorno se extiende en el rango de longitud de onda de excitación de 260-430 nm y de emisión de 300-720 nm. Las líneas diagonales observadas, donde la longitud de onda de emisión coincide con la de excitación o corresponde aproximadamente al doble de esta (armónicos), se deben al scattering Rayleigh. Este mapa de contorno representa de forma completa la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda de excitación, proporcionando una visión global del comportamiento fluorescente de la muestra.

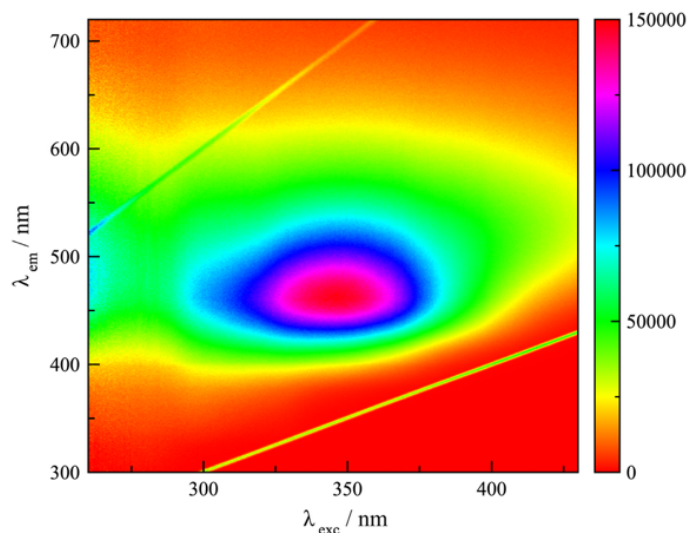


Figura 3.13: Matriz de excitación-emisión. El eje horizontal muestra el barrido de longitudes de onda de excitación en el rango de 230 a 460 nm, mientras que el eje vertical representa el barrido de longitudes de onda de emisión entre 300 y 720 nm. A la derecha de la figura, la escala de intensidades.

A la derecha se incluye una leyenda de colores que indica la intensidad relativa de la emisión y excitación, donde cada color representa un rango específico de valores.

Un estudio previo realizado por Tóthová y Sádecká [8], compara los espectros de luminiscencia total de diferentes bebidas destiladas. sus resultados indican que la espectroscopía de excitación-emisión puede emplearse para caracterizar este tipo de bebidas, siempre que se seleccionen adecuadamente las regiones espectrales.

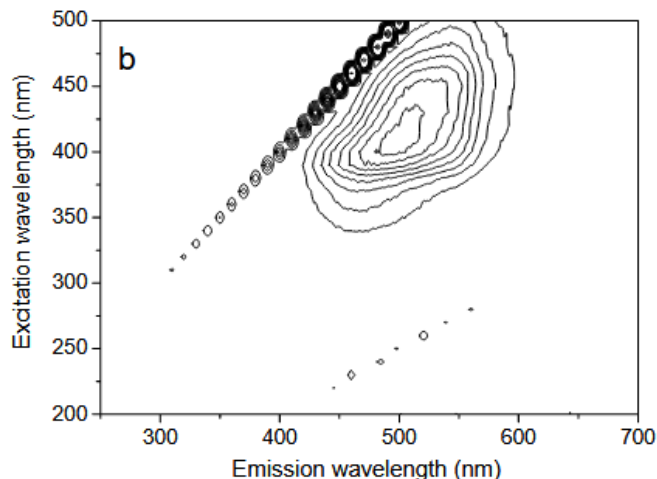


Figura 3.14: Espectro total de luminiscencia incluido en el artículo [8]. En este caso, el eje horizontal muestra el barrido de longitudes de onda de emisión, y el eje vertical el barrido de longitudes de onda de excitación.

La comparación entre las Figuras 3.13 y 3.14 pone de manifiesto la concordancia entre los resultados experimentales obtenidos en este estudio y los reportados previamente en la literatura científica, cabe destacar, que la Figura 3.14 presenta los ejes cambiado respecto de la Figura 3.13. El espectro de fluorescencia se caracteriza por un pico principal centrado en el par de longitudes de onda de excitación/emisión 350/460 aproximadamente.

