



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

Caracterización de Ronces Agrícolas de Martinica
Obtenidos Mediante Diferentes Tipos de Añejamiento.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Enología

AUTOR/A: Nieto Leguizamón, Angelic Lorena

Tutor/a: Lizama Abad, Victoria

Cotutor/a: García Esparza, M^a José

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERIA
AGRONÓMICA Y DEL MEDIO NATURAL

*CARACTERIZACIÓN DE RONES AGRÍCOLAS DE
MARTINICA OBTENIDOS MEDIANTE
DIFERENTES TIPOS DE AÑEJAMIENTO.*

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN ENOLOGÍA

Presentado por:
Angelic Lorena Nieto Leguizamón

Dirigida por:
Dra. Victoria Lizama Abad
Dra. María José García

Valencia, septiembre de 2023

Caracterización de Ronés Agrícolas de Martinica Obtenidos Mediante Diferentes Tipos de Añejamiento.

Palabras clave: Ron agrícola, Martinica, caracterización, polifenoles, compuestos aromáticos, añejamiento.

Resumen

El ron agrícola de Martinica, isla ultraperiférica de Francia ubicada en el Caribe, está regulado por una AOC (*Appellation d'Origine Contrôlée*), donde se controla que el proceso de elaboración se realice a partir del zumo de la caña de azúcar o *vesou*, para luego ser fermentado con levaduras autóctonas y destilado en alambiques tradicionales. Esta forma de destilación permite conservar sus compuestos característicos principales. Finalmente, los rones pasan por una etapa de maduración de tres meses a varios años dependiendo del tipo de ron que se desee obtener. Es por esta razón, el añejamiento es de lo más importante en la diferenciación del producto final.

En este estudio se caracterizan 11 muestras de ron de Martinica con procesos de añejamiento diferentes: Distinto tiempo de envejecimiento y diversos tipos de recipientes. El objetivo es realizar una comparación que permita identificar qué compuestos aromáticos y polifenólicos se encuentran y cuáles de ellos son los mayoritarios en cada una de estas muestras.

Para el análisis cualitativo de los compuestos aromáticos se utiliza la técnica GC/MS. Los compuestos polifenólicos se determinan por la técnica HPLC. La cuantificación de estos compuestos se realiza a partir de las áreas de los picos obtenidas en las analíticas realizadas por ambas cromatografías. Adicionalmente, se realiza la determinación de IPT (Índice de Polifenoles Totales) e Intensidad Colorante por absorbancia y medición de las características cromáticas por el método CIELab. Por último, se realiza un análisis estadístico con los resultados para obtener comparativas entre los rones analizados.

Characterization of Martinique Agricultural Rums Obtained by Different Types of Aging.

Key words: Agricultural rum, Martinique, characterization, polyphenols, aromatic compounds, aging.

Abstract

The agricultural rum of Martinique, an outermost French island located in the Caribbean, is regulated by an AOC (Appellation d'Origine Contrôlée), which controls that the production process is made from sugar cane juice or vesou, then fermented with indigenous yeasts and distilled in traditional stills. This form of distillation allows the main characteristic compounds to be preserved. Finally, the rums go through a maturation stage of three months to several years depending on the type of rum to be obtained. For this reason, aging is one of the most important factors in the differentiation of the final product.

In this study, 11 samples of Martinique rum with different aging processes are characterized: Different aging time and different types of containers. The objective is to make a comparison to identify which aromatic and polyphenolic compounds are found and which of them are the majority in each of these samples.

For the qualitative analysis of aromatic compounds, the GC/MS technique is used. Polyphenolic compounds are determined by the HPLC technique. The quantification of these compounds is carried out from the areas of the peaks obtained in the analyses carried out by both chromatographies. Additionally, IPT (Total Polyphenol Index) and Color Intensity are determined by absorbance and measurement of the chromatic characteristics by the CIELab method. Finally, a statistical analysis is performed with the results to obtain comparisons between the rums analyzed.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a Victoria Lizama y María José García, tutoras de este trabajo, por tu toda su colaboración y ayuda en mi proceso académico como estudiante extranjera.

A todos los docentes que me guiaron para poder culminar esta investigación y a su inagotable paciencia para conmigo.

A mi mami quien siempre me ha apoyado y motivado para alcanzar mis sueños y a su infinito amor de madre.

A mi hija Antonella quien es mi motivación principal para crecer y mejorar en todos los aspectos de mi vida.

A mi pareja por su apoyo incondicional, por las noches sin descanso, por vivir este proceso y estar siempre a mi lado. Gracias, gracias, gracias y nuevamente gracias "Φιστρο Λινδο".

Y a todos mis compañeros del Máster porque siempre me hicieron sentir bienvenida a una cultura desconocida para mí y para mi familia.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	7
2.1 Objetivo General.....	7
2.2 Objetivos Específicos.....	7
3. MATERIAL Y MÉTODOS	8
3.1 Muestras.....	8
3.2 Determinaciones Analíticas.....	8
3.2.1 Compuestos polifenólicos individuales.....	8
3.2.2 Compuestos polifenólicos totales.....	9
3.2.3 Intensidad colorante y tonalidad.....	9
3.2.4 Color por Método CIElab.....	10
3.2.5 Compuestos Aromáticos.....	10
3.2.6 Tratamiento Estadístico.....	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
4.1 Caracterización de los rones de acuerdo al análisis de compuestos polifenólicos individuales y totales (IPT) e intensidad colorante (IC).....	11
4.2 Caracterización del color mediante el método CIElab.....	20
4.3 Caracterización de los Rones de acuerdo al análisis de compuestos aromáticos.....	21
5. CONCLUSIONES	35
6. BIBLIOGRAFIA	37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Identificación Muestras Ronces de Martinica	8
Tabla 2. Descripción Flujo HPLC.....	9
Tabla 3. Concentraciones de Compuestos Polifenólicos, IPT e IC por Ronces	12
Tabla 4. Tiempos de Retención (tR en minutos) de los Compuestos fenólicos en las Muestras de Ron	13
Tabla 5. Análisis Multifactorial de la Varianza ANOVA para los Factores Tipo de Roble y Tiempo de Envejecimiento para Polifenoles (incluido IPT e IC). 13	
Tabla 6. Medias por Mínimos Cuadrados para Epicatequina y Siringaldehído con Intervalos de Confianza del 95,0%	14
Tabla 7. Medias por Mínimos Cuadrados para IPT con Intervalos de Confianza del 95,0%.....	14
Tabla 8. Correlación de Variables de los Polifenoles (incluido IPT e IC)	15
Tabla 9. Porcentaje de los Componentes Principales para Polifenoles (incluido IPT e IC)	15
Tabla 10. Pesos de los Componentes Principales para Polifenoles (incluido IPT e IC).....	16
Tabla 11. Parámetros CIELab medidos en las 11 muestras de ron	20
Tabla 12. Concentraciones de Compuestos Aromáticos por Tipo de Roble .	22
Tabla 13. Análisis ANOVA multifactorial para los factores Tipo de Roble y Tiempo de Envejecimiento para los Compuestos Aromáticos.	23
Tabla 14. Medias por Mínimos Cuadrados para Ácido 2 Etil Hexanoico con Intervalos de Confianza del 95,0%.....	24
Tabla 15. Medias por Mínimos Cuadrados para Alfa Ionona con Intervalos de Confianza del 95,0%	24
Tabla 16. Porcentaje de los Componentes Principales para Compuestos Aromáticos.....	25
Tabla 17. Pesos de los Componentes Principales para Aromas	25
Tabla 18. Descriptiva de los Compuestos Aromáticos Volátiles	28
Tabla 19. Valores de Actividad Aromática (OAV) de los Componentes Volátiles	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Análisis por Componentes Principales para Polifenoles. Gráfica Biplot (Tipo de Roble).....	16
Figura 2. Análisis por Componentes Principales para Polifenoles. Gráfica Biplot (Tiempo de Envejecimiento).....	17
Figura 3. Concentraciones Compuestos Polifenólicos por Tipo de Barrica ..	19
Figura 4. Concentraciones Compuestos Polifenólicos por Muestra Analizada	19
Figura 5. Colores de las diferentes muestras de ron obtenidos a partir de los parámetros LC*h mediante el uso de aplicación ColorTools de espacio de color CIELab	21
Figura 6. Análisis por Componentes Principales para Compuestos Aromáticos	27
Figura 7. Análisis por Componentes Principales por Tipo de Roble	27
Figura 8. Análisis por Componentes Principales por Tiempo de envejecimiento	28
Figura 9. Rueda Aromática del Ron de <i>RumProject.com</i> - Adaptada y Traducida	32
Figura 10. Rueda Aromática del Ron – Escala por Intensidad.....	33
Figura 11. Muestra 1 HSE Extra Vieux Sherry Finish – Pedro Ximenez.....	33
Figura 12. Muestra 2 HSE Extra Vieux Sherry Finish - Fino y Oloroso	33
Figura 13. Muestra 3 HSE Extra Vieux Château La Tour Sauternes Finish .	33
Figura 14. Muestra 4 HSE Extra Vieux Small Cask	33
Figura15.Muestra 5 HSE Extra Vieux Château Marquis de Terme.....	34
Figura16.Muestra 6 HSE Extra Vieux Port Cask Finish.....	34
Figura 17. Muestra 7 HSE Black Sheriff - American Barrel	34
Figura 18. Muestra 8 HSE Extra Vieux XO	34
Figura 19. Muestra 9 HSE VO	34
Figura 20. Muestra 10 HSE Extra Vieux Single Cask.....	34
Figura 21. Muestra 11 HSE Très Vieux VSOP.....	35

1. INTRODUCCIÓN

El ron es una bebida espirituosa producida a partir de la destilación del mosto obtenido de la fermentación de los derivados de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*). La caña de azúcar se cultiva sobre todo en países de clima subtropical como son las islas del Mar Caribe y Centroamérica. Para su elaboración se utilizan principalmente los subproductos derivados de la refinación industrial del azúcar. Sin embargo, también suele usarse el zumo o jugo fresco de la caña (Buglass, 2011). Con el mosto obtenido de la fermentación se inicia la destilación en alambiques tradicionales o en columnas continuas de destilación. De acuerdo a la materia prima utilizada las fases de fermentación y de destilación son cruciales para el desarrollo de las propiedades de los rones (De Souza et al., 2006). Finalmente, pasan a la etapa de añejamiento y dependiendo del tiempo y tipo de crianza y del recipiente utilizado, los rones adquieren sus características organolépticas principales, permitiendo de esta manera la elaboración de una amplia gama y variedad de este tipo de destilados (Vásquez, 2013).

Dependiendo de la materia prima utilizada existen dos categorías: El ron industrial, obtenido a partir de la fermentación de las melazas y el ron agrícola, de la fermentación del zumo de la caña de azúcar. El ron agrícola o "*Rhum Agricole*" se produce principalmente en las Antillas Francesas, sobre todo en la Isla de Martinica (Franitza et al., 2018a). Este ron se produce única y exclusivamente a partir de la fermentación espontánea del zumo de la caña de azúcar llevada a cabo por levaduras de la especie *Saccharomyces cerevisiae*, pero también se han encontrado levaduras de la especie *Schizosaccharomyces pombe*, *Pichia membranefaciens*, *Torulaspota delbrueckii* y otras del género *Candida* (Black & Walker, 2023). La participación de estas levaduras otorga al ron agrícola variados metabolitos en su composición final. Posteriormente es destilado en grandes columnas de destilación continua para alcanzar mayores concentraciones de etanol. Su elaboración está definida y controlada por el organismo de denominación de origen "*AOC (Appellation d'Origine Contrôlée) Martinique*". La producción del ron agrícola de Martinica resulta un proceso más largo y costoso que el del ron industrial. Se consigue, por lo tanto, un tipo de ron más natural, artesanal, más fuerte, más puro, de mayor graduación alcohólica (El ron agrícola debe tener una graduación alcohólica mayor del 40% vol.), de color más cristalino y en donde se aprecian mejor las características del *terroir* y los aromas adquiridos durante la crianza posterior (Rhum Agricole, 2018).

El ron agrícola de Martinica se clasifica en las siguientes categorías, dependiendo, principalmente, del tiempo de crianza en barrica:

- *Rhum Blanc Martinique*. Ron incoloro almacenado durante al menos 3 meses y no más de 3 meses si se ha guardado en barricas de roble.
- *Rhum Martinique Elevé sous bois*. Ron envejecido en barricas de roble durante al menos 12 meses ininterrumpidos.

- *Rhum Martinique Vieux* (VO – *Very Old*). Con añejamiento en barricas de roble de menos de 650 litros durante un tiempo de al menos 36 meses. Dentro del *Rhum Martinique Vieux* se encuentran los denominados: *Rhum Paille*, *Vieille Réserve*, *Très Vieux*, *VSOP – Very Special Old Pale*, *Réserve Spéciale*, *Cuvée Spéciale* cuya crianza mínima en barrica de roble es superior a 48 meses, el *Extra Vieux* (XO – Extra Old), *Rhum Hors d'Âge* y *Grande Réserve* donde el tiempo de envejecimiento es mayor a 72 meses y el *Rhum Millésimé*, con crianzas superiores, entre 15 y 70 años (Rhum Agricole, 2018).

Todos estos tipos de rones tienen características organolépticas bien diferenciadas. Por lo tanto, identificar las propiedades de color, de gusto y de aromas tiene un especial interés, ya que esto permite entender la aparición y la evolución de cada una de estas propiedades durante el proceso productivo y esto podría hacer comprender su elaboración y el resultado final casi de forma holística. Además, sería útil para enfocar la producción de ron hacia los gustos de los consumidores. Y, también, para identificar posibles fraudes que puedan dañar la imagen del ron agrícola de Martinica. La caracterización de dichos atributos organolépticos en diferentes muestras de rones de Martinica es el objeto principal de este estudio.

Los compuestos polifenólicos, los componentes aromáticos y colorantes conforman las características principales a la hora de valorar la calidad del ron y, por lo tanto, de poder ser elegido por el consumidor en función de sus gustos.

Los compuestos polifenólicos se derivan principalmente del envejecimiento en barricas de roble (Sampaio et al., 2008). Estos compuestos contribuyen al desarrollo de las propiedades sensoriales y los atributos funcionales en las bebidas alcohólicas (Juan et al., 2012). Adicionalmente aportan capacidad para la crianza y algunos de ellos tienen efectos positivos para la salud de acuerdo a lo reportado en estudios recientes. Así entonces, estos compuestos en los rones varían desde compuestos relativamente simples, hasta sustancias sumamente complejas, formadas durante la crianza.

Naturalmente el jugo de la caña de azúcar contiene elementos esenciales, entre ellos, ácidos orgánicos, proteínas, aminoácidos, minerales, vitaminas y compuestos fenólicos (Zhu et al., 2020). En el proceso de fermentación las levaduras juegan un papel fundamental en la generación del grado apropiado de etanol y el contenido deseado y equilibrado de compuestos congenéricos principalmente glicerol, alcohol n-propílico, ácidos orgánicos, alcoholes superiores, aldehídos, ésteres y ácidos grasos (Quesada-Granados et al., 2015). La destilación contribuye definitivamente a la composición volátil del destilado de ron, ya que en el calentamiento se promueve la oxidación, la esterificación y la deshidratación parcial, dando lugar a nuevos compuestos, con un aumento en la concentración de ésteres, aldehídos, así como el furfural (Quesada-Granados et al., 2015). La presencia y concentración de estos compuestos tiene relación directa con el método de destilación utilizado (continuo o discontinuo) dando origen a rones ligeros o pesados de acuerdo a lo que se desee producir (Belmonte-Sánchez et al., 2019). Y finalmente los compuestos fenólicos, no provenientes de la materia prima, se extraen de las barricas durante la maduración del ron (Sampaio et al., 2008).

Con respecto a los aromas, en las bebidas alcohólicas la fuente primaria proviene de la fermentación de los azúcares contenidos en la materia prima. Las levaduras metabolizan estos azúcares generando alcohol etílico y dióxido de carbono y liberando moléculas volátiles aromáticas (Barnes et al., 2022). Por lo tanto, el ron agrícola tendrá diferencias perceptibles en aromaticidad respecto al ron industrial y respecto a otras bebidas alcohólicas. Posteriormente, la destilación concentra el alcohol etílico y los componentes aromáticos además de reducir compuestos indeseados. El paso del ron por crianza en barrica de roble puede ceder e integrar distintos compuestos volátiles al destilado. En el ron se han identificado aproximadamente unos 200 componentes aromáticos mediante distintas técnicas, principalmente con diferentes tipos de cromatografía. Estos aromas se han clasificado en numerosos estudios previos en función de su clase química, sobre todo, en aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, lactonas, terpenos, alcanos, alquenos, derivados pirazínicos, derivados tiólicos e hidrocarburos. (Maarse & Noever, 1966; Liebich et al., 1976; Pino et al., 2012; Franitza et al., 2018; Barnes et al., 2022).

