



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Departamento de Tecnología de Alimentos

**MODELIZACIÓN DE LAS CINÉTICAS DE DIFUSIÓN DE NITRATO
DE SODIO Y NITRITO DE SODIO DURANTE EL SALADO DE
CARNE**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Julián Andrés Gómez Salazar

Dirigida por:

Dra. Gabriela Clemente Polo

Dra. Neus Sanjuán Pellicer

Valencia, 2012



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

D^a. NEUS SANJUÁN PELLICER, CATEDRÁTICA DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÈCNICA DE VALÈNCIA Y D^a. GABRIELA CLEMENTE POLO, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada “**Modelización de las cinéticas de difusión de nitrato de sodio y nitrito de sodio durante el salado de carne.**”, que para aspirar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Alimentos presenta D. Julián Andrés Gómez Salazar, realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politècnica de València, cumple las condiciones adecuadas para su aceptación como Tesis Doctoral, por lo que

AUTORIZAN:

Al interesado a su presentación en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politècnica de València.

Y para que conste a los efectos oportunos, presentamos la referida memoria, firmando el presente certificado en València a 19 de diciembre de 2012.

Fdo. D^a. Neus Sanjuán Pellicer

Fdo. D^a. Gabriela Clemente Polo

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a Dios por sostenerme y levantarme en cada momento, por darme la fuerza necesaria para la culminación de este trabajo y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

En segundo lugar, me gustaría dar mis agradecimientos a las doctoras Gabriela Clemente Polo y Neus Sanjuán Pellicer, directoras de esta tesis, por su constante apoyo, por sus valiosas ideas, por sus consejos y por el tiempo que han dedicado a la dirección de la misma. A los doctores José Bon Corbín y Antonio Mulet Pons, por su valiosa ayuda en la realización de esta tesis.

A mi familia por su apoyo y motivación constante durante todo el camino recorrido. A mi gran amigo y maestro Carlos Alberto Ruiz Villa, sus lecciones me han llevado a donde estoy ahora.

A cada uno de los miembros del Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA) del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia: a los doctores José Javier Benedito Fort, Juan Andrés Cárcel y José Vicente García; a los técnicos de laboratorio, Nieves y Ramón; a mis compañeros de batalla en el laboratorio Henry, Edith, Jader, Rosy, Juanvi, César, Carmina, Neus, Marga, Marta e Ingrid, por su amistad, consejos y buenos momentos compartidos.

Al Colegio mayor La Coma y a su director Alfonso García Ninet por su apoyo. A cada uno de los compañeros y amigos del Colegio mayor. A mi gran amiga Olga León y a su familia por brindarme un hogar en tierras extranjeras.

A Maribel, por su contante ánimo y apoyo durante mi última etapa, por su chispa de vida y compañía en los momentos que más lo necesitaba. A Aleja, Annamaría y Melanie, por su amistad y constantes consejos. A mis amigos de Colombia que con sus mensajes impulsaban mi caminar. A cada una de las personas que hicieron posible la realización de esta tesis.

Finalmente agradecer al Gobierno de España quién financió la realización de esta tesis doctoral. Este trabajo forma parte del subproyecto Nitrared, que pertenece al proyecto de investigación CONSOLIDER INGENIO 2010 "Productos cárnicos para el siglo XXI: Seguros, Nutritivos y Saludables" (CSD2007-00016).

Quiero dejar un mensaje especial de agradecimiento a la memoria de Olga Gómez Giraldo, un ser que llenó mi vida y la de toda mi familia con amor y prosperidad, sus enseñanzas me dieron la confianza para emprender este trabajo.

Índice General

RESUMEN	1
1. JUSTIFICACIÓN E INTERÉS DE LA INVESTIGACIÓN.....	13
2. INTRODUCCIÓN.....	17
2.1. Producción y consumo de carne y productos curados	17
2.2. Calidad de los productos cárnicos	20
2.3. La etapa de salado y curado.....	22
2.3.1. Ingredientes de salado y curado	23
2.3.2. Métodos de salado o curado.....	24
2.3.3. Efecto de las sales nitrificantes en los productos curados.....	28
2.3.4. Uso y control de sales nitrificantes.....	33
2.4. Transporte de materia durante el proceso de salado	38
2.5. Modelización del proceso de salado.....	40
2.5.1. Modelos empíricos.....	41
2.5.2. Modelos teóricos.....	42
2.5.3. Coeficiente de difusividad efectiva.....	45
2.5.3.1. Parámetros que afectan la difusividad efectiva.....	47
2.5.3.1.1. Contenido en agua de la carne	47
2.5.3.1.2. Estructura y dirección de las fibras del músculo	48
2.5.3.1.3. Efecto del pH del músculo	50
2.5.3.1.4. Efecto de la temperatura.....	51
2.5.3.1.5. Efecto de la concentración de sales en la salmuera ...	54
3. OBJETIVOS.....	55
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	57

4.1.	Planificación experimental.....	57
4.2.	Cámaras de salado	59
4.3.	Materia prima.....	63
4.4.	Preparación de las muestras	65
4.5.	Preparación de la salmuera de salado.....	67
4.6.	Experimento I. Estudio de la difusividad del NaNO_2 , NaNO_3 y del agua en dirección paralela a las fibras del músculo.	69
4.6.1.	Determinación de las cinéticas de salado.....	69
4.6.2.	Modelización.....	71
4.7.	Experimento II. Estudio de la difusividad del NaNO_2 , NaNO_3 y del agua en dirección perpendicular a las fibras del músculo.	76
4.7.1.	Determinación de las cinéticas experimentales.....	76
4.7.2.	Modelización.....	79
4.7.2.1.	Modelo difusivo simple.....	79
4.7.2.2.	Modelo difusivo considerando interacción entre la concentración de sal y de agua.....	84
4.8.	Determinaciones analíticas	89
4.8.1.	Determinación del contenido de agua	89
4.8.2.	Determinación del contenido en nitritos	89
4.8.3.	Determinación del contenido en nitratos.....	94
4.8.4.	Medida del pH	97
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99
5.1.	Caracterización de la materia prima	99
5.2.	Estudio de la difusividad del nitrito de sodio (NaNO_2) y del agua en el músculo <i>Semimembranosus</i> a diferentes temperaturas.....	99
5.2.1.	Difusión del nitrito y del agua en la dirección paralela a las fibras del músculo.....	100
5.2.1.1.	Contenido de humedad en las muestras	100

5.2.1.2.	Contenido de ion nitrito en las muestras.....	102
5.2.1.3.	Modelización de los procesos de difusión de nitrito y de agua en la carne. Modelo difusivo simple.....	108
5.2.1.4.	Efecto de la temperatura	111
5.2.2.	Difusión del nitrito y de agua en la dirección perpendicular a las fibras del musculo.....	113
5.2.2.1.	Contenido de agua en las muestras	113
5.2.2.2.	Contenido de ion nitrito en las muestras.....	115
5.2.2.3.	Modelización de los procesos de difusión de nitrito y la pérdida de agua en la carne. Difusión perpendicular a las fibras del músculo. Modelo difusivo simple.....	120
5.2.2.4.	Efecto de la temperatura	123
5.2.3.	Efecto de la dirección de las fibras del músculo.....	125
5.3.	Estudio de la difusividad del nitrato de sodio (NaNO_3) y agua en el músculo <i>Semimembranosus</i> a diferentes temperaturas.....	127
5.3.1.	Difusión del nitrato y del agua en la dirección paralela a las fibras del músculo <i>Semimebranosus</i>	127
5.3.1.1.	Contenido de agua en las muestras	127
5.3.1.2.	Contenido de ion nitrato en las muestras.....	129
5.3.1.3.	Modelización de los procesos de difusión de nitrato y pérdida de agua en la carne.	136
5.3.1.4.	Efecto de la temperatura	140
5.3.2.	Difusión del nitrato y del agua en la dirección perpendicular a las fibras del músculo <i>Semimebranosus</i>	141
5.3.2.1.	Contenido de agua en las muestras	141
5.3.2.2.	Contenido de nitrato en las muestras.....	143
5.3.2.3.	Modelización de los procesos de difusión de nitrato y pérdida de agua en la carne.	147
5.3.2.4.	Efecto de la temperatura	150

5.3.3.	Efecto de la dirección de las fibras del músculo	151
5.3.4.	Modelo difusivo considerando interacción entre el contenido de nitrito y de agua.....	153
5.4.	Estudio del efecto del pH sobre la difusividad del nitrito de sodio y del agua (NaNO_2) en el músculo <i>Semimembranosus</i>	157
5.4.1.	Contenido de agua en las muestras	157
5.4.2.	Contenido de nitrito en las muestras	159
5.4.3.	Modelización de los procesos de difusión de nitrito y la pérdida de agua en la carne a diferente pH.....	163
6.	CONCLUSIONES	167
7.	RECOMENDACIONES.....	171
8.	NOMENCLATURA.....	173
9.	BIBLIOGRAFÍA	177
10.	ANEXOS	193
10.1.	Balances de materia para la difusión paralela (lámina infinita)	193
10.2.	Balances de materia para la difusión perpendicular (cilindro infinito).....	195
10.3.	Método de separación de variables	196
10.4.	Método de los Elementos Finitos	200
10.5.	Contenido en agua y nitrito (Difusión paralela)	204
10.6.	Ajuste de los valores del contenido en agua al modelo difusivo (Difusión paralela).....	206
10.7.	Contenido en agua y nitrito (Difusión perpendicular)	207
10.8.	Contenido en agua y nitrato (Difusión paralela).....	209
10.9.	Ajuste de los valores del contenido en agua al modelo difusivo (Difusión paralela).....	211
10.10.	Contenido en agua y nitrato (Difusión perpendicular).....	212

10.11. Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo difusivo donde se consideró la interacción agua-nitrito..... 214

Índice de Figuras

Figura 2.1.1. Producción de carne de cerdo en la Unión Europea ..	18
Figura 2.1.2. Evolución de la comercialización de elaborados cárnicos.....	19
Figura 2.2.1. Pilares básicos asociados a la calidad de la carne y productos cárnicos	21
Figura 2.3.2.1 Salado en seco	25
Figura 2.3.2.2. Equipos para el salado en salmuera.....	26
Figura 2.3.2.3. Salado por inyección	27
Figura 2.3.3.1 Cambios en el color rojo de la carne que indican los cambios de oxidación química de la mioglobina	31
Figura 2.3.3.2 Evolución del color en salchichón a partir de diferentes niveles de concentración de nitrificante en ppm.....	32
Figura 2.3.4.1 Reacción de nitrosación en la formación de N- nitrosodimetilamina	34
Figura 2.3.4.2. Circulación entero salival del nitrato en los seres humanos	35
Figura 2.5.2.1 Perfil de concentración para ilustrar la ley de Fick.....	43
Figura 2.5.3.1.2.1 Organización y estructura del músculo.....	49
Figura 4.1.1 Esquema de los experimentos realizados	57
Figura 4.2.1 Esquema de la cámara de control y de las cámaras de salado.....	60
Figura 4.2.2 Detalle de una de las cámaras de salado	61
Figura 4.2.3 Calibrado de los sensores	61
Figura 4.2.4 Pantalla de visualización de datos en LabView	62
Figura 4.3.1 Localización del pernil en la canal de cerdo.	63
Figura 4.3.2 Corte transversal del pernil	64
Figura 4.4.1 Pernal utilizado para extraer uno de los músculos Semimembranosus	65
Figura 4.4.2 Músculo Semimembranosus.....	66

Figura 4.4.3 Corte de las muestras con orientación paralela a las fibras del músculo	67
Figura 4.6.1.1 Detalle de las cámaras de tratamiento de salado	70
Figura 4.6.1.2 Muestra cilíndrica del músculo Semimembranosus de cerdo	71
Figura 4.6.2.1 Secciones en las que se dividieron las muestras cilíndricas para analizar matemáticamente su contenido de nitrito/nitrato. Difusión paralela	73
Figura 4.7.1.1 Cilindros introducidos en la salmuera saturada	77
Figura 4.7.1.2 Corte en secciones	78
Figura 4.7.1.3 Corte sección interna y externa	78
Figura 4.7.2.1.1 Secciones en las cuales los cilindros de carne se dividieron para analizar matemáticamente el contenido de nitritos o nitratos. Difusión perpendicular	81
Figura 4.8.2.1 Recta de calibrado para la determinación de nitritos en carne	90
Figura 4.8.2.2 Reacción de Griess para la detección de NO_2	91
Figura 4.8.2.3. Montaje para la extracción de nitritos	92
Figura 4.8.2.4. Comparación de las concentraciones de nitrito inyectadas y las extraídas por el método de análisis.	94
Figura 4.8.3.1 Columna de cadmio.....	95
Figura 4.8.3.2. Comparación entre las concentraciones de NO_3^- contenidas en los patrones y las detectadas (reducidas a NO_2^-) por la columna de Cd	96
Figura 4.8.4.1 Medida de pH en el pernil de cerdo	98
Figura 5.2.1.1.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrito de sodio vs el tiempo de salado. Difusión en dirección paralela	101
Figura 5.2.1.2.1 Cinética de la ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 2°C	103
Figura 5.2.1.2.2. Cinética de la ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 7°C	103

Figura 5.2.1.2.3. Cinética de la ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 12°C	104
Figura 5.2.1.2.4 Variación del contenido de nitritos para cada sección de muestra respecto al tiempo.	106
Figura 5.2.1.2.5 Valores experimentales del contenido medio de nitritos en las muestras vs el tiempo de salado (difusión en la dirección paralela a la fibra de la carne).....	107
Figura 5.2.1.3.1 Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrito de sodio. Difusión paralela	110
Figura 5.2.1.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos durante el salado	111
Figura 5.2.1.4.1 Ln (D_e) vs 1/T para las muestras durante el salado. Dirección paralela a las fibras de la carne.....	112
Figura 5.2.2.1.1 Datos experimentales del contenido medio de agua de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular).	114
Figura 5.2.2.2.1 Datos experimentales del contenido medio del nitritos de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular).	115
Figura 5.2.2.2.2. Secciones de cilindros antes y después del proceso de curado con nitrito.....	117
Figura 5.2.2.2.3 Cinéticas experimentales del salado del músculo Semimembranosus con nitrito de sodio a diferentes temperaturas (difusión perpendicular a las fibras).....	118
Figura 5.2.2.2.4 Valores medios experimentales para el contenido de nitritos y agua en las muestras vs tiempo de salado (Difusión perpendicular a las fibras de la carne).	119
Figura 5.2.2.3.1 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la pérdida de agua durante el salado. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne	122
Figura 5.2.2.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos durante el salado Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.	123

Figura 5.2.2.4.1 $\ln(D_e)$ vs $1/T$ para las muestras durante el salado. Dirección perpendicular a las fibras de la carne.....	124
Figura 5.3.1.1.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio vs el tiempo de salado. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne	128
Figura 5.3.1.2.1 Cinética de la ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 2°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne	130
Figura 5.3.1.2.2 Cinética de la ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 7°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne	130
Figura 5.3.1.2.3 Cinética de la ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 12°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne	131
Figura 5.3.1.2.4 Variación del contenido de nitratos para cada sección de muestra respecto al tiempo	133
Figura 5.3.1.2.5 Valores experimentales del contenido medio de nitratos en las muestras vs el tiempo de salado (difusión en la dirección paralela a la fibra de la carne).....	135
Figura 5.3.1.3.1. Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrato de sodio. Difusión paralela a las fibras de la carne	138
Figura 5.3.1.3.2. Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitratos durante el salado. Difusión paralela a las fibras de la carne.....	139
Figura 5.3.1.4.1 $\ln(D_e)$ vs $1/T$ para las muestras durante el salado. Nitrato ganado y agua perdida en dirección paralela a las fibras de la carne	140
Figura 5.3.2.1.1 Datos experimentales del contenido medio del agua de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado con nitrato de sodio. (Difusión perpendicular)	142

Figura 5.3.2.2.1 Datos experimentales del contenido medio del nitratos de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular)	144
Figura 5.3.2.2.2 Cinéticas experimentales del salado del músculo Semimembranosus con nitrato de sodio a diferentes temperaturas (difusión perpendicular a las fibras).....	146
Figura 5.3.2.2.3 Valores medios experimentales para el contenido de nitritos y agua en las muestras vs tiempo de salado (Difusión perpendicular a las fibras de la carne).	147
Figura 5.3.2.3.1 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la perdida de agua durante el salado con nitrato de sodio. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.	149
Figura 5.3.2.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitratos durante el salado. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne	149
Figura 5.3.2.4.1 Ln (D_e) vs 1/T para las muestras durante el salado. Nitrato ganado y agua perdida en dirección perpendicular a las fibras de la carne	150
Figura 5.3.4.1 Variación del coeficiente de difusión del nitrito con la concentración de nitrito presente en el cilindro de carne.	155
Figura 5.3.4.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para el contenido de humedad. Modelo difusivo considerando la interacción entre el contenido de agua y el contenido de nitrito	156
Figura 5.3.4.3 Comparación entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para el contenido de nitrito. Modelo difusivo considerando la interacción entre el contenido de agua y el contenido de nitrito	156
Figura 5.4.1.1 Evolución del contenido medio de agua en las muestras cilíndricas a diferente pH vs el tiempo	158
Figura 5.4.2.1 Evolución del contenido medio de nitrito en las muestras cilíndricas a diferente pH vs tiempo de salado	160
Figura 5.4.2.2 Comparación entre la ganancia de nitrito y pérdida de agua con el tiempo a diferente pH.....	161

Figura 5.4.2.3 Valores medios experimentales para el contenido de nitritos y agua en toda la muestra a diferente pH vs tiempo de salado.....	162
Figura 5.4.3.1 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la pérdida de agua durante el salado con nitrito de sodio a diferente pH	166
Figura 5.4.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos durante el salado a diferente pH.....	166
Figura 10.1.1 Volumen de control para el balance de materia en una lámina infinita	193
Figura 10.2.1 Volumen de control para el balance de materia en un cilindro infinito.....	195
Figura 10.4.1. División del dominio en elementos y nodos	201
Figura 10.5.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrito de sodio vs el tiempo de salado. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. Repetición	204
Figura 10.5.2 Ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 2°C. Repetición	204
Figura 10.5.3 Ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 7°C. Repetición	205
Figura 10.5.4 Ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 12°C. Repetición	205
Figura 10.6.1 Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrito de sodio. Difusión paralela	206
Figura 10.7.1 Datos experimentales del contenido medio de agua de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). Repetición.	206
Figura 10.7.2 Datos experimentales del contenido medio de nitrito de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). Repetición.	208

Figura 10.8.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio vs el tiempo de salado. Difusión paralela. Repetición.....	209
Figura 10.8.2 Ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 2°C. Repetición	209
Figura 10.8.3 Ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 7°C. Repetición	210
Figura 10.8.4 Ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 12°C. Repetición	210
Figura 10.9.1 Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrato de sodio. Difusión paralela. Repetición.	211
Figura 10.10.1 Datos experimentales del contenido medio de agua de las muestras cilíndricas saladas con nitrato vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). Repetición.	212
Figura 10.10.2 Datos experimentales del contenido medio de nitrato de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular. Repetición.....	213
Figura 10.11.1 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 0°C. Difusión en dirección perpendicular	214
Figura 10.11.2 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 4°C. Difusión en dirección perpendicular.....	214
Figura 10.11.3 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 8°C. Difusión en dirección perpendicular.....	215
Figura 10.11.4 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 12°C. Difusión en dirección perpendicular.....	215
Figura 10.11.5 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 0°C. Difusión en dirección perpendicular	216

Figura 10.11.6 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 4°C. Difusión en dirección perpendicular	216
Figura 10.11.7 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 8°C. Difusión en dirección perpendicular	217
Figura 10.11.8 Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.	217

Índice de Tablas

Tabla 2.3.4.1 Niveles de nitrito y nitrato autorizados para el curado de carne.....	37
Tabla 2.5.3.1.4.1 Energía de activación obtenida por varios autores en diversos productos cárnicos.....	53
Tabla 4.5.1 Valores de saturación del NaNO ₂ y NaNO ₃ a las temperaturas experimentales. Difusión en paralelo (II) y difusión perpendicular (L) a las fibras.....	68
Tabla 4.8.2.1 Número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo para determinar el contenido de nitritos.....	93
Tabla 4.8.3.1 Número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo para determinar el contenido de nitratos.....	97
Tabla 5.1.1 Resultados de la caracterización de la materia prima.....	99
Tabla 5.2.1.3.1. Valores de la difusividad efectiva del NO ₂ ⁻ y del agua en el musculo Semimembranosus en dirección paralela a las fibra de la carne.....	108
Tabla 5.2.2.3.1. Valores de la difusividad efectiva del NO ₂ ⁻ y del agua en el músculo Semimembranosus en dirección perpendicular a las fibras de la carne a diferentes temperaturas.....	121
Tabla 5.3.1.3.1. Valores de la difusividad efectiva del NO ₃ ⁻ y del agua en el musculo Semimembranosus en dirección paralela a las fibra de la carne a diferentes temperaturas.....	136
Tabla 5.3.2.3.1 Valores de la difusividad efectiva del NO ₃ ⁻ y del agua en el músculo Semimembranosus en dirección perpendicular a las fibra de la carne a diferentes temperaturas.....	147
Tabla 5.3.4.1 Valores de la difusividad efectiva del agua y de los parámetros para estimar la difusividad efectiva del nitrito.....	154
Tabla 5.4.3.1 Valores del coeficiente de difusión del nitrito y del agua para el salado del músculo Semimembranosus a diferentes pHs.....	164

RESUMEN

RESUMEN

El sector cárnico es uno de los cinco primeros sectores industriales de España. Dentro del sector cárnico, la industria productora de jamones y paletas curados y cocidos y fiambres cocidos, representa la línea de consumo más importante. En la elaboración de los mismos se busca obtener un producto con un alto valor añadido, que sea apreciado por sus características sensoriales típicas. Tradicionalmente, los nitritos y nitratos se añaden a estos productos con el fin de, por una parte, estabilizarlo para que pueda conservarse a temperatura ambiente sin peligro para la salud ni riesgo de alteración y, por otra parte, facilitar el desarrollo de las características sensoriales deseadas. Por ello, el estudio de la velocidad de penetración de estas sales en la carne es muy importante a la hora de determinar el tiempo necesario para obtener unas características óptimas, tanto de calidad como sanitarias, en el producto terminado.

Una buena distribución de las sales nitrificantes en los productos cárnicos y una estimación adecuada del tiempo de salado de la carne, tiene una influencia importante sobre la calidad del producto final. Así, un buen control del proceso de salado es esencial para cumplir con los estándares de calidad. Para ello es necesario su análisis en profundidad mediante modelización.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar las cinéticas de la difusión de los nitritos y nitratos en el salado del músculo *Semimebranosus* del jamón y la determinación de la influencia en dicha difusión de la dirección de las fibras del músculo, la temperatura y el pH.

En primer lugar, se realizó un experimento con el fin de estudiar la difusión de las sales nitrificantes y del agua en dirección paralela a las fibras de la carne. En éste se realizó un grupo de cinéticas de salado en muestras cárnicas con un pH de $5,9 \pm 0,1$ con salmuera saturada con nitrito de sodio (NaNO_2) y otro grupo con nitrato de sodio (NaNO_3). Se utilizaron muestras de geometría cilíndrica extraídas del músculo

Semimembranosus de la pierna de cerdo. Éstas se cortaron manteniendo la orientación de las fibras de la carne paralelas al eje del cilindro y sus dimensiones fueron 8.4 cm de longitud y 2.4 cm de diámetro. La cara lateral de las muestras se cubrió con film plástico de PVC para evitar pérdidas de humedad a través de las mismas. Cada cilindro se colgó de una de sus bases, de manera que la otra estuviera en contacto con la salmuera saturada con nitrito o nitrato de sodio, según el experimento a realizar. El salado de las muestras se realizó en cámaras a 2, 7 y 12°C y una humedad relativa del 95%.

En segundo lugar se determinó otro grupo de cinéticas de salado con el fin de estudiar la difusión de las sales nitrificantes y del agua en dirección perpendicular a las fibras de la carne. Para este experimento se utilizaron muestras cilíndricas extraídas del músculo *Semimembranosus* similares a las utilizadas en el experimento anterior. Los cilindros se pesaron y después se sumergieron en bandejas que contenían una salmuera saturada de nitrito o nitrato de sodio. La salmuera saturada con los cilindros se colocó en cámaras a 0, 4, 8 y 12°C con una humedad relativa del 95%. De igual forma, con el objetivo de estudiar el efecto del pH del músculo en la difusión del nitrito de sodio, se realizaron también experiencias de salado en muestras cilíndricas de carne con pH de $5,5 \pm 0,1$; $5,9 \pm 0,1$ y $6,2 \pm 0,1$, a 4°C y humedad relativa del 95%.

La modelización de las cinéticas experimentales se realizó mediante tres modelos difusivos basados en la segunda ley de Fick. El primer modelo se utilizó para modelizar las cinéticas de difusión de ambas sales en dirección paralela a las fibras de la carne. En este caso, se asumió una geometría de lámina semi-infinita, resistencia externa al transporte de materia despreciable, coeficiente de difusividad efectiva constante, comportamiento isotrópico de la carne y que las dimensiones de las muestras constantes a lo largo del tratamiento de salado. El segundo modelo se utilizó para modelizar las cinéticas de difusión en dirección perpendicular a las fibras de la carne, tanto para evaluar la influencia de la temperatura, como del pH. Para la obtención y resolución del modelo se consideró transporte de materia en una sola dirección para una geometría de cilindro infinito. Las demás

consideraciones fueron similares a las descritas para el primer modelo. En el tercer modelo utilizado se consideró que la difusividad de la sal dependía linealmente de la concentración puntual de la sal. Este modelo se utilizó con el fin de explicar la dependencia de la difusividad con la interacción entre el contenido de nitrito y de agua en la matriz cárnica durante las cinéticas de difusión en dirección perpendicular a las fibras de la carne. En el modelo se introdujeron relaciones entre la masa de sal y la masa de agua, además de la ecuación que predice la difusividad del nitrito en función del contenido de sal en la muestra de carne.

Para el primer y segundo modelo difusivo los valores de la difusividad efectiva de las sales nitrificantes y del agua se calcularon mediante la minimización de la suma de las diferencias al cuadrado entre las concentraciones medidas en el experimento y las calculadas por el modelo. Para todos los casos, los modelos de difusión utilizados mostraron un buen ajuste entre los valores experimentales y calculados, con valores del porcentaje de varianza explicada superiores al 95%. Para la estimación de la difusividad efectiva en el tercer modelo, se consideró un problema de optimización que se resolvió mediante la herramienta Matlab® R2011a. Este modelo también correlacionó satisfactoriamente los valores estimados y los datos experimentales tanto para la concentración de nitrito como de agua, con un porcentaje de varianza explicada superior a 95%.

Los valores de la difusividad efectiva del nitrito y del nitrato cuando el transporte de materia tuvo lugar en la dirección paralela a las fibras de la carne se encuentran entre $0.007 \cdot 10^{-10}$ y $0.10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que para el agua los valores son de un orden mayor, desde $5.9 \cdot 10^{-9}$ a $12.23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. En cuanto al coeficiente de difusión obtenido para estas mismas sales durante el transporte en dirección perpendicular a las fibras de la carne, los valores varían entre $0.95 \cdot 10^{-10}$ y $1.51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que para el agua entre $1.65 \cdot 10^{-10}$ y $9.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Estos valores de la difusividad efectiva están dentro del rango de valores obtenidos por otros autores en la modelización de cinéticas de salado de carne. El efecto de la temperatura en el valor de difusividad efectiva se describió mediante la ecuación de Arrhenius, obteniéndose energías de activación para la dispersión de las sales nitrificantes en

un rango entre 20.63 y 96.44 kJ/mol, y para el agua entre 15.06 y 57.69 kJ/mol. Estos valores también concuerdan con la bibliografía.

A partir los resultados obtenidos se determinó la influencia de los factores estudiados sobre el coeficiente de difusión. Los valores de los coeficientes de difusión aumentaron con la temperatura. Además, estos valores también mostraron relación con la dirección de las fibras del músculo, ya que estos coeficientes fueron mayores para el agua cuando la difusión tuvo lugar en la dirección paralela a las fibras que en la perpendicular. Para el coeficiente de difusión del nitrito y del nitrato se observó lo contrario. De igual forma, la velocidad de difusión de nitrito en la carne fue afectada por el pH. Este parámetro tuvo una mayor influencia a valores bajos. Los valores del coeficiente de difusión del agua y de los parámetros cinéticos para el transporte de nitrito indican que el proceso de difusión en el salado no debe ser considerado independientemente de la concentración de solutos y de la disolución de éstos en la fase acuosa de la carne.

RESUM

El sector carni és un dels cinc primers sectors industrials d'Espanya. Dins del sector carni, la indústria productora de pernils i paletes curats i cuits i campanatge cuit, representa la línia de consum més important. En la seua elaboració, es busca obtenir un producte amb un alt valor afegit, que siga valorat per les seues característiques sensorials típiques. Tradicionalment els nitrits i nitrats s'afegeixen a aquests productes amb la fi, d'una banda, estabilitzar-lo perquè pugua conservar-se a temperatura ambiente sense perill per a la salut ni risc d'alteració i, d'altra banda, facilitar el desenvolupament de les característiques sensorials desitjades. Per açò, l'estudi de la velocitat de penetració d'aquestes sals en la carn és molt important a l'hora de determinar el temps necessari per a obtenir unes característiques òptimes, tant de qualitat com sanitàries, en el producte acabat.

Una bona distribució de les sals nitrificants en els productes carnis i una estimació adequada del temps de salat de la carn tenen una influència important sobre la qualitat del producte final. Així, un bon control del procés de salat és essencial per a complir amb un estàndard d'alta qualitat. Per açò és necessari la seua anàlisi en profunditat mitjançant la modelització.

L'objectiu del present treball va ser estudiar les cinètiques de difusió dels nitrits i nitrats en el salat del múscul Semimebranosus del pernil i la determinació de la influència en aquesta difusió de la direcció de les fibres del múscul, la temperatura i el pH.

Primerament, es va realitzar un experiment amb la finalitat d'estudiar la difusió de les sals nitrificants i de l'aigua en direcció paral·lela a les fibres de la carn. En aquest es va determinar un grup de cinètiques de salat en mostres càrniques amb un pH de $5,9 \pm 0,1$ amb salmorra saturada amb nitrit de sodi (NaNO_2) i un altre grup amb nitrat de sodi (NaNO_3). Es van utilitzar mostres de geometria cilíndrica extretes del múscul Semimembranosus de la cama de porc. Les mostres es van tallar mantenint l'orientació de les fibres de la carn paral·leles a l'eix del cilindre, amb 8.4 cm de longitud i 2.4 cm de diàmetre. Les cares laterals de les mostres es van cobrir

amb film plàstic de PVC per a evitar pèrdues d'humitat a través d'elles. Cada cilindre es va penjar d'una de les seues bases, de manera que l'altra estiguera en contacte amb la salmorra saturada amb nitrit o nitrat de sodi, segons l'experiment a realitzar. El salat de les mostres es va realitzar en càmares a 2, 7 i 12°C i una humitat relativa del 95%.

En segon lloc es va determinar un altre grup de cinètiques de salat amb la finalitat d'estudiar la difusió de les sals nitrificants i de l'aigua en direcció perpendicular a les fibres de la carn. Per a aquest experiment es van utilitzar mostres cilíndriques extretes del múscul Semimembranosus similars a les utilitzades en e'experiment anterior. Els cilindres es van pesar i després es van submergir en safates que contenien una salmorra saturada de nitrit o nitrat de sodi. La salmorra saturada i els cilindres es van col·locar en càmares a 0, 4, 8 i 12°C amb una humitat relativa del 95%. D'igual forma, amb l'objectiu d'estudiar l'efecte del pH del múscul en la difusió del nitrit de sodi, es van realitzar també experiències de salat en mostres de carn amb pH de $5,5 \pm 0,1$; $5,9 \pm 0,1$ i $6,2 \pm 0,1$, a 4°C i a una humitat relativa de 95%.

La modelització de les cinètiques experimentals es va realitzar mitjançant tres models difusius basats en la segona llei de Fick. El primer model es va utilitzar per a modelitzar les cinètiques de difusió de sals en direcció paral·lela a les fibres de la carn. En aquest cas, es va assumir una geometria de làmina semi-infinita, que la resistència externa al transport de matèria era menyspreable, el coeficient de difusivitat efectiva constant, un comportament isòtrop de la carn, i que les dimensions de les mostres romanien constants al llarg del tractament de salat. El segon model es va utilitzar per a modelitzar les cinètiques de difusió en direcció perpendicular a les fibres de la carn, tant per a avaluar la influència de la temperatura, com la del pH. Per a l'obtenció i resolució del model es va considerar el transport de matèria en una sola direcció per a una geometria de cilindre infinit, les altres consideracions van ser similars a les descrites per al primer model. En el tercer model utilitzat es considerà que la difusivitat de la sal depèn linealment de la concentració puntual de la sal. Aquest model es va utilitzar amb la finalitat d'explicar la dependència de la difusivitat amb la interacció entre el contingut de nitrit i d'aigua

en la matriu càrnica durant les cinètiques de difusió en direcció perpendicular a les fibres de la carn. En el model es van introduir relacions entre la massa de sal i la massa d'aigua, a més de l'equació que prediu la difusivitat del nitrit en funció del contingut de sal en la mostra de carn.

Per al primer i segon model difusiu, els valors de la difusivitat efectiva de les sals nitrificants i de l'aigua es van calcular mitjançant la minimització de la suma de les diferències al quadrat entre les concentracions experimentals i les calculades pel model. Per a tots els casos, els models de difusió utilitzats van mostrar un bon ajust entre els valors experimentals i els calculats, amb valors del percentatge de variància explicada superiors al 95%. Per a l'estimació de la difusivitat efectiva en el tercer model, es va considerar un problema d'optimització que es va resoldre mitjançant l'eina *Matlab® R2011a. Aquest model també va correlacionar satisfactòriament els valors calculats i les dades experimentals, tant per a la concentració de nitrit com d'aigua, amb un percentatge de variància explicada superior a 95%.

Els valors de la difusivitat efectiva del nitrit i del nitrat quan el transport de matèria es va donar en direcció paral·lela a les fibres de la carn es troben entre $0.007 \cdot 10^{-10}$ i $0.10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mentre que per a l'aigua els valors són d'un ordre major, des de $5.9 \cdot 10^{-9}$ a $12.23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Respecte al coeficient de difusió obtingut per a aquestes mateixes sals durant el transport en direcció perpendicular a les fibres de la carn, els valors varien entre $0.95 \cdot 10^{-10}$ i $1.51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mentre que per a l'aigua entre $1.65 \cdot 10^{-10}$ i $9.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Aquests valors de la difusivitat efectiva, estan dins del rang de valors obtinguts per altres autors en la modelització de cinètiques de salat de carn. L'efecte de la temperatura en el valor de difusivitat efectiva es va descriure mitjançant l'equació d'Arrhenius. S'obtingueren energies d'activació per a les sals nitrificants en un rang entre 20.63 i 96.44 kJ/mol, i per a l'aigua entre 15.06 i 57.69 kJ/mol. Aquests valors també concorden amb la bibliografia.