3.3. Raman

La obtención de los espectros Raman presentó ciertos desafíos. En primer lugar, se descartó el uso de un tarro de vidrio como recipiente, ya que este material tiene un espectro Raman propio (Fig. 3.15) que interfiere con el espectro del whisky, comprometiendo así la fiabilidad de los resultados.

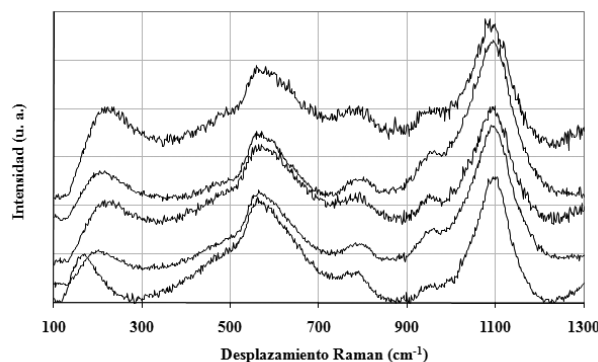


Figura 3.15: Espectro Raman del vidrio [28].

En segundo lugar, se intentó recubrir el recipiente de vidrio con papel de aluminio. No obstante, durante los aproximadamente cuatro minutos que duraba la adquisición de datos, se observó que el papel filtraba progresivamente el whisky, hasta que no quedaba líquido visible en el recipiente. Se consideró que esto podría deberse a que, aunque el papel de aluminio es impermeable al agua y a muchos líquidos, no es completamente estanco a fluidos de baja viscosidad, como el etanol. Con el paso del tiempo, el whisky podría haberse difundido lentamente a través de pequeñas imperfecciones o porosidades generadas en el aluminio, ya fuera por arrugas, pliegues o deterioro del material.

Finalmente, se optó por emplear un recipiente de latón (cuyo espectro Raman se recoge en la Fig. 3.16), que ofreció una mayor estabilidad y fue utilizado como recipiente para la toma de medidas.

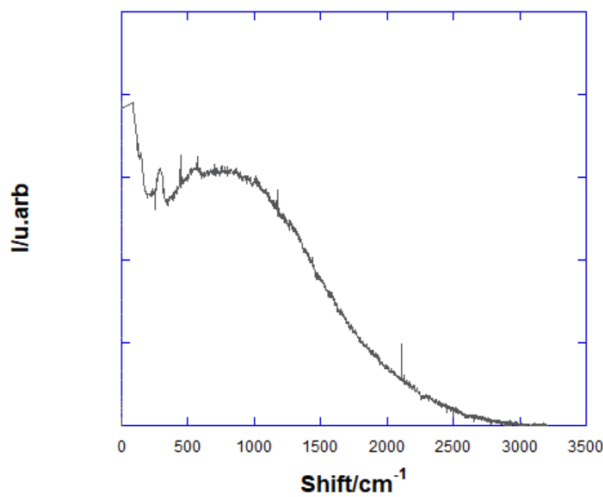


Figura 3.16: Espectro Raman del recipiente de latón (blanco).

Una vez sustraída la contribución espectral del latón, fue posible obtener los picos Raman correspondientes a las muestras, los cuales se presentan en la Figura 3.17. Por su parte, la Figura 3.18 muestra una ampliación de las regiones donde aparecen dichos picos, permitiendo una visualización más detallada de las señales de interés.