Los ésteres son la clase química más representativa en la matriz aromática del ron y tienen olores característicos frutales y florales (Watson, 1993). Los alcoholes son los compuestos más abundantes. Dentro del grupo alcohol se encuentran los alcoholes alifáticos con una fuerte intensidad aromática (Nykänen & Suomaleinen, 1983). Los ácidos orgánicos pueden participar en la aromaticidad por sí mismos o como precursores de ésteres (Berry & Watson, 1987). El resto de clases químicas tienen una gran importancia por sí solas o en combinación de varios compuestos, como los aldehídos, muy presentes en los rones de Martinica. Los fenoles y las lactonas, como las whiskey-lactonas, la vainillina, el eugenol y el 4-etilguayacol, entre otros, y cuyos aromas son muy característicos, provienen principalmente de la lignina de las barricas de roble (Maza Gomez et al., 1998).

El perfil aromático de una bebida alcohólica no está plenamente definido por la presencia y concentración de cada compuesto aromático de forma individual. La aromaticidad depende del umbral de percepción, cuya definición es la mínima concentración de un compuesto que puede ser detectado por el olfato humano. Además, el umbral de percepción es variable, en una matriz alcohólica de 40-45% volumen alcohólico, como es el caso del ron agrícola de Martinica, los componentes volátiles se encuentran más retenidos (Smith & Roskrow, 2012). Y, además, pueden darse combinaciones de distintos componentes y variar el tipo e intensidad de los aromas. Unos componentes pueden neutralizar a otros o darse el caso contrario, que puedan acentuar y/o modificar la percepción de alguno de ellos. De esta forma, debemos diferenciar entre componentes aromáticos activos y compuestos aromáticos inactivos, por lo tanto, se introduce el concepto de "Valor de Actividad Aromática" (OAV). El OAV es la relación entre la concentración y el umbral de percepción de un compuesto volátil ($OAV = \text{Concentración} / \text{Umbral de percepción}$) (Cao et al., 2022). De esta forma los compuestos aromáticos activos que poseen un OAV mayor que 1 indica que la concentración de ese compuesto es mayor a su umbral de percepción y son apreciables olfativamente.

Asimismo, el análisis químico de un destilado puede caracterizar el perfil aromático de un ron, pero no siempre puede definirlo para que el ser humano pueda identificarlo plenamente (Barnes et al., 2022). Se podría proponer un complemento a este trabajo mediante una comparativa de resultados obtenidos utilizando un panel de cata entrenado.

El añejamiento es particularmente una etapa crucial, ya que los destilados frescos presentan un carácter alcohólico fuerte como también rasgos sensoriales agresivos que se atenúan con el envejecimiento en barricas de madera, normalmente de roble, refinando el perfil y la calidad química (Bortoletto, 2023); debido a que muchos tipos de compuestos por interacción molecular se transfieren de la madera al destilado aportando características organolépticas interesantes. El mecanismo de la maduración del destilado se puede clasificar en las siguientes categorías: extracción directa de compuestos de madera; descomposición de macromoléculas; reacción entre los compuestos de la madera y los compuestos presentes en el destilado fresco; interacciones que involucran específicamente el extracto de madera; reacciones en las que sólo intervienen compuestos presentes en la bebida destilada; evaporación de compuestos volátiles a través de la superficie del barril; y formación de moléculas estables (Chatonnet et al., 1999; Piggott & Conner, 2003)

En este periodo de tiempo, se propician reacciones de oxidación por la penetración del oxígeno en las duelas de las barricas, la disolución del mismo en el destilado y la formación de peróxidos que reaccionan con polifenoles y aldehídos presentes en el ron propiciando la formación de compuestos propios de aguardientes añejos. Con estos cambios químicos la bebida se afina, adquiere cuerpo y cualidades gustativas que determinan la calidad del producto, al igual que las determinan también el tipo de roble utilizado y el tiempo de envejecimiento (Sosa Ortiz Mayeline Nohely, 2019a)

La madera se compone principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina, taninos hidrolizables y otros compuestos químicos. El sistema de tostado tradicionalmente utilizado en tonelería modifica las propiedades químicas de estos componentes por un proceso de termodegradación, donde el calentamiento de la hemicelulosa y la celulosa provoca que los azúcares que las componen se degraden formando en su mayoría compuestos furánicos. Simultáneamente, la degradación térmica de la lignina origina importantes niveles de compuestos fenólicos de bajo peso molecular entre los que destacan los fenoles volátiles y los derivados benzoicos y cinámicos. Cuando las barricas utilizadas fueron sometidas a tostado fuerte se favorece la degradación de los taninos hidrolizables, responsables del sabor amargo, y se produce la formación de cromóforos marrón-amarillos, responsables del color característico de los rones envejecidos, para este caso particularmente se cuantificarán por intensidad colorante y método CIELab (Rodríguez et al., 2014).

Para comprender mejor los posibles resultados que se pueden encontrar dentro de las muestras de los rones, se deben comprender las distintas características encontradas en los diversos tipos de barrica, puesto que la barrica cede compuestos polifenólicos y volátiles al ron, incorporándolos en su matriz alcohólica.

Para ello, se realiza una breve descripción de las características principales de las barricas en las que han envejecido los rones analizados.

Las barricas utilizadas están fabricadas con madera de roble. Existen principalmente dos tipos de roble para elaborar barricas, con diferentes características:

- **Barrica Francesa y Barrica Americana**

Las especies de roble de las que se obtienen principalmente las barricas son *Quercus petraea* o *sessilis* y *Quercus robur*, especies encontradas en Europa. Existen diferencias en la composición y forma de la madera, teniendo gran diferencia en la porosidad de ésta. El roble francés es muy poroso, sin embargo, el tamaño de poro es muy pequeño. Esta propiedad de tamaño de poro hace que la cesión de componentes de la madera al ron sea más lenta y se integre más gradualmente, de esta forma no altera tan drásticamente la composición inicial del ron. La especie utilizada para la fabricación de barricas de roble americano es *Quercus alba*. Existen diferencias de composición polifenólica teniendo mayores concentraciones en furfural y en lactonas. Los aromas a coco son predominantes en las barricas americanas (Chatonnet & Dubourdiou, 1998).

Además del tipo de roble utilizado, un factor a tener en cuenta es el tamaño de la barrica y el tiempo y usos de la misma. La cesión de compuestos de la madera es finita y la tasa de extracción disminuye con los usos. Además, la tasa de transferencia de oxígeno disminuye también con el tiempo. De esta forma, la barrica se convierte en un simple recipiente. El tamaño de la barrica influye en el producto final, principalmente por la relación superficie de contacto con la madera para la cesión de componentes con el volumen del líquido contenido (Pérez Prieto et al., 2002)

Y, por último, algunos de los rones analizados han pasado por una etapa de afinamiento. Esta etapa de afinamiento consiste en el envejecimiento del ron dentro de barricas que han sido utilizadas previamente para guarda de distintos tipos de vino. Por lo tanto, conocer el tipo de vino que han contenido con anterioridad puede ser útil para comprender los resultados finales.

- **Fino & Oloroso Sherry Y Pedro Ximenez Sherry**

Los vinos españoles de Jerez (Sherry) son muy apreciados dentro del mundo enológico por sus cualidades tan características. Estos vinos poseen propiedades organolépticas bien definidas debidas a su proceso de elaboración, la cual consiste en una crianza biológica oxidativa que produce vinos con colores más oscuros y de mayor complejidad aromática y gustativa. Esta crianza se produce por la acción de levaduras de velo de flor y se lleva a cabo en recipientes de roble francés y/o americano, denominadas botas jerezanas de distintas capacidades. Dentro de los vinos de Jerez existen varios tipos: Fino, Amontillado, Oloroso, Palo Cortado, Pale Cream, Medium, Cream, Moscatel y Pedro Ximenez. Las características principales del Fino son las de un color intenso dorado pálido, con aromas punzantes y delicados a almendras, panadería y herbáceo. El vino Oloroso tiene tonalidades mucho

más oscuras y posee aromas a frutos secos de cáscara, como la nuez, notas tostadas, maderizadas, especiadas y animales. El Pedro Ximenez es un vino dulce elaborado a partir de uva pasificada al sol, es de color muy oscuro, casi negro, con irisaciones yodadas. En nariz es muy complejo, con aromas a frutas secas como las pasas, higos y dátiles. Debido a la crianza puede tener aromas tostados como café, chocolate, cacao y regaliz. (CONSEJO REGULADOR DE LA D.O. JEREZ-XÉRÈS-SHERRY, 2022)

Respecto a la composición química de los vinos secos Fino y Oloroso sus principales características son que poseen altísimas concentraciones de acetaldehído, al ser el metabolito principal de la acción de las levaduras de flor. Además, tienen altas concentraciones en otros compuestos volátiles de distintas clases químicas como: Acetoína, benzaldehído, furfural, ácido butírico, ácido isobutírico, 1-butanol, isobutanol, alcohol isoamílico, alcohol isopropílico, acetato de etilo, lactato de etilo, γ -butirolactona, entre otros (Duran Guerrero et al., 2021). El vino Pedro Ximenez tiene altas concentraciones de acetaldehído, aunque menores que las de Fino y Oloroso, de 2-feniletanol, acetoína, acetato de etilo y γ -butirolactona, como destacables (Campo et al., 2008; Duran Guerrero et al., 2021; Marcq & Schieberle, 2021).

- **Château La Tour - Sauternes**

Los vinos franceses de Sauternes son elaborados a partir de uva la cual es afectada por el hongo *Botrytis cinerea*. Este hongo es el responsable de la enfermedad *Botrytis* o podredumbre gris, sin embargo, con determinadas condiciones de humedad, temperatura y a las características del tipo de uva puede producirse la denominada podredumbre noble, la cual degrada el hollejo, deseca la uva y libera algunos compuestos aromáticos y precursores contenidos en la piel. Este tipo de vinos se dan principalmente en Sauternes en Francia y en Tokaji en Hungría. Estos vinos suelen ser dulces al concentrarse los azúcares en la uva, pero también existen vinos secos. Son vinos de color ámbar que van oscureciendo con el tiempo. Tiene aromas de recuerdos de albaricoque, miel, melocotón y levaduras. Son vinos elegantes y suaves en boca, bien estructurados y con muy buena acidez. Químicamente tienen altas concentraciones en fenilacetaldéhído, metabolito de la acción de *Botrytis cinerea* y con aromas a miel (Campo et al., 2008).

- **Château Marquis de Terme – Margaux**

El vino francés de Margaux, pueblo cercano a Burdeos, es un vino con alto valor de mercado. Es un vino con gran finura, elegancia y complejidad aromática donde dominan los aromas florales de rosa y violeta y de frutos negros. Son vinos con muy buen cuerpo, densidad estructurada y gran persistencia (CHÂTEAU MARGAUX, 2023)

- **Port**

Los vinos portugueses de Oporto (Port) son vinos dulces fortificados, lo que significa que la fermentación alcohólica es interrumpida por la adición de orujo de origen vínico. El envejecimiento se produce en barricas de gran

tamaño un tiempo el cual puede ser menor o mayor dependiendo del tipo de vino que se desee conseguir. El proceso de envejecimiento provoca una pérdida de aromas frutales y florales, sin embargo, se producen otros nuevos aromas. Estos aromas van desde la fruta roja, la fruta negra, flores, el caramelo y la miel, en los de menos tiempo, a nueces y balsámicos y resinosos, según aumenta el tiempo de envejecimiento. Esto se demuestra a medida que el tiempo de crianza es mayor van aumentando las concentraciones de acetaldehído, benzaldehído, diacetilo y furfural, entre otros compuestos (Moreira et al., 2019). Para el afinamiento en rones las barricas contuvieron Oporto blanco, con el fin de no incidir en el color del producto final.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- El objetivo principal es realizar una caracterización de distintas muestras de rones de Martinica y encontrar diferencias y similitudes entre ellas respecto a sus características organolépticas dependiendo de su composición polifenólica, aromática y de color.

2.2 Objetivos Específicos

- Analizar los componentes de los rones, con el fin de identificar y cuantificar composición polifenólica, aromática y de color (por intensidad colorante y localización de coordenadas CIELab).
- Aplicar herramientas estadísticas para clasificar los distintos rones en función del tipo de roble utilizado en el proceso de añejamiento y el tiempo de envejecimiento.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 Muestras

HSE (Rhum Habitation Saint-Etienne) suministra para este estudio un total de 11 muestras de ron agrícola elaboradas bajo la denominación de origen "AOC Martinique". En la Tabla 1 se presentan las muestras objeto de estudio.

Tabla 1. Identificación Muestras Ronces de Martinica

Nombre de Muestra	Grado Alcohólico	Tipo de Roble	Meses de Envejecimiento (Afinamiento)
(1) HSE Extra Vieux Sherry Finish - Pedro Ximenez	46	Francesa	84 (8)
(2) HSE Extra Vieux Sherry Finish - Fino y Oloroso	45	Francesa	84 (8)
(3) HSE Extra Vieux Château La Tour Sauternes Finish	41	Francesa	96 (12)
(4) HSE Extra Vieux Small Cask	46	Francesa	84
(5) HSE Extra Vieux Château Marquis de Terme	47	Francesa	132 (10)
(6) HSE Extra Vieux Port Cask Finish	42	Francesa	60 (10)
(7) HSE Black Sheriff - American Barrel	40	Americana	48
(8) HSE Extra Vieux XO	43	Francesa + Americana	> 72
(9) HSE VO	42	Francesa + Americana	> 36
(10) HSE Extra Vieux Single Cask	47,8	Francesa	180
(11) HSE Très Vieux VSOP	45	Americana	48

3.2 Determinaciones Analíticas

3.2.1 Compuestos polifenólicos individuales.

Estas determinaciones se realizan mediante HPLC "High-Performance Liquid Chromatography" en las siguientes condiciones. Se inyectan alícuotas de 20,0 µL al sistema de cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC-DAD) JASCO serie MD-2010 Plus (JASCO, Tokyo, Japón) equipado con un detector Diodo Array LC-Net II/ADC (Tokyo, Japón). La separación utiliza una columna cromatográfica Gemini NX (Phenomenex, Torrance, CA) de 250 mm x 4,6 mm de 5 µm de tamaño de partícula y temperatura del horno de 40°C, con las siguientes fases móviles: solvente A, agua/ácido acético (98:2 v/v); disolvente B, metanol/agua/ácido acético (70:28:2 v/v). El perfil de gradiente a 0,3 mL/min y el flujo:

Tabla 2. Descripción Flujo HPLC

Tiempo (min)	agua/ácido acético (98:2 v/v)	metanol/agua/ácido acético (70:28:2 v/v)
0	100	0
3	100	0
25	60	40
43	40	60
55	40	60
60	20	80
75	20	80
80	100	0

Las muestras de 20,0 µL previamente se centrifugan durante 15 minutos a 4000 revoluciones por minuto y se pasan por un filtro de 0.45 µm. Adicional, la dilución utilizada para su preparación es 1:1 Etanol: Agua (40:60). Los polifenoles se detectan de acuerdo al tiempo de retención y se cuantifican a 280nm a partir de rectas patrón de calibración de catequina. La vainillina excepcionalmente se cuantifica a 340nm con recta patrón del propio compuesto (Sogorb & Vilanova, 2004).

Para una mejor identificación de los picos y de los tiempos de retención de los compuestos analizados, se enriquece una de las muestras de ron (Rhum Agricole HSE Extra Vieux Sherry Finish - Pedro Ximenez), con cada uno de los patrones disponibles y se prepara en dilución 1:1 Etanol: Agua (40:60).

3.2.2 Compuestos polifenólicos totales.

Las mediciones se realizan un espectrofotómetro V-730 (JASCO, Tokyo, Japón). Se diluyen las muestras con agua destilada, en un factor 1/50 (v/v) y se procede a medir la absorbancia de los rones diluidos a 280 nm, en una cubeta de cuarzo de 10 mm de paso de luz. El resultado es el valor leído, multiplicado por el factor de dilución trabajado y se calcula como I.P.T. de la solución = $A_{280} \times \text{Factor de dilución}$ (Ribéreau-Gayon & Stonestreet, 1965).

3.2.3 Intensidad colorante y tonalidad.

Para la determinación se utiliza un espectrofotómetro V-730 (JASCO, Tokyo, Japón). Se realizan mediciones directas de las muestras de ron a longitudes de onda de 420, 520 y 620nm con cubetas de cuarzo de 2mm de espesor, ajustando previamente el blanco con agua destilada. La intensidad colorante se calcula como la sumatoria de las absorbancias a las longitudes de ondas mencionadas antes y referidas a una cubeta de 10mm $IC = A_{420} + A_{520} + A_{620}$ (Comisión Europea, 1990).

3.2.4 Color por Método CIElab.

Se utilizó para la determinación de las coordenadas espaciales de color CIElab un espectrocolorímetro CM-3600d (MINOLTA, Japón). Se analizaron directamente las muestras de ron con cubetas de plástico de 10mm y se midieron, la luminosidad (L^*) y las dimensiones color-oponente (a^* y b^*). La interpretación de las coordenadas que conforman el espacio CIElab se determinan de la siguiente forma: La coordenada cromática a^* se torna color rojo cuando el valor es positivo, a medida que tiende a la escala negativa se va tornando de color verde. La coordenada cromática b^* se torna amarillo cuando el valor es positivo y a medida que tiende a la escala negativa se va tornando de color azul. El parámetro L^* indica luminosidad, y dependiendo de la ubicación de los parámetros a^* , b^* y L^* le da al color un tono más claro, hasta alcanzar el blanco ($L^* = 100$), o un color más oscuro hasta negro ($L^* = 0$) (Oviedo-Arbeláez et al., 2018).