A partir dels resultats obtinguts es va determinar la influència dels factors estudiats sobre el coeficient de difusió. Els valors dels coeficients de difusió es van

incrementar amb l'augment de la temperatura. A més, aquests valors també van mostrar relació amb la direcció de les fibres del múscul, els quals van ser majors per a l'aigua quan la difusió va tenir lloc en direcció paral·lela a les fibres que en la perpendicular. Per al coeficient de difusió del nitrit i del nitrat es va observar el contrari. D'igual forma, la velocitat de difusió de nitrit en la carn fou afectada pel pH. Aquest paràmetre va tenir una major influència a valors baixos. Els valors del coeficient de difusió de l'aigua i dels paràmetres cinètics per al transport de nitrit indiquen que el procés de difusió en el salat no ha de ser considerat independentment de la concentració de soluts i de la dissolució d'aquests en la fase aquosa de la carn.

ABSTRACT

Meat industry is one of the top five industries in Spain. Within the meat industry, cured and cooked ham and other meat products represent the largest consumption line. During their manufacturing, high added value products are pursued, which are appreciated for their typical sensory characteristics. Traditionally, nitrites and nitrates are added to these products, on the one hand, to stabilize them for being preserved at room temperature without health and spoilage risks and, on the other hand, to facilitate the development of the desired sensory characteristics. Therefore, the study of the penetration rate of these salts in meat is very important to determine the time necessary to obtain optimum characteristics, such as sanitary quality in the final product.

A good distribution of nitrifying salts in meat products and an appropriate estimation of the salting time have an important influence on the quality of the final product. Thus, a good control of the salting process is essential to achieve a high quality standard. This requires a thorough analysis of the process by means of modeling.

The aim of this work was to study the kinetics of diffusion of nitrites and nitrates in the pork ham muscle *Semimembranosus* and to determine the influence of the direction of the fibers, temperature and pH on this diffusion process.

Primarily, an experiment was conducted to study the diffusion of nitrifying salts and water in direction parallel to the meat fibers. In this experiment a group of salting kinetics with meat samples with pH of 5.9 ± 0.1 using a saturated brine of sodium nitrite (NaNO_2) and another group with sodium nitrate (NaNO_3) were carried out. Samples of cylindrical geometry from pig's leg *Semimembranosus* muscle were used, these were cut maintaining the orientation of meat fibers parallel to the cylinder axis. The dimensions were 8.4 cm height and 2.4 cm diameter. The side face of the samples was covered with a PVC plastic film to prevent moisture loss through it. Each cylinder was hung from one of its bases, so that the other base was in contact with the brine saturated with sodium nitrite or nitrate, according to the

experiment to be performed. Salting of the samples was carried out in chambers at 2, 7 and 12°C and 95% relative humidity.

Secondly, another group of salting kinetics was determined to study the diffusion of the nitrifying salts and water perpendicular to the fibers of the meat. For this experiment, cylindrical samples of *Semimembranosus* muscle similar to the samples used in the other experiments. The cylinders were weighed and then immersed in trays containing a saturated brine of sodium nitrite or sodium nitrate. The saturated brine with the cylinders were placed in chambers at 0, 4, 8 and 12°C with 95% relative humidity. Likewise, with the aim of studying the effect of the muscle on the diffusion of sodium nitrite, salting experiments with meat samples with pH 5.5 ± 0.1 , 5.9 ± 0.1 and 6.2 ± 0.1 , at 4 °C and a relative humidity of 95% were also performed.

The modeling of the experimental kinetics was performed using three models based on Fick's second law of diffusion. The first model was used to model the diffusion kinetics of both salts in direction parallel to the meat fibers. In this case, semi-infinite slab geometry was assumed, and also that the external resistance to mass transfer was negligible, the effective diffusivity was constant, an isotropic behavior of the meat, and that the dimensions of the samples remained constant throughout the salting treatment. The second model was used to model the diffusion kinetics in the direction perpendicular to the meat fibers, to evaluate both the influence of temperature and pH. To obtain and solve the model mass transport in one direction for infinite cylinder geometry was assumed, the other assumptions were similar to those described for the first model. In the third model, salt diffusivity linearly depending on the punctual concentration of the salt was assumed. This model was used to explain the dependence of diffusivity on the interaction between the content of nitrite and water in the meat matrix during diffusion kinetics in the direction perpendicular to the meat fibers. In this model, relationships between the salt mass and the water were introduced together with the equation that predicts the nitrite diffusivity according to the salt content in the meat sample.

For the first and second diffusive models the effective diffusivity values of the nitrifying salts and water were calculated by minimizing the sum of the squared differences between the concentrations measured in the experiment and those calculated by the model. In all cases, the diffusion models used showed a good fit between the experimental and calculated values, with percentage of explained variance over the 95%. To estimate the effective diffusivity in the third model, an optimization problem that was solved by Matlab ® R2011a was considered. This model also correlated satisfactorily the estimated values and the experimental data both for nitrite and water concentration, with a percentage of explained variance above 95%.

The values of the effective diffusivity of nitrite and nitrate when mass transfer took place in direction parallel to the meat fibers were between $0.007 \cdot 10^{-10}$ and $0.10 \cdot 10^{-10}$ m^2/s , whereas water values are of a higher order, from $5.9 \cdot 10^{-9}$ and $12.23 \cdot 10^{-9}$ m^2/s . As regards the diffusion coefficient obtained for these same salts during transport in direction perpendicular to the meat fibers, values varied between $0.95 \cdot 10^{-10}$ and $1.51 \cdot 10^{-10}$ m^2/s , whereas for the water are between $1.65 \cdot 10^{-10}$ and $9.29 \cdot 10^{-10}$ m^2/s . These effective diffusivity values are within the range of values obtained by other authors when modeling salting kinetics of meat. The temperature effect on the effective diffusivity was described by the Arrhenius equation; the activation energy obtained for the nitrifying salts was between 20.63 and 96.44 kJ/mol, and for the water between 15.06 and 57.69 kJ/mol. These values are also consistent with the literature.

From the results, an influence of the studied factors on the diffusion coefficient was determined. The values of the diffusion coefficient increased with the temperature. Furthermore, these values were also related to the direction of muscle fibers, which were higher for the water when the diffusion took place in direction parallel to the fibers than in the perpendicular one. The opposite was observed for the diffusion coefficients of nitrite and nitrate. Similarly, the diffusion rate of nitrite in the meat was affected by pH. This parameter was more influential at low values. The values of the diffusion coefficient of water and the kinetic parameters for the transport of nitrite

indicate that the diffusion process during salting should not be taken into account independently of the solute concentration and the solution of these solutes in the aqueous phase of the meat.

JUSTIFICACIÓN E INTERÉS DE LA INVESTIGACIÓN

1. JUSTIFICACIÓN E INTERÉS DE LA INVESTIGACIÓN

Los cambios en la demanda de productos cárnicos por parte de los consumidores, así como la creciente competencia global están provocando un estímulo para la transformación y desarrollo del sector manufacturero de la carne. Los consumidores actualmente exigen productos cárnicos más saludables, con bajas cantidades de sal (NaCl), grasa y sales de curado (sales de nitrito y nitrato). Sin embargo, tales reducciones pueden tener implicación en la seguridad, vida útil y características sensoriales y tecnológicas de los productos cárnicos curados.

Tradicionalmente, los nitritos y nitratos se añaden a los productos cárnicos con distintas finalidades; por ejemplo, inhibición de microorganismos potencialmente patógenos, estabilización del color rojizo-rosáceo característico del curado, actuación como antioxidantes, y desarrollo del aroma y sabor típicos de estos productos.

La acción antimicrobiana es una de las funciones más importantes de los conservantes en los alimentos, ya que está en juego la salud del consumidor. La carne es un sustrato ideal para el crecimiento de microorganismos y por ello se requieren métodos de conservación eficaces entre los que destacan el curado a partir de la adición conjunta de nitritos y nitratos. Sin embargo la química de estos compuestos es muy compleja y presenta una problemática muy particular. Cuando se añade nitrito a un material biológico, reacciona con varios componentes presentes de forma natural en la matriz del producto variando así los niveles de nitrito detectables. De igual manera, los nitratos se reducen a nitritos a partir de la acción conjunta de los microorganismos presentes en el material y del pH, continuando así las reacciones del nitrito con los componentes de la matriz. Se sabe que estas sales reaccionan rápidamente dependiendo de factores tales como la concentración de nitrito/nitrato inicial, la presencia de agentes reductores, el pH,

la composición del producto, y las condiciones de procesamiento y almacenamiento (Cassens et al, 1979; Hill et al, 1973).

La adición de nitratos y nitritos en productos cárnicos ha sido objeto de estudio durante los últimos años. Por un lado, debido a sus efectos perjudiciales para la salud humana, a causa de su potencial para reaccionar con aminas y formar nitrosaminas, que son compuestos de probada actividad carcinogénica, mutagénica y teratogénica, (Ahn et al., 2002; Ruiz-Capillas et al., 2006). Por otro lado, debido a su contribución como fuente de nitrato en la nutrición humana, fundamental en la regulación de importantes funciones biológicas como la homeostasis cardiovascular (Gladwin et al, 2004; Jon O. Lundberg et al, 2008; Parthasarathy y Bryan, 2012).

Con el fin de controlar la adición de sales nitrificantes en los productos cárnicos y de mantener un nivel de nitrosaminas bajo, basándose en un dictamen de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria del 26 de noviembre de 2003 (EFSA, 2003), el Parlamento Europeo y el Consejo aprobaron la disminución de los valores autorizados de nitritos y nitratos hasta un mínimo necesario para alcanzar su efecto conservador y asegurar la seguridad microbiológica (Directiva 2006/52/EC).

Debido a que el nitrito reacciona rápidamente, los niveles residuales de nitrito detectados en los productos cárnicos crudo-curados pueden ser mucho más bajos que los añadidos. Las transformaciones y reacciones de los nitritos y nitratos en los procesos cárnicos y sus funciones en los productos elaborados también dependen en gran medida de la velocidad de penetración de estas sales en la materia cárnica. Un ejemplo de ello se da en el salado de una pieza de carne entera, como puede ser el jamón, en donde es imprescindible el estudio de la difusión de los nitritos y nitratos de la superficie al interior de la pieza con el fin de obtener las características sensoriales y microbiológicas adecuadas en el interior de la misma.

En este sentido, resulta de gran interés conocer los principales factores que gobiernan la penetración de los nitritos y nitratos en la carne a fin de controlar tanto la cantidad a añadir de estas sales como el tiempo de salado. Los fenómenos de transporte que tienen lugar durante la operación de salado de la carne son complicados y dependen de varios aspectos, tales como la concentración de sal, la

temperatura, el pH, la orientación de las fibras del músculo, el contenido de grasa o la presencia o ausencia de piel. Las diferentes investigaciones desarrolladas en el salado de alimentos indican que los modelos matemáticos son la mejor forma de entender los factores que rigen este proceso, debido a que pueden representar y explicar los datos observados y predecir el comportamiento en diferentes condiciones. Igualmente, son fundamentales para el establecimiento de condiciones óptimas de operación que permitan la eficiencia durante el procesado y la obtención de productos de calidad.

Según lo expuesto anteriormente, en el caso del salado y curado de carne con sales nitrificantes, es motivo de interés estudiar las cinéticas de cambio de la difusión de los nitritos y nitratos, así como la aplicación de modelos matemáticos a fin de determinar el tiempo requerido para el proceso de salado, la velocidad de penetración de las sales de curado, la uniformidad en la distribución de estas sales y su concentración final en el producto terminado.

Con los resultados de este trabajo se pretende contribuir a la mejora de las condiciones de nitrificación, a fin de mejorar la seguridad y las características sensoriales de los productos cárnicos crudos-curados.

Esta tesis doctoral se ha realizado en el Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA) de la Universidad Politécnica de Valencia. El trabajo forma parte del subproyecto Nitrared, que pertenece al proyecto de investigación CONSOLIDER INGENIO 2010 “Productos cárnicos para el siglo XXI: Seguros, Nutritivos y Saludables” (CSD2007-00016), financiado por el Gobierno de España.



INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Producción y consumo de carne y productos curados

El sector cárnico es uno de los cinco primeros sectores industriales de España, sólo superado en dimensión por la industria automovilística, el sector de la producción y distribución de energía eléctrica y la industria del petróleo y combustibles. A su vez, el sector cárnico ocupa con diferencia el primer lugar de toda la industria española de alimentos y bebidas, gracias a sus más de 4.000 pequeñas y medianas empresas (MAGRAMA, 2011), que ya en 2009 movían una cifra de negocio de más de 19.000 millones de euros, un 20% del total del sector alimentario español (ANICE, 2009).

Analizando la estructura de la producción cárnica española, en 2010 se observó que la producción de porcino representó el 47,9% del total, la carne de vacuno el 20,7%, la de aves el 19,8%, la de ovino y caprino el 8,3%, la carne de conejo el 2,17% y la de equino el 0,9% (Mercasa 2011a, 2011b). En relación a la producción de carne de cerdo en la Unión Europea (figura 2.1.1), según los indicadores estadísticos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, España se sitúa en segundo lugar por detrás de Alemania, con 42.066 miles de animales sacrificados en 2011 (MAGRAMA, 2011). Este volumen de producción supone una importante contribución al aumento de la producción y exportación de carne de cerdo en la Unión Europea, que en 2011 tuvo un crecimiento del 1,7% (European Commission, 2011). Además de ello, para ese mismo año, la carne de cerdo fue el segundo producto exportado, con un valor de 2.086 M €, adelantado solamente por el sector del vino con un valor de 2.220 M € (MAGRAMA, 2011).

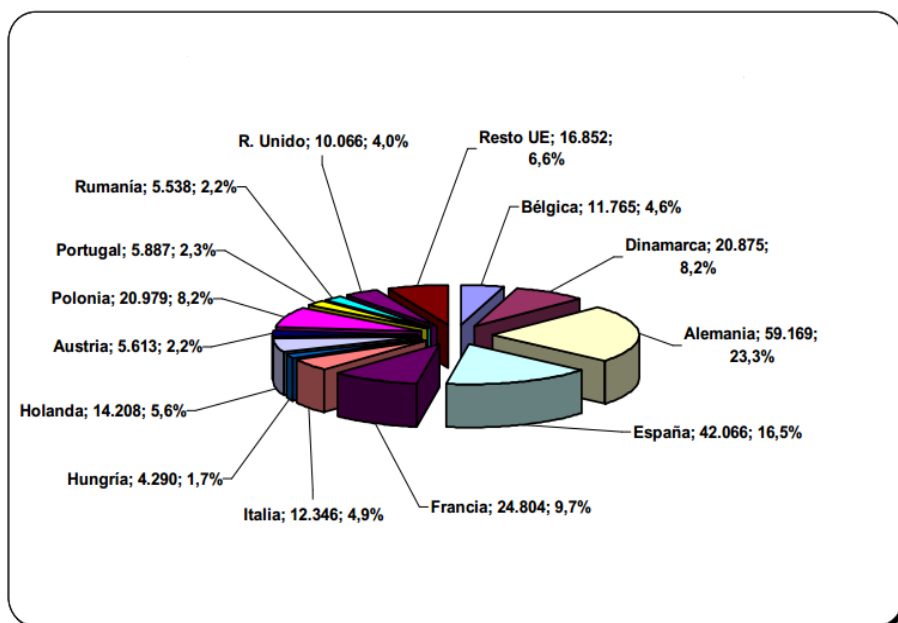


Figura 2.1.1. Producción de carne de cerdo en la Unión Europea 2011. (MAGRAMA, 2011)

En cuanto a la producción de elaborados cárnicos, España, con más de 1,2 millones de toneladas anuales, se sitúa en cuarto lugar en la Unión Europea, por detrás de Alemania, Italia y Francia. Por productos, destacan en volumen los fiambres cocidos y, en valor, los jamones y paletas curados (blancos e ibéricos) (ANICE, 2009).

En relación al consumo de carne y productos cárnicos en España, durante el año 2011 los hogares españoles consumieron 2.416 millones de kilos de carne y productos cárnicos. Según la Asociación Nacional de Industrias de la Carne de España (ANICE), por tipos de productos, las preferencias del consumidor español están encabezadas por los jamones curados, término que engloba de forma genérica tanto a jamones serranos como ibéricos, representado un 19,5%, seguido por embutidos (fiambres) y jamones cocidos, con el 18,50% y 16%,

respectivamente (ANICE, 2009). Este porcentaje, en cifras de volumen de comercialización, se traduce en 245.000 toneladas para jamones y paletas curados, 185.200 toneladas para embutidos curados y 175.000 toneladas para jamón y paletas cocidos durante el 2009 (figura 2.1.2).

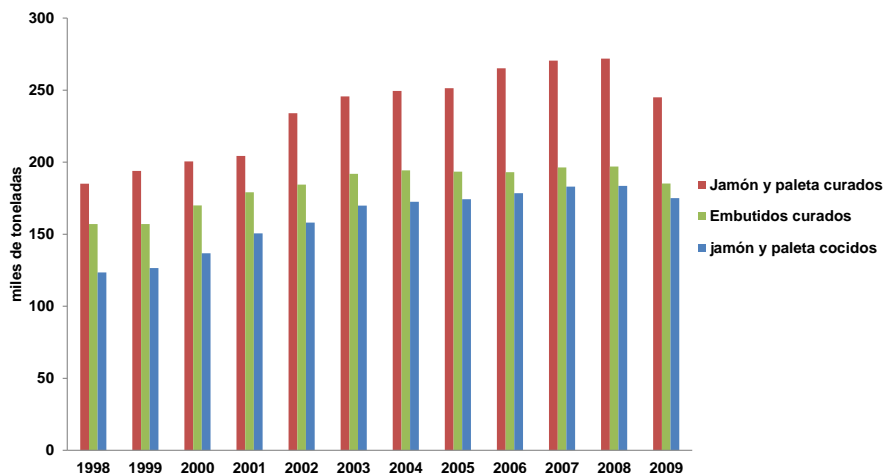


Figura 2.1.2. Evolución de la comercialización de elaborados cárnicos.

(ANICE, 2009).

Los cambios en cuanto a elección de productos por los consumidores, así como el empeoramiento de la imagen del sector cárnico, han resultado en un descenso considerable del consumo de carne fresca y de productos cárnicos elaborados en los últimos años (Verbeke et al., 1999). Estos hechos junto a la creciente competencia global han llevado a que en los últimos años el sector de fabricación de productos cárnicos se enfoque hacia nuevas formulaciones y nuevas tecnologías de procesamiento. Además, la relación entre el consumo de alimentos y las repercusiones que ello tiene en la salud humana, acarrearán una preocupación continua en el consumidor, encauzándolo a la compra de productos cárnicos más

saludables (Weiss et al., 2010). Cada vez se conoce mejor en qué medida determinados componentes de los alimentos, como en el caso de la carne, pueden satisfacer las necesidades nutritivas de los consumidores. Así, las carnes rojas, como las de res, cerdo y cordero, son ricas en nutrientes valiosos y esenciales: proteínas de alta calidad, niacina, vitaminas B1, B2, B3, B6, B12, hierro y zinc (Verbeke et al., 1999). La carne es especialmente una buena fuente de vitamina B12. Dentro de los productos cárnicos, el jamón curado contiene un alto porcentaje en vitaminas del grupo B (B1 y B12) y especialmente en hierro, del cual cerca de la mitad es hierro hemínico, cuya deficiencia está reconocida como la principal carencia nutritiva en los países desarrollados (Ventanas, 2006).

La carne, aunque en menor medida, también contiene grasa y colesterol. El exceso de estos nutrientes se viene asociando a patologías, como es el caso de enfermedades cardiovasculares (Weiss et al., 2010). Sin embargo, el contenido en colesterol de la carne de cerdo e incluso de la grasa dorsal, está lejos de ser elevado. Mientras que la mantequilla contiene 240 mg colesterol/100 g, el contenido en el magro de cerdo es de 60 mg colesterol/100 g (Honikel y Arneht, 1996). Este valor está entre los obtenidos para carne de pollo sin piel, entre 44 mg y 84 mg/100 g (Verbeke et al., 1999). Actualmente, los cortes magros de cerdo se recomiendan en los planes dietéticos dirigidos a la prevención de enfermedades cardiovasculares, ya que contienen proteínas de alto valor biológico y un bajo aporte de grasa y colesterol (ANICE, 2009).

2.2. Calidad de los productos cárnicos

La calidad de la carne y de los productos cárnicos puede ser determinada bajo distintas consideraciones, atendiendo a su calidad nutricional, tecnológica, química, social, económica, de seguridad alimentaria, etc. (Tejada et al., 2005). En la figura 2.2.1 se muestran algunas de las consideraciones relacionadas con la calidad de la carne y los productos cárnicos.

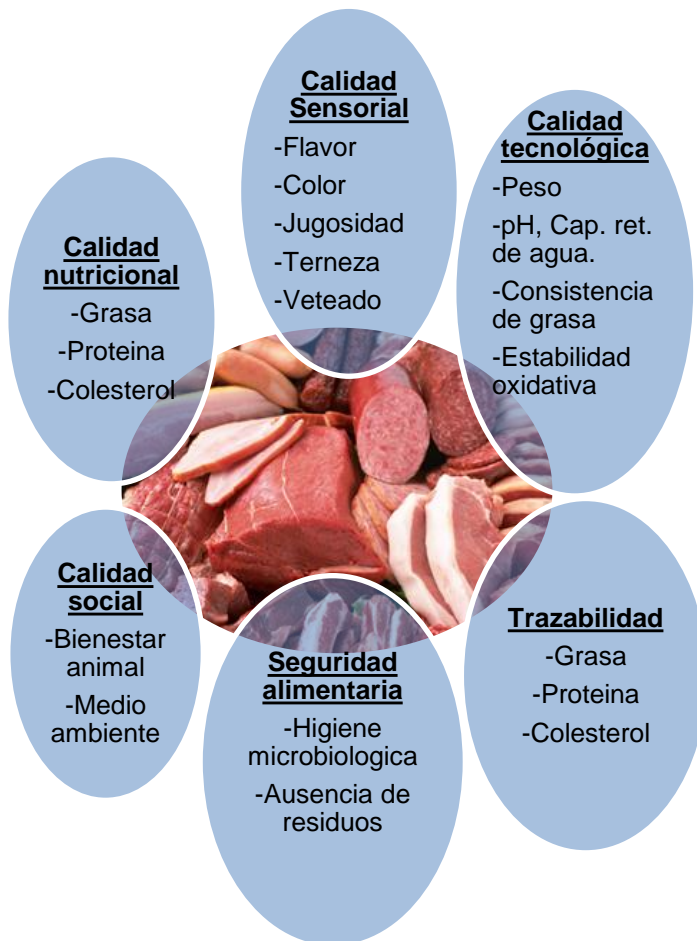


Figura 2.2.1. Pilares básicos asociados a la calidad de la carne y productos cárnicos (Tejada et al., 2005).

Además de lo anterior, la variación de parámetros tecnológicos como la temperatura, la humedad relativa, el tiempo de proceso y las concentraciones de sales de curado añadidas, puede dar lugar a grandes diferencias en las características sensoriales del producto final, mientras que a partir de condiciones controladas de estos parámetros se obtienen productos más homogéneos y de

mayor calidad (Arnau et al., 1997; Gou et al., 2004; Martín et al., 1998; Ruiz-Ramirez et al., 2005)

La elaboración de un producto cárnico de calidad depende en gran medida de los parámetros de calidad de la materia prima. Parámetros importantes como el pH, la capacidad de retención de agua, el potencial proteolítico (actividad endógena del músculo), la composición fibrilar o el contenido en pigmentos hemínicos (Cava y Andrés, 2001), el color y la textura (Ruiz-Ramirez, et al., 2005), entre otros influyen en las características sensoriales y tecnológicas del producto final (Arnau, 1991; Arnau et al., 1998; Guerrero et al., 1996). Igualmente, la adición de sales en la materia prima afecta a las características de la misma y, por tanto, a la calidad del producto terminado, ya que son causantes de fenómenos físico-químicos y bioquímicos en la carne, y contribuyen al desarrollo de características sensoriales típicas de los productos curados (Gil et al., 1999). Por ejemplo, la calidad del jamón depende en gran medida de dos parámetros tecnológicos importantes: la difusión de sal y la pérdida de peso, puesto que ambos son factores de conservación de este producto y afectan a su sabor, así como a su proteólisis (Schivazappa et al., 2002).

2.3. La etapa de salado y curado

Los términos de 'salado o salazonado' y 'curado' se suelen emplear como sinónimos, aunque debe hacerse una distinción entre ambos. El salado se puede entender simplemente como la adición de sal común al producto, mientras que el curado incluye además la adición de los denominados agentes del curado o sales nitrificantes: los nitritos y nitratos (Flores, 1994). Estos últimos proporcionan las propiedades específicas que son comunes a todos productos cárnicos crudo curados (Sebranek y Bacus, 2007).

El objetivo de la etapa de salado o curado es la absorción de una cantidad de ingredientes de curado suficiente para preservar los productos durante las etapas posteriores (secado, ahumado ó cocido) y, finalmente, para conservar el producto a

temperatura ambiente. Para ello es necesario conseguir una distribución homogénea de las sales en el producto.

La técnica del curado es un método de conservación de los alimentos cuyos orígenes se pierden en la antigüedad. Se descubrió que las impurezas de la sal conocidas como salpetre, principalmente nitrato potásico, producían cambios característicos en el sabor, aroma y color de la carne. Sin embargo, no fue hasta la mitad del siglo XIX cuando se determinó científicamente el modo de acción del nitrato.

Los agentes clásicos adicionados en el proceso de curado, cloruro de sodio, nitratos, nitritos, ácido ascórbico y azúcares, crean en la carne un medio bacteriológicamente selectivo para la flora deseada, que contribuye a la adecuada capacidad de conservación, estabilidad del color y formación del aroma en los productos crudo curados. Durante el proceso de curado se combinan fenómenos de deshidratación osmótica y de difusión, por lo que se reduce el valor de la actividad de agua (a_w), incrementándose la concentración de solutos en el medio y facilitando el desarrollo de las características organolépticas y sensoriales específicas de los productos cárnicos crudo curados (Albarracín et al., 2011).

El cloruro de sodio y las sales nitrificantes se pueden adicionar siguiendo diferentes métodos según el tipo de producto final a obtener. Igualmente, se han probado diversas tecnologías con el fin de acelerar la penetración de la sal en productos curados. Entre ellas destaca el masaje, los ultrasonidos, la centrifugación, el vacío, la congelación, la corriente eléctrica, la sobrepresión y la combinación de sobrepresión y vacío (Vandendriessche, 2005).

2.3.1. Ingredientes de salado y curado

El agente de salado mayoritario es el NaCl. Éste proporciona diferentes funcionalidades en la calidad final del producto cárnico: preserva por su efecto bacteriostático, inhibe el crecimiento de microorganismos indeseables a partir de la

alteración por presión osmótica, contribuye al sabor, deshidrata y aumenta la solubilidad de la proteína miofibrilar. Las cantidades finales habituales de sal que se encuentran en el jamón curado están alrededor de 4-6%, aunque se puede encontrar en ciertos jamones valores más altos, entre el 8-9% (Toldrá, 2002).

Aunque la sal es un ingrediente indispensable en los productos curados, los verdaderos agentes de curado son el nitrito (NO_2^-) y el nitrato (NO_3^-). La adición de estos ingredientes en la industria de la carne se determina con el término curado (Sebranek y Bacus, 2007). En el curado de productos cárnicos se utiliza normalmente nitrato potásico (E-252) y nitrito sódico (E-250), además de polifosfatos y coadyuvantes de sales de curado (ascorbato y azúcares) en la cantidad necesaria para que una vez distribuidos por toda la pieza de carne en las etapas posteriores al curado, junto con la progresiva deshidratación que va sufriendo la pieza, contribuyan a su conservación y a las características propias del producto.

2.3.2. Métodos de salado o curado

El salado o curado puede realizarse en seco, en salmuera, por inyección o por una combinación de estos métodos. Cabe destacar, independiente del método de curado empleado, que durante estos procedimientos las sales se disuelven en la fase acuosa de la carne y son transportadas al interior del producto a través de dicha fase (Toldrá, 2002).

Salado/curado en seco

El proceso tradicional de salado o curado en seco se realiza cubriendo o frotando la materia prima con sal sólida. Ésta se disuelve parcialmente en el fluido proveniente de la superficie del producto cárnico como consecuencia de los mecanismos osmóticos y de difusión. En el caso del salado en seco del jamón curado, para conseguir una temperatura uniforme durante el proceso, los jamones son refrigerados durante 24 a 48 horas a una temperatura de 2°C (Arnau, 1991) y

seguidamente se apilan con capas alternas de sal (Figura 2.3.2.1), de tal modo que la superficie magra de las piezas siempre quede boca-arriba y las filas adyacentes se encuentren separadas por capas de sal seca (Ordóñez, 1998). La diferencia de presión sufrida por los jamones, dependiendo de su posición en la pila, influye en la transferencia de masa y contribuye a la heterogeneidad en la concentración de sal en los jamones al final del proceso (Albarracín et al., 2003).



Figura 2.3.2.1 *Salado en seco* (Albarracín, 2009)

Para evitar el desarrollo de microorganismos en la etapa de salado es importante controlar tanto la temperatura como la humedad relativa del saladero. Para ello la temperatura se mantiene durante todo el proceso entre 3-4°C, mientras que la humedad relativa se sitúa entorno al 90-95% (Armenteros, 2010).

El proceso de salado en seco se suele realizar en contenedores de acero inoxidable. Esto proporciona un mejor manejo, además de una mayor calidad higiénico-sanitaria, en comparación con el tradicional proceso en pilas en el suelo de cámaras frigoríficas (Martín, 2001).

Salado/curado en salmuera

El salado en salmuera se denomina comúnmente salado por vía húmeda. Esta técnica consiste en sumergir la pieza de carne en una salmuera preparada a partir de las sales de curado (Figura 2.3.2.2). Durante esta operación, tiene lugar la

transferencia de sal y de agua entre la salmuera y la carne. Al igual que el salado en seco, el salado en salmuera se lleva cabo en cámaras frigoríficas a 2-5°C para evitar problemas de crecimiento microbiano (Gisbert, 2001).



Figura 2.3.2.2. *Equipos para el salado en salmuera*

El curado en salmuera se utiliza mayoritariamente en la industria ya que permite obtener un producto con un sabor mucho más suave. Además, con esta técnica se reduce la mano de obra requerida para realizar el salado (Pearson y Gillett., 1996). Sin embargo, se debe tener en cuenta que al utilizar salmueras saturadas la carne puede adquirir un contenido de sal excesivo, lo que conlleva un mayor riesgo de quemaduras en el perril debidas a la concentración de sal.

En términos de parámetros fisicoquímicos y sensoriales, se ha confirmado que el salado en salmuera es más favorable a la entrada de sal en el producto que el salado en seco (Barat et al., 2003). En este caso, el factor principal que regula la velocidad de penetración de la sal es la formación de una salmuera saturada en la superficie de la carne (Poma, 1980), lo cual puede explicar que la sal húmeda penetre más rápido que la sal seca. El salado en salmuera presenta diferentes

ventajas sobre el salado en seco. Una de ellas es el tiempo de procesamiento, el cual es más corto debido a la mayor absorción de sal y a la menor pérdida de agua, lo que conlleva elevados rendimientos en peso (Andrés et al., 2005a; Thorarinsdottir et al., 2004; Barat et al., 2006).

Salado/curado por inyección

Este método se basa en la inyección de la salmuera mediante agujas dentro de la pieza de carne con el fin de conseguir una dispersión del cloruro de sodio y las sales nitrificantes en todo el producto. De esta manera se asegura una distribución rápida y uniforme de las sales dentro del tejido de la carne (Albarracín et al., 2011). Tras la inyección, el mecanismo de difusión de las sales en el interior de la carne puede ser descrito de manera similar a los otros tipos de salado. La sal migra desde el punto de inyección hacia el resto del tejido cárnico debido a las fuerzas osmóticas. En la figura 2.3.2.3 se muestra el equipo de inyección utilizado para este tipo de salado.

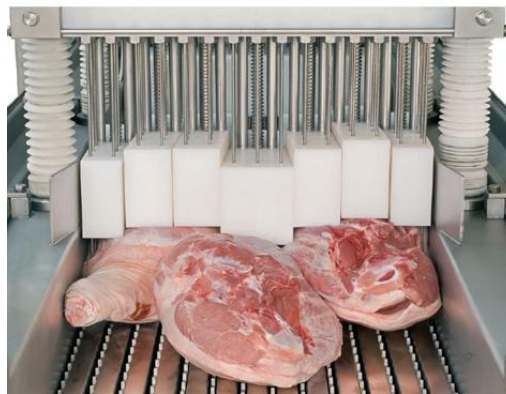


Figura 2.3.2.3. Salado por inyección

2.3.3. Efecto de las sales nitrificantes en los productos curados

Las sales nitrificantes se añaden con varias finalidades entre las que destacan la inhibición de microorganismos potencialmente patógenos, la estabilización del color rojizo-rosáceo característico de los productos curados, la aportación de sus características antioxidantes y el desarrollo del aroma y el sabor típico (Leistner, 1992).

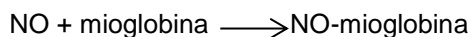
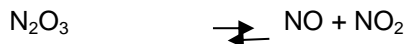
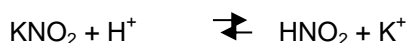
El nitrato es eficaz como agente de curado sólo si se reduce a nitrito por medio de la flora microbiana natural presente en la carne, para el caso del jamón *Micrococcaceae* y en menor proporción *Streptococcus* y otros, a través de la actividad nitrato reductasa (Toldrá, 2002; Flores y Toldrá, 1993). Para que esta conversión microbiológica se logre son necesarios un tiempo entre 24 y 72 horas y una temperatura entre 20°C y 30°C (Casaburi et al., 2005), mientras que la adición directa de nitrito permite un curado mucho más rápido.

Puesto que el nitrato sirve como una fuente de nitrito, éste tiene un importante rol en los productos que son curados en seco o que se secan durante un largo período de tiempo. Debido a que el nitrito es muy reactivo al usarse como agente de curado, éste se consume con relativa rapidez en los productos curados, mientras que el nitrato añadido sirve como un depósito para mantener una concentración de nitrito eficaz durante el secado o el almacenamiento. Tradicionalmente, se añaden los nitratos de sodio o potásico para productos de larga maduración y el nitrito en los procesos en los que se desea una nitrificación rápida, aunque lo más común es una combinación de ambos para asegurar una buena seguridad microbiológica a lo largo de todo el proceso (Toldrá, 2003). El nitrito ha demostrado una excelente capacidad para inhibir el crecimiento de *C. Botulinum* y la producción de su toxina (Cammak et al, 1999; Tompkin, 2005), especialmente a pH cercanos a 6.0, que son típicos del jamón curado, donde ejerce una eficaz acción conservadora (Toldrá, 2003).

El nitrato y el nitrito de sodio son electrolitos fuertes. Estas sales, cuando son añadidas a la carne, se disocian fácilmente en la fase acuosa de la carne debido a su buena solubilidad a pH cercano a 5.5 (Honikel, 2008). El nitrito que permanece en la matriz proteica a lo largo del proceso de curado es reducido a óxido nítrico. La reducción de nitrato a nitrito es lenta debido a los bajos recuentos bacterianos pero permite la difusión del nitrato a través de toda la pieza. La reducción del nitrito a óxido nítrico es favorecida en medio ligeramente ácido (pH 5,6-6,0) con la presencia de sustancias reductoras, tales como el ácido ascórbico que se añade normalmente como ayudante de curado. El óxido nítrico es muy reactivo e interactúa con las proteínas y otros componentes de la carne. Éste reacciona con la mioglobina formando nitrosomioglobina (Moller y Skibsted, 2002), una reacción esencial para el desarrollo del color rojo brillante, característico de los productos curados (Toldrá, 2002) y que influye significativamente en la selección y compra de la carne y de los productos cárnicos (Resurreccion, 2004; Risvik, 1994). Aproximadamente entre el 10 y 40% de la mioglobina total se transforma en nitrosomioglobina (Frentz y Zert, 1990).