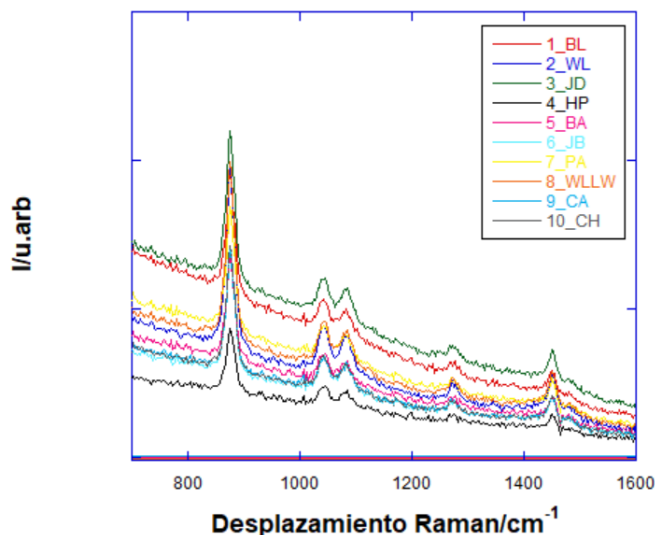


Figura 3.17: Representación de los espectros Raman para las diez muestras. La longitud de onda del diodo, es de 785nm.

En la Figura 3.17 se muestran los espectros Raman realizados para las diferentes muestras de whisky. Se ha tratado de identificar, en la medida de lo posible, los principales modos de vibración y así asociarlos a los distintos tipos de enlace. Por otro lado, un estudio de Papaspyridakou et al. [12] propuso que cuanto más oscuro es el destilado, menor es la intensidad de los picos de etanol. Esto concuerda con lo obtenido experimentalmente. El whisky con los picos de etanol más intensos corresponde con el White Label (2_WL), el más claro de todos. Por otro lado, el whisky Hihgland Park (4-HP_16) es el que presenta picos menos intensos, lo que concuerda con lo esperado, ya que se trata del más oscuro.

La relación señal/ruido (fondo) representa un desafío inherente en la adquisición de cualquier espectro Raman. En los espectros obtenidos (Fig. 3.17) se observa que el fondo (de fluorescencia) presenta ligeras variaciones. Esta diferencia podría atribuirse a la presencia de compuestos secundarios que varían según el tipo de whisky y que influyen en su perfil químico. Dado que estos componentes pueden exhibir propiedades fluorescentes distintas, su variación entre muestras explicaría los cambios observados en el fondo espectral.