3.2.5 Compuestos Aromáticos.

Para la determinación de los compuestos volátiles en los rones, se utiliza un Cromatógrafo de gases HP-6890 dotado de detector de ionización de llama (GC-FID) y equipado con una columna capilar HP-INNOWax (Crosslinked Polyethylene Glycol) de 60 mm de longitud, 0,25 mm de diámetro interno e hidrógeno (H_2) como gas portador.

Se realizó la extracción de los componentes volátiles presentes en los rones, de acuerdo a la metodología propuesta por (Ortega et al., 2001). Las muestras se prepararon en tubos de 13 mL con tapón de rosca y a estos se añadió 4,05g de sulfato de amonio, 2,7 mL de ron, introducidos con pipeta, 6,3 ml de agua miliQ, introducidos con pipeta, 0,25 mL diclorometano, introducidos con jeringuilla y 40 μ L del patrón interno (2-butanol, 4-metil-2-pentanol y 2-octanol en 100 mL de etanol), añadido con jeringuilla de vidrio. Una vez adicionados todos los compuestos, se sellaron los tubos y se colocaron en agitación con un agitador horizontal con baño de agua a temperatura ambiente, 15 - 20°C, durante 2 horas (120 minutos) y a 75 rpm (revoluciones por minuto). Posteriormente, las muestras fueron retiradas del agitador, aquellas que no presentaban indicios de separación fueron nuevamente agitadas en el laboratorio.

En cuanto las muestras son retiradas del agitador, los tubos se introducen en una Centrífuga Himac CT6E VWR durante 15 minutos a 4000 rpm. Al pasar el tiempo de centrifugado los tubos son retirados con meticulosidad, ya que el disolvente queda retenido debajo de una capa de sal que si se rompe dará lugar a la inutilización de la muestra. Así pues, una vez retirados los tubos se separa el sobrenadante de los tubos y se extrae el disolvente con jeringuilla, depositándolo en un vial de 2mL con un microinserto. Todas las extracciones se realizaron por duplicado. Las condiciones en las que se desarrolló la cromatografía fueron; temperatura del inyector y detector de 250 °C, relación Split de 1:25 (cantidad de muestra que se va a introducir en la columna), flujo de hidrógeno de 40 mL/min, flujo de aire de 450 mL/min y presión de nitrógeno en cabeza de inyector de 15 p.s

El procedimiento consiste en pinchar un patrón con concentraciones conocidas de los compuestos, y un patrón interno para posteriormente pinchar las muestras, de modo que, a partir de las áreas de los picos del cromatógrafo, se obtiene la concentración de cada compuesto volátil en mg/L.

3.2.6 Tratamiento Estadístico.

Este se lleva a cabo por medio del programa STATGRAPHICS centurión 19. Se realizan análisis de componentes principales (ACP) y análisis multifactorial de la varianza (ANOVA), con el fin de estudiar la incidencia del tipo de barrica y el tiempo de envejecimiento en las muestras de rones analizadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tipos de barrica en las que posteriormente van a ser envejecidos los rones y el tiempo de permanencia (o tiempo de envejecimiento) del destilado en el interior del recipiente, son las dos variables independientes que se pretenden evaluar en este estudio, con el fin de realizar análisis estadísticos para encontrar diferencias o similitudes entre los rones estudiados, en cuanto a las concentraciones de los compuestos polifenólicos, aromáticos y colorantes se refiere.

4.1 Caracterización de los rones de acuerdo al análisis de compuestos polifenólicos individuales y totales (IPT) e intensidad colorante (IC)

Por medio de la técnica de HPLC se describe el comportamiento de 12 compuestos fenólicos en 11 muestras de rones de Martinica, incluidos ácidos y aldehídos fenólicos (aromáticos y cinámicos). La identificación de los compuestos se lleva a cabo por medio de la observación de los tiempos de retención de los picos obtenidos en los cromatogramas de cada uno de los rones y comparados con una muestra principal enriquecida con las sustancias conocidas. Los polifenoles se cuantifican a 280nm a partir de rectas patrón de calibración de catequina. La vainillina excepcionalmente se cuantifica a 340nm con recta patrón del propio compuesto. Teniendo en cuenta, tanto la altura como el área bajo la curva de cada pico (con las señales obtenidas en los estándares conocidos), se puede cuantificar la presencia de los analitos en las muestras (Sosa & Boluda, 2019.)

En la siguiente tabla se presentan las concentraciones en partes por millón (ppm) de cada uno de los compuestos polifenólicos, índice de polifenoles totales (IPT) e intensidad colorante (IC) identificados en cada uno de los rones (Tabla 3)

Tabla 3. Concentraciones Medias de Compuestos Polifenólicos, IPT e IC por Rones

	* Muestra										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tipo de Barrica	Francesa	Francesa	Francesa	Francesa	Francesa	Francesa	Americana	Fr + Am	Fr + Am	Francesa	Americana
Tiempo de Envejecimiento	72 Meses	48 Meses	48 Meses	72 Meses	48 Meses	72 Meses	48 Meses				
Ácido Gálico	1,98 ± 0,08	13,23 ± 0,48	7,33 ± 0,40	5,59 ± 0,27	2,94 ± 0,08	6,4 ± 0,35	7,02 ± 0,38	6,37 ± 0,26	9,93 ± 0,43	12,65 ± 0,43	4,39 ± 0,29
Furfural	8,07 ± 0,31	9,39 ± 0,36	25,86 ± 0,52	11,53 ± 0,44	9,71 ± 0,37	40,38 ± 0,69	10,39 ± 0,44	22,31 ± 0,48	9,59 ± 0,48	11,75 ± 0,36	32,23 ± 0,51
Catequina	2,48 ± 0,06	**nd	2,08 ± 0,12	nd	nd	**nd	2,87 ± 0,03	2,63 ± 0,11	2,84 ± 0,17	3,02 ± 0,12	3,07 ± 0,16
Epicatequina	2,04 ± 0,09	1,90 ± 0,15	2,1 ± 0,10	3,03 ± 0,16	1,89 ± 0,07	2,2 ± 0,11	3,28 ± 0,21	1,92 ± 0,07	1,93 ± 0,08	2,37 ± 0,19	3,43 ± 0,23
Ácido Vanílico	2,18 ± 0,05	4,75 ± 0,28	6,18 ± 0,37	5,92 ± 0,28	5,78 ± 0,24	6,48 ± 0,30	9,61 ± 0,39	6,04 ± 0,33	5,87 ± 0,32	7,7 ± 0,33	8,69 ± 0,36
Ácido Siríngico	6,10 ± 0,21	4,44 ± 0,23	nd	5,57 ± 0,24	nd	nd	nd	nd	4,7 ± 0,24	nd	nd
Vainillina	4,64 ± 0,13	3,06 ± 0,18	4,82 ± 0,22	4,8 ± 0,22	4,72 ± 0,26	5,21 ± 0,28	5,38 ± 0,20	4,39 ± 0,17	3,72 ± 0,17	5,49 ± 0,26	6,51 ± 0,30
Siringaldehído	8,71 ± 0,39	7,76 ± 0,34	8,59 ± 0,39	8,45 ± 0,31	8,58 ± 0,31	8,57 ± 0,41	10,16 ± 0,34	8,36 ± 0,24	7,31 ± 0,38	10,67 ± 0,31	10,82 ± 0,43
Coniferaldehído	3,31 ± 0,11	3,84 ± 0,19	3,34 ± 0,13	3,5 ± 0,19	2,96 ± 0,09	2,69 ± 0,13	2,98 ± 0,05	2,95 ± 0,18	2,57 ± 0,18	4,01 ± 0,21	3,33 ± 0,19
Sinapaldehído	nd	nd	2,39 ± 0,08	2,48 ± 0,13	nd	3,23 ± 0,17	3,51 ± 0,37	2,3 ± 0,21	2,45 ± 0,16	nd	3,37 ± 0,29
Ácido Elálgico	6,77 ± 0,27	5,06 ± 0,29	6,85 ± 0,19	6,61 ± 0,30	5,29 ± 0,26	3,86 ± 0,12	4,88 ± 0,29	5,44 ± 0,31	5,75 ± 0,19	8,54 ± 0,40	7,15 ± 0,41
Eugenol	nd	2,10 ± 0,16	nd								
IPT	34,98 ± 1,17	35,55 ± 0,63	35,15 ± 0,80	32,31 ± 0,76	37,72 ± 0,62	32,58 ± 0,51	35,01 ± 0,29	38,67 ± 0,60	24,79 ± 0,06	37,69 ± 0,63	35,5 ± 0,52
IC	3,93 ± 0,03	4,02 ± 0,03	2,89 ± 0,01	2,89 ± 0,01	3,79 ± 0,02	2,9 ± 0,01	3,56 ± 0,02	3,58 ± 0,02	2,63 ± 0,01	3,42 ± 0,02	3,12 ± 0,02

* Para identificar la Muestra por su número ver Tabla 1

**nd: No determinado

En la Tabla 4 se muestran los tiempos de retención de cada uno de los compuestos polifenólicos determinados en las muestras de rones estudiadas por el método HPLC.

Tabla 4. Tiempos de Retención (tR en minutos) de los Compuestos fenólicos en las Muestras de Ron

Compuesto Polifenólico	tR ± Sn-1
Ácido Gálico	11,14 ± 0,13
Furfural	24,08 ± 0,05
Catequina	33,24 ± 0,13
Epicatequina	39,17 ± 0,27
Ácido Vanílico	41,51 ± 0,29
Ácido Sirínigico	42,53 ± 0,18
Vainillina	42,67 ± 0,40
Siringaldehído	44,57 ± 0,36
Coniferaldehído	46,41 ± 0,27
Sinapaldehído	51,59 ± 0,06
Ácido Elágico	60,15 ± 0,10
Eugenol	76,89 ± 0,00

La tabla 5 presenta el análisis multifactorial de la varianza (ANOVA) para los análisis de los rones por tipo de roble y tiempo de envejecimiento (no existen interacciones entre estos dos factores). Los valores altos de razón F con Valor P<0.05 indican un significativo efecto sobre el componente polifenólico estudiado en los rones.

Tabla 5. Análisis Multifactorial de la Varianza ANOVA para los Factores Tipo de Roble y Tiempo de Envejecimiento para Polifenoles (incluido IPT e IC)

	Tipo de Roble		Tiempo de Envejecimiento	
	Razón-F	Valor P	Razón-F	Valor P
Ácido Gálico	0,19	0,3802	0,04	0,8412
Furfural	0,19	0,8346	1,60	0,2462
Catequina	2,40	0,1609	0,46	0,5201
Epicatequina	6,59	* 0,0246	0,00	0,9699
Ácido Vanílico	1,72	0,2463	0,20	0,6698
Ácido Sirínigico	0,31	0,7413	0,00	0,9840
Vainillina	2,22	0,1797	0,04	0,8412
Siringaldehído	4,85	* 0,0476	0,51	0,4970
Coniferaldehído	2,02	0,2027	4,69	0,0671
Sinapaldehído	0,34	0,7201	2,50	0,1579
Ácido Elágico	0,39	0,6936	1,75	0,2273
IC	0,80	0,4875	3,42	0,1068
IPT	2,73	0,1331	7,58	* 0,0284

* Valor P < 0.05

Para el factor tipo de roble, los parámetros epicatequina y siringaldehído, son los que presentan los mayores valores de razón F con valor P<0.05,

observándose así un mayor efecto sobre estas variables. Las medias de las concentraciones de estos dos compuestos (Tabla 6), nos permiten evidenciar presencia más elevada de epicatequina y siringaldehído en rones que fueron envejecidos en barrica americana en comparación con el proceso de añejamiento en barrica francesa y mezcla de barricas.

Tabla 6. Medias por Mínimos Cuadrados para Epicatequina y Siringaldehído con Intervalos de Confianza del 95,0%

	Casos	Epicatequina	Siringaldehído
		Media	
MEDIA GLOBAL	11	2,49968	9,05238
Tipo de Roble			
Americana	2	3,35874	10,7522
Francesa	7	2,21284	8,57084
Francesa + Americana	2	1,92745	7,83405

Para el factor tiempo de envejecimiento el índice de polifenoles totales (IPT), presenta una alta razón F con valor $P < 0.05$ presentándose así un mayor efecto sobre esta variable. La media de la concentración de este parámetro (ver Tabla 7), indica una concentración mayor de IPT en los rones con un tiempo de envejecimiento mayor a 72 meses en comparación con rones envejecidos en tiempos menores. De acuerdo a (GUERRERO et al., 2020) los destilados envejecidos presentan una cinética de tipo hiperbólica que consta de una primera etapa, en la que tiene lugar un aumento de los parámetros fenólicos, debido a una mayor extracción de compuestos de la madera por parte del destilado, seguida de una segunda etapa, en la que el proceso de extracción de los compuestos fenólicos, se lleva a cabo con menor velocidad durante el tiempo que la bebida se encuentra en el proceso de añejamiento; por tal razón es esperable que a mayor tiempo de envejecimiento el IPT sea mayor.

Tabla 7. Medias por Mínimos Cuadrados para IPT con Intervalos de Confianza del 95,0%

	IPT	
	Casos	Media
MEDIA GLOBAL	11	34,2161
Tiempo de Envejecimiento		
	48	4
	72	7
		30,8762
		37,5561

Luego se aplica el análisis multivariante de componentes principales ACP con el fin de encontrar correlaciones entre las variables por medio de la identificación de los "componentes principales" que son combinaciones lineales de las variables originales. Primero se construye una tabla de correlaciones entre las variables (Tabla 8) que permite observar si existen asociaciones notables entre ellas.

Se pueden observar correlaciones positivas muy fuertes entre la vainillina y el siringaldehído. También existen correlaciones altas entre la epicatequina,

el ácido vanílico, la vainillina, el siringaldehído y el sinapaldehído. Otra correlación positiva considerable es la existente entre el IC y el IPT (Las correlaciones positivas significan que al aumentar la presencia de una variable se produce un incremento de la otra). Y, finalmente, existen correlaciones negativas altas entre el ácido vanílico y el ácido siríngico. (Las correlaciones negativas entre dos variables indican que a medida que aumenta una variable la otra disminuye).

Tabla 8. Correlación de Variables de los Polifenoles (incluido IPT e IC)

	Ácido gálico	Furfural	Catequina	Epicatequina	Ácido Vanílico	Ácido Siríngico	Vainillina	Siringaldehído	Coniferaldehído	Sinapaldehído	Ácido elágico	IC	IPT
Ácido gálico		-0,18	0,05	-0,19	0,20	0,01	-0,41	-0,08	0,42	-0,17	0,10	-0,06	-0,06
Furfural	-0,18		-0,04	0,17	0,31	-0,55	0,49	0,20	-0,28	0,60	-0,21	-0,46	0,12
Catequina	0,05	-0,04		0,25	0,32	-0,20	0,36	0,48	-0,02	0,21	0,50	-0,10	0,09
Epicatequina	-0,19	0,17	0,25		0,69	-0,16	0,72	0,70	0,14	0,58	0,21	-0,24	0,09
Ácido Vanílico	0,20	0,31	0,32	0,69		-0,69	0,61	0,66	-0,05	0,60	0,03	-0,32	0,12
Ácido Siríngico	0,01	-0,55	-0,20	-0,16	-0,69		-0,57	-0,54	0,14	-0,31	0,07	0,06	-0,47
Vainillina	-0,41	0,49	0,36	0,72	0,61	-0,57		0,87	0,04	0,42	0,36	-0,24	0,31
Siringaldehído	-0,08	0,20	0,48	0,70	0,66	-0,54	0,87		0,37	0,16	0,49	0,08	0,52
Coniferaldehído	0,42	-0,28	-0,02	0,14	-0,05	0,14	0,04	0,37		-0,53	0,65	0,36	0,54
Sinapaldehído	-0,17	0,60	0,21	0,58	0,60	-0,31	0,42	0,16	-0,53		-0,29	-0,67	-0,27
Ácido elágico	0,10	-0,21	0,50	0,21	0,03	0,07	0,36	0,49	0,65	-0,29		-0,08	0,24
IC	-0,06	-0,46	-0,10	-0,24	-0,32	0,06	-0,24	0,08	0,36	-0,67	-0,08		0,61
IPT	-0,06	0,12	0,09	0,09	0,12	-0,47	0,31	0,52	0,54	-0,27	0,24	0,61	

Debido a los resultados de la tabla de correlaciones (Tabla 8), se someten a tratamiento estadístico por ACP con el Software *Statgraphics* los 11 compuestos polifenólicos identificados por HPLC, como también se incluye dentro del mismo análisis el índice de polifenoles totales (IPT) y la intensidad colorante (IC). Se consideraron para este estudio los tres primeros componentes principales [CP1 (34,67%), CP2 (23,69%) y CP3 (12,88%)] que representan el 71,23% de la variabilidad total (Tabla 9).