Los productos de la reacción de las sales nitrificantes son el origen de las contribuciones de estas sales al curado de la carne. Las reacciones principales son las siguientes (Honikel, 2008):

(KNO₃) (nitrato) → reducción a nitrito por microorganismos → nitrito (KNO₂)



El ácido nitroso que se forma en los sistemas cárnicos reacciona de la siguiente manera (Honikel, 2008):

agentes de oxidación (peróxidos formados por las bacterias), variaciones de temperatura o exposición del producto a la luz (Toldrá, 2002). La estabilidad del color rojo/rosa cambia debido a los cambios químicos de la mioglobina. Éste puede ser marrón, debido a la oxidación de la mioglobina; rosa brillante, debido al nitrosohemocromo generado durante cocción estable de la carne o productos cárnicos (e.j. jamones cocidos) o gris-pardo, generado por desnaturalización de la proteína a partir del exceso de cocción (Parthasarathy y Bryan, 2012). En la figura 2.3.3.1 se muestran los cambios en el color rojo de la carne que indican los cambios de oxidación de la mioglobina.

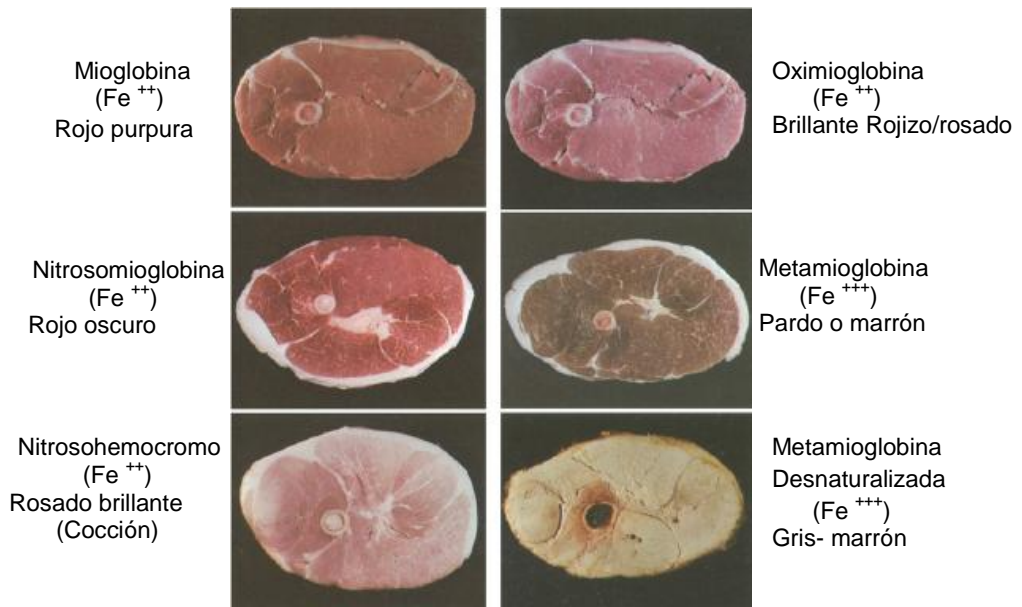


Figura 2.3.3.1 Cambios en el color rojo de la carne que indican los cambios de oxidación química de la mioglobina (Parthasarathy y Bryan, 2012)

En el caso de los jamones y productos curados, es indispensable que exhiban un color relativamente estable después de cortados. Los requerimientos de estabilidad del color han aumentado a partir de la venta de jamones previamente loncheados (Parolari et al., 2003). Por tal motivo, es fundamental determinar la distribución de

las sales nitrificantes a lo largo de toda la pieza de carne. Una distribución inadecuada o desigual puede conllevar un deficiente desarrollo del color y una mayor probabilidad de deterioro (Hedrick et al. 1994). Lorés et al. (2011), estudiaron la formación y estabilidad del color característico en productos curados. Encontraron diferencias significativas en el color entre muestras de salchichón con adición de nitritos y sin nitritos. En la figura 2.3.3.2 se muestra la evolución del color en salchichón con y sin la adición de sales nitrificantes y coadyuvantes.

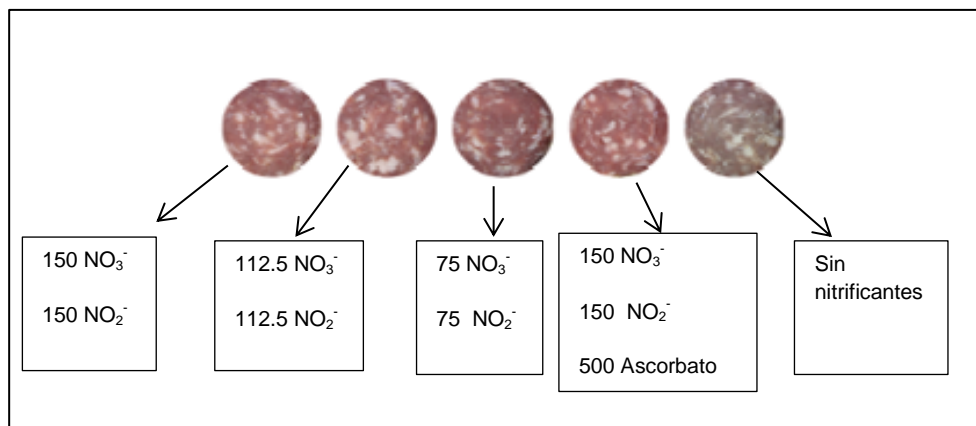


Figura 2.3.3.2 Evolución del color en salchichón a partir de diferentes niveles de concentración de nitrificante en ppm. (Lorés et al., 2011)

Las secuencias de reacción del nitrito que generan óxido nítrico para la formación de color, también juegan un papel importante en la función antioxidante de nitrito en la carne curada evitando su rancidez y modulando la formación de compuestos volátiles con influencia en el aroma. Ésta relación entre las reacciones de color y la función antioxidante puede deberse a que los mecanismos propuestos para el efecto antioxidante del nitrito incluyen reacciones con hemoproteínas e iones metálicos, una actividad quelante de radicales libres por el óxido nítrico, y una formación de compuestos nitroso y nitrosil con propiedades antioxidantes (Pegg y Shahidi, 2000). Hoy se sabe que del total de nitritos que se añaden a los productos cárnicos, la mayor parte tiene función antimicrobiana, mientras que sólo una

pequeña fracción contribuye al color, al aroma y a la estabilidad oxidativa (EFSA, 2003).

2.3.4. Uso y control de sales nitrificantes

Durante los últimos años, el uso de nitratos y nitritos en productos cárnicos ha sido objeto de estudio. Por un lado, muchos de estos estudios se centran en los efectos que provoca sobre la salud humana el exceso de adición de estas sales nitrificantes en los productos curados. Al añadir nitratos y nitritos existe riesgo potencial de formación de nitrosaminas (reacción con aminas secundarias), que son compuestos con efectos teratogénicos, mutagénicos y carcinogénicos (Cassens, 1997) lo que puede tener efectos perjudiciales para la salud humana. Según Belitz y Grosch (1997), las nitrosaminas se forman por la reacción de compuestos derivados de los nitritos con aminas secundarias mediante una reacción de nitrosación (Figura 2.3.4.1).

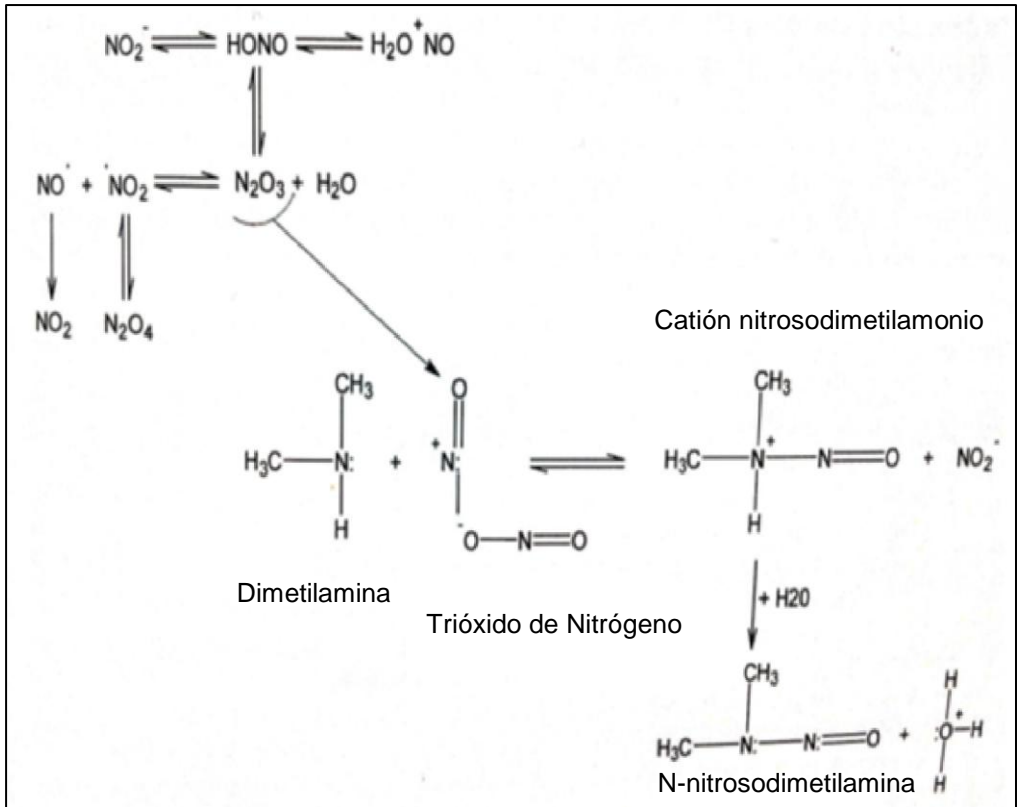


Figura 2.3.4.1 Reacción de nitrosación en la formación de N-nitrosodimetilamina, (Ordóñez et al., 2011)

Por otro lado, otros estudios se han centrado en la contribución del nitrito/nitrato como fuente de óxido nítrico (NO) en la nutrición humana. Éstos demuestran que el nitrato inorgánico ingerido de diferentes fuentes dietéticas se absorbe rápidamente en el intestino delgado. Aunque gran parte del nitrato circundante se elimina finalmente en la orina, hasta el 25% se extrae activamente por las glándulas salivales y se concentra en la saliva. La circulación entero salival del nitrato en los seres humanos se muestra en la figura 2.3.4.2. En la boca, las bacterias anaerobias facultativas reducen efectivamente el nitrato a nitrito por la acción de la enzima nitrato reductasa. En el ácido del estómago, el nitrito se descompone

espontáneamente para formar NO y otros óxidos de nitrógeno bioactivos que regulan importantes funciones fisiológicas. Estos estudios destacan el potencial terapéutico de nitrato y nitrito en caso de infarto de miocardio, accidente cerebrovascular, hipertensión sistémica y pulmonar y ulceración gástrica (Lundberg y Weitzberg, 2009; Lundberg et al., 2008; Rocha et al., 2011).

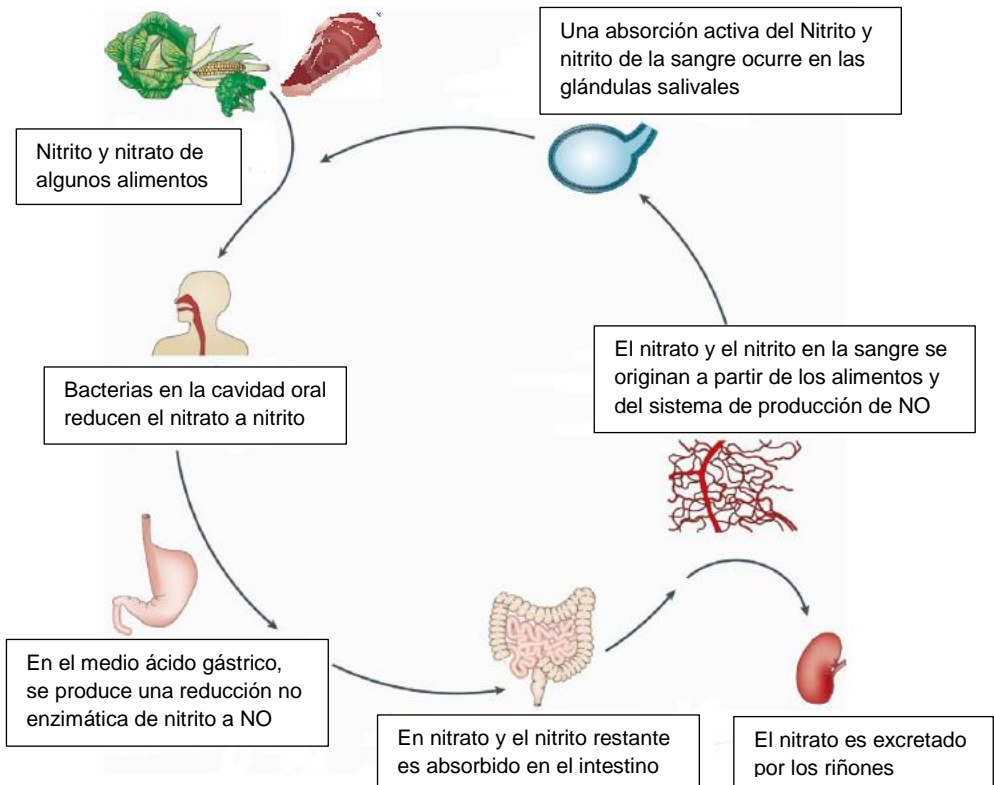


Figura 2.3.4.2. *Circulación entero salival del nitrato en los seres humanos. (Lundberg et al., 2008).*

Según Moncada et al. (1991), la generación continua de NO es esencial para la integridad del sistema cardiovascular. Así, una disminución de la producción y/o biodisponibilidad de NO es causa de muchos trastornos en la salud. El envejecimiento se considera el principal factor de riesgo relacionado con las enfermedades cardiovasculares. Así, la cardio-protección disminuye con el aumento

de la edad y se atribuye a un descenso de NO. La falta de producción de NO puede conducir a la hipertensión, aterosclerosis, enfermedad arterial periférica, insuficiencia cardíaca y trombosis que pueden provocar ataques cardíacos y accidentes cerebrovasculares. Diversos estudios han demostrado que todos estos trastornos se ven afectados positivamente por intervenciones dietéticas con nitrito (Bryan y Loscalzo, 2012; Lundberg et al., 2008; Lundberg et al., 2009; Parthasarathy y Bryan, 2012).

La tendencia actual en la Unión Europea es rebajar las cantidades de nitratos y nitritos añadidas a los productos cárnicos, ya que de este modo se consigue evitar la formación de nitrosaminas sin disminuir el efecto de inhibición en el crecimiento de esporas de *Clostridium Botulinum*. Precisamente, en 2003 tras conocer la opinión científica de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, 2003), se modificó la Directiva Europea 95/2/EC de aditivos alimentarios distintos a los colorantes y edulcorantes. Ésta afecta a la autorización de nitritos y nitratos como conservantes e introduce los nuevos valores máximos de sales nitrificantes que se pueden añadir a un producto cárnico (Tabla 2.3.4.1).

Tabla 2.3.4.1 Niveles de nitrito y nitrato autorizados para el curado de carne. Según borrador de Directiva 95/5/EC (Toldrá, 2003, Directiva Europea 2006/52/EC)

Nº E	Nombre	Alimentos	Cantidad máxima que puede ser añadida durante la fabricación
			mg/kg
E 249	Nitrito potásico ⁽¹⁾	Producto cárnico	150
		Productos cárnicos esterilizados	100 ⁽²⁾
E 250	Nitrito sódico ⁽¹⁾	(F ₀ >3.00) ⁽³⁾	
		Bacon curado Wiltshire	175 como residuo
		Jamón Wiltshire	100 como residuo
		Bacon crudo-curado	175 como residuo
		Jamón crudo-curado	100 como residuo
		Lengua curada, ternera en gelatina	50 como residuo ⁽²⁾
E 251	Nitrato sódico	Productos cárnicos no tratados por calor	150 ⁽²⁾
		Bacon curado Wiltshire y jamón	250 como residuo
E 252	Nitrito potásico	Jamón y bacon crudo-curados	250 como residuo
		Lengua curada, ternera en gelatina	10 como residuo ⁽²⁾

(1) Cuando se etiqueta para “alimento solo”, el nitrito solo puede ser vendido en una mezcla con sal o sustituido de sal.

(2) Expresado como NaNO₂

(3) Un valor F₀ = 3.00 es equivalente a 3 minutos de calentamiento a 121°C (la reducción de la carga bacteriana de un billón de esporas en mil latas a solo una espora en mil latas).

Puesto que las sales nitrificantes son eficaces aditivos para la conservación de productos cárnicos y absolutamente esenciales para la seguridad alimentaria, es necesario llegar a un equilibrio de control que permita conseguir un efectivo tratamiento de conservación minimizando el riesgo toxicológico. Además de ello, actualmente se están reconociendo los beneficios del nitrito en la salud por su gran importancia para la medicina cardiovascular. Por tales motivos, es fundamental determinar los principales factores que gobiernan las cinéticas de penetración del nitrito y el nitrato en la carne y así poder controlar, tanto la cantidad de sales nitrificantes adicionadas a las salmueras de salado y que serán transferidas al producto terminado, como el tiempo necesario de salado.

Además, la industria cárnica debe elaborar productos de alta calidad. Una buena distribución de las sales en los productos cárnicos y una estimación adecuada del tiempo de salado de la carne van a tener una influencia importante sobre la calidad del producto final. Así, un buen control del proceso de salado es esencial para cumplir con un estándar de alta calidad.

2.4. Transporte de materia durante el proceso de salado

La transferencia de masa puede ser definida como la migración de una sustancia a través de una mezcla bajo la influencia de un gradiente de concentración con el fin de alcanzar el equilibrio químico (Welti-Chanes et al., 2005). El estudio de los fenómenos de transporte en los sistemas alimentarios resulta esencial para un adecuado control y diseño, tanto de los procesos como de los equipos necesarios para llevarlos a cabo. Así pues, un apropiado conocimiento de los procesos de transferencia de materia es fundamental a la hora de elaborar productos de calidad que sean económicamente rentables.

Los fenómenos de transferencia de materia tienen lugar en un gran número de operaciones durante el procesado de alimentos. En el caso de la carne, los procesos más comunes son el salado, curado, secado, cocción y envasado. Durante el proceso de salado de la carne se generan dos flujos de materia

simultáneos: un flujo de la pérdida de agua y otro de absorción de sal (Telis et al., 2003). Cuando los productos crudo curados son procesados, el agua migra hacia la superficie del producto mientras que los ingredientes de la mezcla de salado se distribuyen hacia el interior del producto.

El principal mecanismo que explica el transporte de materia durante el curado de la carne es el de difusión (Barat et al. 2003; Wang et al., 2000). De acuerdo con este mecanismo, las sales de curado y el agua se transfieren desde de una región de alta concentración a otra región de baja concentración. En este sentido, la penetración de la sal en la carne provoca el movimiento de las moléculas salinas hacia el interior del tejido y al mismo tiempo del agua desde los tejidos internos hacia las zonas exteriores. Tales movimientos tienen la finalidad de proporcionar una distribución homogénea de las moléculas de la sal en la pieza de carne (Bello, 2008).

Se debe tener en cuenta que el fenómeno de difusión es complejo, debido a varios motivos. En primer lugar, las sustancias que difunden en el sólido pueden estar difundiendo a través de la fase líquida o gaseosa contenida en éste. Además, la mayoría de los sólidos, y en concreto la carne, presentan anisotropía, por lo que las moléculas tienen una dirección de preferencia para moverse. Por último, pueden ocurrir interacciones entre el sólido y la sustancia que difunde, las cuales afectan a la estabilidad y la conservación del alimento (Welti-Chanes et al., 2005).

En este sentido, el conocimiento de la velocidad de difusión de las sales nitrificantes y del agua en el proceso de salado es importante, debido a que permite la determinación precisa del tiempo necesario para llevar a cabo el proceso, teniendo en cuenta tanto la concentración final de sales y de agua, como su distribución en el producto salado (Telis et al., 2003). Para un adecuado control del proceso de salado es necesario su análisis en profundidad mediante su modelización. Los modelos matemáticos representan el proceso y pueden explicar los datos observados y predecir el comportamiento en diferentes condiciones (Mulet, 1994).

2.5. Modelización del proceso de salado

La modelización matemática se ha convertido en una práctica común en el análisis de los fenómenos que ocurren en los procesos alimentarios. Esto se debe principalmente al coste y tiempo implicados en los estudios experimentales, que pueden ser reducidos con el uso de modelos. Un modelo matemático debe tener en cuenta la descripción del sistema del alimento, los mecanismos de los procesos que tienen lugar y las ecuaciones de los cambios de propiedad (energía, materia y cantidad de movimiento). La importancia de éstos deriva en su uso para mejorar la comprensión de la dinámica del proceso y así desarrollar una estrategia de control para el proceso en curso o para uno nuevo (Vodyanova et al., 2012). Sin embargo, se debe resaltar que los modelos son aproximaciones de la realidad.

Los modelos utilizados para predecir los tiempos de salazón pueden variar desde ecuaciones analíticas simples, basadas en una serie de aproximaciones y suposiciones, hasta formulaciones complejas que requieren el uso de métodos numéricos para su resolución. Generalmente, cuando se modeliza la deshidratación y el salado/curado de un sistema alimentario, las suposiciones que se plantean en la formulación de los modelos determinan que la distribución de humedad inicial y el contenido de sal en las muestras es uniforme, las propiedades del material son constantes durante el proceso, el producto es homogéneo e isotrópico y el material se somete a un ambiente uniforme (Clemente, et al., 2011).

La complejidad de un modelo es variable dependiendo de las simplificaciones que se realicen en su formulación. Cuanto más sencillo es un modelo, más fácil es su aplicación. No obstante, es fundamental asegurar una representación adecuada del proceso que se pretende describir para garantizar que el modelo sea válido para las condiciones ensayadas (Katekawa y Silva, 2006). Por ello, para modelizar el proceso de salado/curado de un producto cárnico se justifica la búsqueda de diferentes modelos que representen adecuadamente el proceso de la manera más simple.

2.5.1. Modelos empíricos

Los modelos empíricos son obtenidos a través del análisis matemático o estadístico de los datos del proceso, razón por la cual carecen de significado físico. El uso de modelos empíricos para representar el proceso de salado/curado conlleva diferentes ventajas, tales como la facilidad de modelizar las pérdidas de agua y la captación de sólidos, así como las propiedades físico-químicas y sensoriales en el producto (Quintero-Chávez et al., 2012).

Uno de los modelos empíricos más usados es el modelo de Peleg. Peleg (1988) propuso una ecuación empírica (ecuación 2.5.1.1) no exponencial con dos parámetros para describir las curvas de ganancia de solutos o pérdida de humedad.

$$C(t) = C_0 \pm \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (2.5.1.1)$$

Donde:

k_1 , es la constante de velocidad de Peleg ($(s/kg/km.s)^{-1}$).

k_2 , la constante de capacidad de Peleg ($((kg/kg m.s)^{-1}$).

El símbolo “±” es “+” si el proceso es de absorción y “-” si el proceso es de deshidratación o desorción.

Diferentes autores han utilizado este modelo para describir la ganancia/ pérdida de agua y la ganancia de sal durante el salado de carne de vacuno (Kabil et. Al, 2012), carne de pollo (Schmidt et al., 2009) y filetes de sardina (Corzo y Bracho, 2006).

2.5.2. Modelos teóricos

Los modelos teóricos se desarrollan a partir de principios físicos. Entre los modelos teóricos que se han aplicado a la transferencia de masa durante el curado, los difusivos son los que mejor representan este proceso. Los modelos difusionales son relativamente fáciles de formular y generalmente proporcionan resultados satisfactorios. Su principal inconveniente recae frecuentemente en las suposiciones que se tienen en cuenta para poder resolverlos. En este caso, al realizar la formulación se considera la determinación de un coeficiente llamado difusividad efectiva del material de estudio, que incluye tanto los efectos de las suposiciones hechas, como efectos de los fenómenos que no se han tenido en cuenta en la formulación del modelo (Mulet, 1994).

Los modelos difusionales están basados en términos de la ley de Fick (Cranck, 1975), que afirma que el flujo de materia es proporcional al gradiente concentración, siendo éste, la derivada de la concentración con respecto a la posición (ecuación 2.5.2.1., figura 2.5.2.1).

$$J = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.5.2.1}$$

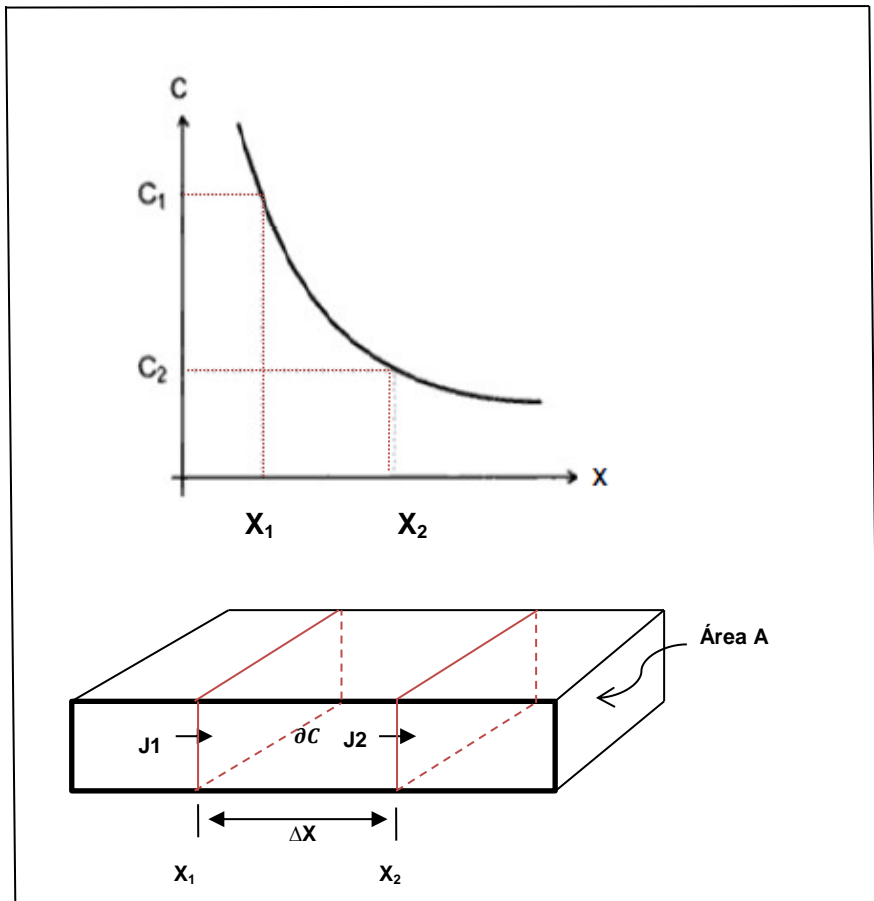


Figura 2.5.2.1 Perfil de concentración para ilustrar la ley de Fick
(Wilkinson, 2000)

Los modelos difusionales deducidos a partir de la ley de Fick más utilizados corresponden a geometrías regulares: geometría plana con transporte en una única dirección (ecuación 2.5.2.2), geometría cilíndrica con transporte en dirección radial (ecuación 2.5.2.3), geometría esférica (ecuación 2.5.2.4) y geometría paralelepédica con transporte multidireccional (ecuación 2.5.2.5).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (2.5.2.2)$$

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} \quad (2.5.2.3)$$

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} \quad (2.5.2.4)$$

$$\frac{\partial C(x,y,z)}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C(x,y,z)}{\partial z^2} \right] \quad (2.5.2.5)$$

Donde:

C es la concentración de la sustancia que difunde (kg/m^3)

x (m) es la distancia sobre el eje x

y (m) es la distancia sobre el eje y

z (m) es la distancia sobre el eje z

r (m) es la dimensión radial para la geometría cilíndrica

D_e la difusividad efectiva (m^2/s)

t el tiempo (s).

Dada la dificultad de determinar perfiles de concentración en un sólido que está sufriendo un proceso de curado, las concentraciones de sal y de agua determinadas experimentalmente suelen ser concentraciones medias, por lo que a partir de los valores de concentración de sal y de agua puntuales, obtenidos a partir de las ecuaciones 2.5.2.2, 2.5.2.3, 2.5.2.4 y 2.5.2.5, se calculan, mediante integración, los contenidos medios de sal y de agua del sólido a modelizar.

Para la formulación y posterior resolución de los modelos difusivos que representan el proceso de salado es necesario tener en cuenta una serie de condiciones. Éstas se determinan a partir de las relaciones de equilibrio termodinámico y la simetría del sólido, necesarias en la descripción de los fenómenos interfaciales que ocurren en el sistema, esencialmente aquellos que tienen lugar en la interfase sólido-líquido. A partir de estas relaciones se formulan las condiciones de contorno. El conjunto de consideraciones asumidas en la formulación del modelo matemático determinan el grado de complejidad requerido para su resolución.

Las condiciones de contorno consideradas determinan el método matemático que puede usarse para resolver el modelo. Los modelos se pueden resolver utilizando métodos de resolución analítica, como el método de separación de variables, cuando se estudian geometrías regulares sencillas. Otra posibilidad se da cuando la resolución del modelo presenta una complejidad considerable, como cuando en su formulación se considera, por ejemplo, la contracción como un factor importante, las propiedades de transporte dependientes de la concentración de agua y de sal, una geometría de sólido irregular o la resistencia externa a los fenómenos de transporte. En estos casos, los sistemas de ecuaciones en derivadas parciales correspondientes a estos balances de materia no pueden resolverse de forma analítica, siendo necesaria la utilización de métodos numéricos como son el de diferencias finitas o el de elementos finitos (Váquiro et al., 2009; Clemente, 2003).

2.5.3. Coeficiente de difusividad efectiva

El coeficiente de difusividad efectiva se utiliza normalmente para el análisis cuantitativo de las operaciones de transporte en el proceso de salado y de manera similar para el análisis de operaciones como almacenamiento, desarrollo de nuevos productos y control de calidad de alimentos. La difusión por sí sola no suele ocurrir, sino que a menudo se combinan difusividades de diferentes partes del producto. De ahí la utilidad de calcular un coeficiente de difusión efectivo que abarque todos los fenómenos reales (Mulet, 1994). Conocer el coeficiente de difusividad tanto de las sales nitrificantes como del agua es importante para la simulación, optimización y

control del proceso de curado (Graiver et al., 2006, 2009). Su determinación es necesaria para identificar las condiciones de operación del proceso, que determinan los tiempos adecuados de salado y las concentraciones de sal a utilizar (Graiver et al., 2009). Además, hay que destacar que éste es un fenómeno complejo de estudio debido a que implica la difusión simultánea de agua y de sal (Costa-Corredor et al., 2010b), la formación de compuestos a partir de reacciones en el proceso de curado y los efectos producidos por la estructura de la carne.

En la bibliografía pueden encontrarse estudios realizados para determinar los valores del coeficiente de difusión de sales de curado y del agua en el proceso de salado o curado de alimentos sólidos como carne de cerdo, vacuno y pescado. En éstos se puede apreciar que existen diferencias entre los valores de los coeficientes de difusividad tanto de las sales de curado como del agua. Esta variabilidad se debe a la complejidad tanto del fenómeno como del alimento y de los métodos de determinación empleados (Mittal, 1999). Así, para el caso de las sales de curado, Pinotti et al. (2002) encontraron valores para los coeficiente de difusión del NaNO_2 y KNO_3 en el salado de cerdo, desde $0.38 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ hasta $0.42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a temperaturas entre 4°C y 20°C . Graiver et al. (2009) encontraron valores de $8.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para el NaNO_2 y $10.18 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para el KNO_3 al modelizar la ganancia de sales de curado en carne de cerdo a 4°C . Gisbert (2001) obtuvo valores del coeficiente de difusión del NaCl durante el salado de *Longissimus dorsi* de $1.47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $0.53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 2°C y 5°C , respectivamente. Fox (1980) obtuvo valores del coeficiente de difusión del nitrato y del nitrito entre $1.2 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $2.5 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ para el curado de músculos de carne de vacuno y de cerdo a 5°C de temperatura. Zhang et al. (2011) encontraron valores de $3.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $6.53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para la difusión de cloruro de sodio en pescado.

En cuanto al coeficiente de difusión de agua, Gisbert (2001) encontró valores entre $2.47 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $12.60 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ en lomo salado y secado entre 6°C y 16°C . Clemente et al. (2007) obtuvieron valores entre $5.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ y $11.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ durante el secado de músculos de cerdo previamente salados (*Biceps femoris* y

Semimembranosus). Boudhrioua et al. (2009) encontraron valores entre $2.43 \cdot 10^{-10}$ m²/s y $1.9 \cdot 10^{-8}$ m²/s para el salado de filetes de sardina.

2.5.3.1. Parámetros que afectan la difusividad efectiva

El movimiento de materia a través de un alimento depende tanto de su estructura como de las interacciones con la matriz alimentaria, las cuales pueden variar en el proceso e influir sobre el coeficiente de difusividad. A ello se debe la dificultad de aplicar las teorías sobre fenómenos de transporte a los procesos alimentarios.

Durante el proceso de salado, la difusión de sal y agua en la carne están influenciadas por diversos factores. Algunos de ellos dependen de la materia prima como el pH, contenido en agua, estructura y orientación de la fibras de los músculos, especie genética, contenido de grasa, estado de materia prima (fresca o congelada) y la presencia o ausencia de piel. Otros dependen del proceso tecnológico, por ejemplo, la concentración de sal, temperatura, medio de sal (sal sólida o salmuera) y tamaño de los cristales de sal (Grau et al, 2007, 2008). Puesto que la difusividad es una propiedad de transporte relacionada con el proceso de curado, estos factores deben ser incluidos en el desarrollo de modelos matemáticos para describir adecuadamente el proceso (Clemente et al., 2007). A continuación se comentan algunos de estos factores.

2.5.3.1.1. Contenido en agua de la carne

El músculo magro contiene aproximadamente un 75% de agua (Offer y Knight, 1988). Entre otros componentes principales, se incluyen las proteínas (aproximadamente 20%), lípidos (aproximadamente 5%), carbohidratos (aproximadamente 1%) y vitaminas y minerales (frecuentemente analizadas como cenizas, aproximadamente 1%) (Offer y Knight, 1988). La mayor parte de la distribución de agua en el músculo, aproximadamente el 85%, se encuentra dentro de la densa red miofibrilar de proteína-proteína (intra-miofibrilar) (Huff-Lonergan y

Lonergan, 2005), y el 15% restante se encuentra fuera de la red miofibrilar (extra-miofibrilar) (Lawrie, 1998).

Dado que el agua es el principal componente de la carne, la interacción entre las moléculas de ésta y el resto de macromoléculas que forman el músculo esquelético determinará la capacidad de retención de agua de la carne (Renou et al., 2003). Las modificaciones en los espacios interfilamentosos de la carne originan cambios en su capacidad de retención de agua. Éste es un factor importante que influye en la difusión de las sales nitrificantes durante el proceso de curado, puesto que estas sales, debido a su alta solubilidad, se movilizan en la fase acuosa de la carne (Honikel, 2008). Así, la velocidad de transporte de las sales nitrificantes en la carne y productos curados puede cambiar según su contenido de agua.