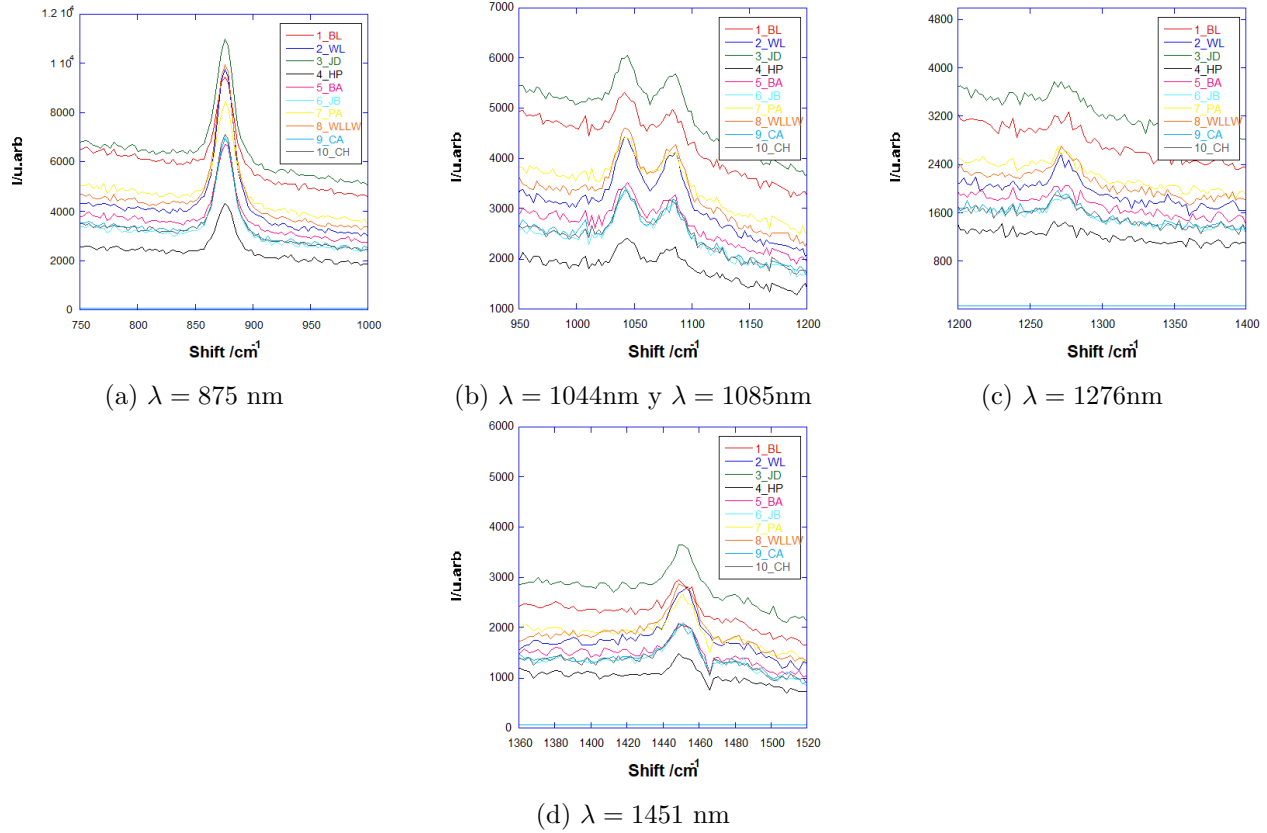


Figura 3.18: Ampliación de Figura 3.17 en torno a los picos observados.

A continuación, en la Tabla 3.4 se detallan las intensidades correspondientes a los picos observados en el espectro raman (Figura 3.17).

Tabla 3.4: Tabla con las posiciones y asignación de los picos Raman

Whisky	$I(875 \text{ cm}^{-1})$	$I(1044 \text{ cm}^{-1})$	$I(1085 \text{ cm}^{-1})$	$I(1451 \text{ cm}^{-1})$
1.BL_12	4045,5	1135	1078	1026,6
2.WL	6000	1600	1360	1110
3.JD	5065	1199	1127	1230,8
4.HP_16	1809	637	602	613
5.BA	3524	797,5	583,9	793,1
6.JB_15	4044,2	987,2	805,1	921,42
7.PA	4296,5	987,2	805,1	921,42
8.WLLW	6015,4	1575,8	1151,8	1382,64
9.CA_12	3868,2	1016,9	901,1	924,01
10.CH_12	4330,7	1343,4	966,49	917,15

Por otro lado, se observa como en su mayoría, los picos que se observan en el espectro corresponden con etanol (Fig. 3.19):

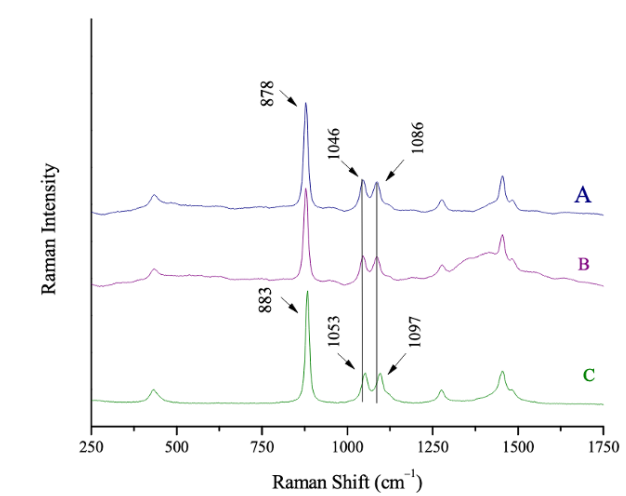


Figura 3.19: Los espectros A y B corresponden con dos whiskies. El espectro C se obtiene al medir una muestra de etanol puro. [12]

Tabla 3.5: Asignación de modos de vibración para distintos picos del espectro Raman obtenido

Picos Etanol (cm^{-1})	Picos Whisky (cm^{-1})	Banda asignada
883	875	Estiramiento C-C-O
1053	1044	Estiramiento C-C-O
1097	1085	Estiramiento C-O, balance CH_3
1277	1276	Torsión y rotación C-H
1454	1451	Flexión CH_3 y CH_2

La Tabla 3.5 recoge los picos teóricos del etanol y los valores experimentales registrados mediante espectroscopía Raman. Además, se incluye la asignación vibracional asociada a cada señal observada.