Tabla 9. Porcentaje de los Componentes Principales para Polifenoles (incluido IPT e IC)

Componente	Autovalor	% de Varianza	% Acumulado
1	4,506	34,668	34,668
2	3,079	23,689	58,358
3	1,674	12,877	71,234

Luego, en la Tabla 10 se representan el peso de cada compuesto polifenólico en cada uno de los tres componentes principales.

Tabla 10. Pesos de los Componentes Principales para Polifenoles (incluido IPT e IC)

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Ácido gálico	-0,0793	0,1224	0,3033
Furfural	0,2567	-0,2470	-0,2757
Catequina	0,2179	0,1258	0,3139
Epicatequina	0,3622	0,0234	0,1883
Ácido Vanílico	0,3946	-0,0435	0,0696
Ácido Siríngico	-0,3219	0,0008	0,3760
Vainillina	0,4315	0,0643	-0,0594
Siringaldehído	0,3948	0,2797	-0,0081
Coniferaldehído	-0,0099	0,4913	0,1339
Sinapaldehído	0,2993	-0,3872	0,0929
Ácido elágico	0,1183	0,3788	0,4020
IC	-0,1632	0,3656	-0,4016
IPT	0,1321	0,3937	-0,4459

Seguidamente, se representan las gráficas Biplot (Gráfico cuyo eje X es el Componente 1 y el eje Y es el Componente 2) obtenidas en la elaboración del ACP donde se muestra la ubicación de las muestras y de los compuestos polifenolicos por Tipo de Roble y por Tiempo de Envejecimiento (Figuras 1 y 2, respectivamente) para posteriormente describir los resultados que se pueden observar.

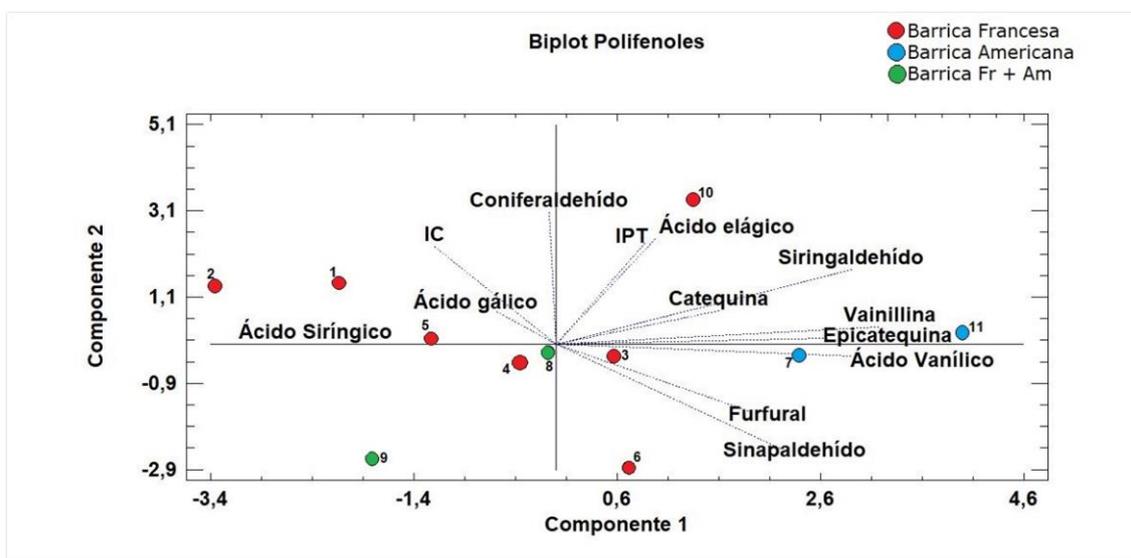


Figura 1. Análisis por Componentes Principales para Polifenoles. Gráfica Biplot (Tipo de Roble)

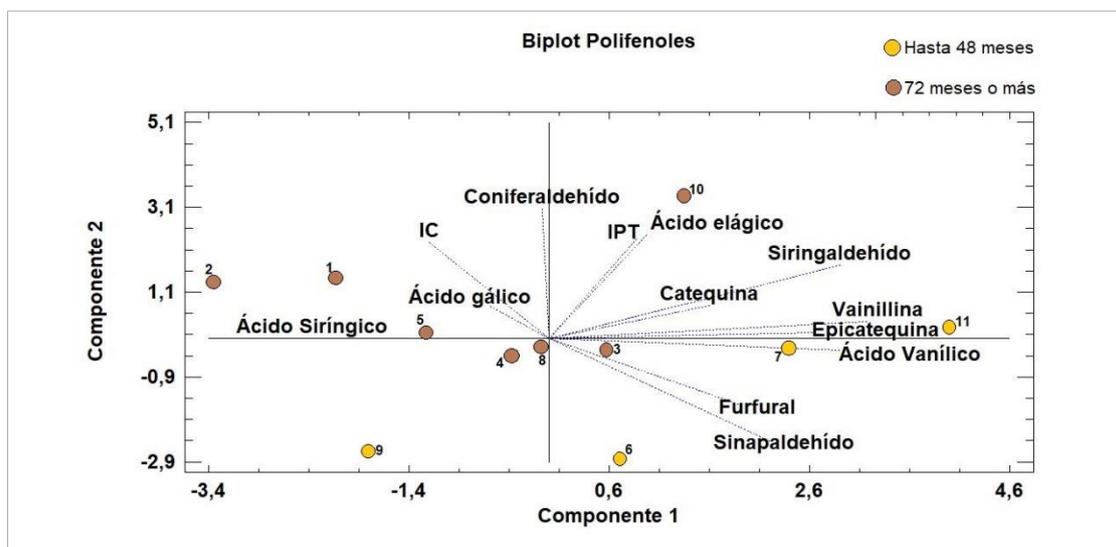


Figura 2. Análisis por Componentes Principales para Polifenoles. Gráfica Biplot (Tiempo de Envejecimiento)

Con los pesos de cada uno de los compuestos polifenólicos (Tabla 10) para cada componente principal, se observa que el primer componente tiene coeficientes positivos para el furfural, la epicatequina, ácido vanílico, vainillina, sinapaldehído y siringaldehído presentándose así una asociación directa de estos compuestos. Por otra parte, tiene coeficientes negativos para la intensidad colorante y el ácido siríngico evidenciando una asociación indirecta de estos parámetros. Se describen entonces, para este primer componente, rones envejecidos en barrica americana, esto se sustenta en la Figura 1 donde las muestras 7 y 11 (envejecidas en barrica americana) tienen un posicionamiento cercano y se ubican justo sobre los compuestos descriptores del primer componente principal. Adicionalmente en la Figura 2 que describe los componentes principales en relación al tiempo de envejecimiento, se observa adicional que el tiempo de crianza para estas dos muestras es de 48 meses.

En el segundo componente se observan relaciones directas del siringaldehído, coniferaldehído, índice de polifenoles totales (IPT) e intensidad colorante (IC) y relaciones indirectas con coeficientes negativos para el furfural y el sinapaldehído. Pueden describirse rones en este componente envejecidos en barrica francesa (Figura 1) con tiempos de envejecimiento hasta 72 meses o más (Figura 2) y con un posible tostado medio a fuerte que por el proceso de degradación térmica de la lignina favorecen la aparición de aldehídos derivados de la serie hidroxicinamina.

En el tercer componente (ver tabla 10) se visualizan coeficientes positivos (asociaciones directas) para el ácido gálico, la catequina, el ácido siríngico y el ácido elágico y coeficientes negativos (asociaciones indirectas) para el furfural, el índice de polifenoles totales (IPT) y la intensidad colorante (IC). Pueden describirse rones en este componente criados en mezcla de barrica francesa y americana y con tiempos de envejecimiento de 48 hasta 72 meses o más. Las muestras 8 y 9 (envejecidas en barrica americana y francesa) tienen puntos de posicionamiento cercanos que se ubican junto a los compuestos descriptores del tercer componente principal.

Aunque en la Figuras 1 y 2 se identifican grupos por tipo de roble y tiempo de envejecimiento, debido a la dispersión en los resultados obtenidos, es importante considerar para posteriores estudios otras variables que permitan describir de manera más clara el comportamiento de los rones durante el proceso de envejecimiento, y aquí cabe mencionar, que en el año 2016 se llevó a cabo un estudio comparativo de la calidad del ron frente al tipo de madera empleado y los tratamientos térmicos a los que eran sometidos, demostrando que la fuerte heterogeneidad de la composición del roble puede llevar a resultados cualitativos muy variables al finalizar la crianza. Por lo que, sugieren que se le brinde especial importancia al raspado y tostado de barricas, y realizar seguimientos a los rones envejecidos en las barricas antes de finalizar sus tiempos almacenados (Badet et al., 2016)

Por otra parte, en el desgaste de las barricas por uso, se evidencia en estudios de destilados, que a medida que aumenta la cantidad de veces que se reutiliza una barrica, la concentración de marcadores de añejamiento en los rones envejecidos disminuye (Sosa Ortiz Mayeline Nohely, 2019), lo que puede afectar el comportamiento y concentración de los compuestos polifenólicos aportados por las barricas con respecto al tiempo de envejecimiento y generar alta dispersión en los datos.

Se realiza complementariamente un análisis gráfico de las medias de las concentraciones de los compuestos polifenólicos identificados por HPLC y se contemplan en la misma el índice de polifenoles totales (IPT) y la intensidad colorante (IC). La figura 3 presenta las concentraciones medias de cada compuesto por tipo de barrica y se evidencia que el furfural, la epicatequina, ácido vanílico, vainillina, sinapaldehído y siringaldehído poseen mayores concentraciones en rones con crianza en barrica americana. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante el ACP, donde el primer componente principal, descriptor del roble americano, tiene los mayores pesos en los mismos compuestos vistos en las gráficas de las concentraciones medias.

El furfural, es un aldehído furánico que, de manera natural se forma solamente por deshidratación de las pentosas existentes en las bebidas, su importancia radica en los cambios de color, sabor y olor (almendras) que puede provocar a la bebida, el siringaldehído es muy poco odorante, por lo que su contribución al aroma debe ser nula. Sin embargo, puede ser un precursor de la vainillina. Además, se ha señalado un elevado grado de sinergismo entre aldehídos fenólicos y ácidos vanílico, sinápico y ferúlico. Por lo tanto, su influencia en la aromaticidad puede ser notable (Spillman et al., 1997). El ácido vanílico, se obtiene como producto intermedio en la conversión de ácido ferúlico a vainillina. Tiene poder aromático y saborizante. Es un intermediario en la formación de vainillina a partir del ácido ferúlico. Tiene propiedades antioxidante, antibacteriana y anticonvulsiva. (Polat Yemiş et al., 2011) y la vainillina es el principal componente aromático activo de la vainilla natural. En las barricas de roble se forma como producto de degradación de la lignina y posteriormente se extrae por la bebida alcohólica durante la maduración en barrica. Tanto la concentración de vainillina como de siringaldehído pueden utilizarse como indicadores de si las bebidas alcohólicas han tenido crianza en barrica (González et al., 2008). Por lo tanto,

al elaborar rones con crianza en barrica americana se puede esperar que tenga más fácilmente estas características.

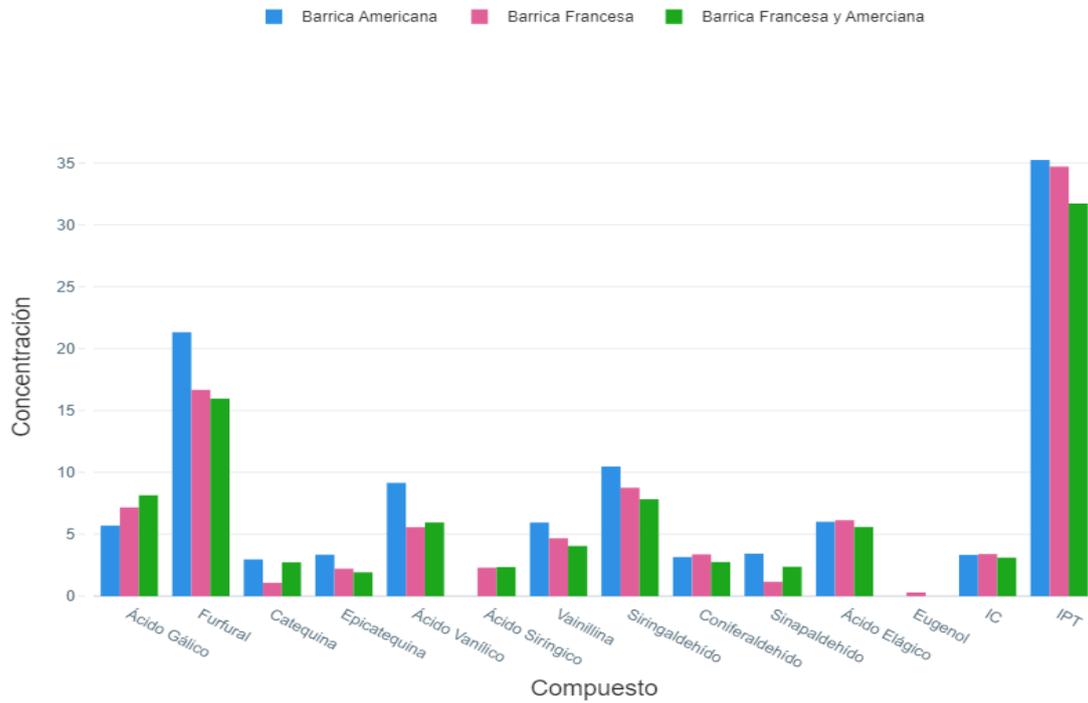


Figura 3. Concentraciones Compuestos Polifenólicos por Tipo de Barrica

La figura 4 presenta las concentraciones medias de los compuestos polifenólicos con respecto al tiempo de envejecimiento, en esta gráfica podemos observar que el furfural es el compuesto polifenólico con mayor concentración para un tiempo mínimo de 48 meses de envejecimiento. Y el IPT presenta las concentraciones mayores para rones con crianza con un mínimo de 72 meses de envejecimiento, lo que también se evidenció en el ACP descrito anteriormente.

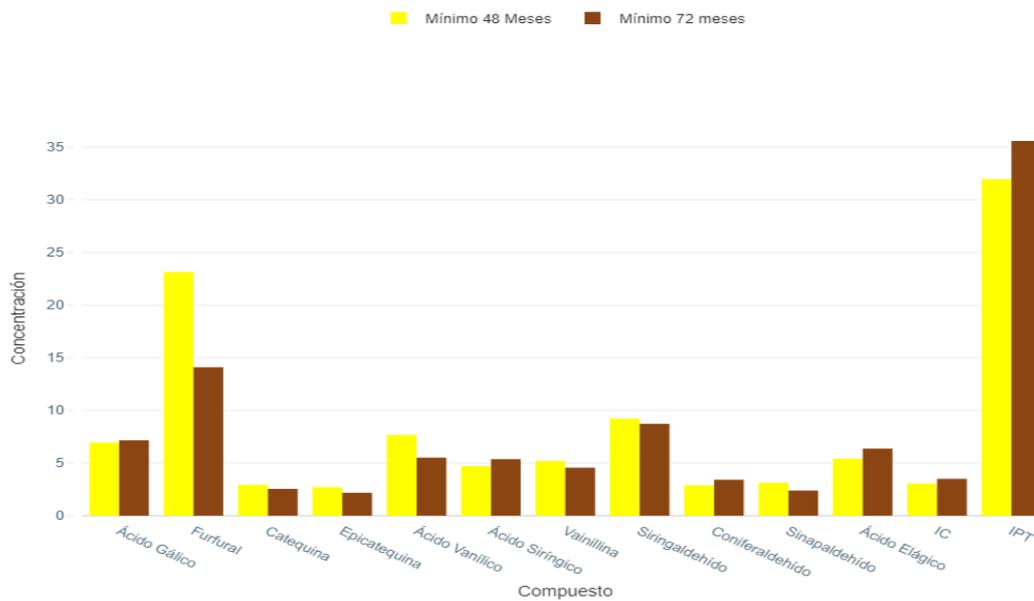


Figura 4. Concentraciones Compuestos Polifenólicos por Muestra Analizada

El roble francés por las condiciones de crecimiento más estables posee anillos uniformes y el grano es más fino, por tanto, posee mayor porosidad y permite mayor transferencia de polifenoles a los destilados. El roble americano, aunque tiene un mayor contenido polifenólico total final, está constituido por un grano más grueso, obturado por tilos, por lo que cede menos compuestos a las bebidas alcohólicas en el proceso de envejecimiento y estos atributos físicos propios de los diferentes tipos de robles confieren diferencias significativas en el aporte de compuestos fenólicos. Se identifica particularmente para este caso que las barricas americanas tienen un mayor aporte en polifenoles totales y puede deberse a que los destilados tienen un grado alcohólico alto que permite mejores extracciones, aunque el grano sea más grueso y la porosidad del roble sea menor.