Recientes estudios indican la dependencia del coeficiente de difusión de las sales y del agua con el contenido de humedad de la materia cárnica y productos curados. Costa-Corredor et al. (2010b) encontraron que la difusividad tanto de las sales de curado como del agua en la carne de cerdo depende en gran medida del contenido de agua. Estos resultados también fueron confirmados por Boudrioua et al. (2003) al analizar los proceso de difusión de humedad y sales utilizando modelos fickianos. La distribución de las sales en el tejido cárnico se realiza por medio del flujo de agua. Además, ésta cambia según el contenido de agua y de sal presente en la carne (Gou et al., 2003; Palmia et al., 1993).

2.5.3.1.2. Estructura y dirección de las fibras del músculo

La estructura y la dirección de las fibras de los músculos son parámetros importantes que influyen en el coeficiente de difusión tanto de las sales de curado como del agua presente en el tejido. Estas características de la materia prima guardan relación con la calidad de los productos elaborados puesto que influyen en el movimiento interno de los sólidos y del agua durante el proceso y, por tanto, en la homogeneidad final del producto.

En su estructura, la carne está formada por tejidos musculares, los cuales consisten en largas y estrechas células (fibras) ordenadas de forma paralela y rodeadas de una gruesa envoltura de tejido conectivo. Las fibras musculares son el principal componente estructural de las carnes, ocupando entre el 75 y 90% del volumen muscular (Lee et al., 2010). Éstas se componen en su totalidad por las miofibrillas, que ocupan alrededor del 70% del volumen en las carnes magras. Las miofibrillas contienen la mayor fracción de agua presente en el músculo, alrededor del 80-85% (Renou et al., 2003). Se encuentran distribuidas entre los espacios finos y gruesos de los filamentos (figura 2.5.3.1.2.1).

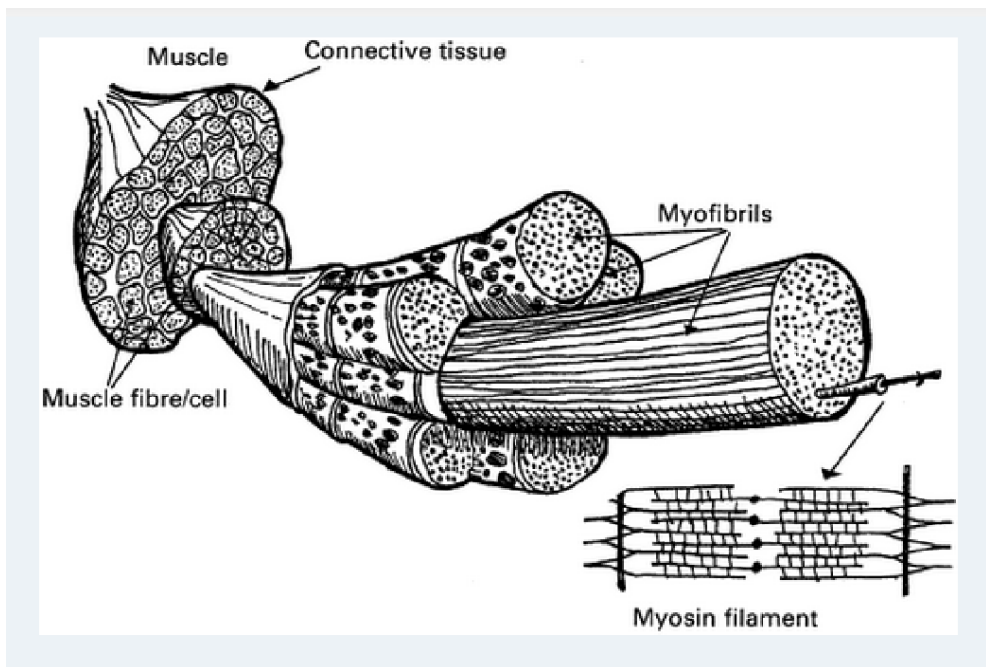


Figura. 2.5.3.1.2.1 Organización y estructura del músculo (Bertram y Ersen, 2004).

Por otro lado, la difusión de las sales de curado y del agua presente en el tejido también es afectada por la orientación de las fibras de la carne. Estudios realizados por Thorvaldsson y Skjöldebrand (1995) muestran diferencias en el coeficiente de difusión del agua dependiendo de si ésta difunde en dirección paralela o en

dirección perpendicular a las fibras de la carne. Estos autores observaron que la difusividad del agua era entre el 20 y 25% menor cuando el transporte se realizaba en la dirección perpendicular a las fibras de la carne. Gou et al. (2002) observaron un comportamiento similar del coeficiente de difusión del agua en el salado de músculos de jamón. Gisbert (2001) encontró para el salado del músculo *Longissimus dorsi* una mayor difusividad de la sal y del agua cuando la difusión tenía lugar en la dirección paralela a las fibras de la carne. De igual forma, Foucat et al. (1995) observaron un comportamiento anisotrópico para la difusividad del agua en músculos de conejo.

2.5.3.1.3. Efecto del pH del músculo

El pH de la carne tiene un efecto importante sobre la difusión de las sales de curado y del agua. El pH es el factor que controla la capacidad de retención de agua de la carne (Bertram, 2004; Gou et al, 2002) debido a que afecta la carga neta de las proteínas miofibrilares y, por lo tanto, influye en el grado de repulsión electrostática entre los miofilamentos. Esto determina la cantidad de agua que se encuentra dentro de estas estructuras (Hamm, 1986) y la movilidad de la sal en la fase acuosa de la carne. La repulsión electrostática entre las proteínas miofibrilares es causada por valores de pH muy bajos o muy altos, dando como resultado el hinchamiento de las miofibrillas (Puolanne y Halonen, 2010).

La capacidad de retención de agua puede definirse como el porcentaje de agua que queda retenido cuando la carne es sometida a fuerzas externas tales como las de corte, trituración, calentamiento o presión. Es uno de los parámetros que mayor importancia presenta en la calidad tecnológica de la carne, ya que es responsable tanto de los defectos de las carnes denominadas PSE (Pale, Soft and Exudative: pálida, blanda y exudativa) y DFD (Dark, Firm and Dry: oscura, firme y seca), como de las pérdidas de peso en carne fresca, cocinada y procesada. A valores de pH muy bajos (5.4 a 5.5) resultan carnes PSE. Estas carnes poseen muy poca firmeza, sufren grandes pérdidas de peso al permanecer colgadas y pérdidas de exudado al ser descongeladas y favorecen la penetración de la sal al interior del músculo (Gil et

al., 1999). Por otro lado, a valores elevados de pH, superior a 6.2 y hasta 6.8, resultan carnes tipo DFD. Este tipo de carnes son muy susceptibles a la descomposición microbiana y tienen una mayor capacidad de retención de agua.

La velocidad de difusión de las sales de curado puede variar en carnes PSE y DFD. Estudios realizados por Cierach y Modzelewska-Kapitula (2011) en carne de cerdo salada, muestran que las carnes con valores de pH bajos (PSE) alcanzan una mayor concentración y difusión de sal en comparación con las carnes de mayor pH (DFD). Según estos autores, la carne de pH bajo tiene su estructura abierta, lo que permite una mayor migración de los iones salinos, mientras que la carne de pH alto se caracteriza por tener una estructura cerrada, un tamaño grande de sus fibras y una alta viscosidad del líquido intramuscular, que dan lugar a una menor movilidad y penetración de los iones en ese entorno. Arnau et al. (1995) estudiaron el efecto del pH sobre el contenido de sal en perniles obteniendo resultados similares. Observaron que los perniles con un valor de pH más bajo captaban significativamente más sal que los perniles normales (pH entre 5.6 y 5.7).

Por otro lado, el pH es un factor que influye ampliamente en las reacciones de las sales nitrificantes durante el proceso de curado. Así, un pH elevado retarda la desaparición de nitrito en la carne (Honikel, 2008), es decir, retarda las reacciones de óxido/reducción (ver apartado 2.2.2), mientras que la disminución del pH aumenta la reactividad del sistema nitrito/ácido nítrico (Pegg, 2000). En carnes con pH cercanos a 5.5 los nitritos se disuelven rápidamente en la fase acuosa de la carne, debido al aumento de su solubilidad (Honikel, 2008).

2.5.3.1.4. Efecto de la temperatura

La temperatura del proceso influye en la difusividad de las sales nitrificantes y del agua en la carne y productos curados. Un aumento de la temperatura aumenta la energía térmica de las moléculas resultando en un aumento de la velocidad de difusión de las mismas (Boudhrioua et al., 2003). En la bibliografía existen numerosos estudios que muestran la influencia de la temperatura en la difusión de

las sales de curado y del agua en el tejido cárnico (Arnau et al., 1997; Boudhrioua et al., 2009; Chiralt et al., 2001; Clemente et al., 2007; Gou et al., 2003, 2004; Mittal, 1999; Telis et al., 2003; Uribe et al., 2011).

Gisbert (2001) realizó un estudio en el músculo *Longissimus dorsi*, encontrando que al aumentar la temperatura aumentaba el coeficiente de difusión del agua en el interior del músculo. Similares resultados fueron descritos por Gou et al. (2003) quienes estudiaron el salado y secado del músculo *Gluteus medius* del cerdo, observando que al aumentar la temperatura se incrementaban los valores del coeficiente de difusividad del agua en la matriz cárnica. Telis et al. (2003) estudiaron el salado de músculos de caimán, estos autores encontraron que la difusividad efectiva de la sal disminuía con el decremento de la temperatura. Zhang et al. (2011) estudiaron las cinéticas de difusión del NaCl en músculos de pescado, encontrando que incrementos de temperatura daban lugar a altos contenidos de sal dentro de los músculos. La influencia de la temperatura en el coeficiente de difusividad suele describirse a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.5.3.1.4.1).

$$D_e = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.5.3.1.4.1)$$

donde;

D_e es el coeficiente de difusividad efectiva

D_0 es un factor preexponencial (m^2/s)

E_a ; la energía de activación [kJ/mol]

R ; la constante de los gases perfectos (8.31 kJ/kmolK)

T ; es la temperatura (K).

La energía de activación es la mínima energía que deben poseer tanto las sales de curado como el agua para poder difundir en la carne. Así, elevados valores de energía de activación de ambas sustancias conllevan un mayor aumento en el tiempo de curado. A modo de ejemplo, en la Tabla 2.5.3.1.4.1 se muestran los valores de energía de activación obtenidos por diferentes autores en algunos productos cárnicos. Como puede observarse el valor de la energía de activación varía según el tipo de producto cárnico.

Tabla 2.5.3.1.4.1 *Energía de activación obtenida por varios autores en diversos productos cárnicos.*

Producto	E_a (kJ/mol)	Referencia
Carne de cerdo fresca	22-28	Palmia et al., 1993
Ternera fresca	8-25	Mittal, 1999
Lomo de cerdo salado (dirección paralela a las fibras)	27.84	Gisbert, 2001
Lomo de cerdo salado (dirección perpendicular a las fibras)	9.59	Gisbert, 2001
Carne de cerdo salada (músculo <i>Gluteus medius</i>)	25.9-61.65	Gou et al., 2003
Carne de Caimán	64.68-168.13	Telis et al., 2003
Carne de cerdo fresca (músculo <i>Gluteus medius</i>)	26.81	Gou et al., 2004
Carne de cerdo salada (músculo <i>Semimebranosus</i>)	27.8	Clemente et al., 2007
Carne de cerdo salada	8.9-16.8	Hashiba et al., 2009
Carne de pescado (dirección paralela a la fibra)	25.06	Zhang et al., 2011
Carne de pescado (dirección perpendicular a la fibra)	30.54	Zhang et al., 2011

2.5.3.1.5. Efecto de la concentración de sales en la salmuera

El contenido de sal añadido a la salmuera de curado es un factor importante que influye en la capacidad de retención de agua y, por lo tanto, en el valor del coeficiente de difusión de las sales y del agua. Según Offer y Knight (1988) la entrada de sal en la materia cárnica causa tensión y rotura de los filamentos debido a los cambios en los enlaces selectivos entre la sal y la cadena de miosina, perdiéndose la estructura miofibrilar y modificándose la capacidad de retención de agua de la carne. Estos autores encontraron que a medida que el contenido de sal de una solución se eleva por encima de la fuerza iónica fisiológica de la carne, existe un aumento progresivo en la capacidad de hinchamiento y en la capacidad de retención de agua. A altos contenidos de sal (saturación) el hinchamiento disminuye progresivamente.

La dependencia de la difusividad con la concentración de sal ha sido estudiada por diferentes autores. Gou et al, (2003), estudiaron el efecto de la concentración de sal en la difusión del agua en el músculo *Gluteus medius*. Encontraron que el contenido de sal en las muestras de carne afectaba al coeficiente de difusión del agua. Palmia et al. (1993), estudiaron el salado de lomo de cerdo. Observaron que la difusividad del agua en lomo de cerdo con contenidos de humedad entre el 30 y 50% disminuía a medida que el contenido de sal de la carne aumentaba. Pinotti et al. (2002) estudiaron el efecto de la concentración de NaCl en la difusión de las sales de curado (NaNO_2 y KNO_3) en carne de cerdo, encontrando altos valores de difusividad en las sales de curado a medida que aumentaba el contenido de NaCl en la carne. Estos autores atribuyeron el aumento de la difusividad a la influencia que tiene el NaCl sobre la microestructura. Graiver et al. (2006) estudiaron la difusión del cloruro de sodio en carne de cerdo, concluyendo que la difusividad aumentaba con el contenido de sal en la salmuera de salado. Wang et al. (2000) obtuvieron una relación lineal entre el aumento de la difusividad y la concentración de sal en la salmuera.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es el estudio de las cinéticas de difusión de los nitritos y nitratos y del agua durante el salado de carne y la determinación de la influencia de la temperatura, la dirección de las fibras del músculo, y el pH en dicha difusión. De esta forma se pretende permitir una mejor caracterización de los efectos de estas sales de curado en la carne.

Este objetivo principal se aborda a partir de los siguientes objetivos particulares:

- Estudio de la influencia de la temperatura y la dirección de las fibras del músculo en la difusión del nitrito de sodio (NaNO_2) y del agua en el músculo *Semimembranosus*. Dirección paralela y perpendicular a las fibras. Modelización de resultados.
- Estudio de la influencia de la temperatura y la dirección de las fibras del músculo en la difusión del nitrato de sodio (NaNO_3) y del agua en el músculo *Semimembranosus*. Dirección paralela y perpendicular a las fibras. Modelización de resultados.
- Estudio de la influencia del pH en la difusión del nitrito de sodio y del agua en el músculo *Semimembranosus*. Dirección perpendicular a las fibras del músculo. Modelización de resultados.



MATERIALES Y MÉTODOS

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Planificación experimental

En la figura 4.1.1 se esquematizan las experiencias realizadas en el presente trabajo.

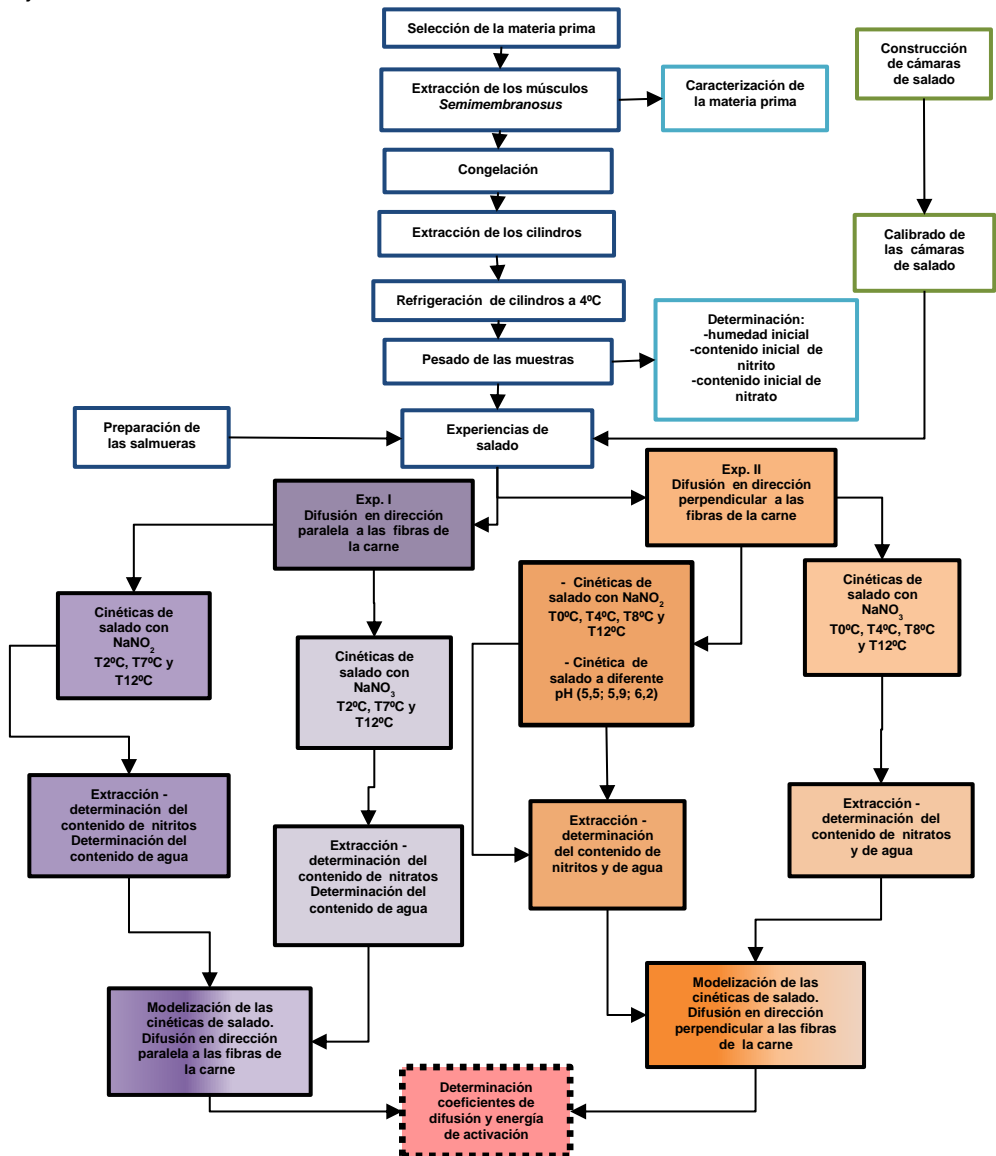


Figura 4.1.1 Esquema de los experimentos realizados

Tal y como se observa en la figura 4.1.1., con el fin de estudiar la velocidad de penetración de sales nitrificantes (nitrito y nitrato de sodio) y de pérdida de agua en el músculo *Semimebranosus* de la pierna del cerdo, se plantearon una serie de experiencias de laboratorio. Se estudiaron los principales factores que gobiernan la penetración de ambas sales en la carne, siendo estos la temperatura, el pH de la carne y la dirección de las fibras del músculo. Para ello se realizaron dos grupos de experimentos.

Experimento I. Estudio de la difusión del nitrito, nitrato y del agua en dirección paralela a las fibras del músculo.

El experimento I se realizó con el fin de estudiar la difusión de las sales nitrificantes en dirección paralela a las fibras de la carne. Se realizaron experiencias separadas de salado con salmuera saturada con nitrito de sodio (NaNO_2) y con nitrato de sodio (NaNO_3), en cámaras a temperaturas de 2°C, 7°C y 12°C y una humedad relativa de 95%, en muestras cárnicas con un pH de $5,9 \pm 0,1$. A partir de las cinéticas experimentales obtenidas se realizó la modelización del proceso.

Experimento II. Estudio de la difusión del nitrito, nitrato y del agua en dirección perpendicular a las fibras del músculo.

En el experimento II se realizaron experiencias de curado en salmuera saturada con nitrito de sodio y también con nitrato de sodio, acondicionando las muestras de tal manera que la difusión se produjo en dirección perpendicular a las fibras del músculo. En este experimento el salado de la carne se realizó por inmersión en cámaras a 0°C, 4°C, 8°C y 12°C y una humedad relativa de 95% siendo el pH de las muestras $5,9 \pm 0,1$. De igual forma, se realizaron también experiencias de salado en muestras de carne con pH de $5,5 \pm 0,1$; $5,9 \pm 0,1$ y $6,2 \pm 0,1$, con el objetivo de estudiar el efecto del pH del músculo en la difusión de las sales nitrificantes. Estas experiencias se realizaron en cámaras a 4°C y a una humedad relativa del 95%. A partir de las cinéticas experimentales obtenidas se realizó la modelización del proceso.

4.2. Cámaras de salado

Con el fin de controlar las condiciones ambientales (humedad relativa y temperatura) durante la penetración de las sales nitrificantes en las muestras del músculo *Semimebranosus*, se construyeron cámaras de salado que permitieran monitorizar la temperatura y humedad relativa durante el proceso. Para la construcción de dichas cámaras se utilizaron planchas de metacrilato de 5 mm de espesor, dado que éste es un producto de alta transparencia, buena calidad óptica y gran resistencia a temperaturas extremas, corrosión por sales e impacto. Para evitar la estratificación del aire se instalaron ventiladores de función intermitente que se ponían en marcha a intervalos pre-establecidos.

La humedad relativa dentro de las cámaras de metacrilato se mantuvo en torno al 95%. Para ello se colocaron bandejas con una solución saturada de KNO_3 . La solución saturada de KNO_3 se preparó a partir de los valores de saturación de esta sal en agua encontrados en la bibliografía: 12 g KNO_3 /100 g de agua a 0°C y 110 g KNO_3 /100 g de agua a 60°C (Perry, 1992). A partir de estos datos se interpolaron los valores de solubilidad del KNO_3 para las temperaturas experimentales utilizadas.

Con el fin de controlar la temperatura de cada experimento, las cámaras de curado se introdujeron en una cámara de temperatura y humedad relativa controlada (figura 4.2.1). Puesto que la temperatura y la humedad relativa son parámetros con gran influencia en el proceso de salado/curado, es muy importante realizar un control y monitorización de dicho parámetros. Para ello se utilizaron sensores TFG80Exi (Gall Tech Mess- und Regeltechnik GmbH, Bondorf, Alemania) dentro de las cámaras de salado. Dichos sensores, asociados a unas resistencias de calefacción con un controlador de automatización programable, permitieron controlar y registrar cualquier variación de la temperatura y la humedad relativa en las cámaras de salado.

En la figura 4.2.1 se muestra un esquema de las cámaras de salado.

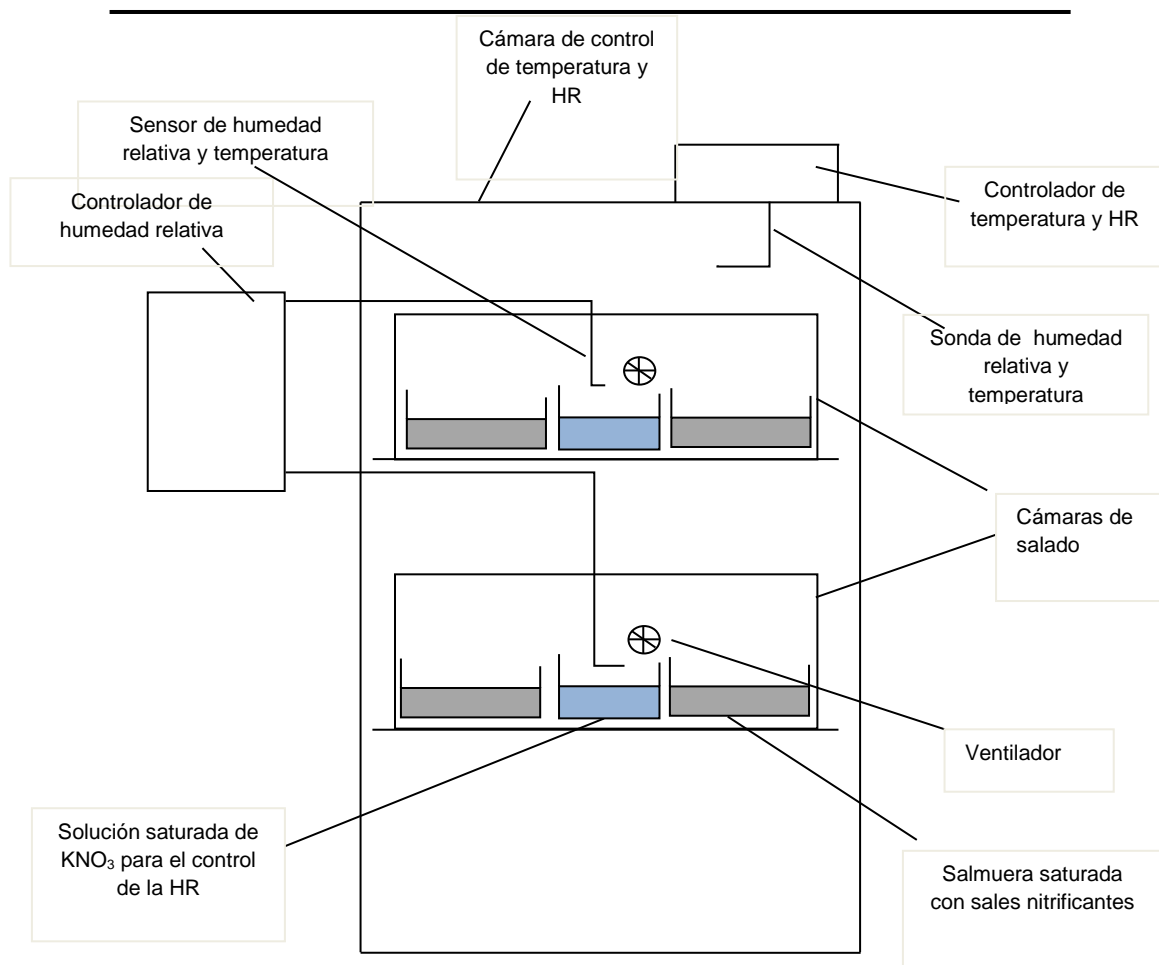


Figura 4.2.1 Esquema de la cámara de control y de las cámaras de salado

En la figura 4.2.2 se muestra un detalle de las cámaras de salado en el que puede apreciarse las muestras cilíndricas correspondientes a uno de los experimentos desarrollados.



Figura 4.2.2 *Detalle de una de las cámaras de salado*

Antes de su utilización, los sensores fueron calibrados. Para ello se introdujeron 4 sensores en una cámara cerrada con la solución saturada de KNO_3 y se registraron los valores de humedad relativa (figura 4.2.3) durante 5 días, de manera que se garantizó que los sensores detectaran la medida correcta. La salmuera saturada de KNO_3 permitió alcanzar un 95% de humedad relativa dentro de las cámaras.

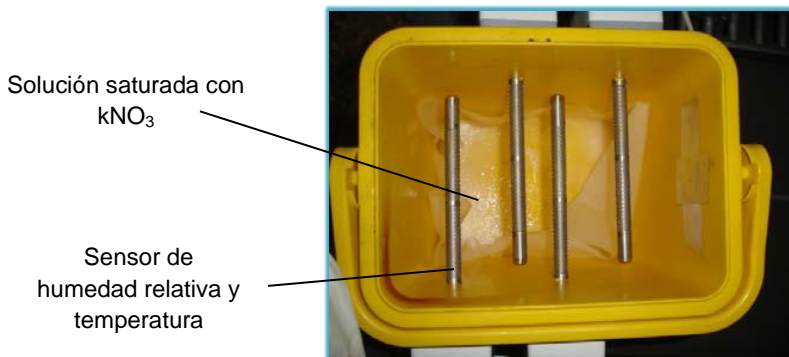


Figura 4.2.3 *Calibrado de los sensores*

La monitorización y control de los valores de humedad relativa y temperatura durante el proceso de salado se realizó mediante un programa desarrollado en

LabView (National Instruments, USA). El programa permite la visualización de los datos on-line, el tratamiento de los mismos y la gestión de alarmas.

En la figura 4.2.4 se muestra la pantalla del programa de registro de los valores de temperatura y humedad relativa. La programación se realizó sobre un sistema NI Compact Field Point (controlador de automatización programable usado para calibrar y escalar señales de sensores).

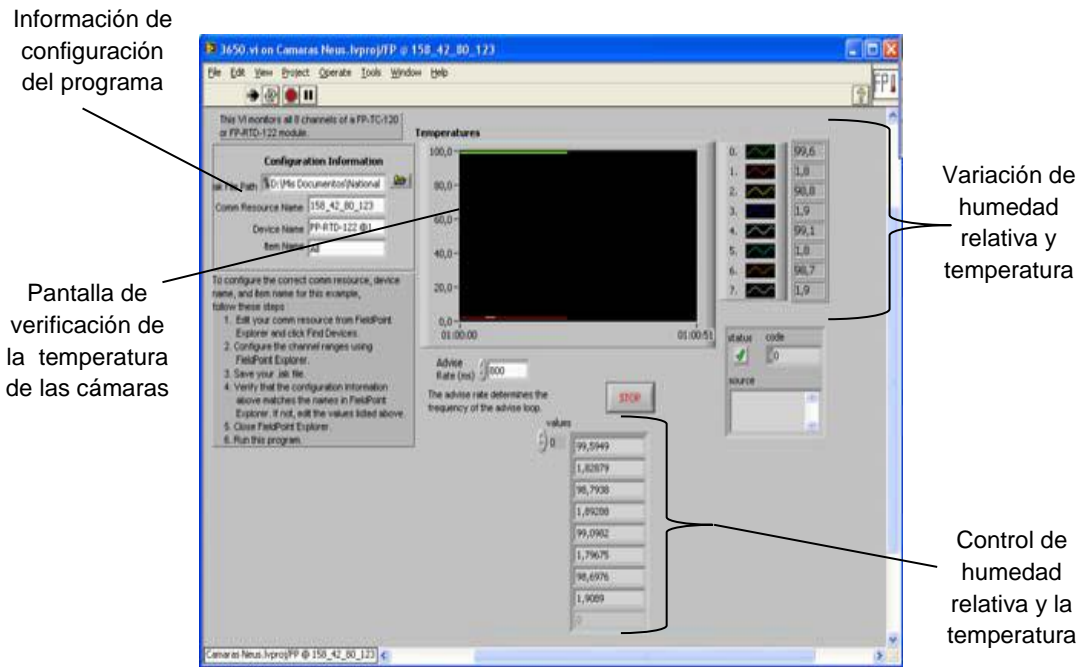


Figura 4.2.4 Pantalla de visualización de datos en LabView

4.3. Materia prima

La materia prima base utilizada para las experiencias fue el músculo *Semimembranosus* de la extremidad posterior o pernil del cerdo blanco (*Sus scrofa domestica*). En las figuras 4.3.1 y 4.3.2 se muestra la localización de este músculo en la pierna de cerdo.

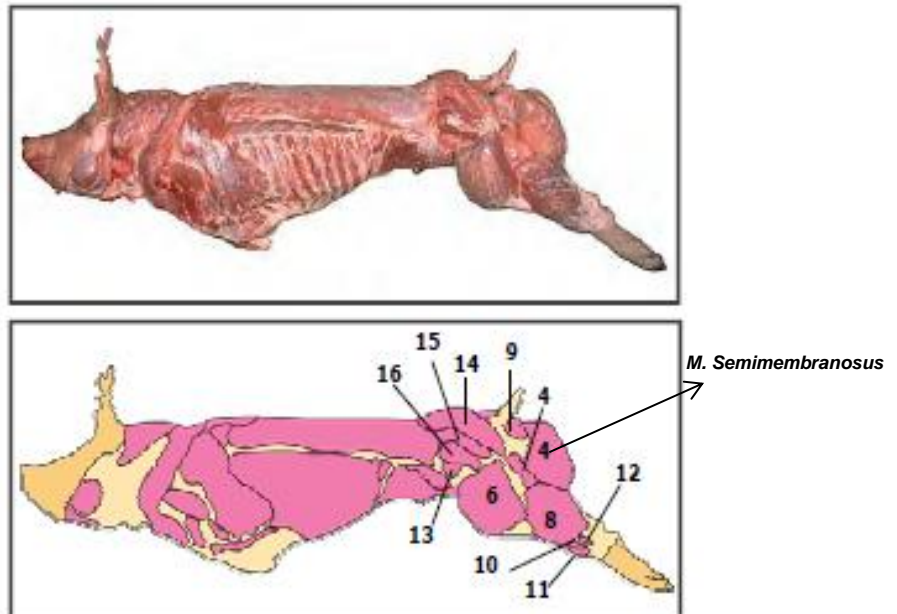


Figura 4.3.1 Localización del pernil en la canal de cerdo. Músculos localizados en la parte interna del pernil: 4. *Semimebranosus*, 5. *Tensor fasciae latae*, 6. *Vastus lateralis*, 7. *Gluteus superficialis*, 8. *Gastrocnemius*, 9. *Coccygeus*, 10. *Peroneus tertius*, 11. *Peroneus longus*, 12. *Extensor digitorum*, 13. *Iliacus*, 14. *Gluteus medius*, 15. *Gluteus profundus*, 16. *Gluteus accesorius* (Jones et al, 2006).

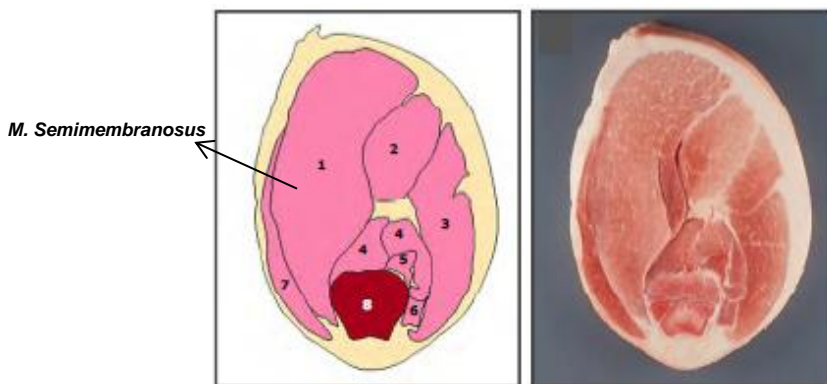


Figura 4.3.2 Corte transversal del pernil: 1. *Semimembranosus*, 2. *Semitendinosus*, 3. *Biceps Femoris*, 4. *Gastrocnemus*, 5. *Flexor digitorum superficialis-pelvic*, 6. *Soleus*, 7. *Glacilis*, 8. Fémur (Jones et al, 2006).

Se emplearon un total de 30 músculos *Semimembranosus* extraídos de pernils frescos. Para la realización de los diferentes experimentos, se buscó la máxima homogeneidad en las piezas utilizadas. Para tal fin se fijaron una serie de parámetros a la hora de elegir los pernils:

- Los cerdos permanecieron en reposo el mismo período de tiempo y fueron sacrificados en el matadero de forma continua.
- Los pernils poseían un peso promedio de $10,01 \pm 0,39$ kilogramos, consiguiendo de este modo que los músculos *Semimembranosus* tuviesen un peso lo más homogéneo posible
- Otro parámetro fijado fue el pH, seleccionando y separando los pernils en grupos según el pH, entre $5,5 \pm 0,1$; $5,9 \pm 0,1$ y $6,2 \pm 0,1$. El pH se midió en cinco puntos distintos, evitando las zonas de grasa y calculándose posteriormente la media de dichos valores.
- Tras el sacrificio, los pernils se empaquetaron individualmente en bolsas de plástico y se refrigeraron a 2 ± 1 °C, manteniéndolos a esa temperatura hasta el momento de la extracción de los músculos *Semimembranosus*.