Se observa que los picos del whisky se encuentran desplazados respecto a los picos del etanol. Esto se atribuye a los fuertes enlaces de hidrógeno entre las moléculas de etanol y agua en el licor. Esto debilita los enlaces vecinos C-C, C-O, C-H provocando cambios en la polarizabilidad [12].

Por otro lado, la técnica Raman permite estudiar la presencia de metanol o isopropanol, lo que haría ilícito el whisky. Los espectros Raman del metanol e isopropanol se presentan en la Figura ?? y Figura 3.21 respectivamente.

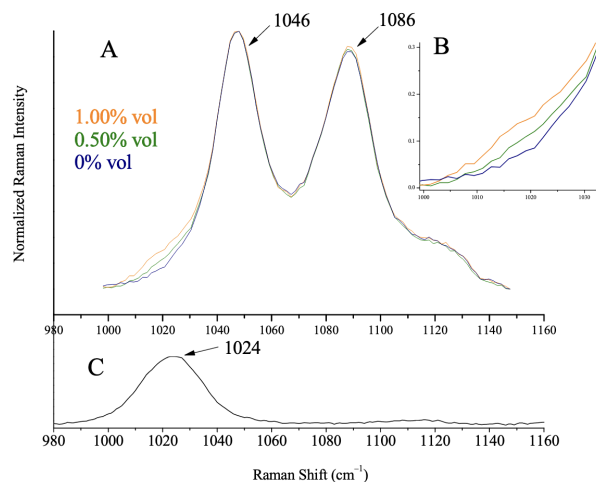


Figura 3.20: (A) Espectros Raman de concentraciones crecientes de metanol (0–1,00 % vol) añadidas al whisky Ballantine's. El pico del metanol aparece como un hombro a la izquierda del pico del etanol en 1046 cm^{-1} . Los espectros presentados están normalizados al pico en 1046 cm^{-1} . (B) Ampliación del área espectral entre 1000 y 1030 cm^{-1} de (A). La presencia de metanol puede detectarse a partir de una concentración de 0,40 % vol o superior. (C) Espectro Raman de una solución metanol-agua. [12].

Para el caso del isopropanol, Figura 3.21, el pico principal 821 cm^{-1} asignado al estiramiento de C-C de la vibración del C-C-O queda desplazado a 814 cm^{-1} [12].

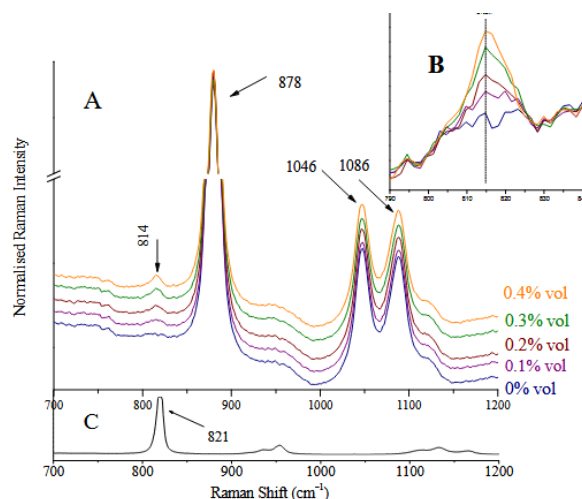


Figura 3.21: (A) Espectros Raman de concentraciones crecientes de isopropanol (0–0,40 % vol) añadidas al whisky Ballantine's. El pico correspondiente al isopropanol en el whisky aparece en 814 cm^{-1} . Los espectros presentados están normalizados al pico del etanol en 878 cm^{-1} . (B) Ampliación del área espectral entre 790 y 840 cm^{-1} de (A). Los espectros han sido corregidos con línea base. La presencia de isopropanol puede detectarse a partir de una concentración de $0,10\text{ % vol}$ o superior. (C) Espectro Raman del isopropanol. [12]

A partir del análisis del espectro, concluimos que ninguno de los whiskies analizados presenta metanol ni isopropanol en concentraciones superiores al $0,4\text{ %}$ en volumen, o que su presencia, en caso de existir, es inferior a este umbral.