Se determina también mediante este análisis que a mayores tiempos de envejecimiento mayor es el aporte de polifenoles totales en los rones, esto podría estar relacionado con un mayor rendimiento de extracción debido a un contacto prolongado con la madera del barril (González et al., 2003)

4.2 Caracterización del color mediante el método CIELab

Se miden las transmitancias a diferentes longitudes de onda de las 11 muestras y se obtienen los parámetros CIELab, que se exponen a continuación (Tabla 12).

Con L^* fijado, el color se puede representar con las coordenadas rectangulares a^* (componente amarillo) y b^* (componente rojo). Pero, además, se puede hacer con las coordenadas polares C^* y h , definidas así:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \qquad h = \arctan (b^* / a^*)$$

Los valores de C^* y h se corresponden respectivamente con Cromo y tono o matiz ("hue"). El valor de h es el ángulo del tono y se expresa en escala de grados de 0° a 360° , formando una circunferencia (Heredia et al., 2004).

Tabla 11. Parámetros CIELab medidos en las 11 muestras de ron

Parámetros CIELab, Edad y Tipo de Roble											
Parámetro	* Muestras										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
L	53,92	51,73	70,46	68,97	58,04	68,44	63,83	62,08	71,99	63,68	67,89
a^*	30,87	33,11	20,34	22,23	33,43	21,62	27,97	29,03	18,74	28,63	23,70
b^*	83,11	81,81	86,51	87,08	89,80	84,48	90,29	89,65	83,41	90,61	88,62
C^*	88,66	88,25	88,87	89,88	95,83	87,21	94,52	94,23	85,49	95,02	91,74
h	69,62	67,97	76,77	75,68	69,58	75,65	72,79	72,06	77,34	72,47	75,03
Edad (meses)	72	72	72	72	72	36	48	72	48	72	48
Roble	FR	FR	FR	FR	FR	FR	AM	FR+AM	FR+AM	FR	AM

* Para identificar la Muestra por su número ver tabla 1

Mediante el uso del Software *ColorTools* de espacio de color CIELab en Excel se determina el color de cada muestra (Figura 5).

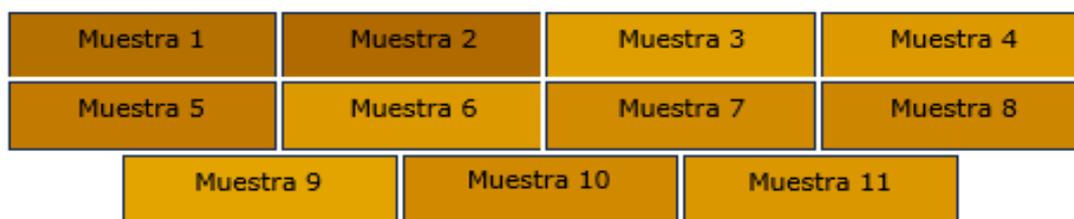


Figura 5. Colores de las diferentes muestras de ron obtenidos a partir de los parámetros LC*h mediante el uso de aplicación ColorTools de espacio de color CIELab

La escala establecida para el Tono (h), el cual es función de los valores de a^* y b^* , traza una circunferencia y aproxima al color rojo el valor de 0° , al naranja el valor de 45° , al color amarillo el de 90° , al verde el 180° , al cian el de 225° , al azul el 270° y al color púrpura el de 315° y volviendo al color rojo completando la circunferencia (360°). El valor de Croma (C^*) indica viveza de color, por lo tanto, las muestras que presentan los valores de C^* más altos tendrán tonos más intensos. (Vivas et al., 2020). Respecto al tono (h) las muestras cuyo valor de h sea más próximo al valor de 90° serán más amarillas. Las muestras se encuentran entre los colores amarillo y anaranjado ($45^\circ - 90^\circ$). Se puede ver que existen diferencias entre las muestras, siendo las muestras 9, 3, 4, 6 y 11 las más amarillentas. Las muestras 7, 8 y 10 tendrían menos componente amarillo y más anaranjado y las muestras 1, 2 y 5 aún más anaranjado. Y en relación con el Croma (C^*) las muestras 5, 7, 8 y 10 son las muestras cuya viveza de color es mayor. El resto de muestras poseen valores de C^* similares entre ellas, siendo la muestra 9 la de menor intensidad.

Observando la Figura 5, se evidencia que, aunque las muestras 3 y 4 tengan un color más amarillento, existe relación apreciable entre el color con el tiempo de envejecimiento del ron, no así con el tipo de barrica utilizada. Las muestras que han envejecido más tiempo en barrica son más anaranjadas y más oscuras como es de esperar debido a la oxidación de las sustancias colorantes y a una mayor extracción de los compuestos encargados del color del ron (Villalón-Mir et al., 1987). Cabe resaltar que las muestras que pasaron procesos de afinamiento 1, 2, 3, 5 y 6 tienen tendencia a posicionarse en colores más anaranjados y oscuros, debido al aporte de polifenoles provenientes de otras bebidas alcohólicas.

4.3 Caracterización de los Ronces de acuerdo al análisis de compuestos aromáticos

Gracias a la técnica de GC-FID utilizada obtenemos los resultados de las concentraciones de 40 componentes volátiles de diversas clases químicas con influencia conocida sobre la aromaticidad. Mediante el uso de la cromatografía de gases se detectan e identifican los principales componentes volátiles aromáticos. La cuantificación se logra gracias a la utilización de un patrón de concentración conocida en cada una de las lecturas del cromatógrafo. Se realiza una repetición de las lecturas en cada muestra de rones. Los resultados que se exponen pertenecen al valor medio de las dos lecturas en concentraciones en ppm (Tabla 12)

Tabla 12. Concentraciones Medias de Compuestos Aromáticos por Tipo de Roble

Muestra	Tipo de Roble	Tiempo de Envejecimiento	Acetato de metilo	Acetato de etilo	Acetato de isobutilo	Butirato de etilo	Etil isovalenato	Hexanoato de etilo	Acetato de hexilo	Lactato de etilo	Octanoato de etilo	Decanoato de etilo
			X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1
1	Barrica Francesa	72 meses	76,04 ± 1,43	2,83 ± 0,07	8,12 ± 0,20	45,27 ± 1,04	4,18 ± 0,29	1,72 ± 0,07	47,72 ± 0,99	4,45 ± 0,19	8,48 ± 0,08	2737,32 ± 119,50
2	Barrica Francesa	72 meses	66,56 ± 1,73	8,58 ± 0,71	14,69 ± 0,52	110,53 ± 15,15	3,11 ± 0,17	0,52 ± 0,04	46,86 ± 0,77	1,99 ± 0,01	7,79 ± 0,09	2138,32 ± 17,56
3	Barrica Francesa	72 meses	46,95 ± 0,32	19,89 ± 0,31	6,35 ± 0,62	0,00 ± 0,00	1,28 ± 0,11	0,21 ± 0,03	0,64 ± 0,03	0,84 ± 0,04	6,82 ± 0,08	1966,38 ± 1,95
4	Barrica Francesa	72 meses	40,87 ± 0,75	21,40 ± 0,76	5,40 ± 0,52	0,00 ± 0,00	2,66 ± 1,60	0,62 ± 0,04	0,46 ± 0,03	2,17 ± 0,07	6,91 ± 0,03	2109,80 ± 7,72
5	Barrica Francesa	72 meses	62,58 ± 4,91	17,73 ± 0,90	4,53 ± 0,78	0,00 ± 0,00	2,56 ± 2,19	0,25 ± 0,05	0,65 ± 0,17	0,28 ± 0,16	5,04 ± 0,59	1701,74 ± 272,34
6	Barrica Francesa	48 meses	74,76 ± 1,50	27,02 ± 0,29	6,14 ± 0,22	0,18 ± 0,00	6,97 ± 0,13	1,04 ± 0,05	0,65 ± 0,00	2,93 ± 0,09	2,36 ± 0,02	2293,38 ± 84,15
7	Barrica Americana	48 meses	81,04 ± 1,09	28,90 ± 0,81	12,85 ± 0,48	1,56 ± 0,20	7,52 ± 0,61	2,09 ± 0,12	47,85 ± 1,21	3,39 ± 0,10	10,15 ± 0,70	2409,56 ± 28,27
8	Barrica Fr + Am	72 meses	84,89 ± 13,95	24,17 ± 3,55	13,77 ± 3,22	0,00 ± 0,00	6,74 ± 3,44	1,48 ± 0,13	1,76 ± 1,18	2,31 ± 0,21	3,39 ± 0,26	3496,50 ± 248,21
9	Barrica Fr + Am	48 meses	18,06 ± 0,32	7,33 ± 0,76	77,36 ± 1,64	45,80 ± 2,25	4,00 ± 0,16	0,73 ± 0,05	32,52 ± 1,88	1,64 ± 0,05	8,41 ± 0,28	1958,09 ± 10,07
10	Barrica Francesa	72 meses	103,80 ± 5,80	21,98 ± 0,23	20,23 ± 0,59	0,00 ± 0,00	3,38 ± 0,48	0,61 ± 0,02	56,92 ± 2,28	3,17 ± 0,06	8,77 ± 0,16	2709,10 ± 51,90
11	Barrica Americana	48 meses	77,51 ± 2,64	14,74 ± 0,59	16,96 ± 0,91	0,00 ± 0,00	3,40 ± 0,14	0,52 ± 0,01	52,38 ± 1,66	5,49 ± 0,24	7,34 ± 0,43	2276,16 ± 28,15

Muestra	Tipo de Roble	Tiempo de Envejecimiento	Succinato de dietilo	Dietil glutarato	2 feniltil acetato	1 propanol	1 butanol	Alcohol isoamilico	Cis 3 hexenol	1 heptanol	2-3 butanodiol	2 metoxifenol
			X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1
1	Barrica Francesa	72 meses	5,42 ± 0,66	4,96 ± 0,08	60,19 ± 0,74	3,17 ± 0,11	## ± 1,49	3,43 ± 0,34	6,82 ± 0,14	2,48 ± 0,04	5,60 ± 0,14	6,20 ± 0,14
2	Barrica Francesa	72 meses	3,37 ± 0,07	0,30 ± 0,00	33,97 ± 0,45	1,71 ± 0,06	## ± 0,23	2,16 ± 0,08	3,72 ± 0,02	0,99 ± 0,01	2,19 ± 0,13	7,93 ± 0,63
3	Barrica Francesa	72 meses	2,92 ± 0,02	0,28 ± 0,02	32,89 ± 0,68	1,00 ± 0,00	9,79 ± 0,04	1,02 ± 0,03	1,40 ± 0,07	1,15 ± 0,04	6,30 ± 0,26	3,39 ± 0,01
4	Barrica Francesa	72 meses	4,60 ± 0,10	3,41 ± 0,64	37,32 ± 0,87	2,46 ± 0,23	## ± 0,56	1,69 ± 0,14	3,69 ± 0,01	2,69 ± 0,19	3,86 ± 0,09	6,34 ± 0,20
5	Barrica Francesa	72 meses	5,87 ± 0,84	0,22 ± 0,12	33,79 ± 7,50	1,06 ± 0,04	8,92 ± 0,91	1,86 ± 0,22	1,57 ± 0,09	1,41 ± 0,13	2,03 ± 0,20	2,66 ± 0,76
6	Barrica Francesa	48 meses	5,48 ± 0,07	0,41 ± 0,03	36,03 ± 1,80	2,29 ± 0,13	## ± 1,57	2,26 ± 0,18	5,25 ± 0,19	1,70 ± 0,04	1,70 ± 0,01	5,25 ± 0,22
7	Barrica Americana	48 meses	4,31 ± 0,11	1,05 ± 0,10	32,01 ± 1,04	3,32 ± 0,12	## ± 0,13	3,16 ± 0,08	6,15 ± 0,16	2,12 ± 0,04	6,11 ± 0,60	3,35 ± 0,07
8	Barrica Fr + Am	72 meses	4,61 ± 0,10	0,72 ± 0,12	26,97 ± 0,33	3,42 ± 0,76	7,66 ± 0,32	3,18 ± 0,63	5,74 ± 0,10	2,21 ± 0,60	4,35 ± 0,37	5,33 ± 0,41
9	Barrica Fr + Am	48 meses	1,87 ± 0,01	2,96 ± 0,00	21,96 ± 0,69	1,58 ± 0,05	7,44 ± 0,50	1,50 ± 0,08	2,89 ± 0,16	0,87 ± 0,15	5,44 ± 0,20	6,61 ± 0,02
10	Barrica Francesa	72 meses	5,52 ± 0,31	0,61 ± 0,07	39,64 ± 1,04	2,00 ± 0,02	## ± 0,93	2,68 ± 0,17	3,27 ± 0,09	1,03 ± 0,06	2,38 ± 0,11	6,01 ± 0,17
11	Barrica Americana	48 meses	4,20 ± 0,14	3,52 ± 0,26	42,90 ± 0,81	2,30 ± 0,22	## ± 0,45	2,55 ± 0,06	3,38 ± 0,12	1,66 ± 0,16	5,09 ± 0,16	4,43 ± 0,16

Muestra	Tipo de Roble	Tiempo de Envejecimiento	Benzilalcohol	2 feniletanol	Acetaldehido dietil acetil	Acido isobutirico	Acido hexanoico	Acido decanoico	Eugenol	Decalactona	
			X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1	X ± Sn-1
1	Barrica Francesa	72 meses	21,05 ± 0,86	4,26 ± 0,23	3,33 ± 0,18	16,52 ± 0,03	3,26 ± 0,24	2,14 ± 0,06	1,76 ± 0,09	0,36 ± 0,01	7,41 ± 0,75
2	Barrica Francesa	72 meses	15,77 ± 0,62	11,51 ± 0,74	1,66 ± 0,08	6,10 ± 0,04	4,24 ± 0,35	0,83 ± 0,05	4,17 ± 0,39	0,14 ± 0,07	2,76 ± 0,08
3	Barrica Francesa	72 meses	12,01 ± 1,07	4,60 ± 0,14	1,51 ± 0,02	7,41 ± 0,09	2,32 ± 0,18	0,56 ± 0,01	0,26 ± 0,11	0,66 ± 0,10	5,53 ± 0,48
4	Barrica Francesa	72 meses	14,74 ± 0,45	11,56 ± 0,82	2,34 ± 0,37	3,89 ± 0,06	2,64 ± 0,20	0,43 ± 0,03	2,87 ± 0,10	0,42 ± 0,03	0,65 ± 0,19
5	Barrica Francesa	72 meses	11,72 ± 1,12	6,63 ± 0,53	1,76 ± 0,22	10,54 ± 0,63	2,13 ± 0,11	1,84 ± 0,06	0,15 ± 0,06	0,62 ± 0,02	3,48 ± 0,09
6	Barrica Francesa	48 meses	21,94 ± 2,18	3,19 ± 0,05	2,82 ± 0,17	11,14 ± 1,00	5,00 ± 0,75	1,58 ± 0,12	1,69 ± 0,02	0,60 ± 0,01	4,39 ± 0,01
7	Barrica Americana	48 meses	10,50 ± 0,20	5,30 ± 0,29	2,72 ± 0,18	3,43 ± 0,10	3,41 ± 0,16	2,10 ± 0,11	2,98 ± 0,11	0,17 ± 0,03	1,98 ± 0,03
8	Barrica Fr + Am	72 meses	12,06 ± 0,87	4,22 ± 0,12	1,54 ± 0,70	5,59 ± 0,12	4,78 ± 0,41	1,71 ± 0,16	0,00 ± 0,00	0,14 ± 0,03	2,01 ± 0,12
9	Barrica Fr + Am	48 meses	7,21 ± 0,63	6,01 ± 0,16	1,66 ± 0,09	2,59 ± 0,08	3,49 ± 0,27	2,32 ± 0,17	0,57 ± 0,01	0,12 ± 0,02	2,05 ± 0,07
10	Barrica Francesa	72 meses	11,68 ± 0,65	8,24 ± 0,49	1,33 ± 0,08	2,64 ± 0,05	1,46 ± 0,05	0,72 ± 0,05	0,80 ± 0,01	0,61 ± 0,07	4,53 ± 0,48
11	Barrica Americana	48 meses	7,64 ± 0,20	9,38 ± 0,40	2,67 ± 0,15	5,95 ± 0,11	3,10 ± 0,08	0,63 ± 0,06	3,67 ± 0,25	0,54 ± 0,04	3,98 ± 0,12

* Para identificar la Muestra por su número ver Tabla 1

A simple vista, se puede observar que el compuesto aromático de mayor concentración en todas las muestras, y por gran diferencia, es el alcohol isoamílico. Asimismo, todos los datos obtenidos poseen gran dispersión entre las muestras analizadas, es por ello que para obtener conclusiones aplicamos primero un análisis de la varianza ANOVA multifactorial y un análisis ACP como en el apartado anterior de compuestos polifenólicos.

En la tabla 13 se van a exponer los resultados de la Razón-F y el Valor-P de los análisis ANOVA multifactorial de los 40 compuestos aromáticos para los factores Tipo de Roble y Tiempo de Envejecimiento. Estos análisis estadísticos nos indican que existen diferencias significativas cuando el Valor-P es menor que 0,05 (Valor-P < 0,05).