4.4. Preparación de las muestras

La extracción de los músculos *Semimembranosus* de los perniles se llevó a cabo mediante corte a cuchillo, eliminando en primer lugar la piel y el exceso de grasa de los perniles (figura 4.4.1).

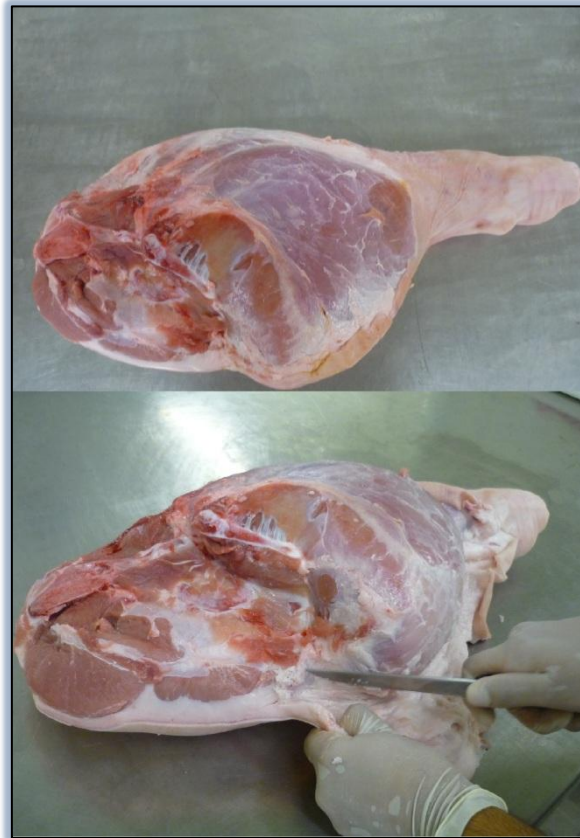


Figura 4.4.1 Pernil utilizado para extraer uno de los músculos *Semimembranosus*

A continuación, se fueron separando los músculos del hueso hasta conseguir extraer el músculo *Semimembranosus*. En la figura 4.4.2 se muestra el músculo *Semimembranosus* después de ser extraído de la pierna de cerdo.



Figura 4.4.2 *Músculo Semimembranosus*

Para facilitar la conservación de la materia prima hasta su uso, los músculos *Semimebranosus* fueron envasados individualmente en material plástico y congelados a -20°C . Además, la congelación facilitó la extracción posterior de las muestras cilíndricas.

Como se ha señalado anteriormente, para los experimentos de salado se utilizaron muestras con geometría cilíndrica. Estas se cortaron a partir del músculo congelado mediante un sacabocados, manteniendo la orientación de las fibras de la carne paralelas al eje del cilindro. Las dimensiones de todas las muestras fueron 8,4 cm de longitud y 2,4 cm de diámetro. El proceso de preparación de las muestras se esquematiza en la figura 4.4.3.

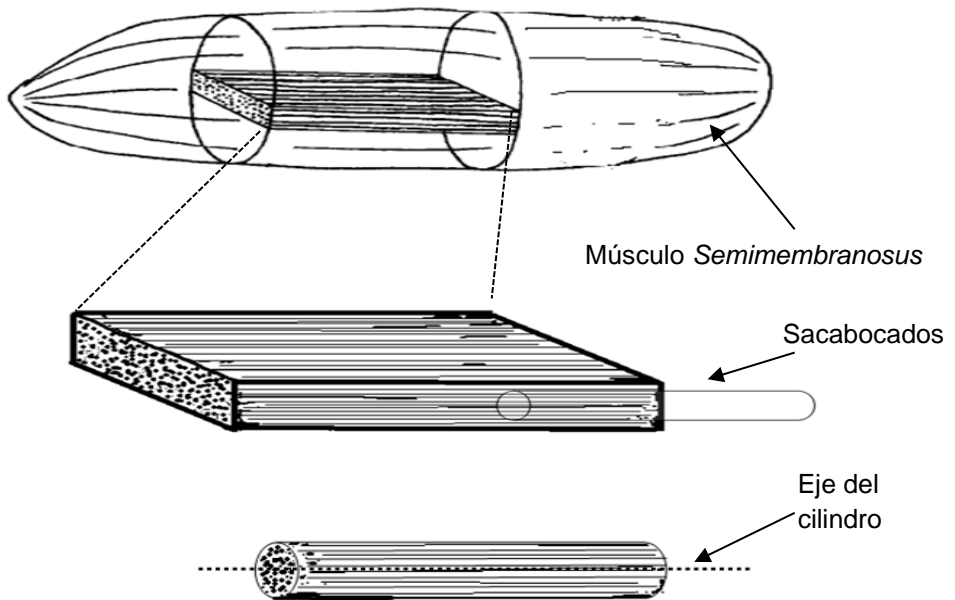


Figura 4.4.3 Corte de las muestras con orientación paralela a las fibras del músculo.

El proceso de corte se realizó de manera suficientemente rápida para no producir la descongelación de la carne, ni total ni parcialmente. Tras obtener las muestras de geometría cilíndrica, éstas se envolvieron con film plástico y se mantuvieron congeladas a -20°C hasta el momento de la realización de las experiencias. El proceso de descongelación de las muestras se estandarizó para evitar la influencia del mismo en los procesos posteriores de transferencia de materia. Para ello, 12 horas antes de la realización de cada una de las experiencias de salado las muestras se colocaron en una cámara de refrigeración a una temperatura constante de 2°C .

4.5. Preparación de la salmuera de salado

Se prepararon dos salmueras saturadas, una con nitrito de sodio y otra con nitrato de sodio. Éstas fueron preparadas 24 horas antes del inicio de las experiencias de

salado y se atemperaron en las cámaras de salado según la temperatura de cada experiencia.

Para la preparación de las salmueras, primero se buscaron en la bibliografía los valores de saturación de ambas sales en agua a las temperaturas de 0°C y 100°C. Para el nitrito los valores fueron 72,1 g de nitrito de sodio/100 g de agua a 0°C y 163,2 g de nitrito de sodio/100 g de agua a 100°C. Para el nitrato de sodio fueron 73 g de nitrato de sodio/100 g de agua a 0°C y 180 g de nitrato de sodio/100 g de agua a 100°C (Perry, 1992). A partir de estos valores se calcularon las concentraciones de saturación de ambas sales en agua a las temperaturas experimentales, tanto para los experimentos de difusión en dirección perpendicular a las fibras del músculo como para los experimentos de difusión paralela a las fibras del músculo (tabla 4.5.1).

Tabla 4.5.1 Valores de saturación del NaNO_2 y NaNO_3 a las temperaturas experimentales. Difusión en paralelo (II) y difusión perpendicular (L) a las fibras.

Experimento	T°C	Concentración (g sal/100 g agua)
$\text{NaNO}_2(\text{II})$	2	73,9
	7	78,4
	12	83,0
$\text{NaNO}_2(\text{L})$	0	72,1
	4	75,7
	8	79,3
	12	83,0
$\text{NaNO}_3(\text{II})$	2	75,1
	7	80,4
	12	85,8
$\text{NaNO}_3(\text{L})$	0	73,0
	4	77,3
	8	81,6
	12	85,8

Las cantidades de sal nitrificante necesarias para preparar las salmueras saturadas se calcularon en base a 5 litros de agua para cada temperatura experimental. Según la tabla 4.5.1, por ejemplo, para el experimento de salado a 0°C con nitrito de sodio (NaNO_2), se mezclaron con un agitador proporciones de 3,6 kg de nitrito de sodio y 5 litros de agua. De la misma manera se procedió para la preparación de las demás salmueras.

4.6. Experimento I. Estudio de la difusividad del NaNO_2 , NaNO_3 y del agua en dirección paralela a las fibras del músculo.

Según el esquema descrito en la figura 4.1.1, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura y la dirección de las fibras del músculo en la difusión de las sales nitrificantes, se realizaron dos grupos de cinéticas para el experimento I. Un grupo de cinéticas de salado con nitrito de sodio y otro grupo con nitrato de sodio.

4.6.1. Determinación de las cinéticas de salado

Para la determinación de las cinéticas de salado con nitrito de sodio y nitrato de sodio a 2°C, 7°C y 12°C, se utilizaron músculos con pH de $5,9 \pm 0,1$. Para cada temperatura se utilizaron 14 cilindros, 13 destinados al tratamiento de salado y uno correspondiente a la muestra sin tratamiento, el cual se utilizó para caracterizar las condiciones iniciales.

Como se hicieron tres cinéticas en el salado con nitrito de sodio, cada una de ellas a una temperatura experimental distinta, con su correspondiente repetición, se necesitaron un total de 84 muestras cilíndricas. Asimismo, puesto que se hicieron igual cantidad de cinéticas para el salado con nitrato de sodio se necesitaron igual número de muestras cilíndricas, lo que suma un total de 168 muestras.

Los cilindros se pesaron y después sus caras laterales se cubrieron con film plástico de PVC para evitar pérdidas de humedad a través de las mismas. Cada cilindro fue colgado de una de sus bases, de manera que la otra estuviera en contacto con una salmuera saturada (Figura 4.6.1.1). La salmuera saturada y los

cilindros se colocaron en cámaras a 2, 7 y 12°C (trece cilindros por cámara) con una humedad relativa del 95%, como se indicó anteriormente.

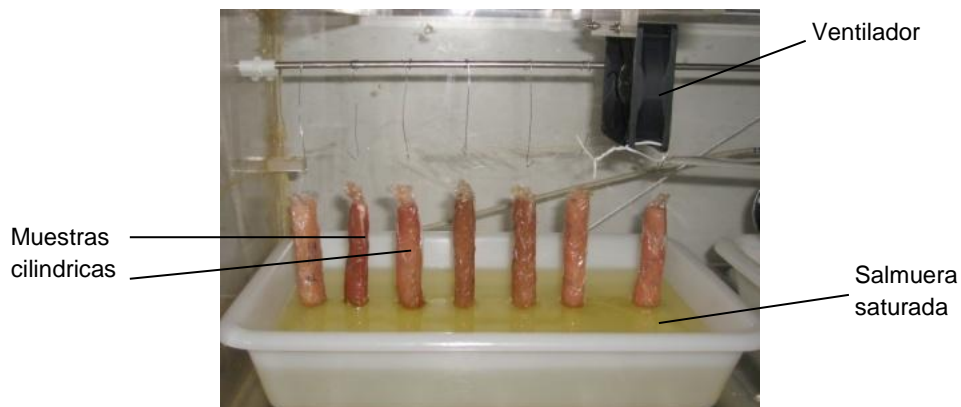


Figura 4.6.1.1 Detalle de las cámaras de tratamiento de salado, en el cual se aprecia la disposición de las muestras cilíndricas sobre la salmuera saturada. Difusión paralela a las fibras de la carne.

El proceso de salado se mantuvo durante 21 días. Cada 12 horas durante los primeros 2 días, y cada 24 y 48 horas a partir del tercer día, se sacó un cilindro de la cámara, se pesó y se cortó en cuatro secciones (A, B, C y D) de 2,4 cm de diámetro y 2,1 cm de longitud (Figura 4.6.1.2). De cada sección se determinó el contenido de nitrito o de nitrato según la salmuera utilizada. El contenido de agua se determinó para todo el cilindro, a partir del contenido de humedad inicial y de la diferencia de peso que sufrió la muestra.

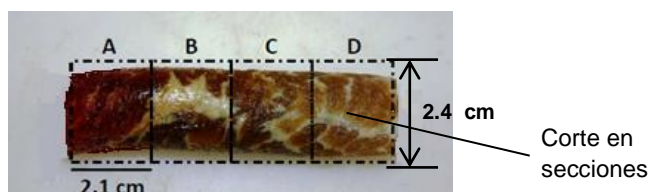


Figura 4.6.1.2 Muestra cilíndrica del músculo Semimembranosus de cerdo después de 21 días de salado en salmuera saturada de NaNO_2 .

En la figura 4.6.1.2 se muestran las cuatro secciones en que se dividieron los cilindros de carne, siendo la sección A la más cercana a la salmuera y la sección D la más alejada.

4.6.2. Modelización

El modelo que describe la transferencia de masa durante las cinéticas de salado en el experimento I, fue obtenido a partir del balance microscópico de materia en el volumen de control (anexo 10.1) y la aplicación de la ley de difusión de Fick (ecuación 2.5.2.1, apartado 2.5.2). En la Ec. 4.6.2.1, se muestra el modelo de transferencia de materia en una lámina infinita mediante el cual se simulaban las cinéticas de salado realizadas en el experimento I, tanto con nitrito de sodio como con nitrato de sodio.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (4.6.2.1)$$

En la Ecuación 4.6.2.1 aparece una derivada parcial de segundo orden respecto de la distancia y una derivada parcial de primer orden respecto del tiempo. Esto obliga a que para resolver esta ecuación sea necesario definir dos condiciones de contorno respecto a la dimensión característica (Ec.4.6.2.2 y 4.6.2.3) y una inicial respecto del tiempo (ecuación 4.6.2.4).

$$C(L,t) = C_e \quad (4.6.2.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t}(0,t) = 0 \quad (4.6.2.3)$$

$$C(x,0) = C_0 \quad (4.6.2.4)$$

En la formulación y resolución del problema se consideraran una serie de simplificaciones que se indican a continuación

- Resistencia externa despreciable a la transferencia de masa.
- Comportamiento homogéneo e isótropo de la carne.
- Coeficiente de difusión constante durante todo el proceso de salado.
- Las dimensiones de las muestras permanecieron constantes durante todo el experimento, es decir, se despreciaron los fenómenos de expansión o contracción.

Asumiendo estas hipótesis, la solución analítica del modelo se obtuvo aplicando el método de separación de variables (anexo 10.3). Así pues, la ecuación que permite el cálculo de la concentración puntual de sal nitrificante o de agua en el interior de la muestra en función del tiempo de salado es la siguiente:

$$\frac{C(x,t) - C_e}{C_0 - C_e} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\lambda_n L} e^{-D_e \lambda_n^2 t} \cos(\lambda_n x) \quad (4.6.2.5)$$

Como se ha mencionado, la ecuación 4.6.2.5 permite el cálculo de la concentración puntual de sal. Sin embargo, con las determinaciones experimentales se obtenía la concentración promedio de sal en cada sección. El contenido de sal promedio para cada sección del cilindro en un instante t(s) se calculó mediante la integración de la ecuación (4.6.2.5) en las secciones consideradas. En la figura 4.6.2.1 se muestran los segmentos en los que se dividió el cilindro para analizar matemáticamente su contenido de sal promedio.

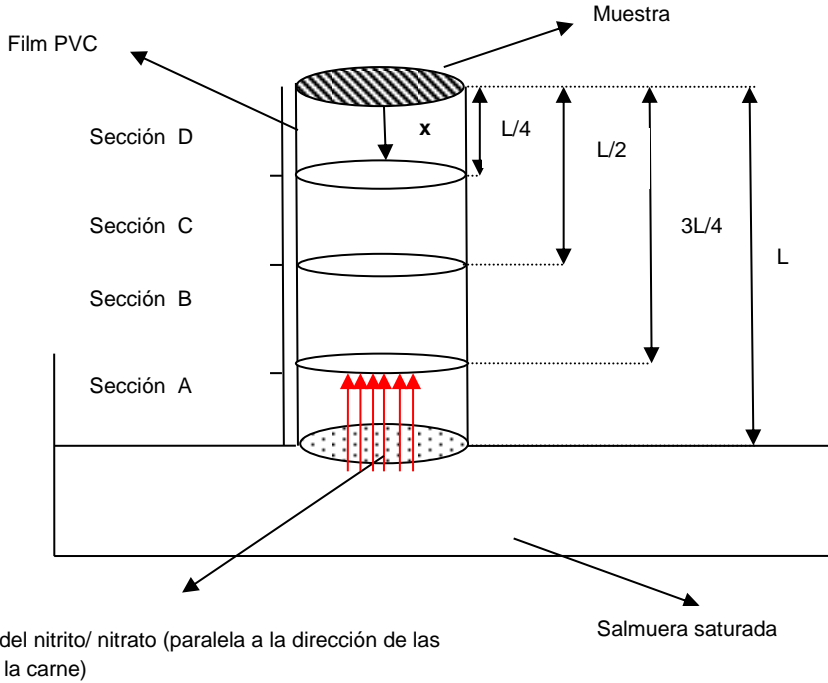


Figura 4.6.2.1 Secciones en las que se dividieron las muestras cilíndricas para analizar matemáticamente su contenido de nitrito/nitrato. Difusión paralela a la dirección de las fibras de carne.

Así, la ecuación 4.6.2.5 fue integrada entre 0 y L/4 (ecuación 4.6.2.6) para la sección D, L/4 y L/2 (ecuación 4.6.2.7) para la sección C, L/2 y 3L/4 (ecuación 4.6.2.8) para la sección B, y 3L/4 y L (ecuación 4.6.2.9) para la sección A.

$$\frac{\bar{C}_{s(0-\frac{L}{4},t)} - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\lambda_n L)^2} e^{-D_{Ne} \lambda_n^2 t} \text{sen}(\lambda_n \frac{L}{4}) \quad (4.6.2.6)$$

$$\frac{\bar{C}_{s(\frac{L}{2}-\frac{L}{4},t)} - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\lambda_n L)^2} e^{-D_{Ne} \lambda_n^2 t} \left[\text{sen}(\lambda_n \frac{L}{2}) - \text{sen}(\lambda_n \frac{L}{4}) \right] \quad (4.6.2.7)$$

$$\frac{\bar{C}_s(\frac{3L-L}{4},t) - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\lambda_n L)^2} e^{-D_{Ne} \lambda_n^2 t} \left[\text{sen}(\lambda_n \frac{3L}{4}) - \text{sen}(\lambda_n \frac{L}{2}) \right] \quad (4.6.2.8)$$

$$\frac{\bar{C}_s(L-\frac{3L}{4},t) - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\lambda_n L)^2} e^{-D_{Ne} \lambda_n^2 t} \left[\text{sen}(\lambda_n L) - \text{sen}(\lambda_n \frac{3L}{4}) \right] \quad (4.6.2.9)$$

$$\text{Donde } \lambda_n \frac{L}{4} = (2n+1) \frac{\pi}{8}, \quad n=0,1,2,\dots \quad (4.6.2.10)$$

C_{s0} , concentración media inicial de nitrito/nitrato en la muestra ($\text{kg NO}_2^-/\text{m}^3$; $\text{kg NO}_3^-/\text{m}^3$)

\bar{C}_s , concentración media de nitrito/nitrato en la muestra a tiempo t ($\text{kg NO}_2^-/\text{m}^3$; $\text{kg NO}_3^-/\text{m}^3$)

C_{se} , concentración media de nitrito/nitrato de equilibrio ($\text{kg NO}_2^-/\text{m}^3$; $\text{kg NO}_3^-/\text{m}^3$)

L , longitud del cilindro (m)

D_{Ne} , coeficiente de difusión del nitrito/nitrato (m^2/s)

t , tiempo (s).

El valor de la concentración de sal en el equilibrio, C_{se} , se determinó dejando un cilindro en contacto con la salmuera saturada durante 30 días, y analizando posteriormente el contenido en sal tal y como se describe en los apartados 4.6.1 y 4.8.2.

El contenido medio de humedad en la muestra cilíndrica a un tiempo dado t , \bar{C}_w , se calculó a partir de la integración de la ecuación 4.6.2.5 para todo el volumen de la muestra (Ecuación 4.6.2.11):

$$\frac{\bar{C}_w(0-L,t) - C_{we}}{C_{w0} - C_{we}} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\lambda_n L)^2} e^{-D_{we} \lambda_n^2 t} \quad (4.6.2.11)$$

Donde:

C_{w0} , contenido inicial medio de humedad en la muestra de carne (kg agua/kg m.s)

\bar{C}_w , contenido medio de humedad en la muestra de carne a tiempo t (kg agua/kg m.s)

C_{we} , contenido medio de humedad de equilibrio (kg agua/kg m.s)

L, longitud del cilindro (m)

D_{we} , Coeficiente de difusión del agua (m^2/s)

t, tiempo (s)

El valor del contenido medio de humedad de equilibrio se determinó utilizando el modelo empírico de Peleg (Peleg, 1988) (ecuación 2.5.1.1, apartado 2.5.1) a partir de los datos experimentales tiempo de salado (t) y concentración de agua alcanzada a un determinado tiempo de salado (C(t)).

Para la estimación de la difusividad efectiva se formuló un problema de optimización que se resolvió con Solver, una herramienta incluida en ExcelTM (Microsoft Excel). Solver aplica un método de optimización no lineal, indirecto, multivariante y con posibilidad de introducción de restricciones que es el Gradiente Reducido Generalizado (GRG). Los valores de D_{Ne} y D_{we} se calcularon mediante la minimización de la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores experimentales y las calculadas por el modelo.

La bondad del ajuste se calculó mediante el porcentaje de varianza explicada (ecuación 4.6.2.12):

$$\% \text{ var} = \left(1 - \frac{S_{xx}^2}{S_y^2} \right) \quad (4.6.2.12)$$

donde S_y y S_{yx} son las desviaciones estándar de la muestra y de la correspondiente estimación, respectivamente (ecuaciones 4.6.2.13 y 4.6.2.14).

$$S_y^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (C_{i\text{exp}} - \bar{C}_{\text{exp}})^2}{N-1} \right) \quad (4.6.2.13)$$

$$S_{yx}^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (C_{i\text{exp}} - C_{i\text{calc}})^2}{N-2} \right) \quad (4.6.2.14)$$

Con el fin de determinar la influencia de la temperatura de proceso sobre los coeficientes de difusión de agua y de las sales nitrificantes, se utilizó la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.5.3.1.4.1) descrita en el apartado 2.5.3.1.4. A partir de esta ecuación se calculó la energía de activación para la difusión de las sales y del agua.

4.7. Experimento II. Estudio de la difusividad del NaNO_2 , NaNO_3 y del agua en dirección perpendicular a las fibras del músculo.

Según el esquema descrito en la figura 4.1.1, se realizaron dos grupos de cinéticas para el experimento II. Un primer grupo de cinéticas de salado se realizó con nitrito de sodio a diferentes temperaturas con el fin de estudiar el efecto de este parámetro sobre la velocidad de salado, así como el efecto de la dirección de las fibras del músculo en la difusión del nitrito de sodio. De la misma forma y con el mismo objetivo, se realizó un segundo grupo de cinéticas de salado con nitrato de sodio a diferentes temperaturas. Además, se realizó un diseño experimental a diferente pH con el fin de estudiar la influencia del pH del músculo en la difusión del nitrito de sodio.

4.7.1. Determinación de las cinéticas experimentales

Para estudiar el efecto de la temperatura en la difusión del nitrito y del nitrato de sodio en el músculo *Semimebranchosus* se utilizaron músculos con un pH de $5,9 \pm$

0,1. Se obtuvieron 12 cilindros de cada músculo, según el procedimiento descrito en el apartado 4.4; 11 cilindros fueron destinados al tratamiento de salado y 1 correspondiente a la muestra sin tratamiento (condiciones iniciales).

Como se hicieron cuatro cinéticas en el salado con nitrito de sodio, cada una de ellas a una temperatura experimental distinta, con su correspondiente repetición, se necesitaron un total de 96 muestras cilíndricas. Asimismo, puesto que se realizaron igual cantidad de cinéticas para el salado con nitrato de sodio, se necesitaron igual número de muestras cilíndricas, lo que suma un total de 192 muestras.

Los cilindros se pesaron y después se sumergieron en bandejas que contenían una salmuera saturada de nitrito o nitrato de sodio, dependiendo de la sal considerada. Con el fin de garantizar que los cilindros se sumergían completamente en la salmuera, éstos fueron lastrados. La salmuera saturada y los cilindros se colocaron en cámaras a 0, 4, 8 y 12°C con una humedad relativa del 95%. En la figura 4.7.1.1 se muestran los cilindros inmersos en la salmuera saturada.



Figura 4.7.1.1 *Cilindros introducidos en la salmuera saturada.*

Durante 5 días se mantuvo el tratamiento de salado y cada 12 horas, se retiró un cilindro de la salmuera, interrumpiéndose así el proceso de salado. No obstante,

dos cilindros permanecieron 12 días en la salmuera con el fin de determinar la concentración de sal y de agua de equilibrio en cada experiencia y repetición.

Al extraer cada cilindro de la salmuera, se pesaba y se cortaba en secciones de 1 cm (figuras 4.7.1.2). Mediante un sacabocados de 1,2 cm de diámetro se obtuvo de cada una de las secciones su parte interna (I) y su parte externa (E), tal y como se muestra en las figura 4.7.1.3. A continuación se homogenizaron las secciones internas y las secciones externas por separado, y se determinó el contenido de nitrito o de nitrato, según la salmuera utilizada y el contenido de humedad de cada grupo.



Figura 4.7.1.2 Corte en secciones.

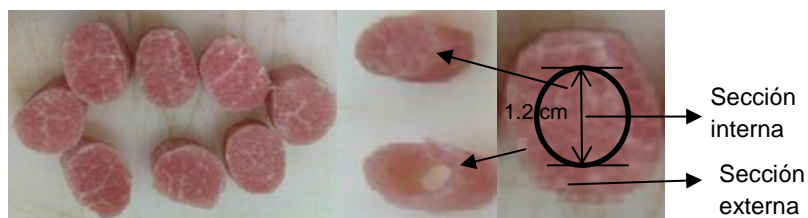


Figura 4.7.1.3 Corte sección interna y externa.

Con el fin de estudiar el efecto del pH del músculo *Semimebranosus* en la difusión del nitrito de sodio, se realizaron cinéticas de salado a diferente pH. Para ello se utilizaron tres músculos *Semimembranosus*: un músculo con pH de $5,5 \pm 0,1$, otro con pH de $5,9 \pm 0,1$ y otro con pH de $6,2 \pm 0,1$. Siguiendo el procedimiento de

extracción de las muestras cilíndricas descrito anteriormente, se obtuvieron 12 cilindros por cada músculo, 11 cilindros fueron destinados al tratamiento de salado y el restante a la determinación de las condiciones iniciales. Los cilindros se pesaron y después se sumergieron en bandejas que contenían una salmuera saturada de nitrito de sodio (NaNO_2). La salmuera saturada y los cilindros se colocaron en una cámara de salado a 4°C con una humedad relativa del 95%. El tratamiento de salado se mantuvo durante 5 días y cada 12 horas se retiraba un cilindro de la salmuera y se procedía de la misma forma descrita anteriormente, tanto para obtener sus secciones interna y externa como para determinar su contenido en nitrito y en humedad.

4.7.2. Modelización

4.7.2.1. Modelo difusivo simple

El modelo que describe la transferencia de masa para las cinéticas de salado en el experimento II fue obtenido a partir del balance microscópico de materia en el volumen de control (anexo 10.2) y la aplicación de la ley de difusión de Fick (ecuación 2.5.2.1, apartado 2.5.2). La expresión obtenida para la transferencia de materia en un cilindro infinito es la siguiente (Ec. 4.7.2.1.1):

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} \quad (4.7.2.1.1)$$

A partir de esta ecuación se modelizaron las cinéticas de salado, tanto con nitrito de sodio como con nitrato de sodio. Específicamente, se modelaron la penetración de nitrito de sodio y nitrato de sodio, así como la salida de agua durante el proceso.

Para la obtención y resolución del modelo (ecuación 4.7.2.1.1) se plantearon las siguientes hipótesis:

- Transporte de materia en una sola dirección y perpendicular a la dirección de las fibras de la carne (el cilindro se comporta como un cilindro infinito).

-
- Resistencia externa despreciable a la transferencia de masa
 - Comportamiento de la carne homogéneo e isotrópico
 - Coeficiente de difusividad efectiva constante
 - Dimensiones de las muestras constantes durante el experimento.

La condición inicial (ecuación 4.7.2.1.2) y las condiciones de contorno (ecuación 4.7.2.1.3 y ecuación 4.7.2.1.4.) fueron las siguientes:

$$C(r,0) = C_0 \quad (4.7.2.1.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r}(0,t) = 0 \quad (4.7.2.1.3)$$

$$C(R,t) = C_e \quad (4.7.2.1.4)$$

La solución de la ecuación 4.7.2.1.1 teniendo en cuenta las condiciones iniciales y de contorno dio como resultado la ecuación 4.7.2.1.5:

$$\frac{C(r,t) - C_e}{C_0 - C_e} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_e \lambda_n^2 t}}{\lambda_n R J_1(\lambda_n R)} J_0(\lambda_n r) \quad (4.7.2.1.5)$$

$$\lambda_n R / J_0(\lambda_n R) = 0$$

Según el procedimiento descrito en el apartado 4.7.1, los cilindros fueron divididos en dos secciones, interna y externa, para analizar por tramos la concentración de sal nitrificante. En la figura 4.7.2.1.1 se muestran las divisiones realizadas en el cilindro.

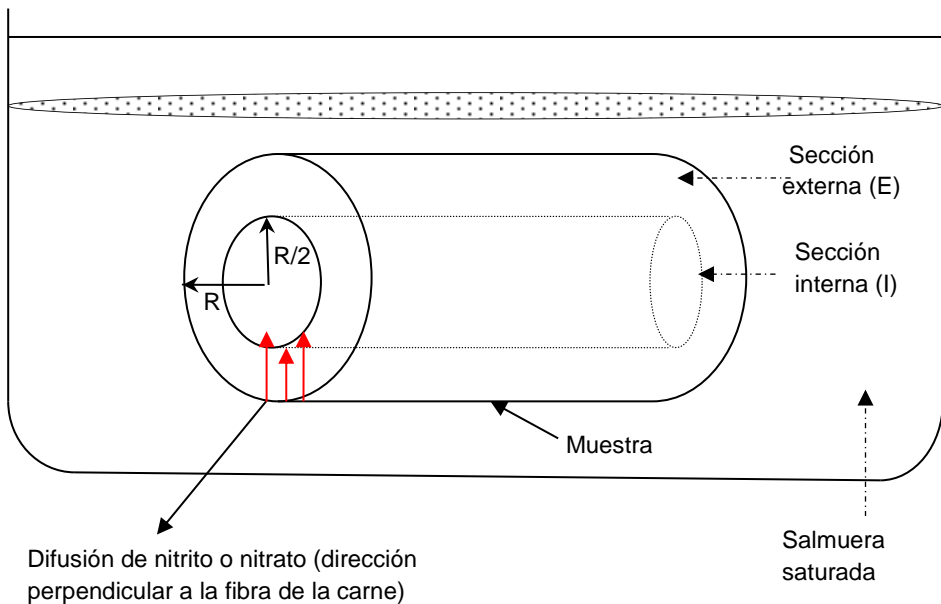


Figura 4.7.2.1.1 Secciones en las cuales los cilindros de carne se dividieron para analizar matemáticamente el contenido de nitritos o nitratos. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

La ecuación 4.7.2.1.5, permite el cálculo de la concentración puntual de sal. Puesto que en las determinaciones experimentales se obtuvieron concentraciones medias de sal, fue necesario obtener las ecuaciones correspondientes integrando para cada volumen de sección.

El contenido medio de sal nitrificante del cilindro interno (I) y externo (E) en un instante dado t (s) se calculó mediante la integración de la ecuación 4.7.2.1.5 entre 0 y $R/2$ (Ec. 4.7.2.1.6), para la sección interna, y entre $R/2$ y R , para la sección externa (Ec. 4.7.2.1.7).

$$\frac{\bar{C}_{s(0-R/2)} - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_{Ne}\lambda_n^2 t}}{(\lambda_n R)^2 J_1(\lambda_n R)} J_1\left(\lambda_n \frac{R}{2}\right) \quad (4.7.2.1.6)$$

$$\frac{\bar{C}_{s(R-R/2)} - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = \frac{16}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_{Ne}\lambda_n^2 t}}{(\lambda_n R)^2 J_1(\lambda_n R)} \left[J_1(\lambda_n R) - J_1\left(\lambda_n \frac{R}{2}\right) \right] \quad (4.7.2.1.7)$$

Donde,

C_{s0} , es la concentración media inicial de nitrito/nitrato en la muestra de carne (kg NO_2^-/m^3 ; kg NO_3^-/m^3)

\bar{C}_s , la concentración media de nitrito/nitrato en la muestra de carne a tiempo t (kg NO_2^-/m^3 ; kg NO_3^-/m^3)

C_{se} , la concentración de nitrito/nitrato de equilibrio (kg NO_2^-/m^3 ; kg NO_3^-/m^3)

r, distancia sobre el eje r (m),

R, radio del cilindro (m)

D_{Ne} , el coeficiente de difusión efectiva del nitrito/nitrato (m^2/s)

t, el tiempo de salado (s)

La concentración de equilibrio de nitrito/nitrato entre la salmuera saturada y el tejido cárnico se estableció a partir de la inmersión de un cilindro en la salmuera durante 12 días y la posterior determinación del contenido de nitrito/nitrato del mismo.

De la misma manera, se determinó la ecuación para el cálculo del contenido medio de humedad en la sección I (Ec. 4.7.2.1.8) y en la sección E (Ec. 4.7.2.1.9) de cada cilindro.

$$\frac{\bar{C}_{w(0-R/2)} - C_{we}}{C_{w0} - C_{we}} = 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_{we}\lambda n^2 t}}{(\lambda n R)^2 J_1(\lambda n R)} J_1\left(\lambda n \frac{R}{2}\right) \quad (4.7.2.1.8)$$

$$\frac{\bar{C}_{w(R-R/2)} - C_{we}}{C_{w0} - C_{we}} = \frac{16}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_{we}\lambda n^2 t}}{(\lambda n R)^2 J_1(\lambda n R)} \left[J_1(\lambda n R) - J_1\left(\lambda n \frac{R}{2}\right) \right] \quad (4.7.2.1.9)$$

Donde,

C_{w0} , es el contenido medio inicial de humedad in la muestra de carne (kg agua/kg m.s)

C_{we} , el contenido medio de humedad en el equilibrio (kg agua/kg m.s)

\bar{C}_w , el contenido medio de humedad en la muestra de carne a un tiempo t (kg water/kg m.s), r es el radio del cilindro (m)

D_{we} , es el coeficiente de difusividad efectiva del agua y t es el tiempo (s).

t, el tiempo de salado (s)

R, radio del cilindro (m)

El contenido de humedad en equilibrio en las muestras cilíndricas a las condiciones experimentales se calculó a partir del modelo de Peleg (ecuación 4.5.1.1).

La estimación de los coeficientes de difusividad efectiva de las sales nitrificantes y del agua se realizó de la misma forma descrita en el experimento I (apartado 4.6.2).

La bondad de ajuste de los parámetros del modelo a los datos experimentales se calculó mediante el porcentaje de varianza explicada (ecuaciones 4.6.2.12, 4.6.2.13 y 4.6.2.14) descrito en el apartado 4.6.2.

El efecto de la temperatura en la difusividad efectiva de ambas sales y del agua se describió usando la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.5.3.1.4.1). Por medio de esta ecuación se calculó la energía de activación para la difusión de sales nitrificantes y de agua.

4.7.2.2. Modelo difusivo considerando interacción entre la concentración de sal y de agua

A partir de los modelos descritos anteriormente se determinaron los coeficientes de difusión de sal y de agua considerando que éstos son independientes del contenido de sal y de agua en la carne. Sin embargo, diferentes autores señalan que la interacción entre el contenido de sal y de agua en la carne es un factor influyente en el coeficiente de difusión. Graiver et al. (2006) y Wang et al. (2000) consideraron que la difusividad de la sal dependía linealmente de la concentración de ésta en la carne. Gou et al. (2003), Palmia et al. (1993) y Pinotti et al. (2002) observaron que el contenido de agua en la carne está relacionado con el contenido de sal en la carne y por lo tanto con la velocidad de difusión de sal. De forma similar, Costa-Corredor et al. (2010b) encontraron durante el salado de productos cárnicos, que ambas difusividades, del agua en la carne y la sal en la carne, son fuertemente dependientes del contenido de sal y de agua

Con el fin de explicar la dependencia de la difusividad con la interacción entre el contenido de sal y de agua en la matriz cárnica durante el proceso de curado, se modeló la transferencia de masa en las cinéticas de salado con nitrito a 0°C, 4°C, 8°C y 12°C, y dirección perpendicular a las fibras de la carne, a partir de un modelo difusivo.