4

Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este estudio son:

- Las técnicas espectroscópicas han demostrado ser herramientas eficaces para la caracterización óptica de los whiskies y para identificar diferencias significativas entre las muestras analizadas. Su capacidad para generar una “huella química” específica de cada muestra facilita su identificación precisa.
- Los espectros de fluorescencia obtenidos han presentado un patrón compatible con el comportamiento óptico de los C-dots. Esto sugiere la posibilidad de que los C-dots se generen durante el proceso de envejecimiento a través de la caramelización de la barrica. Se ha observado que la excitación a 350 nm produce la mayor intensidad de fluorescencia, con un máximo de emisión alrededor de 450–460 nm, lo que indica la excitación de los mismos centros fluorescentes en todas las condiciones.
- No se ha encontrado una relación clara y directa entre la intensidad de emisión fluorescente y el tiempo de envejecimiento declarado de los whiskies estudiados. Las intensidades de emisión de las muestras han mostrado un comportamiento variable, dependiendo de la longitud de onda de excitación empleada.
- La técnica Raman ha demostrado ser de gran utilidad para determinar la presencia de compuestos como metanol o isopropanol, cuya presencia hace ilícito el whisky. Los espectros obtenidos indican que ninguno de los whiskies analizados contiene metanol ni isopropanol en concentraciones superiores al 0,4 % en volumen.
- Los espectros UV-Vis han mostrado variaciones relacionadas con la intensidad de absorción, que parecen correlacionarse con el tiempo de envejecimiento y el color visual del whisky.
- Este estudio ha mostrado que los métodos espectroscópicos, combinados con técnicas quimiométricas son herramientas no destructivas, rápidas y fiables para evaluar la calidad y autenticidad del whisky

Referencias

- [1] A. C. Power, J. Jones, C. NiNeil, S. Geoghegan, S. Warren, S. Currivan, and D. Cozzolino. What's in this drink? classification and adulterant detection in irish whiskey samples using near infrared spectroscopy combined with chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(12):5256–5263, 2021.
- [2] M. Holden. *The development of analytical approaches to profile Scotch Whisky colour*. PhD thesis, University of Strathclyde, 2016. Consultado el 11 de mayo de 2025.
- [3] M. Stockwell, I. Goodall, and D. Uhrín. Quantification of whisky congeners by 1h nmr spectroscopy. *Analytical Science Advances*, 1(3):132–140, 2020.
- [4] M. M. Alba. Análisis quimiométrico de whiskys comerciales empleando absorciometría molecular uv-vis, 2013. Dirigida por Dr. Miguel Ángel Cantarelli, Co-dirigida por Dr. José Manuel Camiña.
- [5] A. C. Power, C. Ní Néill, S. Geoghegan, S. Currivan, M. Deasy, and D. Cozzolino. A brief history of whiskey adulteration and the role of spectroscopy combined with chemometrics in the detection of modern whiskey fraud. *Beverages*, 6(3):49, 2020.
- [6] A. Pawlaczyk, M. Gajek, K. Jozwik, and M. I. Szyrkowska. Multielemental analysis of various kinds of whisky. *Molecules*, 24(7):1193, 2019.
- [7] J. Kiefer and A. L. Cromwell. Analysis of single malt scotch whisky using raman spectroscopy. *Analytical Methods*, 9(3):511–518, 2017.
- [8] J. Tóthová, Ľ. Žiak, and J. Sádecká. Characterization and classification of distilled drinks using total luminescence and synchronous fluorescence spectroscopy. *Acta Chimica Slovaca*, 1(1):265–275, 2008.
- [9] R. I. Aylott, A. H. Clyne, A. P. Fox, and D. A. Walker. Analytical strategies to confirm scotch whisky authenticity. *Analyst*, 119:1741–1746, 1994.
- [10] A. G. Mignani, L. Ciaccheri, A. A. Mencaglia, R. Paolesse, D. Montagnaro, G. Santoro, and C. Di Natale. Identifying the production region of single-malt scotch whiskies using optical