Tabla 13. Análisis ANOVA multifactorial para los factores Tipo de Roble y Tiempo de Envejecimiento para los Compuestos Aromáticos.

	Tipo de Roble		Tiempo de Envejecimiento	
	Razón-F	Valor-P	Razón-F	Valor-P
Acetato de metilo	0,13	0,88	0,02	0,90
Acetato de etilo	3,97	0,07	2,57	0,15
Acetato de isobutilo	0,39	0,69	0,60	0,47
Butirato de etilo	0,44	0,66	0,00	0,96
Etil isovalerato	1,18	0,36	0,04	0,85
Hexanoato de etilo	0,83	0,47	0,18	0,68
Acetato de hexilo	0,07	0,93	0,00	0,98
Lactato de etilo	1,82	0,23	0,28	0,62
Octanoato de etilo	3,98	0,07	2,26	0,18
Decanoato de etilo	2,86	0,12	0,70	0,43
Succinato de dietilo	0,81	0,48	0,06	0,81
Dietil glutarato	0,21	0,81	0,02	0,90
2 feniletacetato	0,79	0,49	0,82	0,40
1 propanol	0,83	0,47	0,04	0,85
1 butanol	0,90	0,45	0,35	0,57
Alcohol isoamílico	1,41	0,31	1,58	0,25
Cis 3 hexenol	0,92	0,44	0,34	0,58
1 heptanol	0,84	0,47	0,61	0,46
2-3 butanodiol	0,36	0,71	0,55	0,48
2 metoxifenol	0,90	0,45	0,76	0,41
Benzilalcohol	0,22	0,81	0,67	0,44
2 feniletanol	0,89	0,45	0,05	0,83
Acetaldehído	0,95	0,43	0,82	0,40
Acetald. dietil acetal	0,14	0,87	0,00	0,99
Benzaldehído	0,11	0,90	0,00	0,95
Siringaldehído	0,76	0,50	0,02	0,91
Ácido isobutírico	1,42	0,30	0,36	0,57
Ácido butírico	0,74	0,51	0,06	0,82
Ácido isovalérico	0,96	0,43	0,93	0,37
Ácido hexanoico	0,70	0,53	1,07	0,34
Ác. 2 etil hexanoico	5,22	* 0,04	2,19	0,18
Ácido octanoico	1,22	0,35	0,78	0,41
Ácido decanoico	1,02	0,41	0,67	0,44

Vainillina	0,02	0,98	1,21	0,31
4 etil guayacol	2,64	0,14	0,19	0,68
Eugenol	0,23	0,80	0,04	0,85
γ butirolactona	0,45	0,65	0,66	0,44
γ octolactona	2,08	0,20	0,04	0,86
Decalactona	0,91	0,45	0,29	0,61
Alfa ionona	5,29	* 0,04	0,07	0,80

* Valor P < 0.05

Gracias al análisis ANOVA multifactorial se pueden realizar algunas observaciones. En la tabla se observa que existen diferencias significativas en los compuestos ácido 2 etil hexanoico y alfa ionona en el factor tipo de roble. Por lo tanto, se muestran las tablas de los valores y sus medias de los compuestos anteriores (Tablas 14 y 15).

Tabla 14. Medias por Mínimos Cuadrados para Ácido 2 Etil Hexanoico con Intervalos de Confianza del 95,0%

		Ácido 2 Etil Hexanoico	
		Casos	Medias
MEDIA GLOBAL		11	30,12
Tipo de Roble			
	Americana	2	29,71
	Francesa	7	14,16
	Francesa + Americana	2	46,49

Como se puede observar existe diferencia significativa en el compuesto ácido 2 etil hexanoico entre los distintos tipos de roble. Las medias indican que la barrica americana tiene concentraciones mayores que los de la barrica francesa y que la mezcla de barricas (americana y francesa) presenta concentraciones aún mayores. El ácido 2 etil hexanoico da aromas herbáceos y verdes, por lo tanto, las muestras envejecidas en barrica (Francesa + Americana) tendrán un factor herbáceo de mayor intensidad.

Tabla 15. Medias por Mínimos Cuadrados para Alfa Ionona con Intervalos de Confianza del 95,0%

		Alfa Ionona	
		Casos	Medias
MEDIA GLOBAL		11	1,84
Tipo de Roble			
	Americana	2	0,99
	Francesa	7	1,39
	Francesa + Americana	2	3,15

Los descriptores aromáticos del compuesto Alfa ionona son florales, aromas de violeta y su umbral de percepción es bastante bajo, luego su actividad aromática es intensa. Por todo ello, según lo representado en la tabla, la barrica francesa tiene un componente floral mayor que la barrica americana y en el caso de la mezcla de barricas mucho mayor. De esta forma, los rones

envejecidos en mezcla de barricas americana y francesa tendrán un componente floral mayor al resto. La alfa ionona se forma a partir de la degradación por reacciones químicas y enzimáticas de los carotenoides, compuestos con alta presencia en la barrica francesa, sobre todo en barricas más nuevas (Jarauta et al., 2005). El hecho que las muestras que han estado en barrica francesa y americana tengan una mayor concentración en alfa ionona que el resto de tipos de barrica puede ser debido a la edad de la barrica (mayor extracción cuanto más joven), el tipo de tostado (un tostado muy fuerte puede degradar térmicamente y formar más compuestos aromáticos mientras otros van disminuyendo).

Se elabora, con el Software *Statgraphics*, el análisis de componentes principales (ACP) de los todos compuestos aromáticos que se muestra a continuación. Se agrupan y se toman los componentes cuyos autovalores son mayores a 1, quedan los 9 primeros componentes que representan el 94,64% de la variabilidad total (Tabla 16)

Tabla 16. Porcentaje de los Componentes Principales para Compuestos Aromáticos

Componente	Autovalor	% de Varianza	% Acumulado
1	10,4145	26,036	26,036
2	6,78061	16,952	42,988
3	5,40861	13,522	56,509
4	3,97558	9,939	66,448
5	3,29529	8,238	74,686
6	2,80732	7,018	81,705
7	2,21456	5,536	87,241
8	1,86317	4,658	91,899
9	1,09689	2,742	94,641

Luego, en la Tabla 17 se representan el peso de cada compuesto aromático en tres componentes principales.

Tabla 17. Pesos de los Componentes Principales para Aromas

Compuesto aromático	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Acetato de metilo	0,141	-0,007	-0,233
Acetato de etilo	-0,038	0,136	-0,232
Acetato de isobutilo	-0,013	0,268	0,059
Butirato de etilo	0,045	-0,051	0,302
Etil isovalerato	0,164	0,250	-0,094
Hexanoato de etilo	0,241	0,176	-0,022
Acetato de hexilo	0,121	-0,037	0,168
Lactato de etilo	0,250	-0,005	0,031
Octanoato de etilo	0,029	-0,054	0,236
Decanoato de etilo	0,166	0,202	-0,131
Succinato de dietilo	0,130	-0,130	-0,274
Dietil glutarato	0,153	-0,067	0,188
2 feniletacetato	0,208	-0,250	-0,049
1 propanol	0,249	0,181	-0,015

1 butanol	0,216	-0,196	-0,075
Alcohol isoamílico	0,255	0,103	-0,092
Cis 3 hexenol	0,284	0,125	-0,003
1 heptanol	0,196	0,039	-0,039
2-3 butanodiol	0,043	0,122	0,093
2 metoxifenol	0,076	-0,003	0,273
Benzilalcohol	0,192	-0,154	-0,080
2 feniletanol	-0,072	-0,126	0,266
Acetaldehído	0,255	-0,062	0,011
Acetaldehido dietil acetal	0,159	-0,184	-0,151
Benzaldehído	-0,005	0,126	-0,176
Siringaldehído	0,054	0,239	0,147
Ácido isobutírico	0,138	0,199	0,046
Ácido butírico	0,202	0,063	0,254
Ácido isopentanoico	-0,064	0,269	0,048
Ácido hexanoico	0,110	0,151	-0,034
Ácido 2 etil hexanoico	0,199	-0,171	0,070
Ácido octanoico	0,027	-0,145	0,189
Ácido decanoico	0,125	-0,089	0,269
Vainillina	-0,093	0,216	-0,022
4 eEtil guayacol	0,172	-0,117	0,046
Eugenol	-0,082	-0,247	-0,258
Gamma butirrolactona	0,195	-0,153	0,077
Gamma octolactona	-0,054	-0,122	-0,118
Decalactona	0,106	-0,197	-0,171
Alfa ionona	0,194	0,158	-0,142

Posteriormente, se observan las gráficas obtenidas en la elaboración del ACP donde se muestra la ubicación de los compuestos aromáticos (Figura 6), las muestras por Tipo de Roble (Figura 7) y las muestras por Tiempo de Envejecimiento (Figura 8).

La primera componente principal, separa los rones de la mezcla (barrica francesa y americana) de los rones de barrica americana. Asimismo, la segunda componente principal separa los rones de la mezcla (barrica francesa y americana) de los rones de barrica francesa.

La barrica americana está asociada con el primer componente principal, por su ubicación en la figura 6 y los pesos de los componentes vistos en la tabla 17 y se describe por los siguientes compuestos aromáticos: hexanoato de etilo, lactato de etilo, 1- heptanol, acetaldehído, acetaldehído dietil acetal, gamma butirrolactona (de carácter frutal), 1 propanol, alcohol isoamílico, 1 butanol (estos 3 de carácter alcohólico), cis 3 hexenol, ácido 2 etil hexanoico (ambos con carácter verde-herbáceo), 2 fenilacetato, alfa ionona (estos dos de carácter floral), benzilalcohol (carácter perfumado) y 4 etil guayacol (carácter especiado ahumado).

La mezcla de barrica (Americana y Francesa) se relaciona con el segundo componente principal con la presencia de los siguientes compuestos: acetato de isobutilo, etil isovalerato, decanoato de etilo, 2-3 butanodiol (compuestos de carácter frutal), ácido isobutírico, ácido isopentanoico, ácido hexanoico

(ambos ácidos de carácter láctico), vainillina (vainilla), benzaldehído (almendra verde) y acetato de etilo (químico).

La barrica francesa se relaciona con la presencia de los siguientes compuestos aromáticos descritos mayormente por el tercer componente principal (Tabla17): octanoato de etilo, butirato de etilo, gamma octolactona, acetato de metilo (compuestos de carácter frutal), ácido octanoico, ácido decanoico (compuestos de carácter láctico/rancio), 2 feniletanol (carácter floral) y eugenol (carácter especiado).

En la figura 8 se observa que los rones no se separan por tiempo de envejecimiento.

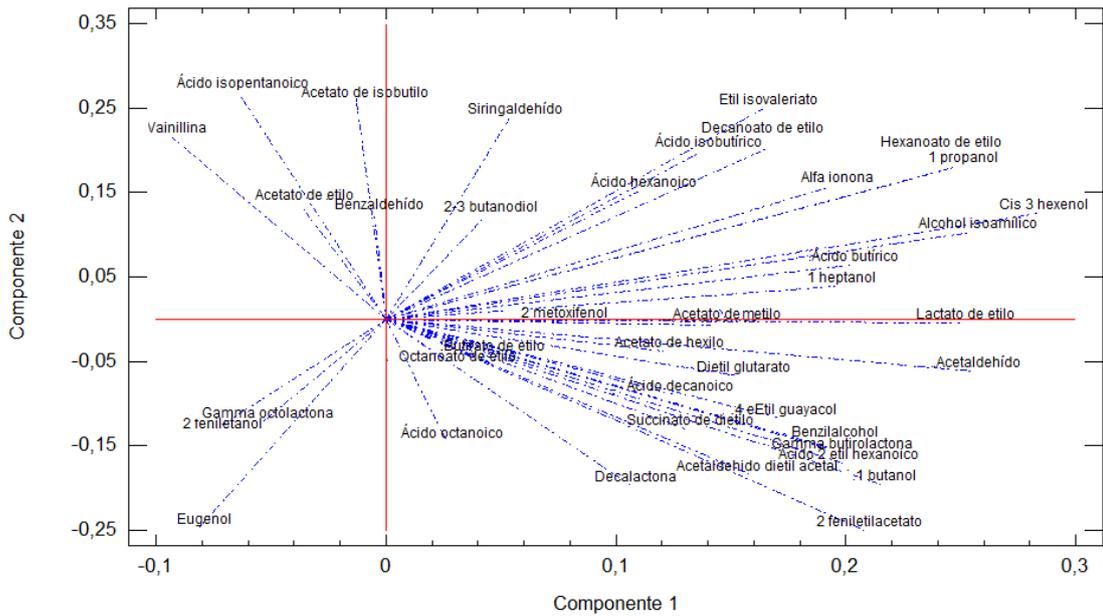


Figura 6. Análisis por Componentes Principales para Compuestos Aromáticos

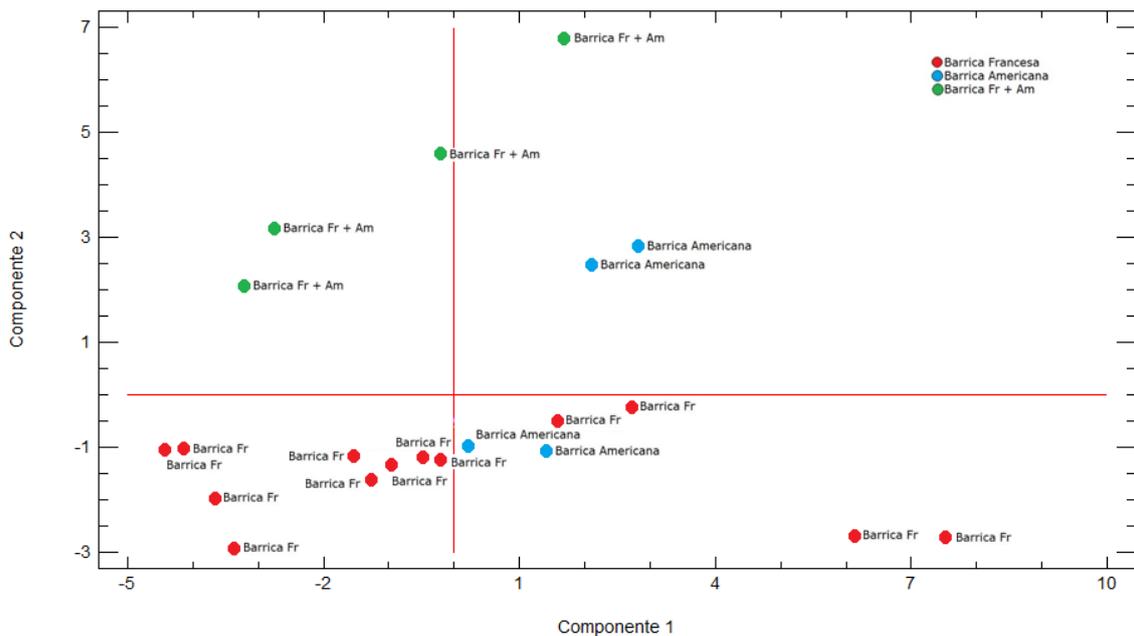


Figura 7. Análisis por Componentes Principales por Tipo de Roble

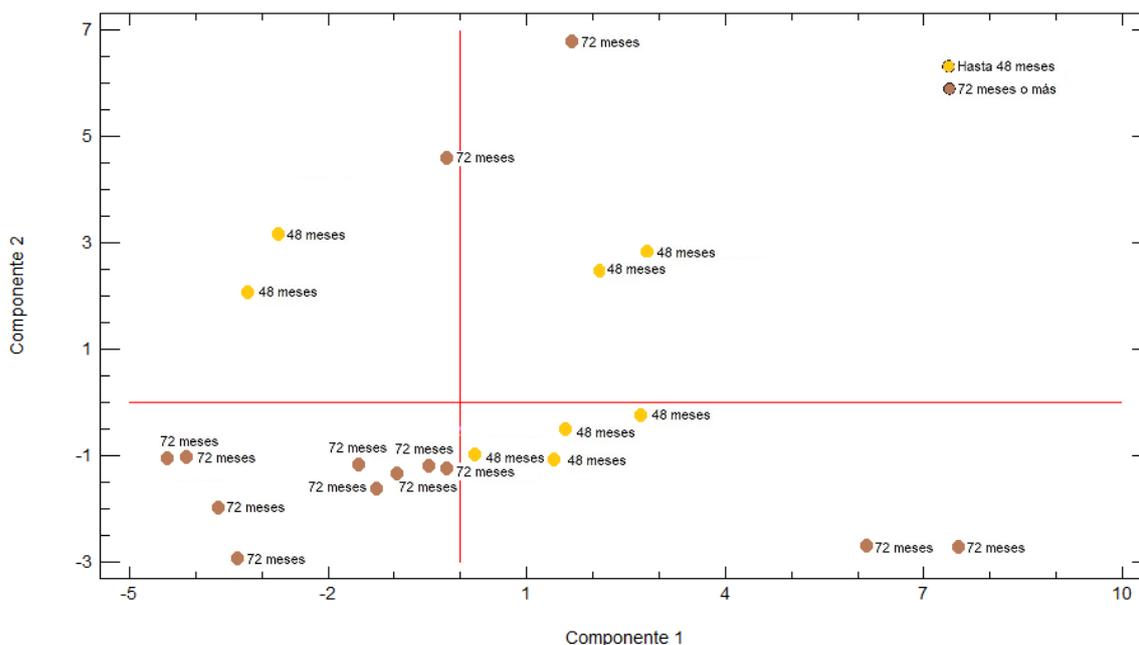


Figura 8. Análisis por Componentes Principales por Tiempo de envejecimiento

Para poder evaluar de una forma concluyente los componentes aromáticos se construye una tabla (Tabla 18) en la cual se relacionan cada compuesto volátil con su clase química, sus umbrales de percepción y sus descriptores aromáticos.