Para ello se consideraron las siguientes relaciones:

- Considerando que la masa de sal se disuelve en la masa de agua, se tiene:

$$C_{sw} = \frac{M_s}{M_w} \quad (4.7.2.2.1)$$

$$C_w = \frac{M_w}{M_{ss}} \quad (4.7.2.2.2)$$

En donde C_{sw} es la concentración de sal en la muestra (kg de sal/kg agua), M_s es la masa de sal (kg), M_w es la masa de agua (kg), C_w es la concentración de agua en base seca (kg agua/kg sólido seco) y M_{ss} es la masa de sólido seco (kg).

- Considerando la concentración de sal en el volumen de la muestra y su relación con el contenido de humedad de la misma, expresado como:

$$C = \frac{M_s}{V} = \frac{M_s}{M_w} \frac{M_w}{V} = C_{sw} C_w \rho_{ss} \quad (\text{Concentración de sal}) \quad (4.7.2.2.3)$$

En donde V es el volumen de la muestra (m³) y ρ_{ss} es la densidad del sólido seco (kg sólido seco/m³).

- Considerando la concentración de agua en el volumen de la muestra y su relación con la masa de sólido seco de la misma, expresado como:

$$C_{wv} = \frac{M_w}{V} = \frac{M_w}{M_{ss}} \frac{M_{ss}}{V} = C_w \rho_{ss} \quad (\text{Concentración de agua}) \quad (4.7.2.2.4)$$

En donde C_w es la concentración de agua en el volumen de muestra (kg de agua/m³).

Sustituyendo las ecuaciones 4.7.2.2.3 y 4.7.2.2.4 en la ecuación de difusión de Fick (ecuación 4.5.2.1, apartado 4.5.2), se obtiene:

$$m_{s_r} = -D_{Ne} \rho_{ss} \frac{\partial(C_{sw} C_w)}{\partial r} \quad (\text{Flujo de sal}) \quad (4.7.2.2.5)$$

$$m_{w_r} = -D_{we} \rho_{ss} \frac{\partial C_w}{\partial r} \quad (\text{Flujo de agua}) \quad (4.7.2.2.6)$$

El modelo difusivo fue obtenido a partir del balance microscópico de materia en el volumen de control (anexo 10.2), para un cilindro infinito, y aplicando las ecuaciones 4.7.2.2.5 y 4.7.2.2.6. Así, se obtienen las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de agua (ecuación 4.7.2.2.7) y de sal (ecuación 4.7.2.2.8) considerando la difusividad constante para ambas sustancias.

$$0 = \frac{\partial}{\partial r} \left(-D_{we} r \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) + r \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (4.7.2.2.7)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial r} \left(-D_{Ne} r \frac{\partial(C_{sw} C_w)}{\partial r} \right) + r \frac{\partial(C_{sw} C_w)}{\partial t} \quad (4.7.2.2.8)$$

con las siguientes condiciones, iniciales y de contorno:

Condiciones iniciales:

$$C_w(r,0) = C_{w0} \quad (4.7.2.2.9)$$

$$C_{sw}(r,0) = C_{sw0} \quad (4.7.2.2.10)$$

Condiciones de contorno:

$$\frac{\partial C_w}{\partial r}(0,t) = 0 \quad (4.7.2.2.11)$$

$$\frac{\partial C_{sw}}{\partial r}(0,t) = 0 \quad (4.7.2.2.12)$$

$$C_w(R,t) = C_{we} \quad (4.7.2.2.13)$$

$$C_{sw}(R,t) = C_{swe} \quad (4.7.2.2.14)$$

A partir del estudio bibliográfico (Graiver et al., 2006; Wang et al., 2000) se consideró que la difusividad de las sales de curado dependían linealmente de la concentración de sal (ecuación 4.7.2.2.15)

$$D_{Ne} = \left[a + b \left(\frac{C_{sw}}{1 + C_{sw}} \right)^{-c} \right] * 10^{-12} \quad (4.7.2.2.15)$$

A partir del modelo se calculó la concentración de propiedad en cualquier punto del sólido (cilindro infinito) y a cualquier tiempo. Sin embargo, en las determinaciones experimentales realizadas se obtuvieron concentraciones medias de propiedad. Con el fin de estimar la humedad media y la concentración media de propiedad en

la sección interior y exterior del cilindro a partir del modelo, se obtuvieron las ecuaciones correspondientes integrando para cada volumen de sección, tal y como se describe a continuación:

$$\overline{C_{wI}}(t) = \frac{8}{R^2} \int_0^{R/2} C_w r dr \quad (4.7.2.2.16)$$

$$\overline{C_{wE}}(t) = \frac{8}{3R^2} \int_{R/2}^R C_w r dr \quad (4.7.2.2.17)$$

$$\overline{C_{sI}}(t) = \frac{8}{C_{wI a}(t) R^2} \int_0^{R/2} C_{sw} C_w r dr \quad (4.7.2.2.18)$$

$$\overline{C_{sE}}(t) = \frac{8}{C_{wE}(t) 3R^2} \int_{R/2}^R C_{sw} C_w r dr \quad (4.7.2.2.19)$$

Las ecuaciones 4.7.2.2.16 y 4.7.2.2.17 se aplicaron para hallar el contenido medio de humedad a partir del modelo, en la sección interna y externa, respectivamente. De forma equivalente, las ecuaciones 4.7.2.2.18 y 4.7.2.2.19 se aplicaron para hallar el contenido medio de sal a partir del modelo.

Para el ajuste del modelo del proceso a los datos experimentales se formuló un problema de optimización que se resolvió con Matlab® R2011a (The MathWorks Inc., Natick, MA, EEUU), herramienta que fue utilizada junto con COMSOL Multiphysics® 4.2 (COMSOL AB., Estocolmo, Suecia) para resolver numéricamente las ecuaciones en derivadas parciales que definen el modelo del proceso mediante el método de elementos finitos (Anexo 10.4)

En la formulación del problema de optimización se consideró como vector de variables decisorias el coeficiente de difusión del agua (D_{we}), y de la sal (D_{Ne}) y

como función objetivo (FO), el promedio de los errores relativos (ecuación 4.7.2.2.20)

$$FO = \frac{(FOW_I + FOW_E)}{2} + \frac{(FOS_I + FOS_E)}{2} \quad (4.7.2.2.20)$$

En donde, FOW_I y FOW_E son, el promedio de los errores relativos para el contenido de agua en la sección interna y externa de las muestras cilíndricas, respectivamente (figura 4.7.2.1.1), (ecuaciones 4.7.2.2.21 y 4.7.2.2.22), y FOS_I y FOS_E son, el promedio de los errores relativos para el contenido de sal en la sección interna y externa de las muestras cilíndricas, respectivamente (figura 4.7.2.1.1), (ecuaciones 4.7.2.2.23 y 4.7.2.2.24).

$$FOW_I = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|\bar{C}_{wI_i} - \bar{C}_{wI\text{exp}_i}|}{\bar{C}_{wI\text{exp}_i}}}{N} \quad (4.7.2.2.21)$$

$$FOW_E = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|\bar{C}_{wE_i} - \bar{C}_{wE\text{exp}_i}|}{\bar{C}_{wE\text{exp}_i}}}{N} \quad (4.7.2.2.22)$$

$$FOS_I = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|\bar{C}_{swI_i} - \bar{C}_{swI\text{exp}_i}|}{\bar{C}_{swI\text{exp}_i}}}{N} \quad (4.7.2.2.23)$$

$$FOs_E = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \bar{C}_{swE_i} - \bar{C}_{swE\text{exp}_i} \right|}{\bar{C}_{swE\text{exp}_i} N} \quad (4.7.2.2.24)$$

4.8. Determinaciones analíticas

4.8.1. Determinación del contenido de agua

El contenido inicial de agua en las muestras de carne se determinó a partir del método de la AOAC nº 950.46 (1997). Para ello se homogeneizaron las muestras de carne y se realizaron un total de tres repeticiones por cada muestra, considerándose como el contenido en agua la media de las tres repeticiones. En las cinéticas realizadas en el experimento I, la evolución del contenido de agua de cada cilindro con el tiempo, se determinó mediante la diferencia de peso, en base al contenido de humedad inicial. Para las cinéticas de salado realizadas en el experimento II, el contenido de agua se determinó experimentalmente para cada una de las secciones de los cilindros (AOAC, 1997).

4.8.2. Determinación del contenido en nitritos

La concentración de nitritos en las muestras se determinó a partir de la lectura de absorbancia obtenida por espectrofotometría. Para ello se realizó previamente una recta patrón. Para realizar la recta patrón, se empleó concentraciones de nitrito entre 0,8 y 4,5 ppm. Para ello, a partir de una solución patrón de 50 ppm se prepararon disoluciones de 0,8 ppm, 1,5 ppm, 2,5 ppm, 3,5 ppm y 4,5 ppm. Una vez preparadas las disoluciones, se midió la cantidad de luz absorbida por cada una de ellas en un espectrofotómetro, obteniendo un conjunto de valores de concentración/absorbancia. La recta de calibrado se realizaba cada vez que se

preparaban los reactivos. En la figura 4.8.2.1 se muestra una de las rectas de calibrado obtenidas.

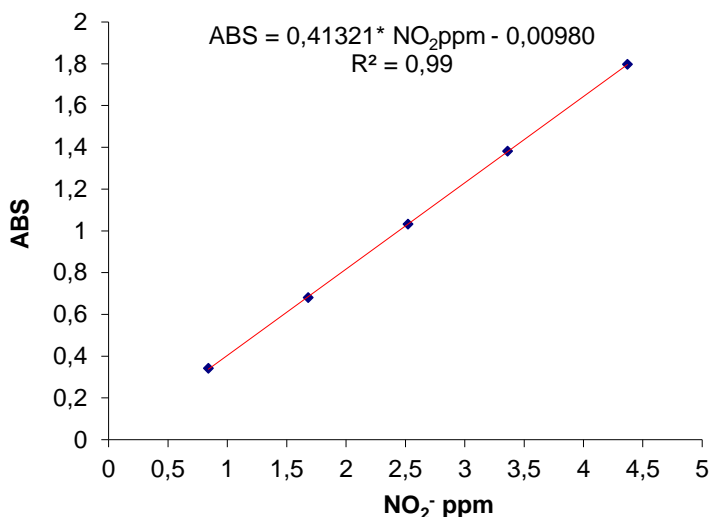


Figura 4.8.2.1 Recta de calibrado para la determinación de nitritos en carne.

El procedimiento para la determinación de nitrito en los experimentos se realizó a partir de la modificación de la metodología de la AOAC (AOAC, 2000). Este método se basa en la reacción colorimétrica (reacción de Griess) entre el nitrito presente en la muestra y los reactivos sulfanilamida y dihidroclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (NED), que producen una azo-diamina, la cual se detecta espectrofotométricamente a 520-540 nm (Ruiz-Capillas et al., 2007). En la figura 4.8.2.2 se muestra la formación del producto de diazonio a partir de la reacción de Griess.

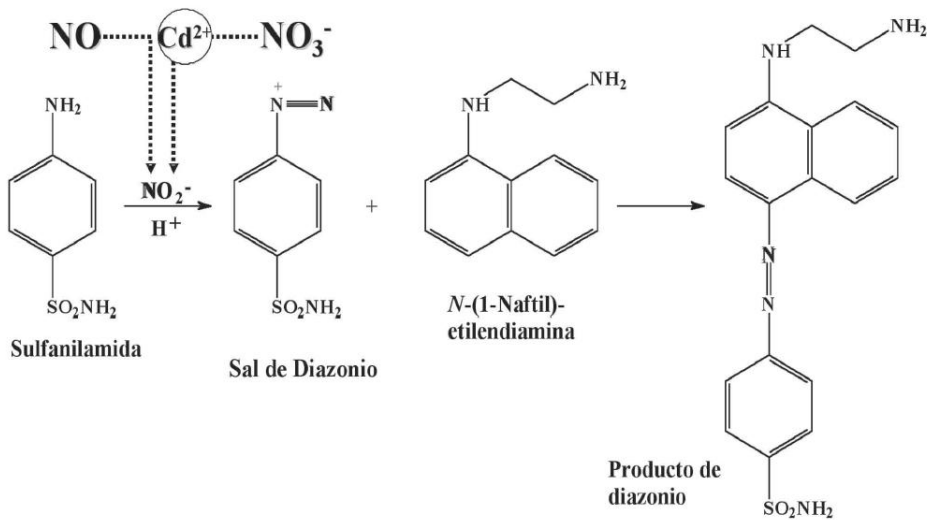


Figura 4.8.2.2 Reacción de Griess para la detección de NO_2^-

Para la determinación del contenido en nitrito se trituró cada muestra de carne con una picadora Minimixer (Ufesa BP4530) y se trasvasaron 5 g del picado a un matraz de 300 mL. Posteriormente, se incorporaron 200 mL de agua desionizada pasada por un sistema Milliq plus (Millipore, Billerica, MA, USA) a cada uno de los matraces y se introdujeron en un baño a 100 °C durante 10 minutos. Pasado este tiempo, se homogeneizó el contenido de cada matraz mediante un equipo ultraturrax modelo T25 (IKA Labortechnik, Janke y Kunkel GMBH y Co., Staufen, Alemania), con un vástago modelo S25N-18G, a una velocidad de 9500 r.p.m. durante 10 minutos, manteniendo los matraces en el baño a 100°C con el fin de mejorar el proceso de extracción (figura 4.8.2.3).



Figura 4.8.2.3. Montaje para la extracción de nitritos

Tras obtener los homogeneizados de cada muestra, se dejaron atemperar los matraces a temperatura ambiente y se trasvasó su contenido a aforados de 250 mL, enrasándolos con agua desionizada. Posteriormente, se filtraron 50 mL de cada uno de ellos mediante filtros de papel (Waterman # 1), recogiendo el volumen filtrado en un recipiente para extracciones sobre el cual se determinó la concentración en nitritos (NO_2^-). Del extracto se tomaron 10 mL y se mezclaron con los reactivos de sulfanilamida y dihidroclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (NED). Después de reaccionar durante 15 min, la concentración de nitrito se midió a 540 nm usando un espectrofotómetro Gamma Helios + (Thermo Spectronic, Cambridge, UK). Para cada medición se llevaron a cabo al menos 3 repeticiones. La señal espectrofotométrica obtenida fue comparada con la recta patrón previamente preparada, dando como resultado un valor proporcional a la cantidad de nitritos presente en la muestra.

El total de extractos obtenidos y número de medidas espectrofotométricas realizadas para los experimentos donde se determinó el contenido de nitritos se muestran en la tabla 4.8.2.1.

Tabla 4.8.2.1 *Número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo para determinar el contenido de nitritos.*

Salado con nitrito de sodio - experimento I a diferente temperatura y pH 5,9				
Temperatura °C	Nº de cilindros (x2)	Nº de secciones por cilindro	Nº total de extracciones	Nº total de medidas
2	28	4	112	336
7	28	4	112	336
12	28	4	112	336
Salado con nitrito de sodio - experimento II a diferente temperatura y pH 5,9				
0	24	2	48	144
4	24	2	48	144
8	24	2	48	144
12	24	2	48	144
Salado con nitrito de sodio – experimento I a diferente pH y temperatura 4°C				
pH 5,5	12	2	24	72
pH 6,3	12	2	24	72
			576	1728

El método de extracción de nitritos fue validado mediante la inyección de una cantidad conocida de NaNO_2 en pequeños trozos de carne. Las concentraciones preparadas y posteriormente inyectadas a la carne fueron de 13,5 mg/L, 33,5 mg/L, 23,5 mg/L y 46,5 mg/L. Estos valores se compararon con las cantidades obtenidas tras el procedimiento de extracción y determinación descrito anteriormente (figura 4.8.2.4). Tal y como se observa en la figura 4.8.2.4, los valores de nitrito inyectados en la carne son similares a los valores determinados por el método de extracción, siendo el coeficiente de correlación entre los datos de 0.99. Por lo tanto, se considera que el método analítico utilizado para la extracción de nitritos en las muestras cárnicas es adecuado.

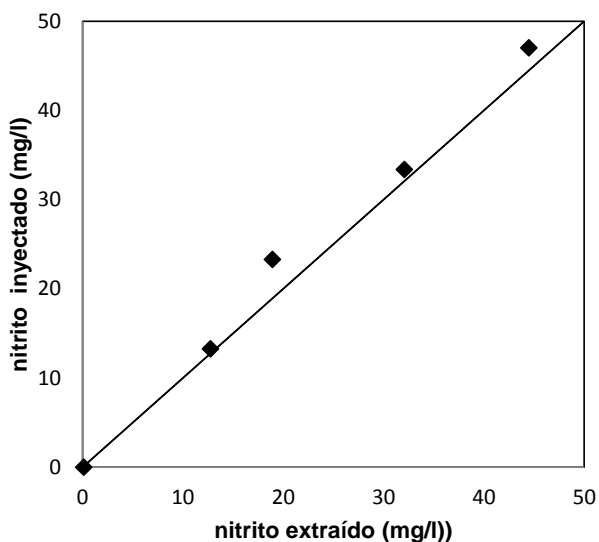


Figura 4.8.2.4 *Comparación de las concentraciones de nitrito inyectadas y las extraídas por el método de análisis.*

4.8.3. Determinación del contenido en nitratos

Para la determinación del contenido en nitratos se trituró cada muestra de carne mediante una picadora Minimixer (Ufesa BP4530) y se trasvasaron 5 g del picado a un matraz de 300 mL. Posteriormente, se procedió a la obtención de los extractos de carne realizando el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior.

Dado que la reacción de Griess no detecta el anión NO_3^- presente en los extractos cárnicos, para su determinación se redujo a NO_2^- mediante una columna de cadmio. La columna de cadmio se diseñó según el método oficial "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (American Water Works Association and the Water Environment Federation, 1999), utilizando gránulos de cadmio (Cd) tratados con sulfato de cobre (CuSO_4) como relleno de una columna de vidrio (figura 4.8.3.1).

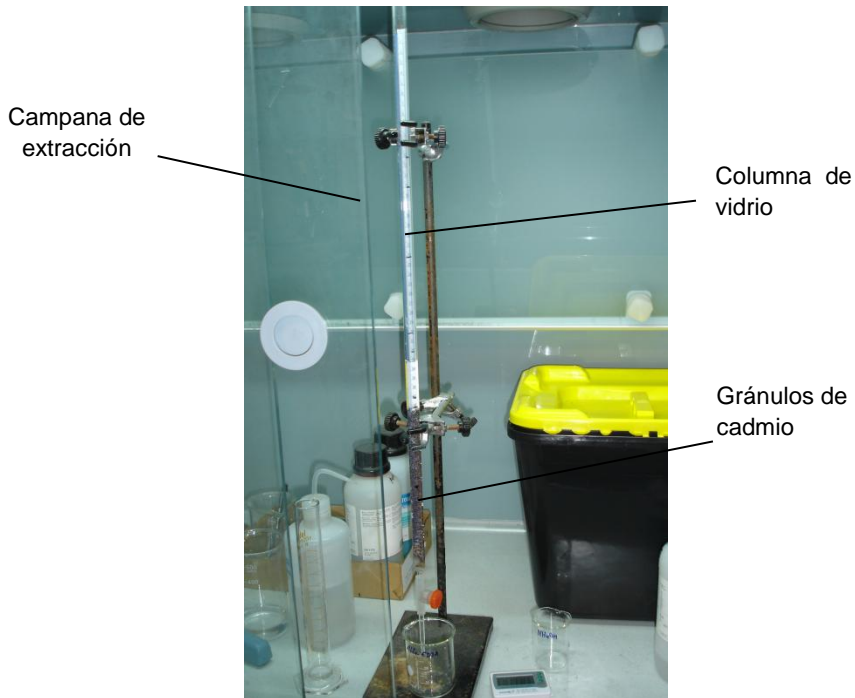


Figura 4.8.3.1 *Columna de cadmio*

Con el fin de determinar su eficacia reductora del cadmio durante los experimentos, en primer lugar se calibró la columna de cadmio. Para tal propósito se prepararon 6 muestras patrones de NO_3^- que se encontraban entre $1 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ y $6 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$. Estas se pasaron por la columna de cadmio para reducir el nitrato a nitrito y posteriormente se determinó el contenido de nitrito por el método colorimétrico de la AOAC descrito en el apartado 4.8.2. En la figura 4.8.3.2 se representa la comparación entre los valores de nitrato contenido en los patrones y las concentraciones obtenidas para estos mismos patrones después de pasarlos por la columna de cadmio activada.

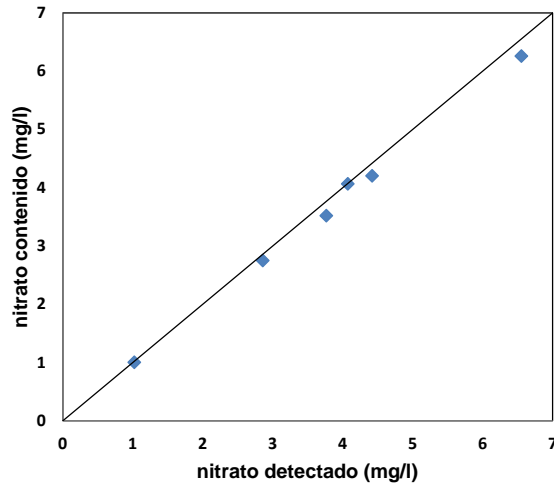


Figura 4.8.3.2. Comparación entre las concentraciones de NO_3^- contenidas en los patrones y las detectadas (reducidas a NO_2^-) por la columna de Cd.

En la figura 4.8.3.2 se observa una buena correlación entre los datos, con un coeficiente de correlación de 0,99. Esto quiere decir que la columna redujo eficientemente el nitrato a nitrito.

Puesto que el cadmio fue perdiendo su eficiencia reductora, el calibrado de la columna se realizó al inicio y al final de cada experiencia de salado para verificar una adecuada eficiencia. Cuando se detectó que la eficacia de la columna fue del 75% al 80% se procedió a la reactivación de los gránulos de cadmio lavando estos con una solución de HCl (6N) y otra solución de CuSO_4 al 2% y siguiendo el procedimiento descrito en el método oficial "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (Greenberg, 1999)

Una vez obtenidos los extractos de carne de acuerdo a lo expuesto en el apartado 4.8.2, una parte de ellos se pasó a través de la columna de cadmio para reducir el nitrato a nitrito. En las soluciones, tanto no reducida como reducida, se determinó el contenido de nitrito siguiendo el método colorimétrico de la AOAC (2000) descrito

en el apartado 4.8.2. El contenido de nitrato se calculó a partir de la diferencia entre las dos mediciones.

En la tabla 4.8.3.1 se muestra el número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo para la determinación de nitratos.

Tabla 4.8.3.1 *Número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo para determinar el contenido de nitratos.*

Salado con nitrato de sodio - experimento I a diferente temperatura y pH 5,9				
Temperatura °C	Nº de cilindros (x2)	Nº de secciones por cilindro	Nº total de extracciones	Nº total de medidas
2	28	4	112	336
7	28	4	112	336
12	28	4	112	336
Salado con nitrato de sodio - experimento II a diferente temperatura y pH 5,9				
0	24	2	48	144
4	24	2	48	144
8	24	2	48	144
12	24	2	48	144
			528	1584

4.8.4. Medida del pH

El pH de los pernils fue medido con un pH-metro Matthaüs modelo pH-STAR CPU (Pöttmes, Alemania), evitando las zonas grasas. Se empleó un electrodo con camisa de acero especial para evitar la rotura de la sonda, que era introducido en el músculo cárnico.

Para la medida del valor del pH se tomaron seis medidas en seis puntos del pernil distanciados entre sí, promediando posteriormente los seis valores de pH (figura 4.8.4.1).

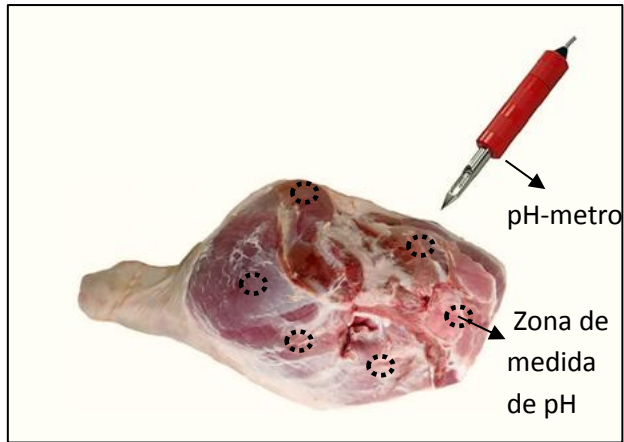


Figura 4.8.4.1 *Medida de pH en el pernil de cerdo*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se exponen los resultados obtenidos de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 4. Primero se caracterizó la materia prima y se prepararon las muestras. A continuación se realizaron las experiencias de salado con nitrito de sodio y con nitrato de sodio. Por último, se modelizaron las cinéticas de salado experimentales obteniéndose los valores de difusividad y energía de activación.

5.1. Caracterización de la materia prima

Para caracterizar la materia prima utilizada se determinó su contenido en humedad, contenido en nitritos, contenido en nitratos, temperatura y pH. Los resultados medios obtenidos para el músculo estudiado se muestran en la tabla 5.1.1.

Tabla 5.1.1 Resultados de la caracterización de la materia prima

Humedad (%)	Nitritos (ppm)	Nitratos (ppm)	pH
74.4±0.17	0.042±0.001	0.022±0.002	5.5±0.1/5.9±0.1/6.2±0.1

5.2. Estudio de la difusividad del nitrito de sodio (NaNO_2) y del agua en el músculo *Semimembranosus* a diferentes temperaturas

A partir de la bibliografía consultada se concluyó que la temperatura es un parámetro a considerar en el proceso de salado ya que ésta afecta al contenido de agua y, a su vez, la penetración de la sal en la carne. Un ejemplo de ello es el proceso típico de salado del jamón, en donde las piezas son mantenidas a temperaturas entre 1°C y 5°C por un periodo mínimo de 30 días con el fin de

permitir que las sales nitrificantes se difundan en el interior de los jamones (Arnau et al.,1997). De igual manera, otro factor importante que se consideró influyente en el proceso de salado fue la dirección de la fibra del músculo, ya que la difusión de la sal y del agua puede variar según la dirección de la transferencia (Gou et al., 2002). En este sentido, tal y como se describió en el plan de trabajo (apartado 4.1), se presentan a continuación los resultados del estudio realizado considerando el efecto de la temperatura y la anisotropía del músculo *Semimembranosus* sobre la difusividad del nitrito de sodio y del agua.

5.2.1. Difusión del nitrito y del agua en la dirección paralela a las fibras del músculo

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la difusión del nitrito y del agua en la dirección paralela a las fibras de la carne a diferentes temperaturas.

5.2.1.1. Contenido de humedad en las muestras

Los principales componentes transferidos entre la carne y la salmuera saturada fueron los nitritos y el agua. Los nitritos se transfirieron desde la salmuera hacia el interior de la carne, mientras que el agua fluyó desde la carne hacia la salmuera circundante. El contenido de humedad en la carne es un factor importante que influye en la difusión de los nitritos, debido a que estas sales, por su alta solubilidad, son movilizadas por medio de la fase acuosa de la carne (Honikel, 2008).

En la figura 5.2.1.1.1 se representa la evolución de los valores experimentales del contenido medio de humedad en las muestras durante el salado con nitrito de sodio a diferentes temperaturas y considerando la difusión del agua en la dirección paralela a las fibras de la carne.

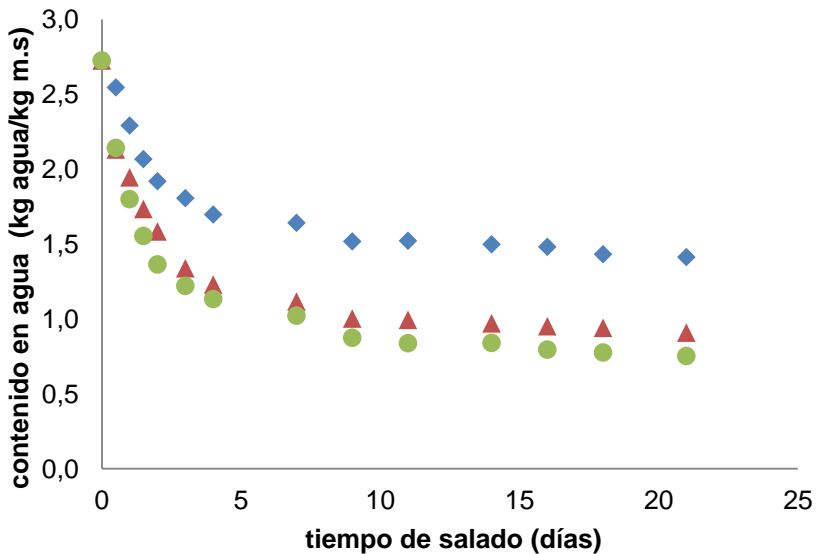


Figura 5.2.1.1.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio vs el tiempo de salado. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. ♦2°C, ▲7°C y ●12°C.

Se puede observar que el contenido de agua en las muestras disminuye a medida que se incrementa el tiempo de salado. Además, se observa durante los primeros 5 días de salado una rápida disminución en el contenido de agua de las muestras a las tres temperaturas (2, 7 y 12°C). Aproximadamente a partir de los 5 días de salado el contenido de agua permanece constante, lo que evidencia que se ha alcanzado el equilibrio. Estos resultados son típicos en el proceso de salado y curado de carne, en donde se observa una rápida disminución del contenido de agua durante los primeros días del proceso (Barat et al., 2011; Grau et al., 2008).

Como se observa en la figura 5.2.1.1.1, la disminución en el contenido de agua fue mayor para las muestras saladas a 12°C y 7°C que para las muestras saladas a 2°C. Estos resultados se presentan normalmente en la elaboración del jamón, en donde el incremento de la temperatura del proceso influye en la disminución de la actividad de agua (Arnau et al., 1997) y, a su vez, en la disminución en el contenido de humedad. Kabil et al. (2012) observaron que el contenido de humedad de la

carne se reducía en mayor medida con el aumento de la temperatura, lo que implica una influencia de la temperatura en la movilidad de las moléculas de agua dentro del tejido cárnico. Estudios realizados por Comaposada et al. (2000) en el salado de carne de cerdo con NaCl muestran un efecto de la temperatura en el contenido de agua similar. En este mismo estudio, los autores observaron que al combinar altas temperaturas de proceso y altas concentraciones de sal, el efecto de la temperatura era poco significativo. Esto explicaría las pocas diferencias en la pérdida de agua observada a 7°C y 12°C. Por tanto, la concentración de la salmuera es otro factor que va a influir en la pérdida de agua durante el salado (Gou et al., 2003).

Diferentes autores relacionan la disminución del contenido de agua en la carne con el tiempo de salado y la concentración de sal, debido a que ésta última ejerce un efecto sobre la capacidad de retención de agua de la carne. Los resultados obtenidos coinciden con los de Fennema (1990), Gallart-Jornet et al. (2007), Gou et al. (2004), Offer y Trinick (1983) y Thorarinsdottir et al. (2004). Estos autores observaron que a altas concentraciones de la salmuera (saturación), similares a las concentraciones de saturación utilizadas en este estudio, las proteínas se agregan produciendo un menor espacio para el agua, lo que produce una menor capacidad de retención de agua en la carne, dando como resultado una mayor disminución en el contenido de agua.

En el Anexo 10.5 (figura 10.5.1) se muestran los resultados obtenidos para cada una de las repeticiones de las cinéticas de pérdida de agua durante el salado con nitrito de sodio a 2°C, 7°C y 12°C. Tal y como puede observarse, el comportamiento fue similar.

5.2.1.2. Contenido de ion nitrito en las muestras

Tal y como se explica en el apartado 4.8.2, se determinaron los perfiles de concentración en nitrito de las muestras. La evolución del contenido de nitritos en la muestras considerando difusión en la dirección paralela a las fibras de la carne a

2°C, 7°C y 12°C se muestra en las figuras 5.2.1.2.1, 5.2.1.2.2 y 5.2.1.2.3 , respectivamente.

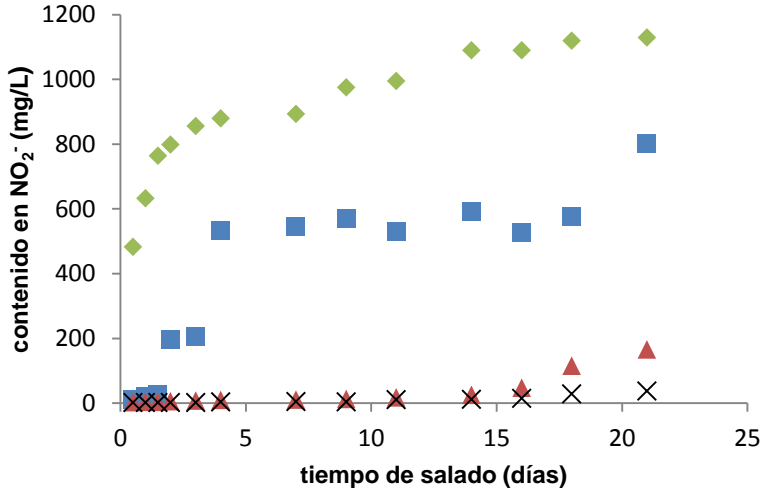


Figura. 5.2.1.2.1 *Cinética de la ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 2°C. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (X).*

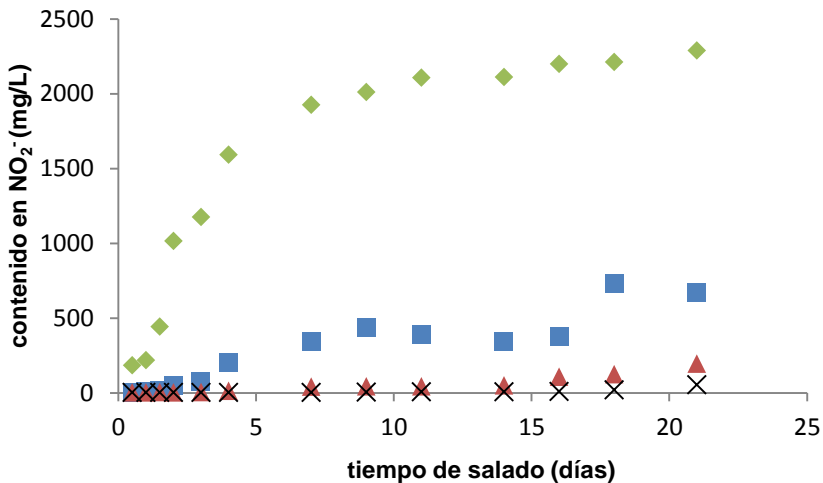


Figura 5.2.1.2.2. *Cinética de la ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 7°C. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (X).*

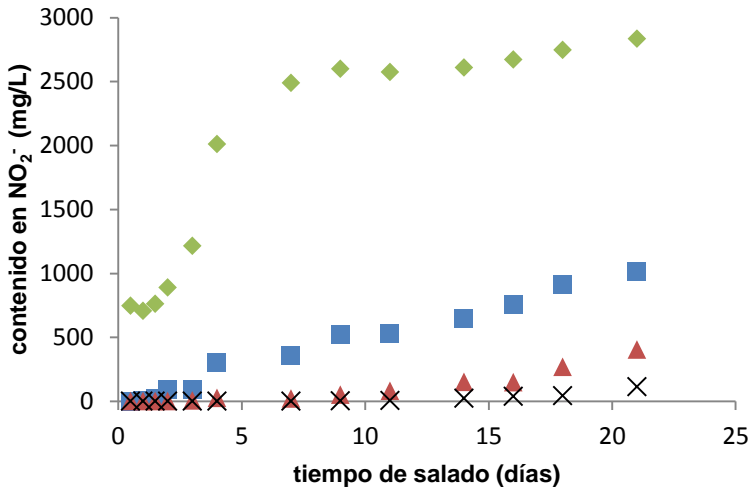


Figura 5.2.1.2.3. *Cinética de la ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 12°C. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (X).*

En estas figuras se observan diferencias en el contenido de nitrito entre las distintas secciones en que se dividieron las muestras cilíndricas. En todas las figuras se observa un incremento de la concentración de nitrito a medida que aumenta el tiempo de salado. Como era de esperar, la sección A, la cual se encuentra en contacto con la salmuera, evidenció una tendencia a la saturación a las tres temperaturas experimentales. Esta tendencia tuvo lugar alrededor del quinto día de salado. La sección B presentó también un alto incremento en el contenido de nitritos, pero con una menor concentración que la sección A. Las secciones C y D, que se encontraban más alejadas de la salmuera, alcanzaron una menor concentración de nitritos. Al final del periodo de salado considerado se observó que las secciones B, C y D no alcanzaron la concentración de equilibrio.