- spectroscopy and pattern recognition techniques. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171-172:1130–1136, 2012.
- [11] P. M. M. Cortez and J. A. Ulloa. Identificación de alimentos adulterados mediante espectroscopia de infrarrojo. *Revista Fuente*, 3(6):5–9, Enero–Marzo 2011.
- [12] P. Papaspyridakou, P. Giannoutsou, and M. G. Orkoulas. Non-destructive and non-invasive measurement of ethanol and toxic alcohol strengths in beverages and spirits using portable raman spectroscopy. *Biosensors*, 13(1):135, 2023.
- [13] A. R. Martins, M. Talhavini, M. L. Vieira, J. J. Zacca, and J. W. B. Braga. Discrimination of whisky brands and counterfeit identification by uv-vis spectroscopy and multivariate data analysis. *Food Chemistry*, 229:142–151, 2017.
- [14] A. V. Shik, I. A. Stepanova, and M. K. Beklemishev. Discrimination of whiskies using an “add-a-fluorophore” fluorescent fingerprinting technique. *Microchemical Journal*, 145:397–402, 2019.
- [15] C. A. Okolo, K. N. Kilcawley, and C. O’Connor. Recent advances in whiskey analysis for authentication, discrimination, and quality control. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 22(6):4957–4992, 2023.
- [16] P. C. Ashok, B. B. Praveen, and K. Dholakia. Near infrared spectroscopic analysis of single malt scotch whisky on an optofluidic chip. *Optics Express*, 19(23):22982–22992, 2011.
- [17] A. Escobar, R. Faure, D. Sosa, P. Ponce, and S. Vega. Melamina. un problema potencial para la salud animal y humana como adulterante en los alimentos con énfasis en la leche. *Revista de Salud Animal*, 32(1):22–31, 2010. Disponible en línea.
- [18] Consejo de la Unión Europea. Reglamento (ce) n.º 178/2002 del parlamento europeo y del consejo, de 28 de enero de 2002, por el que se establecen los principios y los requisitos generales de la legislación alimentaria, se crea la autoridad europea de seguridad alimentaria y se fijan procedimientos relativos a la seguridad alimentaria. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L 31, 1 de febrero de 2002, p. 1-24, febrero 2002. Consultado el 3 de junio de 2025.
- [19] EtOH Spirits. Licensing accelerated spirits aging, 2025. Consultado el 1 de mayo de 2025.
- [20] C. Fernandez. Síntesis solvotermal y caracterización de c-dots fluorescentes (solvothermal synthesis characterization of fluorescent c-dots), Junio 2017. Director: Rafael Valiente Barroso. Facultad de Ciencias.
- [21] J. G. Solé, L. Bausà, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 1st edition, 2005.
- [22] Edinburgh Instruments. *FLSP920 Series User Guide, Revision 4*, 2014. Disponible en: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2016/C8785/um/59740449/59945287/FLSP920_Series_User_Guide_rev4.pdf.
- [23] W. M. MacKenzie and R. I. Aylott. Analytical strategies to confirm scotch whisky authenticity. part ii: Mobile brand authentication. *Analyst*, 129(7):607–612, 2004.
- [24] Agilent Technologies. *Espectrofotómetro Cary 60 de Agilent: Guía del usuario*. Mulgrave, Victoria, Australia, cuarta edición edition, mayo 2016. Número de parte del manual: G6860-95001.

-
- [25] C. S. Martínez. Estudio cualitativo de las propiedades ópticas del aceite de oliva: análisis de su calidad, julio 2016. Grado en Física.
 - [26] K. Sujka and P. Koczoń. The application of ft-ir spectroscopy in discrimination of differently originated and aged whisky. *European Food Research and Technology*, 244(11):2019–2025, 2018.
 - [27] S. E. Fraser and M. J. Francis. Characterisation of single malt scotch whisky using low powered ultrasound and uv–visible spectroscopy. *Journal of the Institute of Brewing*, 127(1):49–58, 2020.
 - [28] A. Tamayo, S. Pérez-Villar, M. A. Mazo, F. Rubio, and J. Rubio Alonso. Espectros raman del vidrio molido a diferentes tamaños (valores indicados en micrómetros), 2008.