Tabla 18. Descriptiva de los Compuestos Aromáticos Volátiles

Compuesto Aromático	Clase Química	Umbral de percepción (ppb) *	Descriptor Aromático *
Acetato de metilo	Éster	470000	Químico, frutal, quitaesmaltes
Acetato de etilo	Éster	7500	Químico, laca, piña, balsámico
Acetato de isobutilo	Éster	66	Frutal, pera, frambuesa
Butirato de etilo	Éster	20	Fruta tropical, piña, mango, naranja
Etil isovalerato	Éster	3	Frutal, manzanas
Hexanoato de etilo	Éster	5	Frutal, manzana verde-dulce, plátano
Acetato de hexilo	Éster	1500	Frutal, pera, manzana, platano
Lactato de etilo	Éster	100000	Fruta madura, mantequilla, leche agría
Octanoato de etilo	Éster	2	Frutal, albaricoque, piña, pera, jabonoso
Decanoato de etilo	Éster	200	Frutal, tropical
Succinato de dietilo	Éster	100000	Balsámico, alcanfor, lavanda
Dietil glutarato	Éster	No encontrado	Frutal
2 feniletilacetato	Éster	250	Floral, agradable
1 propanol	Alcohol	830000	Alcohólico

1 butanol	Alcohol	820000	Alcohólico
Alcohol isoamílico	Alcohol	65000	Frutal, alcohólico
Cis 3 hexenol	Alcohol	100000	Verde, hierba, césped cortado, ajo
1 heptanol	Alcohol	2500	Frutal, manzana, albaricoque, coco, verde
2-3 butanodiol	Alcohol	668000	Frutal, mantequilla, crema
2 metoxifenol	Alcohol	21	Herbáceo, precursor de eugenol y vainillina
Benzilalcohol	Alcohol	10000	Perfumado, dulzón
2 feniletanol	Alcohol	14000	Floral, rosas, polen
Acetaldehído	Aldehído	10000	Ajerezado, manzana, hierba verde, nueces
Acetaldehído dietil acetal	Aldehído	100	Frutal, mantequilla
Benzaldehído	Aldehído	350	Almendra amarga
Siringaldehído	Aldehído	320	Precursor o sinérgico de vainillina: Vainilla
Ácido isobutírico	Ácido	2300	Mantequilla, graso
Ácido butírico	Ácido	173	Mantequilla, queso, rancio
Ácido isopentanoico	Ácido	33	Queso fuerte, rancio, desagradable
Ácido hexanoico	Ácido	3000	Láctico, queso
Ácido 2 etil hexanoico	Ácido	No encontrado	Verde, herbáceo
Ácido octanoico	Ácido	8800	Rancio, aceitoso
Ácido decanoico	Ácido	15000	Rancio
Vainillina	Fenol	22	Vainilla
4 etil guayacol	Fenol	50	Especiado, ahumado
Eugenol	Fenol	7,1	Especiado, clavo de olor
γ butirolactona	Lactona	100000	Frutal, melocotón, coco, caramelo, láctico
γ octolactona	Lactona	74	Frutal, dulce, coco, céreo, láctico
Decalactona	Lactona	1000	Frutal, melocotón
Alfa ionona	Cetona	2,6	Floral, violeta

*Descriptores aromáticos y umbrales de percepción (Zea et al., 2012; Jiang & Zhang., 2010; Culleré et al; 2004; Belitz et al., 2009; Francis, 2013; Ferreira et al., 2000; Guth, 1997; Gambetta et al., 2014; Vilanova & Oliveira., 2012; van Gemert (2003); Gao et al., (2014); Barnes et al., (2022))

La bibliografía consultada no especifica cuál es la matriz aromática de los umbrales de percepción de los compuestos aromáticos. En la mayoría de los casos la matriz que retiene los aromas es agua. Sin embargo, en bebidas de alta graduación alcohólica, como es el caso del ron, los valores de algunos umbrales de percepción pueden variar significativamente.

A continuación (Tabla 19), se muestran los valores de actividad aromática (OAV), que como indicamos antes era el cociente entre la concentración de cada compuesto (Tabla 12) y su umbral de percepción (Tabla 18). Los compuestos aromáticos cuya OAV es mayor de 1 son apreciables olfativamente por el olfato humano y, por lo tanto, inciden notablemente en las características organolépticas finales de los rones.

Tabla 19. Valores de Actividad Aromática (OAV) de los Componentes Volátiles

Valores de Actividad Aromática (OAV)											
Compuesto aromático	*Muestras										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Acetato de metilo	0,01	0,02	0,04	0,05	0,04	0,06	0,06	0,05	0,02	0,05	0,03
Acetato de etilo	1,08	1,96	0,85	0,72	0,61	0,82	1,71	1,86	10,32	2,70	2,26
Acetato de isobutilo	63,37	47,16	19,47	43,79	45,26	105,59	114,12	108,63	60,65	51,47	51,48
Butirato de etilo	86,09	26,08	10,59	31,04	12,69	51,79	104,41	74,14	36,38	30,38	25,99
Etil isovalerato	1485,14	662,03	279,78	724,06	99,84	977,72	1129,48	771,71	546,04	1055,17	1832,08
Hexanoato de etilo	1088,65	674,60	584,33	919,70	1179,84	1096,48	861,94	922,62	373,16	1104,05	839,42
Acetato de hexilo	3,30	0,20	0,19	2,29	0,15	0,27	0,70	0,48	1,97	0,41	2,35
Lactato de etilo	0,60	0,34	0,33	0,37	0,34	0,36	0,32	0,27	0,22	0,40	0,43
Octanoato de etilo	8142,89	5307,26	4895,49	5921,81	4473,30	8378,39	5342,63	3831,08	3726,56	5998,47	5603,71
Decanoato de etilo	105,30	78,88	60,15	73,72	58,72	109,95	52,52	60,37	36,13	58,46	38,22
Succinato de dietilo	0,17	0,06	0,07	0,04	0,11	0,11	0,03	0,06	0,03	0,03	0,06
Dietil glutarato	0,35	0,42	0,78	0,30	0,22	0,71	0,29	0,89	0,34	0,54	0,79
2 feniletilacetato	3,68	8,91	4,54	7,78	3,44	9,47	9,39	10,32	8,40	1,38	8,54
1 propanol	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04	0,07	0,06
1 butanol	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Alcohol isoamílico	42,13	32,90	30,25	32,46	26,35	35,29	37,07	53,86	30,12	41,68	35,02
Cis 3 hexenol	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02

1 heptanol	1,38	0,86	0,41	0,68	0,75	0,91	1,26	1,29	0,60	1,07	1,02
2-3 butanodiol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metoxifenol	101,89	39,65	26,51	20,34	87,83	75,50	99,90	81,45	110,55	34,35	30,03
Benzilalcohol	0,51	0,26	0,12	0,22	0,18	0,13	0,14	0,14	0,13	0,20	0,10
2 feniletanol	0,10	0,16	0,12	0,39	0,02	0,10	0,10	0,00	0,00	0,02	0,12
Acetaldehído	7,60	6,66	4,69	4,09	6,27	7,48	8,10	8,55	1,81	10,39	7,75
Acetaldehído dietil acetal	452,74	1110,52	0,00	0,00	0,00	1,79	15,69	0,00	458,23	0,00	0,00
Benzaldehído	19,48	10,64	4,00	10,55	4,49	15,02	17,58	16,39	8,26	9,36	9,66
Siringaldehído	23,22	8,61	17,30	2,09	10,87	13,72	6,19	6,29	6,41	14,19	12,45
Ác. Isobutírico	2,43	0,95	2,74	1,68	0,89	0,74	2,66	1,90	2,37	1,03	2,21
Ácido butírico	35,82	45,92	19,62	36,67	15,70	30,37	19,36	30,86	38,21	34,72	25,62
Ác. Isopentanoico	100,86	50,26	45,88	71,46	53,62	85,50	82,63	49,15	50,34	40,22	80,85
Ác. Hexanoico	1,09	1,42	0,77	0,88	0,71	1,68	1,14	1,60	1,16	0,49	1,03
Ácido 2 etil hexanoico	1,98	2,44	4,22	5,90	3,56	1,48	1,74	10,91	7,68	7,65	7,18
Ác. Octanoico	0,40	0,52	0,12	0,18	0,14	0,52	0,13	0,17	0,04	0,06	0,21
Ác. Decanoico	1,15	0,86	0,85	0,57	0,78	0,88	1,08	1,17	0,79	0,96	0,95
Vainillina	457,44	409,13	95,70	451,82	65,51	430,83	482,72	245,93	398,09	101,44	294,11
4 etil guayacol	7,12	3,03	13,37	8,51	12,31	12,01	3,52	2,75	2,41	12,26	10,72
Eugenol	11,69	7,60	2,11	2,25	95,30	11,97	2,46	0,00	0,00	6,34	4,53
γ butirolactona	0,04	0,12	0,05	0,12	0,07	0,03	0,05	0,04	0,06	0,08	0,09
γ octolactona	23,83	56,45	3,69	38,80	2,15	22,79	40,23	0,00	7,67	10,78	49,71
Decalactona	2,07	0,66	0,33	0,46	0,41	0,89	0,66	0,00	0,63	0,35	2,40
Alfa ionona	489,91	553,42	1078,26	428,03	225,55	603,37	585,38	1213,51	1202,68	200,07	241,70

* Para identificar la Muestra por su número ver tabla 1

Para representar gráficamente los valores de actividad aromática y poder apreciar de una forma más visual los resultados de cada una de las muestras se elabora una rueda de aromas del ron adaptada y traducida del sitio web *Rumproject.com* (Figura 9).

Para representar los valores de concentraciones según el valor de actividad aromática con su correspondiente descriptor aromático, se modifican algunos valores para obtener una gráfica ilustrativa diferenciando la intensidad aromática de los compuestos volátiles en escala visual según los siguientes rangos de intensidad aromática apreciable olfativamente: Intensidad Muy Baja, Intensidad Media, Intensidad Alta e Intensidad Muy Alta (Figura 10).

Sobre estas ruedas aromáticas representamos los resultados calculados de sus OAV de cada compuesto aromático según su descriptor de cada muestra de ron (Figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20 y 21). Estas gráficas podrían ser de mayor utilidad comparando sus resultados mediante el uso de un panel de cata entrenado y, de esta forma, reducir la dependencia que tiene hacer uso de los umbrales de percepción encontrados en bibliografía que pueden ser no acordes, en nuestro caso, en una matriz alcohólica como es el ron.