La diferencia de concentración de nitritos en las distintas secciones de las muestras se evidencia al final de la etapa de salado. Después de 21 días de salado, el contenido de nitritos para la sección A fue cercana a 1720.5, 2287.45, y 2834.9 mg/L para las temperaturas de salado de 2°C, 7°C y 12°C, respectivamente. En comparación, en la sección D los valores fueron cercanos a 37.30, 51.90, y 135.30

mg/L a 2°C, 7°C y 12°C, respectivamente, valores que son entre 20 y 45 veces menores.

Durante los primeros días de salado el gradiente de concentración entre la salmuera y la carne fue grande, lo que ocasionó una rápida penetración del nitrito en la sección A, mientras que en las otras secciones la penetración fue más lenta ya que la sal ha de difundir por el interior de la muestra, desde la sección A hacía las otras. Un comportamiento similar fue observado por otros autores como, Grau et al. (2008) en el salado con NaCl de jamones ibéricos frescos y descongelados, Telis et al. (2003), en un estudio de la difusividad de sal en músculo de caimán, Wang et al. (2000) en el salado de salmón con cloruro de sodio, y Barat et al. (2011) en el salado de carne de cerdo en salmuera de cloruro de sodio. Los autores observaron que la mayor concentración de sal se encontró en la sección de las muestras en contacto con la salmuera, siendo dicha concentración significativamente más alta en comparación a las secciones más internas.

En el Anexo 10.5 se muestran las cinéticas de ganancia de nitritos para las repeticiones de las cinéticas de salado con nitrito a 2°C, 7°C y 12°C. Se puede observar un comportamiento similar al descrito en el párrafo anterior.

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre la variación de la concentración de nitrito en cada una de las secciones se representaron los valores experimentales de las cinéticas de salado en cada sección por separado (Figura 5.2.1.2.4).

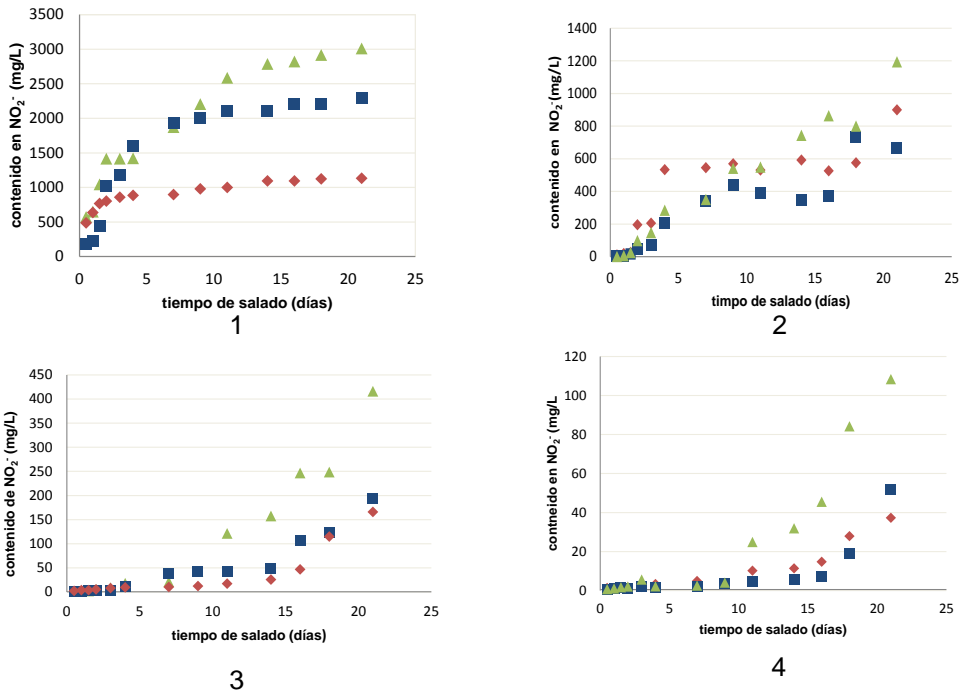


Figura 5.2.1.2.4 Variación del contenido de nitritos para cada sección de muestra respecto al tiempo. 1) sección A 2) sección B 3) sección C 4) sección D. ▲ 12°C, ■ 7°C y ◆ 2°C.

Como se observa en la figura 5.2.1.2.4, en general para todas las secciones el contenido de nitritos fue mayor en las muestras saladas a 12°C que a 7°C y 2°C. Sin embargo, este efecto de la temperatura fue más evidente para la sección A. El aumento de la temperatura junto con una rápida saturación de la superficie de la muestra en contacto con la salmuera saturada (sección A) produce una disminución en el contenido de agua de la misma. Dicha disminución dificulta la movilidad de los nitritos en la carne, lo que conlleva una menor concentración de nitritos en las sucesivas secciones del cilindro, especialmente en la más alejada (sección D).

Además de lo anterior, durante el proceso de salado, el uso de altas concentraciones de sal junto con el aumento del tiempo de salado producen la desnaturalización de las proteínas, dando lugar a cambios en la textura que

reducen la capacidad de retención de agua (Offer y Trinick, 1983, Offer y Knigh, 1988). Así, el aumento de la concentración de nitrito en la sección A puede contribuir a reducir la capacidad de retención de agua a tiempos de salado largos y limitar la penetración del nitrito hacía las secciones B, C y D, dificultando que estas secciones alcancen la concentración de equilibrio en igual tiempo que la A.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura sobre el contenido medio de nitrito para todas las muestras saladas, se representaron los valores experimentales del contenido medio de nitritos en las muestras frente al tiempo de salado (Figura 5.2.1.2.5).

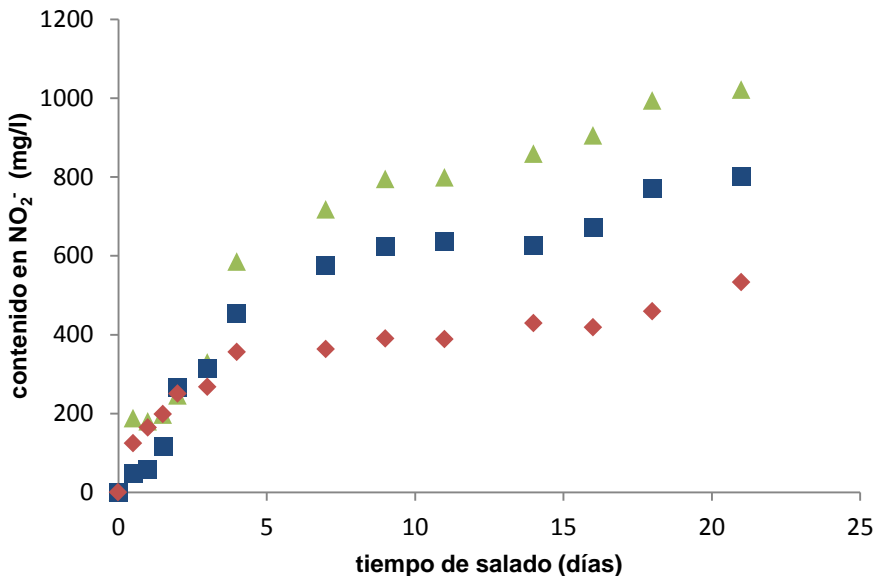


Figura 5.2.1.2.5 Valores experimentales del contenido medio de nitritos en las muestras vs el tiempo de salado (difusión en la dirección paralela a la fibra de la carne). ▲ 12°C, ■ 7°C y ◆ 2°C.

En la figura 5.2.1.2.5 puede observarse que durante los primeros 4 días de salado el incremento en el contenido medio de nitritos no fue afectado por la temperatura. En relación con la figura 5.2.1.1.1, que representa el contenido de humedad media en las muestras, es evidente que las muestras presentaron un mayor contenido de

agua durante este mismo período de salado, favoreciendo así el flujo de nitrito en el medio acuoso de la carne. Durante este período la difusión del nitrito fue influenciada principalmente por dos factores. En primer lugar, por el contenido de agua en la muestra y, en segundo lugar, por el gradiente de concentración de sal. Después del quinto día de salado, se evidencia la influencia de la temperatura en la difusión del nitrito y el contenido medio de nitrito se incrementa a medida que aumenta la temperatura de salado. Boudhrioua et al. (2009) observaron un efecto similar en cinéticas de salado de pescado con NaCl y concluyeron que este efecto se debe a que los incrementos de temperatura aceleran la difusión de solutos.

5.2.1.3. Modelización de los procesos de difusión de nitrito y de agua en la carne. Modelo difusivo simple

La modelización de la transferencia de nitrito y de agua, asumiendo una difusión en dirección paralela a las fibras del músculo, se realizó a partir del modelo difusivo descrito en el apartado 4.6.2 de Materiales y Métodos. Esta ecuación se integró para calcular el contenido medio del nitrito y del agua en cada una de las secciones en la que se dividió la muestra. Posteriormente se procedió a calcular los valores de los coeficientes de difusividad.

En la Tabla 5.2.1.3.1 se muestran los valores medios de la difusividad efectiva del nitrito y del agua en los cilindros del músculo *Semimembranosus* y en dirección paralela a las fibras de carne a cada una de las temperaturas estudiadas.

Tabla 5.2.1.3.1. *Valores de la difusividad efectiva del NO₂⁻ y del agua en el musculo Semimembranosus en dirección paralela a las fibra de la carne. Efecto de la temperatura.*

Temperatura (°C)	(D _{Ne} ± sd) · 10 ¹⁰ (m ² /s)	% var.	(D _{we} ± sd) · 10 ¹⁰ (m ² /s)	% var.
2	0,04 ± 0,003	90,12	59,60 ± 0,14	96,21
7	0,06 ± 0,002	95,22	90,02 ± 1,56	98,44
12	0,10 ± 0,007	94,43	97,35 ± 1,20	95,23

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión del agua son comparables a los obtenidos por otros autores tales como Ruiz-Cabrea et al. (2004) para el secado del músculo *Semimembranosus* en carne de cerdo (entre $3.45 \cdot 10^{-11}$ y $2.45 \cdot 10^{-9}$ m²/s) y Boudhrioua et al. (2009) para el salado de filetes de sardina con NaCl (entre $2.43 \cdot 10^{-10}$ y $1.9 \cdot 10^{-8}$ m²/s).

Los valores del coeficiente de difusión del nitrito son comparables a los obtenidos por autores como Barat et al. (2011), quienes estudiaron las cinéticas de difusión del NaCl y KCl durante el salado de carne cerdo en salmuera. Estos autores obtuvieron valores para el coeficiente de difusión de estas sales entre $5.97 \cdot 10^{-14}$ y $3.42 \cdot 10^{-9}$ m²/s.

En la figura 5.2.1.3.1 se representan los valores experimentales del contenido agua en la difusión paralela a las fibras de la carne a 2°C, 7°C y 12°C y los valores calculados por el modelo. Como puede observarse, la correlación entre los valores experimentales y los calculados fue satisfactoria, lo que indica un buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo. Este resultado fue confirmado por el porcentaje de varianza explicada, el cual fue superior al 95% para las tres temperaturas. Para la repetición de las cinéticas, los ajustes entre los datos experimentales y los calculados por el modelo, también mostraron una buena correlación (Anexo 10.6).

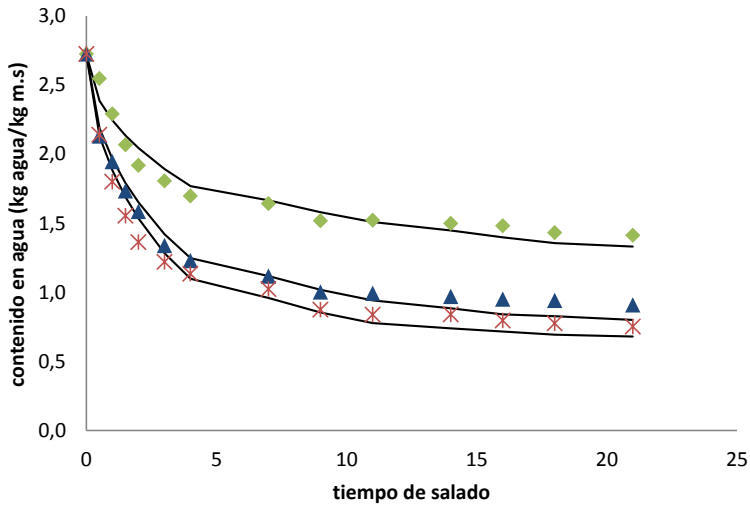


Figura 5.2.1.3.1 Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrito de sodio. Difusión paralela a las fibras de la carne. ▲ 2°C, ■ 7°C y ✕ 12°C. – modelo.

De igual forma, con el fin de identificar si el modelo resultó adecuado para predecir el contenido de nitritos en las muestras, se realizó la comparación entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para la ganancia de nitritos en la dirección paralela a las fibras de la carne (figura 5.2.1.3.2). En esta figura se representan los valores obtenidos en las dos repeticiones experimentales.

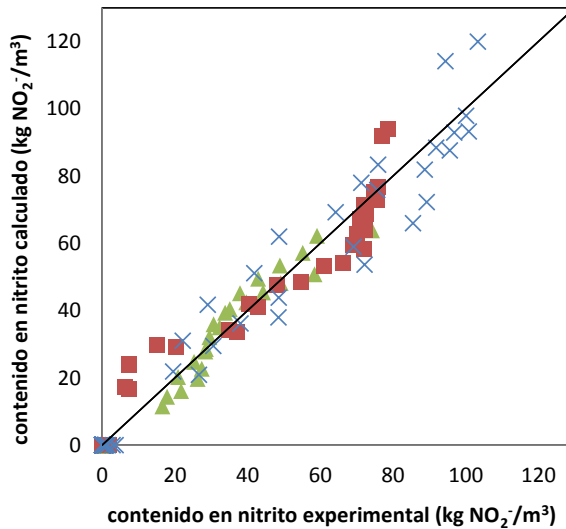


Figura 5.2.1.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos durante el salado a: \blacktriangle 2°C, \blacksquare 7°C y \times 12°C. Difusión paralela a las fibras de la carne.

En la figura 5.2.1.3.2 se puede observar una buena correlación entre los valores experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos con un coeficiente de correlación de 0.98. Esto indica que el modelo difusivo utilizado es adecuado para explicar la ganancia de nitritos en las muestras.

5.2.1.4. Efecto de la temperatura

En la tabla 5.2.1.3.1 se puede observar la influencia de la temperatura en la difusividad efectiva, tanto para la difusión del nitrito como para la difusión del agua. Un incremento en la temperatura de salado produce un incremento en los valores de la difusividad efectiva tanto del nitrito y como del agua. Otros autores han reportado un efecto similar de la temperatura sobre la difusividad efectiva de diferentes sales, en el caso del cloruro de sodio (Chiralt et al., 2001; Telis et al.,

2003), para una mezcla de sales de curado (Pinotti et al., 2002) y para la difusividad efectiva de agua (Gou et al., 2003; Clemente et al., 2007).

Con el fin de evaluar la influencia de la temperatura en los valores de difusividad efectiva del nitrito y del agua se aplicó la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.5.3.1.4.1). Para ello se representaron los valores del logaritmo de la difusividad frente a la inversa de la temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.2.1.4.1. La energía de activación para la difusión del agua y del nitrito fue calculada a partir de las pendientes de las rectas de ajuste obtenidas.

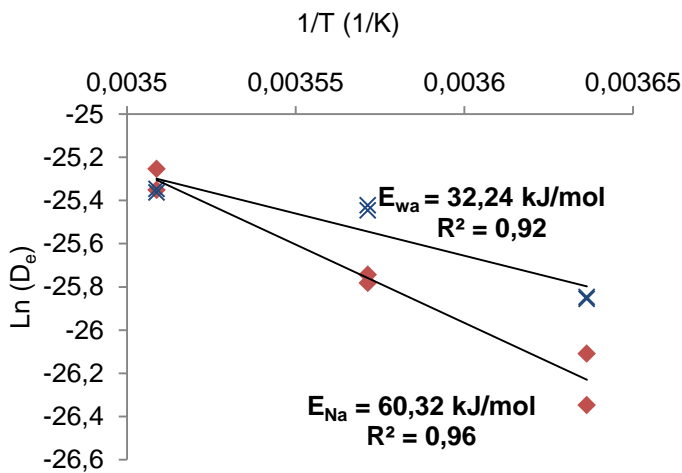


Figura 5.2.1.4.1 $\ln(D_e)$ vs $1/T$ para las muestras durante el salado. ♦ Nitrito ganado y X agua pérdida en dirección paralela a las fibras de la carne.

El valor de la energía de activación obtenida para la pérdida de agua en las muestras (E_{wa}) es de 32.24 kJ/mol, similar a los valores reportados por otros autores: Palmia et al. (1993) para carne de cerdo salada con NaCl (22 kJ/mol); Gou et al. (2004) para el curado de jamón (26.81 kJ/mol); Clemente et al. (2007) para los músculos *Semimembranosus* y *Biceps femoris* congelados y salados con NaCl (27.8 kJ/mol).

La energía de activación para la difusión del nitrito (E_{Na}) es de 60.32 kJ/mol. Este valor también es comparable a los reportados por otros autores que han estudiado la difusión de las sales en diferentes carnes. Así, Telis et al. (2003) reportaron valores entre 64.68 y 168.13 kJ/mol para el salado de carne de caimán con NaCl, y Corzo y Bracho (2008) obtuvieron valores entre 29 y 77.27 KJ/mol para la difusión de NaCl en pescado.

5.2.2. Difusión del nitrito y de agua en la dirección perpendicular a las fibras del músculo.

En este apartado se analizan los resultados del estudio de la difusión de nitrito y de agua en las muestras saladas con nitrito de sodio asumiendo una difusión en la dirección perpendicular a las fibras de la carne. Para alcanzar este objetivo se analizaron las cinéticas de humedad y de concentración de nitrito durante todo el proceso. Además, se realizó la modelización de ambas cinéticas y se determinó el efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión.

5.2.2.1. Contenido de agua en las muestras

En la Figura 5.2.2.1.1 se muestra la evolución de los valores experimentales del contenido medio de agua en las muestras durante el salado con nitrito de sodio a diferentes temperaturas considerando la difusión del agua en la dirección perpendicular a las fibras de la carne. La repetición de las cinéticas se muestra en el anexo 10.7

Como se observa en la figura 5.2.2.1.1, el contenido de agua en las muestras de carne fue afectado por el tiempo de inmersión en la salmuera. Así, en las dos secciones cilíndricas se evidencia una marcada disminución en el contenido de agua durante el primer y el segundo día de salado. Posteriormente, el contenido de agua se mantuvo constante.

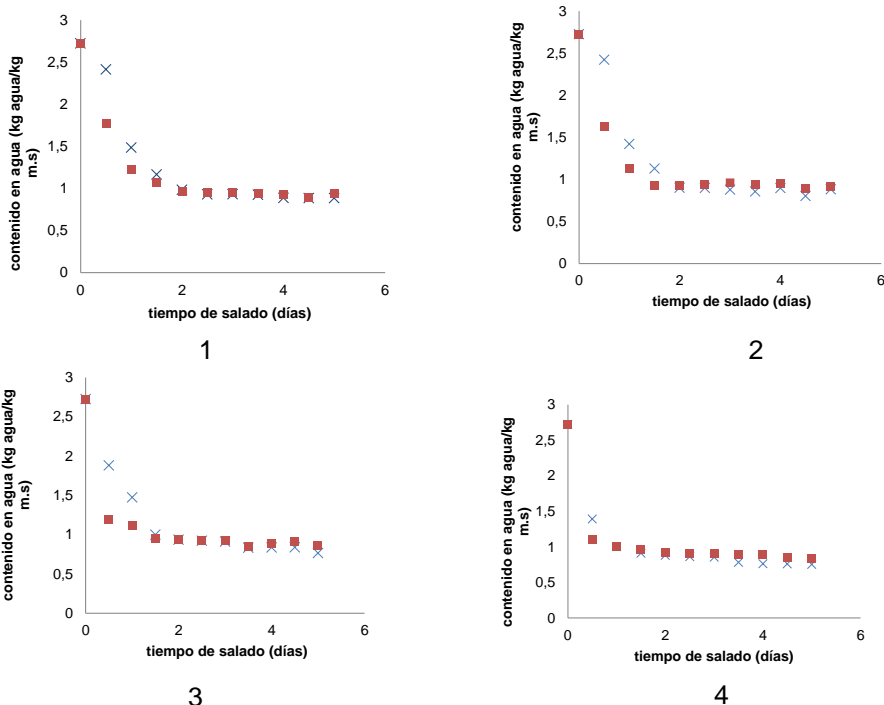


Figura 5.2.2.1.1 Datos experimentales del contenido medio de agua de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X sección interna, ■ sección externa.

Como era de esperar, al inicio del proceso de salado, la sección externa de cada cilindro (en contacto con la salmuera) presentó una mayor deshidratación que la sección interna. Además, cuanto mayor fue la temperatura de salado, más rápida fue la disminución inicial en el contenido de humedad, lo cual se evidencia por la mayor pendiente del primer tramo de la curva de pérdida de agua a las temperaturas más altas. Ambas secciones alcanzaron el equilibrio en el contenido de agua en un menor tiempo de salado cuando se incrementó la temperatura de la salmuera, siendo 2 días para las muestras saladas a 0°C y 4°C, 1.5 días para las muestras saladas a 8°C y 1 día para las muestras saladas a 12°C.

El contenido de humedad en el equilibrio fue muy similar para todas las temperaturas de salado y para ambas secciones cilíndricas, con un valor medio de 0.787 ± 0.041 kg agua/kg m.s.

Similar comportamiento observaron Aliño et al. (2010) al estudiar la influencia de la concentración de NaCl en el salado de carne de cerdo. De igual manera, Vestergaard et al. (2005a) mediante tomografía computarizada y análisis de observaron que el contenido de humedad del jamón disminuía al aumentar el tiempo de salado.

5.2.2.2. Contenido de ion nitrito en las muestras

La ganancia de nitritos en los cilindros inmersos en salmuera considerando una difusión en la dirección perpendicular a las fibras de la carne se representa en la figura 5.2.2.2.1.

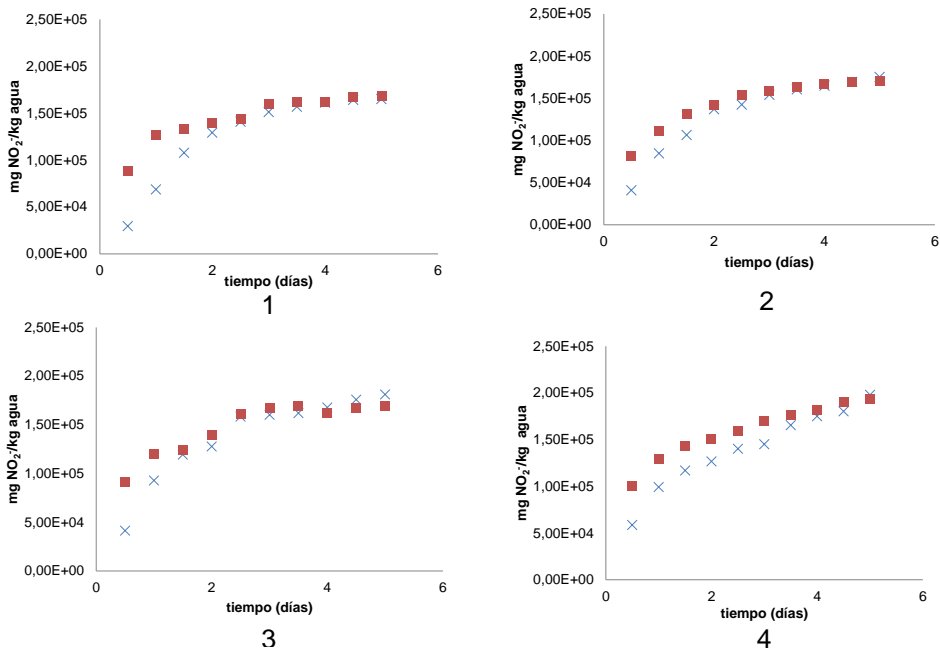


Figura 5.2.2.2.1 Datos experimentales del contenido medio del nitritos de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X sección interna, ■ sección externa.

En la figura 5.2.2.2.1 al igual que para el caso de difusión del nitrito en dirección paralela a las fibras de la carne (Figuras 5.2.1.2.1, 5.2.1.2.2 y 5.2.1.2.3), se observa

un aumento de la concentración del nitrito a medida que se incrementa el tiempo de salado.

En general, se observó un rápido aumento de la concentración de nitritos en los primeros 2 días de salado, mayor en la sección externa que en la interna. Después del segundo día de salado la concentración de nitrito en ambas zonas, interna y externa, fue muy similar, lo cual indica que el equilibrio entre ambas secciones se ha alcanzado. Sin embargo, este comportamiento no se observó en las muestras saladas a 12°C, donde la sección interna y la externa parecen alcanzar el equilibrio al cuarto día de salado. Estos resultados se relacionan con la figura 5.2.2.1.1 donde se evidencia que las muestras saladas a 12°C tienen una rápida pérdida de agua durante las primeras 24 horas de salado. Este bajo contenido en humedad dificulta la penetración de nitritos en las muestras, y en consecuencia las secciones interna y externa alcanzan la concentración del equilibrio de nitritos en un tiempo más prolongado. También puede observarse que la concentración final de nitrito en el equilibrio fue igual en todas las temperaturas de salado, con un valor medio de $(1.85 \pm 0.095) \cdot 10^5$ mg NO₂/kg agua. Estos resultados concuerdan con los descritos por Arnau et al. (1995) quienes reportaron que el contenido de sal en el jamón al inicio del proceso, es superior en la superficie e inferior en el centro. Similar comportamiento se observó en la repetición de las cinéticas (Anexo 10.7).

El fenómeno de difusión de sales en tejido cárnico también fue estudiado por Barat et al. (2011), encontrando que en la etapa inicial de salado hay una ganancia de sal rápida en la capa superficial de la muestra, mientras que para tiempos mayores se produce una menor tasa de penetración de sal en las capas internas. La alta concentración de nitritos en las zonas superficiales favorece la difusión de éstos hacia las zonas más internas de las muestras, debido al gradiente de concentración entre ambas zonas. Sin embargo, el contenido de agua en las muestras es un factor que afecta a la velocidad de propagación de estas sales hacia el interior, de manera que una disminución del contenido en humedad se traduce en una dificultad para la difusión de los nitritos.

Es importante controlar la velocidad de difusión de las sales nitrificantes, ya que no sólo afecta a su distribución uniforme a través de toda la pieza, sino también al color del producto. Un ejemplo de ello se puede observar en la figura 5.2.2.2.2.



Figura 5.2.2.2.2. Secciones de cilindros antes del proceso de curado con nitrito (1) y con día y medio de curado a 4°C (2).

En la figura 5.2.2.2.2 se puede observar como las secciones de los cilindros con día y medio de curado a 4°C, presentan un halo de color rojizo en las zonas cercanas a la superficie, mientras que en las zonas más internas no se observa. Esto indica que las zonas internas, durante este período de curado, no alcanzan la concentración necesaria en el contenido de nitritos para obtener un color de curado homogéneo. Tal y como señalan Toldrá et al. (2009) al inicio del proceso de curado de jamón, la penetración de nitrito es rápida, además éste se reduce inmediatamente a óxido nítrico que reacciona rápidamente en la superficie con las proteínas de la carne, incluyendo la mioglobina y cambiando el color de la carne, sin penetrar en el jamón. Sin embargo, al final del proceso de curado, se alcanza una distribución homogénea en el contenido de nitrito en toda la muestra que se traduce en un color uniforme.

Con el propósito de comparar la evolución en el contenido de agua y de nitritos en las muestras a todas las temperaturas, en la figura 5.2.2.2.3 se representan las cinéticas en las secciones, interna y externa, para cada temperatura.

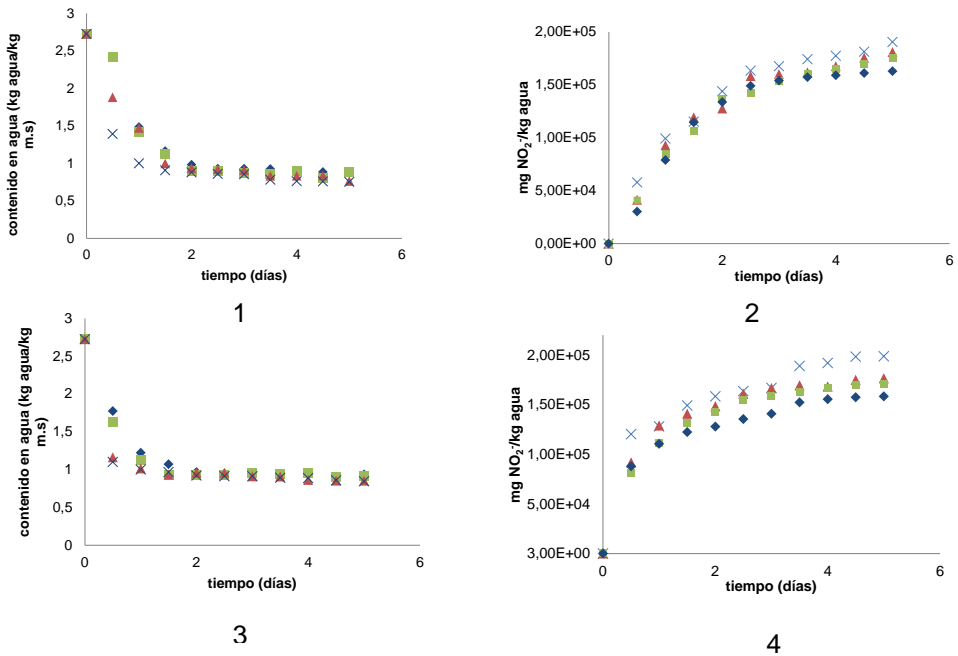


Figura 5.2.2.2.3 *Cinéticas experimentales del salado del músculo Semimembranosus con nitrito de sodio a diferentes temperaturas (difusión perpendicular a las fibras). 1) contenido de humedad sección interna; 2) contenido de sal sección interna; 3) contenido de humedad sección externa; 4) contenido de sal sección externa. X 12°C, ▲ 8°C, ■ 4°C, ◆ 0°C.*

En la figura 5.2.2.2.3 puede observarse un comportamiento similar en cuanto a la ganancia de nitritos y pérdida de agua para ambas secciones en todos los experimentos de salado. Así, el contenido de agua disminuye mientras se incrementa el contenido de nitritos en los cilindros. Este fenómeno ha sido observado en el proceso de salado de jamón, donde la penetración de la sal hacia el interior del jamón desde la zona superficial y la salida de agua desde el interior provoca un aumento de la concentración de este soluto y una desecación simultánea como consecuencias de los mecanismos osmóticos y difusionales (Albarracín et al., 2011).

La ganancia de nitritos y la pérdida de agua en las muestras se vieron afectadas por la temperatura y el tiempo de inmersión en la salmuera. Este efecto se evidencia claramente en la figura 5.2.2.2.4, en la que se representa los valores medios del contenido de agua y de nitritos en las muestras.

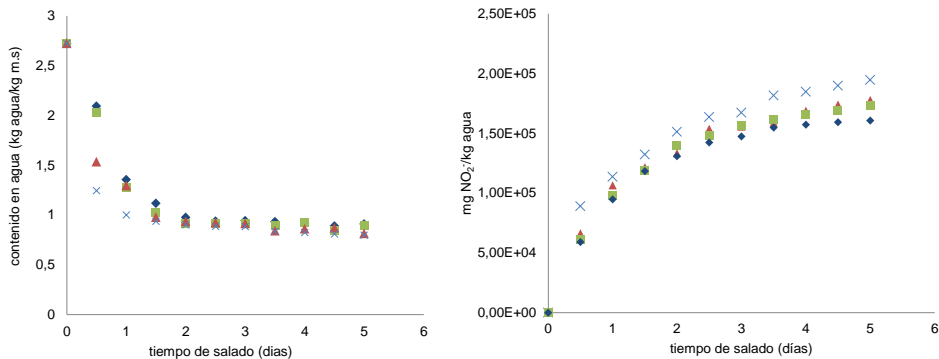


Figura 5.2.2.2.4 Valores medios experimentales para el contenido de nitritos y agua en las muestras vs tiempo de salado a: ♦ 0°C, ■ 4°C, ▲ 8°C y X 12°C. (Difusión perpendicular a las fibras de la carne).

Se puede observar que la acumulación de nitritos en la muestra y la pérdida simultánea de humedad se aceleraron a medida que la temperatura incrementaba.

El comportamiento observado en las cinéticas experimentales realizadas fue similar al obtenido por otros autores para el salado de carne con otras sales (Aliño et al., 2009; Barat et al., 2011; Van Nguyen et al., 2010).

El efecto combinado de la temperatura y la alta concentración de sal inducen el movimiento del agua contenida en las muestras hacia el medio circundante. Asimismo, este efecto provoca un movimiento opuesto en relación con la ganancia de nitritos, donde éstos tienden a desplazarse desde el medio circundante hacia el interior de las muestras.

En otras carnes curadas, como el caso del jamón, también se ha observado este fenómeno, donde una rápida difusión de NaNO₂ y de NaCl en el tejido muscular

seguida por una rápida desnaturalización de la proteína y una alta degradación de la estructura celular provocan pérdida de peso y de agua (Lerfall y Osterlie, 2011).

Es de destacar que la aplicación de salado con una salmuera saturada produce una considerable salida de agua del tejido cárnico. Sin embargo, estudios realizados muestran que el uso de concentraciones más bajas en la salmuera produce una ganancia del contenido de agua en el tejido. Graiver et al, (2006) utilizaron concentraciones de sal desde 0 hasta 300g/L para el salado de carne por inmersión en salmuera, observando que el tejido cárnico ganaba agua al ser salado en una salmuera de concentración inferior a 200 g/L, mientras que éste perdía agua al realizar el salado en una salmuera de concentración con 300 g/L.