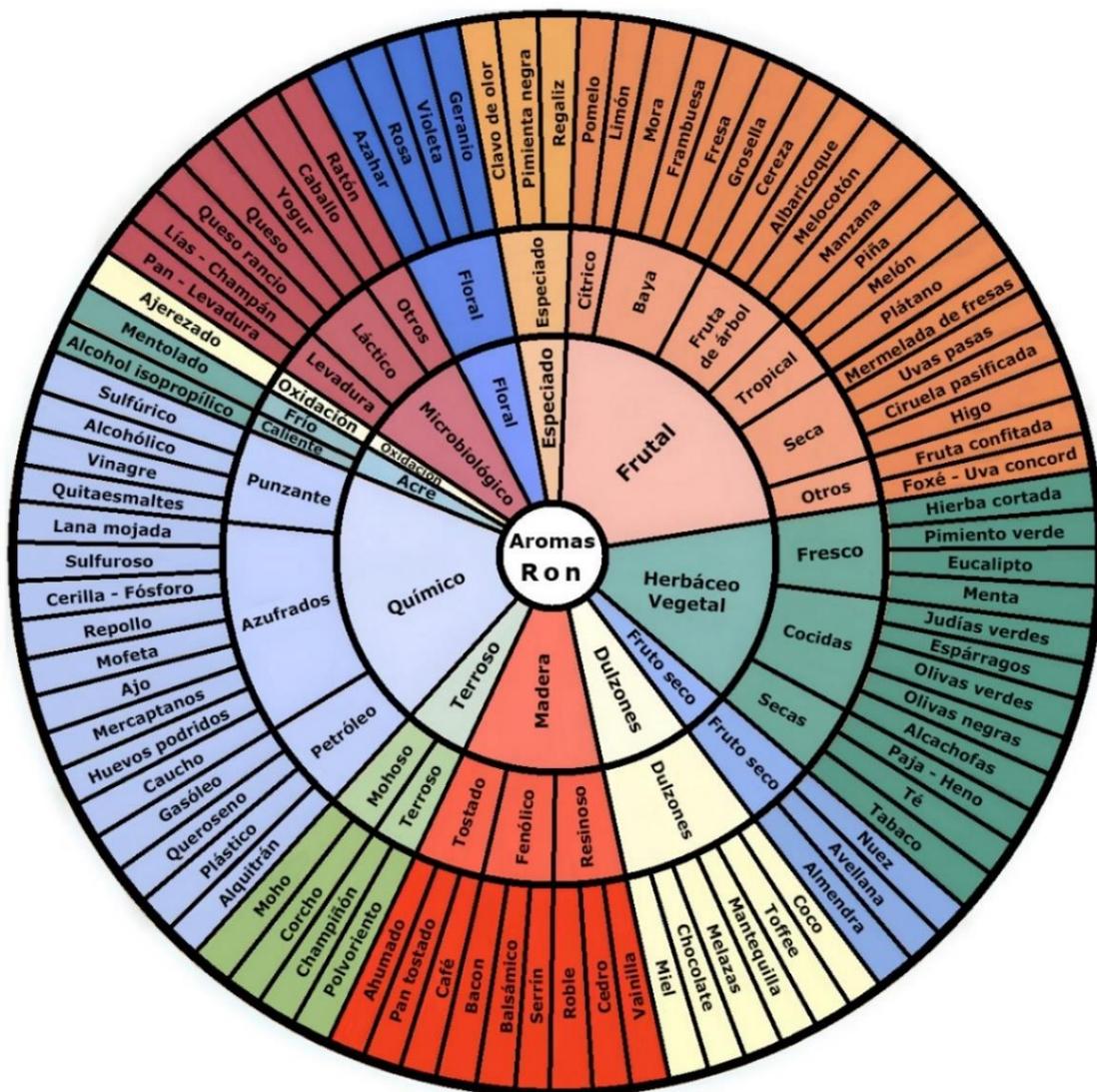


Figura 9. Rueda Aromática del Ron de RumProject.com - Adaptada y Traducida

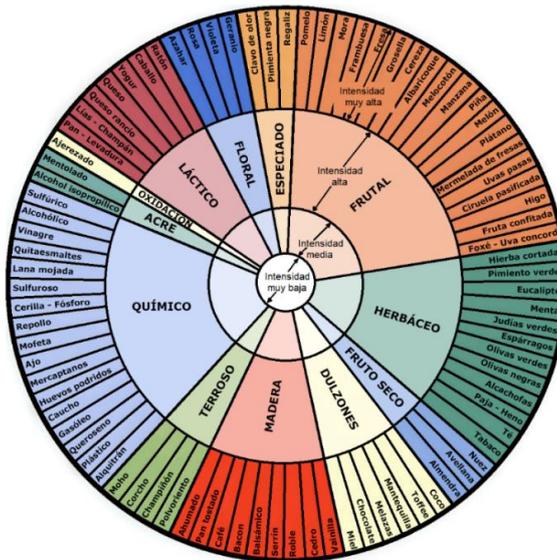


Figura 10. Rueda Aromática del Ron – Escala por Intensidad

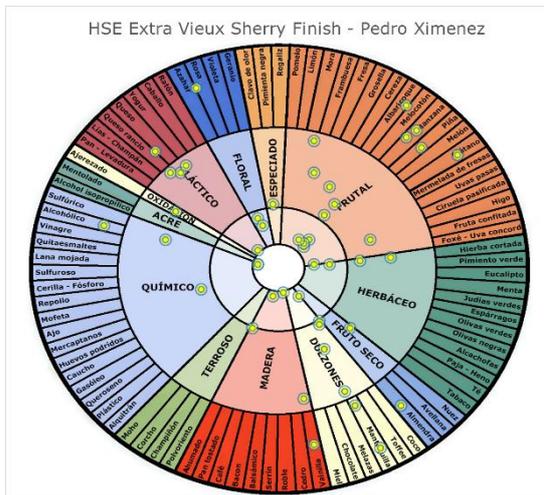


Figura 11. Muestra 1 – HSE Extra Vieux Sherry Finish Pedro Ximenez

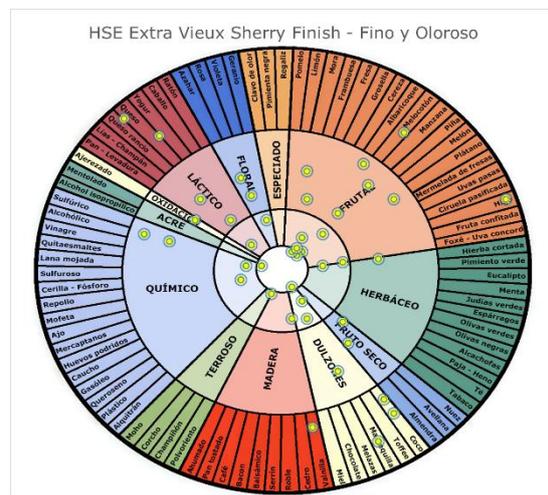


Figura 12. Muestra 2 – HSE Extra Sherry Finish Fino & Oloroso

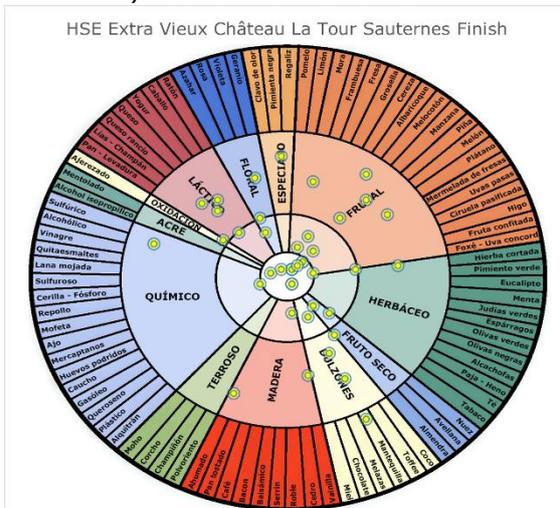


Figura 13. Muestra 3 – Extra Vieux Château La Tour Sauternes Finish

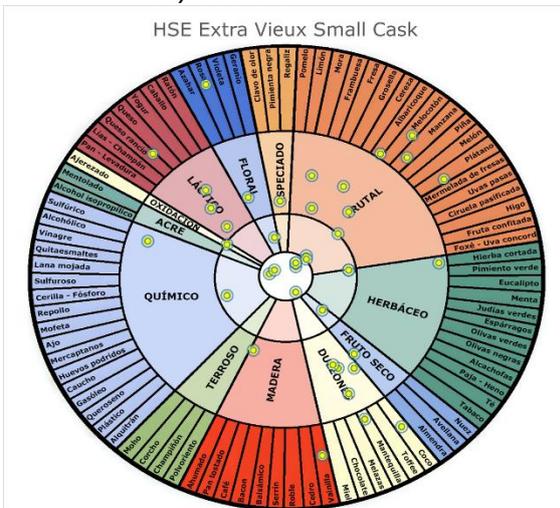


Figura 14. Muestra 4 – HSE Extra Vieux Small Cask

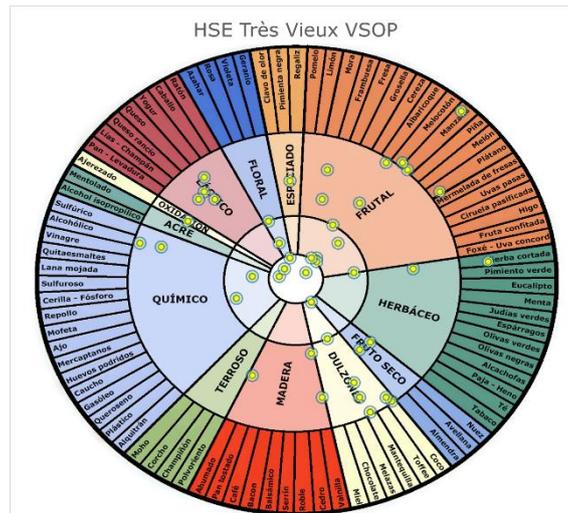


Figura 21. Muestra 11 - Très Vieux VSOP

Se comentan brevemente algunos de los resultados vistos de los compuestos volátiles con mayor incidencia en la aromaticidad y que poseen diferencias apreciables entre las diferentes muestras. Gracias a estas gráficas podemos observar que la muestra 10 junto con las muestras que han sido afinados en barricas de Sherry (Muestras 1 y 2) tienen mayor concentración en acetaldehído, relacionado con los aromas a oxidación - ajerezado. Respecto al resto de componentes, la 9 - HSE VO tiene alta concentración en acetato de etilo (quitaesmaltes). Las muestras 8 y 9 (Barrica francesa y americana) poseen mayores concentraciones de alfa ionona (floral - violeta), además, la muestra 3 también tiene alta concentración de este compuesto. La muestra 1 tiene mayor concentración en lactato de etilo (Fruta madura, mantequilla, leche agria). La muestra 2 tiene gran diferencia respecto a las otras en acetaldehído dietil acetal (Frutal, mantequilla). La muestra 8 tiene mayor concentración en ácido 2 etil hexanoico (verde, hierba recién cortada). Luego, respecto al eugenol (clavo de olor - especiado), la muestra 5 tiene una alta concentración y una enorme diferencia frente al resto. Y, como último comentario, comentar la alta concentración en las muestras 2, 4, 7 y 11, frente al resto de muestras, respecto a la γ octolactona, responsable de aromas de melocotón, coco, caramelo y láctico.

5. CONCLUSIONES

1. Los rones envejecidos en barrica americana tienen correlaciones importantes con la presencia de siringaldehído, vainillina, epicatequina, ácido vanílico y sinpaldehído principalmente.
2. La barrica francesa, empleada en rones envejecidos favorece la aparición de aldehídos derivados de la serie hidroxicinámica (siringaldehído y coniferaldehído).
3. Los rones envejecidos en mezcla de barricas (francesa y americana) tienden a desarrollar presencia significativa de ácidos fenólicos (ácido gálico, siringico y elágico) y de catequina.

4. Cuanto mayores son los tiempos de crianza mayores concentraciones de polifenoles totales aparecen en el producto final, debido a la disolución de polifenoles presentes en las barricas.

5. La identificación de color por en el espacio CIELab permitió identificar que los rones se encuentran entre los colores amarillo y anaranjado variando su tonalidad e intensidad de acuerdo principalmente al tiempo de envejecimiento. Los rones con mayor tiempo de crianza van tornando su color de amarillo en comparación a los rones con menos tiempo que se posicionan en el color anaranjado y viran a tonalidades marrones en los rones con mayores tiempos de envejecimiento.

6. Los rones envejecidos en mezcla de barrica (americana y francesa) tienen correlaciones notables con la presencia de ácido 2 etil hexanoico y de alfa ionona.

7. Con el análisis de componentes principales (ACP) de compuestos aromáticos por tipo de roble, se consigue evidenciar una separación de los rones en los tres grupos estudiados (barrica americana, francesa y mezcla). En el mismo análisis por tiempo de envejecimiento, no se evidencia una clara separación de las muestras por grupos.

9. Las muestras que han sido afinados en barricas de Sherry tienen mayor concentración en acetaldehído (oxidación - ajerezado). Las muestras envejecidas en barrica americana tienen una mayor presencia de octolactona (melocotón, coco, caramelo y láctico).

10. Se observa que la gran mayoría de muestras de ron, tienen una componente aromática frutal representativa. Y los que tuvieron etapas posteriores de afinamiento desarrollan un componente dulzón distintivo.

11. Por otra parte, para tener un análisis complementario se sugiere en posteriores estudios revisar el tostado aplicado a las barricas y la reutilización de las mismas en los procesos de envejecimiento ya que estos son parámetros relevantes frente al desarrollo de polifenoles y aromas en bebidas alcohólicas.

12. Debido a la variabilidad de los umbrales de percepción respecto a la matriz en el que se encuentran los compuestos aromáticos, se sugiere considerar para próximos estudios una evaluación aromática con un panel de cata entrenado como complemento a los resultados obtenidos por cromatografía.

6. BIBLIOGRAFIA

- Badet, M., Vicard, J., Watrelot, A., & Kennedy, J. (2016). El Potencial Tánico del Roble y el Método de Tostado Molecular, Factor Determinante del Perfil Sensorial de los Vinos. *Enólogos*, 101, 50–58.
- Barnes, Q., Vial, J., Thiébaud, D., De Saint Jores, C., Steyer, D., Contamin, M. A., Papaiconomou, N., & Fernandez, X. (2022). Characterization of Flavor Compounds in Distilled Spirits: Developing a Versatile Analytical Method Suitable for Micro-Distilleries. *Foods*, 11(21). <https://doi.org/10.3390/foods11213358>
- Belmonte-Sánchez, J. R., Romero-González, R., Arrebola, F. J., Vidal, J. L. M., & Garrido Frenich, A. (2019). An Innovative Metabolomic Approach for Golden Rum Classification Combining Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography-Orbitrap Mass Spectrometry and Chemometric Strategies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(4), 1302–1311. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b05622>
- Berry, D. R., & Watson, D. C. (1987). Production of organoleptic compounds. In *Yeast Biotechnology*.
- Black, K., & Walker, G. (2023). Yeast Fermentation for Production of Neutral Distilled Spirits. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 8). MDPI. <https://doi.org/10.3390/app13084927>
- Bortoletto, A. M. (2023). Rum and cachaça. In *Distilled Spirits* (pp. 61–74). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822443-4.00013-x>
- Buglass, A. J. (2011). *Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects* (Ltd. John Wiley & Sons, Ed.).
- Campo, E., Cacho, J., & Ferreira, V. (2008). The Chemical Characterization of the Aroma of Dessert and Sparkling White Wines (Pedro Ximénez, Fino, Sauternes, and Cava) by Gas Chromatography-Olfactometry and Chemical Quantitative Analysis. *J. Agric. Food Chem*, 56, 2477–2484.
- Château Margaux. (2023). Margaux du Château Margaux. <https://www.chateau-margaux.com/>
- Chatonnet, P., Cutzach, I., Pons, M., & Dubourdieu, D. (1999). Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 4310–4318. <https://doi.org/10.1021/jf981234t>
- Chatonnet, P., & Dubourdieu, D. (1998). Comparative Study of the Characteristics of American White Oak (*Quercus alba*) and European Oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *Am. J. Enol. Vitic*, 49, 79–85.
- Comisión Europea, Pub. L. No. Reglamento (CEE) No 2676/90 de 17 de septiembre de 1990 por el que se determinan los métodos oficiales de análisis de vinos, zumos y mostos de uva (1990).
- CONSEJO REGULADOR DE LA D.O. JEREZ-XÉRÈS-SHERRY. (2022). TIPOS Y CLASIFICACIÓN DE VINOS JEREZ-XÉRÈS-SHERRY. sherry.wine/es/vinos-de-jerez

- De Souza, M. D. C. A., Vásquez, P., Del Mastro, N. L., Acree, T. E., & Lavin, E. H. (2006). Characterization of cachaça and rum aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(2), 485–488. <https://doi.org/10.1021/jf0511190>
- Duran Guerrero, E., Castro, R., García Moreno, M. V., Rodríguez Doderó, M. C., Schwarz, M., & Guillén Sánchez, D. (2021). Aroma of Sherry Products: A Review. *Foods*, 753.
- Franitza, L., Nicolotti, L., Granvogl, M., & Schieberle, P. (2018a). Differentiation of Rums Produced from Sugar Cane Juice (Rhum Agricole) from Rums Manufactured from Sugar Cane Molasses by a Metabolomics Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(11), 3038–3045. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00180>
- Franitza, L., Nicolotti, L., Granvogl, M., & Schieberle, P. (2018b). Differentiation of Rums Produced from Sugar Cane Juice (Rhum Agricole) from Rums Manufactured from Sugar Cane Molasses by a Metabolomics Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(11), 3038–3045. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00180>
- González, M., Vázquez, M., & Redondo, D. (2003). Estudio Comparativo de Rones y Aguardientes Añejados en Barriles de Roble y por el Proceso Acelerado. *ICIDCA. Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, 12–19. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120665002>
- GUERRERO, C., GARCÍA, M., DELGADO, G., GARCÍA, B., VALCÁRCEL, M., & GUILLÉN, S. D. (2020). Estudio comparativo de distintos parámetros analíticos y su aplicación en el seguimiento del envejecimiento del Brandy de Jerez. *Jornadas de Viticultura y Enología Tierra de Barros*, 148–170.
- Juan, C., Jianquan, K., Junni, T., Zijian, C., & Ji, L. (2012). The Profile in Polyphenols and Volatile Compounds in Alcoholic Beverages from Different Cultivars of Mulberry. *Journal of Food Science*, 77(4). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02593.x>
- Liebich, H. M., Koenig, W. A., & Bayer, E. (1976). Analysis of the Flavor of Rum by Gas-Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. <http://legacy.library.ucsf.edu/tid/gkg66a00/pdf>
- Maarse, H., & Noever, de B. (1966). The Analysis of Volatile Components of Jamaica Rum. *Journal of Food Science*, 31(6), 951–955. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1966.tb03275.x>
- Marcq, P., & Schieberle, P. (2021). Characterization of the Key Aroma Compounds in a Commercial Fino and a Commercial Pedro Ximénez Sherry Wine by Application of the Sensomics Approach. *J. Agric. Food Chem*, 69, 5125–5133.
- Maza Gomez, S., Gomez, M., & Sabina Maza Gómez, by B. (1998). Rum Aroma Descriptive Analysis. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/2770
- Moreira, N., Araújo, A. M., Rogerson, F., Vasconcelos, I., De Freitas, V., & Guedes de Pinho, P. (2019). Development and optimization of a HS-SPME-GC-MS methodology to quantify volatile carbonyl compounds in Port Wines. *Food Chemistry*, 270, 518–526.
- Nykänen, L., & Suomaleinen, H. (1983). Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages [Article]., 27(10), 994–994.

<https://doi.org/10.1002/food.19830271020>

- Ortega, C., López, R., Cacho, J., & Ferreira, V. (2001). Fast analysis of important wine volatile compounds development and validation of a new method based on gas chromatographic-flame ionisation detection analysis of dichloromethane microextracts. *Journal of Chromatography A*, 205–214.
- Oviedo-Arbeláez, M., Lozano-Vera, J., & Amorocho-Cruz, C. M. (2018). Physicochemical and microbiological characterization of blackberry (*Rubus glaucus* benth) wine, el hobo (Huila). *DYNA (Colombia)*, 85(207), 107–112. <https://doi.org/10.15446/dyna.v85n207.72957>
- Pérez Prieto, L. J., López Roca, J. M., Martínez Cutillas, A., Pardo Mínguez, F., & Gómez Plaza, E. (2002). Maturing Wines in Oak Barrels. Effects of Origin, Volume, and Age of the Barrel on the Wine Volatile Composition. *J. Agric. Food Chem*, 50, 3272–3276.
- Piggott, J. R., & Conner, J. M. (2003). Whiskies. In *Fermented Beverage Production*.
- Pino, J. A., Tolle, S., Gök, R., & Winterhalter, P. (2012). Characterisation of odour-active compounds in aged rum. *Food Chemistry*, 132(3), 1436–1441. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.133>
- Quesada-Granados, J. J., Samaniego-Sánchez, C., & Blanca-Herrera, R. M. (2015). Rhum-Ron-Rum: Technology and Tradition. In *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 618–627). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00598-5>
- Rhum Agricole. (2018). Rhum Agricole. <https://www.rhum-agricole.net/site/en/>
- Ribéreau-Gayon, P., & Stonestreet, E. (1965). Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bulletin de La Société Chimique de France*, 2649–2652.
- Rodríguez, R., Suárez, B., & Suárez Madrera. (2014). El roble y su Utilización en el Envejecimiento del Aguardiente de Sidra.
- Sampaio, O. M., Reche, R. V., & Franco, D. W. (2008). Chemical profile of rums as a function of their origin. The use of chemometric techniques for their identification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(5), 1661–1668. <https://doi.org/10.1021/jf0726841>
- Sosa, M., & Boluda, J. (n.d.). Determinación de Marcadores de Añejamiento en Ronces Envejecidos por Cromatografía de Gases. 2019.
- Sosa Ortiz Mayeline Nohely. (2019a). Determinación y cuantificación de marcadores de añejamiento en rones envejecidos por cromatografía de gases.
- Sosa Ortiz Mayeline Nohely. (2019b). Determinación y cuantificación de marcadores de añejamiento en rones envejecidos por cromatografía de gases.
- Vásquez, I. E. (2013). Determinación de acetato de etilo en bebidas alcohólicas destiladas con añejamiento (ron) por el método de cromatografía de gases.
- Watson, D. C. (1993). Yeasts in Distilled Alcoholic-Beverage Production. In *The Yeasts*.
- Zhu, Z., Xie, C., Li, W., Hang, F., Li, K., Shi, C., & Doherty, W. O. S. (2020). Nutritional and antioxidant properties of non-centrifugal cane sugar derived from membrane clarified juice. *LWT*, 131. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109717>