5.2.2.3. Modelización de los procesos de difusión de nitrito y la pérdida de agua en la carne. Difusión perpendicular a las fibras del músculo. Modelo difusivo simple

El primer modelo del proceso descrito en el apartado 4.7.2 se ajustó a las cinéticas de salado a temperaturas de 0°C, 4°C, 8°C y 12°C con el propósito de calcular los coeficientes de difusión del nitrito y del agua.

En la Tabla 5.2.2.3.1 se muestran los valores medios de la difusividad efectiva del nitrito y del agua en los cilindros del músculo *Semimembranosus*, considerando el flujo en dirección perpendicular a las fibras de carne a las cuatro temperaturas estudiadas.

Tabla 5.2.2.3.1. Valores de la difusividad efectiva del NO_2^- y del agua en el músculo *Semimembranosus* en dirección perpendicular a las fibras de la carne a diferentes temperaturas.

Temperature °C	$(D_{\text{Ne}} \pm \text{sd}) \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	% var.	$(D_{\text{we}} \pm \text{sd}) \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	% var.
0	0,95 ± 0,007	90,32	1,95 ± 0,04	97,51
4	1,13 ± 0,007	92,43	2,45 ± 0,30	98,52
8	1,25 ± 0,042	94,12	3,30 ± 0,47	99,63
12	1,40 ± 0,127	96,81	5,79 ± 0,43	94,61

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión del agua que se muestran en la tabla 5.2.2.3.1 son comparables a los obtenidos por otros autores tales como Clemente et al. (2011) para los músculos *Biceps femoris* y *Semimembranosus* durante el secado de carne descongelada ($1.27 \cdot 10^{-10}$ a $2.57 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$) y Vestergaard et al. (2005b) para lomo de cerdo durante el salado en salmuera ($4.0 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$).

Respecto a los valores del coeficiente de difusión de nitrito, éstos fueron ligeramente más bajos que los obtenidos por Pinotti et al. (2002) para la difusión de nitrito en el musculo *Longissimus dorsi* ($3.8 \cdot 10^{-10}$ a $4.1 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$). Las diferencias observadas pueden atribuirse a que en dicho estudio el salado se realizó con una mezcla de nitrito, nitrato y cloruro de sodio. Aunque estos autores utilizaron salmueras no saturadas para el salado de las muestras (entre 2 g/L y 3 g/L), la influencia del cloruro de sodio en la microestructura de las fibras de carne producen mayores valores en el coeficiente de difusión del nitrito.

Otros autores obtuvieron valores similares en el coeficiente de difusión de otras sales, como Graiver et al. (2006) para la difusión de cloruro de sodio en carne de cerdo ($0.6 \cdot 10^{-10}$ a $5.0 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$) y Zhang et al. (2011) para la difusión de cloruro de sodio en pescado ($3.15 \cdot 10^{-10}$ a $6.53 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$). Fox (1980), en salado de carne de cerdo a 5°C, obtuvo valores de difusividad del nitrito, en una mezcla con nitrato y cloruro de sodio, entre $1.2 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ y $1.3 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$.

En cuanto a la bondad del ajuste, hay que destacar que en todos los tratamientos se obtuvieron valores del coeficiente de correlación por encima del 95%. Además, como se puede observar en la Figura 5.2.2.3.1, los valores del contenido de humedad de las muestras determinados experimentalmente y los predichos por el modelo son muy similares. Los valores para el contenido de humedad obtenidos en las repeticiones de las cinéticas también se muestran en esta figura.

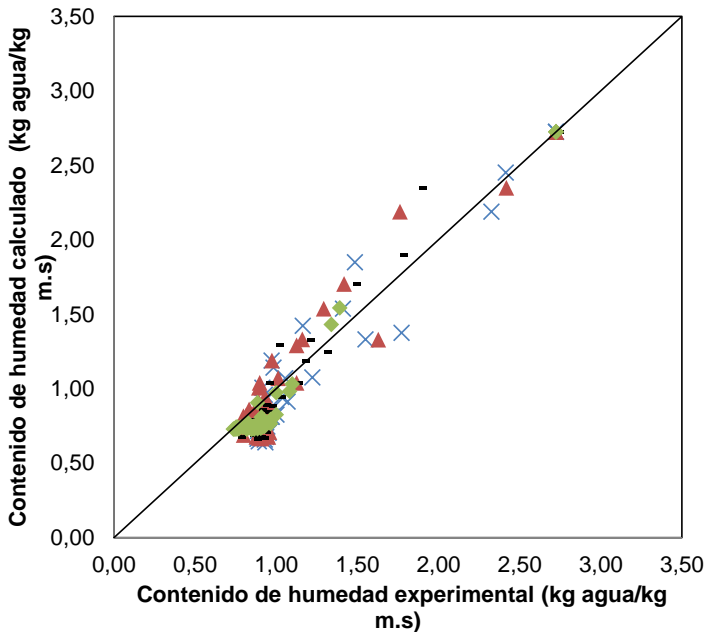


Figura 5.2.2.3.1 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la pérdida de agua durante el salado a: X 0°C, ▲ 4°C, ■ 8°C y ◆ 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

El modelo de difusión utilizado para el contenido de agua muestra un buen ajuste entre los valores experimentales y los calculados. Este resultado se confirma por el valor del coeficiente de correlación de 0.98. De forma similar, en la figura 5.2.2.3.2, puede observarse que el modelo utilizado para explicar la difusión de nitritos muestra un buen ajuste entre los valores experimentales y calculados, con un coeficiente de correlación de 0.95. Los valores de la repetición también se muestran en la figura.

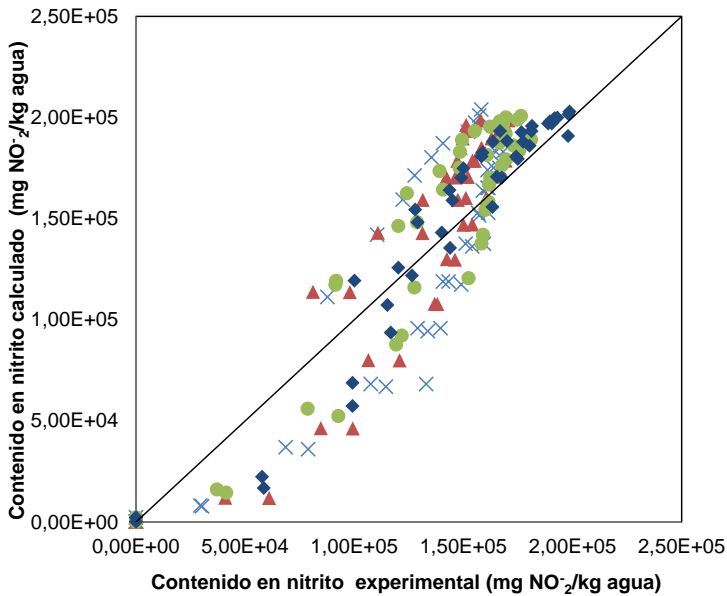


Figura 5.2.2.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos durante el salado a: X 0°C, ▲ 4°C, ● 8°C y ◆ 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

5.2.2.4. Efecto de la temperatura

En la elaboración de jamón, la temperatura es uno de los factores aceleradores de los procesos difusionales más importantes (Gou et al., 2002). Ésta es baja al inicio (<5°C) y se incrementa durante el proceso (Gou et al., 2003). Por tanto, de cara a contribuir a la mejora del proceso de elaboración del jamón, es esencial conocer el comportamiento del nitrito y del agua cuando se varía la temperatura del proceso.

En la tabla 5.2.2.3.1 se puede observar la influencia de la temperatura en los coeficientes de difusión del nitrito y del agua. Los valores de los coeficientes de difusión aumentaron con la temperatura. Los valores de los coeficientes de difusión

incrementaron con el aumento de la temperatura. Sin embargo, tal incremento fue menor para el coeficiente de difusión del nitrito que para el del agua.

Otros autores han reportado el efecto de la temperatura en la difusión de sales y de agua en carnes durante el proceso de salado, observando el mismo comportamiento que el descrito en este estudio, donde los coeficientes de difusión tanto de las sales como del agua aumentan con la temperatura (Arnau et al., 1997; Boudhrioua et al., 2009; Gou et al., 1996; Hashiba et al., 2009).

La influencia de la temperatura en los coeficientes de difusión se describió mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.5.3.1.4.1). Los datos experimentales que se muestran en la tabla 5.2.2.3.1 fueron representados y ajustados tal y como se muestra en la Figura 5.2.2.4.1.

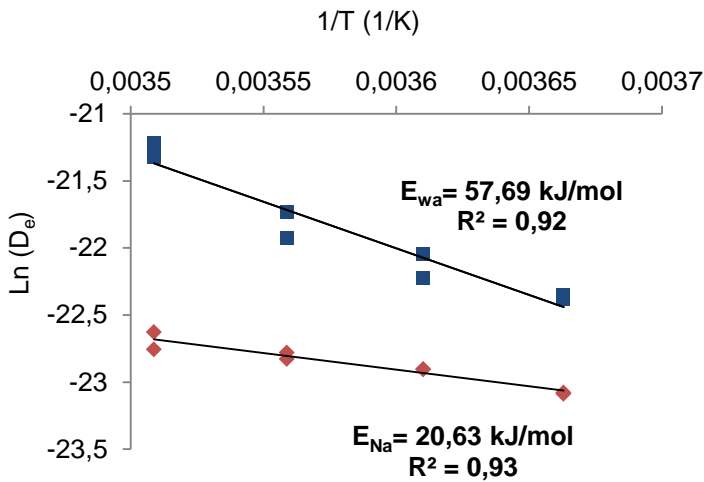


Figura 5.2.2.4.1 $\ln(D_e)$ vs $1/T$ para las muestras durante el salado. \blacklozenge Nitrito ganado y \blacksquare agua pérdida en dirección perpendicular a las fibras de la carne.

Los valores de la energía de activación para la ganancia de nitrito ($E_{Na} = 20.63 \text{ kJ/mol}$) y para la pérdida de agua ($E_{wa} = 57.69 \text{ kJ/mol}$) fueron similares a los valores reportados por otros autores. Por ejemplo, para el nitrito y mezcla de sales de curado, Zhang et al. (2011) obtuvieron valores entre 25.06 y 30.54 kJ/mol en el curado de músculos de pescado, y Hashiba et al. (2009) entre 8.9 y 16.8 kJ/mol

para la difusión de cloruro de sodio en carne de cerdo. En el caso del agua, Gou et al. (2003) obtuvieron valores entre 25.9 y 61.65 kJ/mol en carne de cerdo salada concretamente en el músculo *Gluteus medius*.

5.2.3. Efecto de la dirección de las fibras del músculo

Los resultados obtenidos en las tablas 5.2.1.3.1 y 5.2.2.3.1 muestran la dependencia de la difusividad del nitrito y del agua con la dirección de las fibras del músculo. La diferencia en los coeficientes de difusión de nitrito y de agua, en función de la dirección de las fibras, indica la anisotropía del músculo *Semimembranosus*. Se puede observar que la difusividad efectiva del agua es mayor en la dirección paralela a las fibras musculares que en la dirección perpendicular. Cuando se consideró la difusión del agua en sentido paralelo a las fibras los valores medios de difusividad obtenidos se encontraron entre $59.60 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $97.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a temperaturas de curado entre 0°C y 12°C , mientras que los valores obtenidos en la dirección perpendicular a las mismas temperaturas se encontraron entre $1.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $5.79 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Por lo tanto, la movilidad del agua es mayor en la dirección paralela a las fibras de la carne que en la dirección perpendicular.

Se observó un efecto opuesto para el transporte de nitrito, ya que la movilidad del nitrito en la dirección paralela a las fibras fue menor. En este caso, los valores de difusividad del nitrito en dirección paralela a las fibras estaban comprendidos entre $0.04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $0.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que en la dirección perpendicular variaron entre $0.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $1.40 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Los resultados obtenidos son comparables a los descritos en un estudio previo realizado por Gou et al. (2002). Estos autores observaron en el salado de músculos de jamón que los valores del coeficiente de difusión del agua en dirección perpendicular a las fibras de la carne fueron menores que en la dirección paralela, por lo menos en un 30%. De igual manera, Thorvaldsson y SKjöldbrand (1996)

encontraron que el transporte de agua durante la cocción de carne de vacuno fue aproximadamente entre 20 y 25% más lento en la dirección perpendicular a las fibras. Estos autores indican que el agua que se mueve en la dirección paralela a las fibras de la carne puede moverse en línea recta a lo largo de las fibras, pero el agua que se desplaza en la dirección perpendicular a las fibras de la carne, tiene que moverse alrededor de las fibras y haces de fibras, lo que se traduce en un camino más largo y, por tanto, en una menor difusividad.

Durante el transporte de agua en la dirección perpendicular a las fibras de la carne hay una deshidratación más lenta. Dado que los nitritos, debido a su alta solubilidad, se movilizan en la fase acuosa de la carne (Honikel, 2008), y se transportan más rápido en carne con un mayor contenido de agua (Costa-Corredor et al., 2010b), la difusividad del nitrito es mayor en dirección perpendicular a las fibras de la carne que en dirección paralela.

La energía de activación obtenida para la difusión de nitrito (E_{Na}) en la dirección paralela a la fibra de la carne fue mayor que la obtenida en la dirección perpendicular. Los valores fueron de 60.32 kJ/mol en la dirección paralela y 20.63 kJ/mol en la dirección perpendicular. Estos resultados indican que el nitrito necesita más energía para difundirse en la dirección paralela a la fibra que en la perpendicular, confirmando así los comentarios anteriores. Por el contrario, la energía de activación obtenida para la difusión del agua (E_{wa}) en la dirección perpendicular a la fibra de la carne fue mayor que en la paralela. Los valores fueron de 32.24 kJ/mol en la dirección paralela y 57.62 kJ/mol en la dirección perpendicular. Estos resultados indican que el agua necesita más energía para difundirse en la dirección perpendicular a la fibra de la carne, lo que corrobora los comentarios anteriores.

5.3. Estudio de la difusividad del nitrato de sodio (NaNO_3) y agua en el músculo *Semimembranosus* a diferentes temperaturas.

De la misma manera que para el nitrito de sodio, se estudió la difusión del nitrato de sodio en dirección paralela y perpendicular a las fibras del músculo *Semimembranosus* a diferentes temperaturas. Para tal objetivo se obtuvieron las cinéticas de difusión de agua y de nitratos según el planteamiento experimental (apartado 4.1). Además se estudió el efecto de la temperatura y la dirección de las fibras del músculo en los coeficientes de difusión del agua y del nitrito. Igualmente, se realizó la modelización del proceso de difusión del nitrato y del agua en el músculo *Semimembranosus* (apartados 4.6.1 y 4.7.1) y se calcularon los valores de la difusividad y de la energía de activación.

5.3.1. Difusión del nitrato y del agua en la dirección paralela a las fibras del músculo *Semimebranosus*

Con el objetivo de estudiar la difusión del nitrato y del agua en la dirección paralela a las fibras de la carne a diferentes temperaturas, se analizaron las cinéticas de pérdida de humedad y de ganancia de nitrato. Además, se realizó la modelización de las cinéticas y se determinó el efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión.

5.3.1.1. Contenido de agua en las muestras

Los valores experimentales del contenido de agua en las muestras de carne saladas con nitrato de sodio se muestran en la figura 5.3.1.1. En esta figura se representan las cinéticas de la pérdida de agua en dirección paralela a las fibras de la carne a 2, 7 y 12°C. En el anexo 10.8, se muestran los resultados correspondientes a las repeticiones de dichas cinéticas.

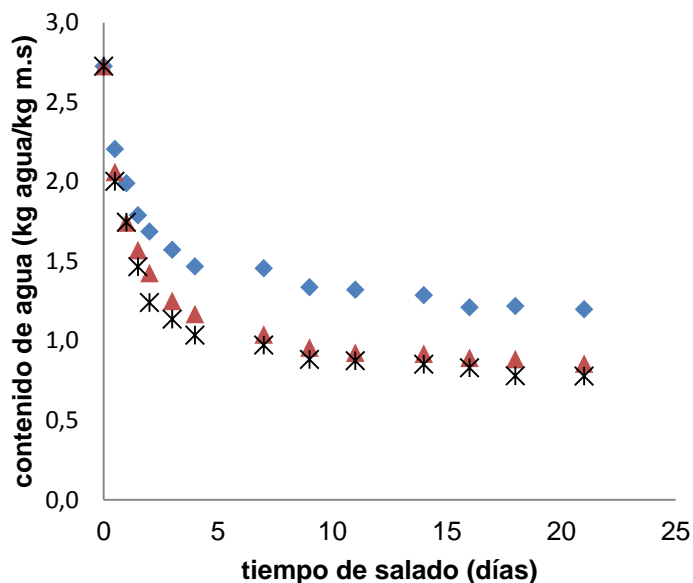


Figura 5.3.1.1.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio vs el tiempo de salado a: \blacklozenge 2°C, \blacktriangle 7°C y \ast 12°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne.

En la figura 5.3.1.1.1 puede apreciarse que el contenido de agua en las muestras va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de salado. Como se comentó, para el nitrito, en el proceso de curado de jamón es común observar este tipo de cinéticas en donde la humedad de la pieza de carne disminuye a lo largo del proceso de curado, lo que implica un descenso en la actividad de agua (a_w) y, por tanto, un menor riesgo de alteración por los microorganismos (Mejías, 2006).

Durante los primeros 5 días de salado se observó una rápida disminución en el contenido de agua a las tres temperaturas experimentales (2, 7 y 12°C). Esto es atribuible a que el salado de la carne con altas concentraciones de sal (salmuera saturada) influye en el contenido de agua durante los primeros días del proceso. Tal influencia es la misma que se ha descrito para el salado de las muestras con nitrito de sodio (apartado 5.2.1.1), en donde se señala que la penetración de la sal afecta la capacidad de retención de agua de la carne.

Aproximadamente, a partir del día 11 de salado el contenido de agua se mantuvo constante, alcanzándose el equilibrio. La pérdida de agua fue mayor para las muestras saladas a 12°C y 7°C que para las muestras saladas a 2°C. Durante el periodo de salado no se encontraron diferencias en las cinéticas de pérdida de humedad para las muestras saladas con nitratos a 12°C y las muestras saladas a 7°C. Similares resultados se obtuvieron en la repetición de las cinéticas.

El comportamiento observado para el contenido de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio fue similar al obtenido con nitrito de sodio (Figura 5.2.1.1.1). Sin embargo, se observó una mayor deshidratación en las muestras saladas con nitrato a las temperaturas de 2°C y 7°C. Así, para estas muestras el contenido de humedad disminuyó hasta 1.20 ± 0.009 y 0.81 ± 0.009 kg agua/kg m.s, respectivamente, mientras que para las muestras saladas con nitrito la humedad disminuyó hasta 1.41 ± 0.005 y 0.97 ± 0.004 kg agua/kg m.s a 2°C y 7°C, respectivamente. Los valores del contenido de agua para las muestras saladas a 12°C disminuyeron hasta 0.76 ± 0.006 kg agua/kg m.s en ambos casos.

5.3.1.2. Contenido de ion nitrato en las muestras

Los resultados obtenidos para el contenido de nitrato en las muestras cilíndricas, considerando la difusión del nitrato en dirección paralela a las fibras de la carne se muestran en las figuras 5.3.1.2.1, 5.3.1.2.2 y 5.3.1.2.3. En dichas figuras se representa el contenido de nitrato de las secciones en que fueron divididos los cilindros, para cada temperatura y tiempo de salado. Las repeticiones de las cinéticas mostraron un comportamiento similar (anexo 10.8).

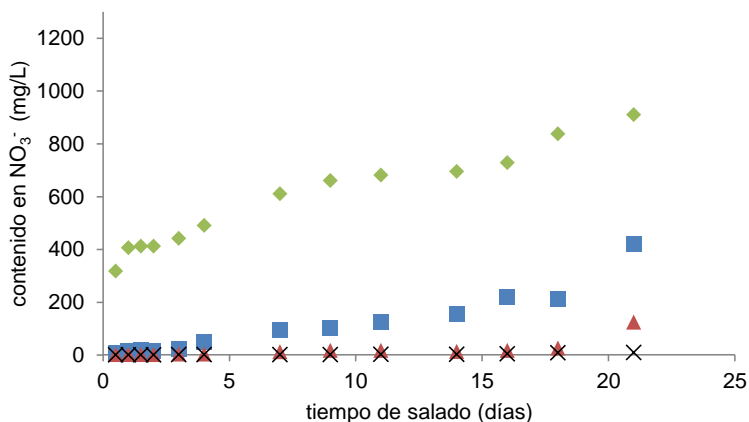


Figura 5.3.1.2.1 *Cinética de la ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 2°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (X).*

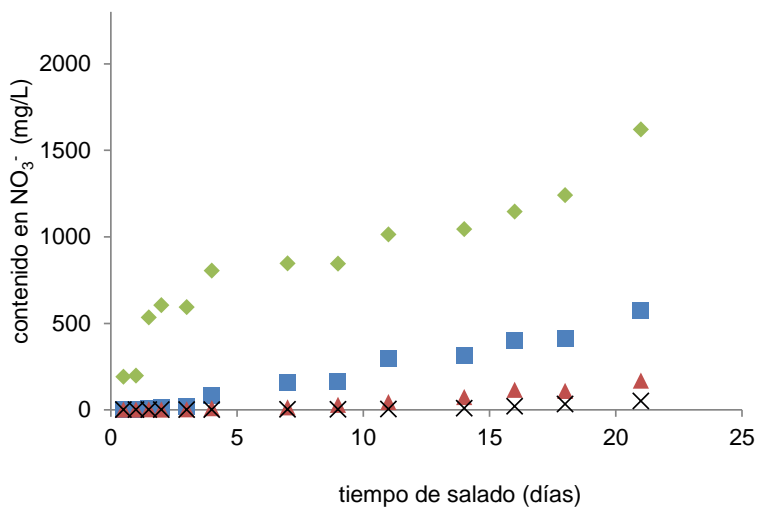


Figura 5.3.1.2.2 *Cinética de la ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 7°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (X).*

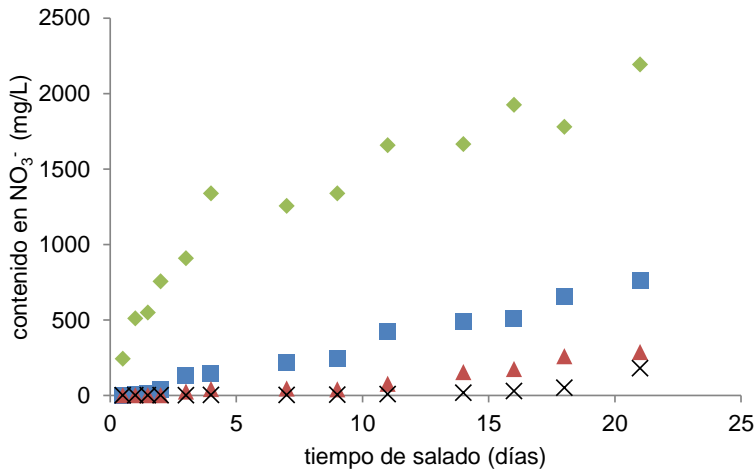


Figura 5.3.1.2.3 *Cinética de la ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 12°C. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (X).*

Tal y como se observa en las figuras 5.3.1.2.1, 5.3.1.2.2 y 5.3.1.2.3, el contenido de nitratos se incrementa con el tiempo de salado y la posición. La sección más cercana a la salmuera (A) evidencia un mayor contenido de nitrato que las demás secciones. Similares resultados se obtuvieron con los ensayos de salado con nitrito de sodio. Sin embargo, en el salado con nitrato no se observa que la sección A llegue a la concentración de equilibrio. De la misma manera que en la sección A, se presentó un incremento continuo en el contenido de nitrato para las secciones B, C y D, sin alcanzar la saturación al final del proceso de salado.

Al final de los 21 días de salado el contenido de nitratos para la sección A fue de 910.25, 1620.03 y 2192.72 mg/L a las temperaturas de 2°C, 7°C y 12°C, respectivamente. Mientras que para la sección D, al final de los 21 día de salado los valores fueron 9.95, 51.33 y 180.87 mg/L a 2°C, 7°C y 12°C, respectivamente, siendo estos valores más de 12 veces menores que los correspondientes a la sección A.

Cuando se comparan las cinéticas de penetración de nitrato y de nitrito en los experimentos realizados (Figuras 5.3.1.2.1, 5.3.1.2.2, 5.3.1.2.3 y Figuras 5.2.1.2.1, 5.2.1.2.2, 5.2.1.2.3), se observa un comportamiento similar. Al final del salado se alcanzan mayores concentraciones de sal en las zonas en contacto con la salmuera; sin embargo, se observa que la saturación tiene lugar en el salado con nitrito como se indicó anteriormente. En las zonas más internas tales concentraciones son mínimas y no se alcanza el equilibrio. Además, los valores de concentración de nitritos en todas las secciones consideradas son superiores a los valores de concentración de nitratos. Similares resultados obtuvieron Grau et al. (2008)), al estudiar el salado y el post-salado de jamones ibéricos con cloruro de sodio. Compararon el contenido de sal en diferentes puntos de los jamones y observaron que al final del proceso el equilibrio no se alcanzaba en las zonas más internas.

Con el objetivo de ilustrar el efecto de la temperatura en el contenido de nitratos de cada una de las secciones cilíndricas, se graficaron separadamente los valores del contenido de nitratos frente al tiempo de salado (Figura 5.3.1.2.4).

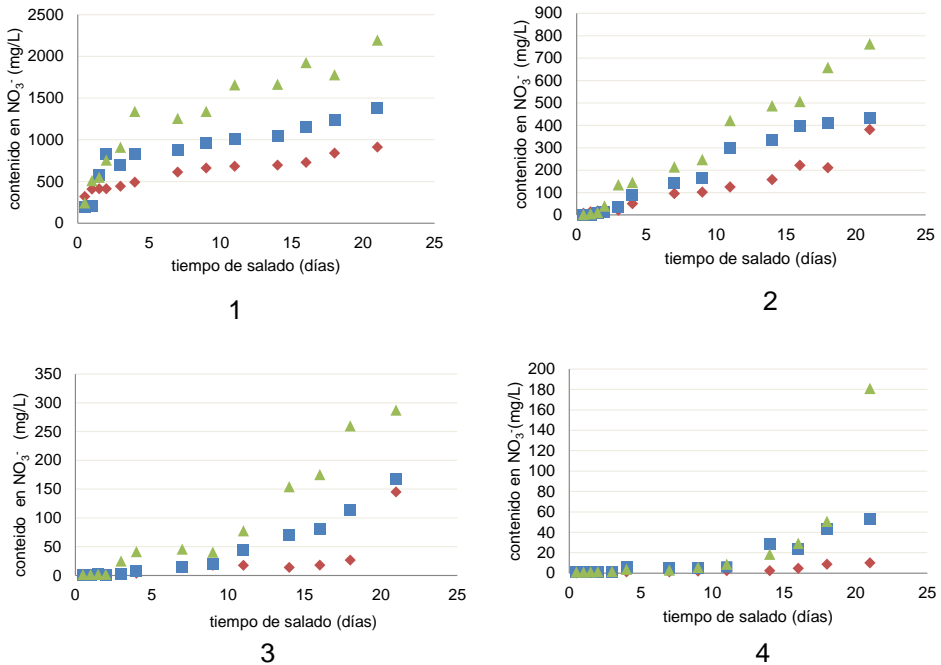


Figura 5.3.1.2.4 Variación del contenido de nitratos para cada sección de muestra respecto al tiempo a: 1) sección A, 2) sección B, 3) sección C, 4) sección D. ▲ 12°C, ■ 7°C y ◆ 2°C.

Como se ilustra en la figura 5.3.1.2.4, los valores del contenido de nitratos para todas las secciones fueron mayores a 12°C que a 7°C y 2°C. Durante los primeros días de salado no fue evidente el efecto de la temperatura en el contenido de nitratos en ninguna de las secciones. Así, para la sección A, el efecto de la temperatura se observa a partir del tercer día de salado, para la sección B, a partir del séptimo día de salado, mientras que para las secciones C y D a partir de los días onceavo y catorceavo, respectivamente.

De la misma forma que se observó para las cinéticas realizadas con nitritos (apartado 5.2.1.2), la concentración de nitrato en la salmuera es un factor que influye en la penetración de éste en la carne. Altas concentraciones de sal producen elevados gradientes que favorecen los mecanismos difusionales y disminuyen los tiempos de proceso. En este sentido, y como se ha realizado en este estudio, el uso

de salmueras saturadas es recomendable con el objetivo de acelerar el proceso de salado (Chiralt et al., 2001). Sin embargo, tal aceleración del salado se puede observar de forma más evidente en las zonas más superficiales del músculo y al inicio del proceso, puesto que la penetración de sal en el interior de la carne también depende del contenido de agua en el tejido y de la temperatura, tal y como muestran en los resultados obtenidos. De igual forma, Costa-Corredor et. Al, (2010a), observaron que durante el salado de carne de cerdo con cloruro de sodio y lactato de potasio la cantidad de sal que penetra en el tejido cárnico considerando una difusividad constante es proporcional a la concentración de la solución de salado.

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura en el contenido medio de nitratos para el cilindro entero de carne, se representaron los valores experimentales del contenido medio de nitratos frente el tiempo de salado (Figura 5.3.1.2.5).

Como se puede observar en la figura 5.3.1.2.5, el efecto de la temperatura en el contenido medio de nitratos se evidencia entre el tercer y cuarto día de salado lo cual indica que el incremento en el contenido medio de nitratos durante los primeros días de salado está más influenciado por la concentración de la solución saturada que por la temperatura. De acuerdo con la figura 5.3.1.1.1, las muestras presentan un alto contenido de agua durante estos mismos días de salado, lo que favorece el flujo de los nitratos en el medio acuoso de la carne. Por ello, la concentración de nitratos en la salmuera y el contenido en agua de la muestra son dos factores que influyen en la penetración de nitratos en la muestra al inicio del proceso siendo el efecto de la temperatura determinante a partir del tercer día de salado. Este mismo fenómeno se observó en el salado de las muestras cilíndricas con nitrito de sodio.

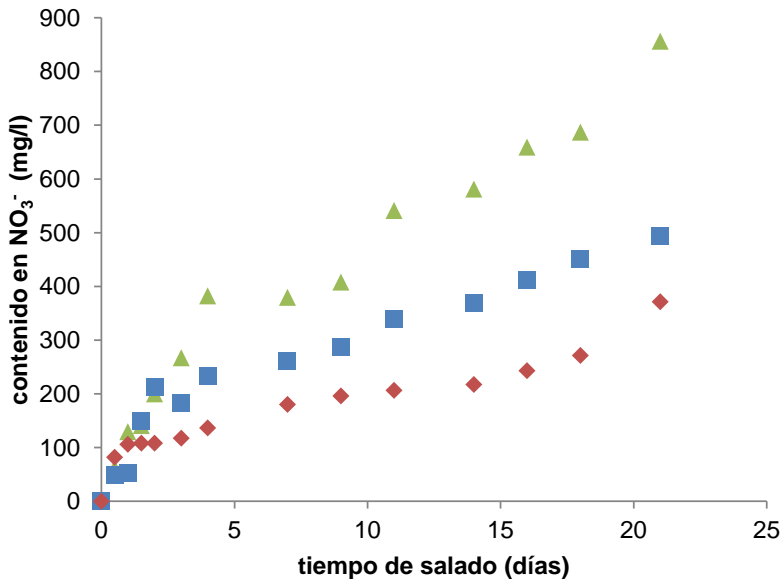


Figura 5.3.1.2.5 Valores experimentales del contenido medio de nitratos en las muestras vs el tiempo de salado a \blacktriangle 12°C, \blacksquare 7°C y \blacklozenge 2°C (difusión en la dirección paralela a la fibra de la carne).

Por otro lado, al comparar las figuras 5.3.1.2.5 y 5.2.1.2.5, se puede observar que las muestras presentaron valores más bajos en el contenido medio de nitratos que en el contenido medio de nitritos para todas las temperaturas de salado, con diferencias entre el 16 y 37%. Al final del proceso de salado en dirección paralela a las fibras de carne se obtuvieron valores en el contenido medio de nitritos de 533.07, 800.12, 1022.04 mg NO₂/L, para los ensayos de salado a 2°C, 7°C y 12°C, respectivamente. En comparación, el contenido medio de nitratos fue de 331.33, 493.84, 855.92 mg NO₃⁻/L a 2°C, 7°C y 12°C, respectivamente. Lo que indica que los nitratos tendrían más dificultades para penetrar en el interior de la carne. Estos resultados podrían ser explicados por el mayor peso molecular de estos iones en comparación con los nitritos (Di Leo y Maranon, 2005a, 2005b).

5.3.1.3. Modelización de los procesos de difusión de nitrato y pérdida de agua en la carne.

Los resultados obtenidos para la difusividad efectiva del nitrato y del agua en los cilindros del músculo *Semimembranosus* salados con nitrato de sodio y en dirección paralela a las fibras de carne se muestran en la tabla 5.3.1.3.1.

Tabla 5.3.1.3.1. Valores de la difusividad efectiva del NO_3^- y del agua en el músculo *Semimembranosus* en dirección paralela a las fibras de la carne a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$(D_{\text{Ne}} \pm \text{sd}) \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	% var.	$(D_{\text{we}} \pm \text{sd}) \cdot 10^9$ (m ² /s)	% var.
2	0,007±0,001	95,52	9,87 ±0,14	98,10
7	0,017 ±0,001	95,14	10,96 ±0,72	97,60
12	0,034 ±0,003	95,12	12,46 ±0,32	97,05

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión del agua son comparables con los obtenidos por otros investigadores como Clemente et al. (2011) para el secado de los músculos *Bíceps Femoris* y *Semimembranosus* (entre $1,27 \cdot 10^{-10}$ y $2,57 \cdot 10^{-10}$ m²/s), Vestergaard et al. (2005b) para el salado en salmuera de lomo de cerdo ($4,0 \cdot 10^{-10}$ m²/s) y Boudhrioua et al. (2009) para el salado de filetes de sardina (entre $2,43 \cdot 10^{-10}$ m²/s y $1,9 \cdot 10^{-8}$ m²/s). Los resultados muestran que los valores del coeficiente de difusión del agua en las muestras saladas con nitrato son superiores a los obtenidos en el salado con nitritos (tablas 5.2.1.3.1 y 5.3.1.3.1) a todas las temperaturas de salado. Esto concuerda con los resultados que se muestran en las figuras 5.2.1.1.1 y 5.3.1.1.1, donde se observa una mayor pérdida en el contenido de agua para las muestras saladas con nitratos que para las saladas con nitritos.

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión del nitrato fueron menores a los encontrados por otros autores. Fox et al. (1980) obtuvieron valores del

coeficiente de difusión del nitrato y del nitrito entre $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $2.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para el curado de músculos de carne de vacuno y de cerdo a 5°C . Pinotti et al. (2002), encontraron valores entre $0.41 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $0.95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para la difusión del nitrato de potasio en carne de cerdo a temperaturas entre 4°C y 20°C . Estas diferencias pueden ser atribuibles a la composición de la salmuera, ya que en estos estudios se estimaron los coeficientes de difusión en una mezcla de sales, mientras que en el presente estudio la salmuera solo contenía nitrato.

Si se comparan los coeficientes de difusión de nitrato y de nitrito considerando el transporte en sentido paralelo a las fibras de la carne, se observan valores menores para el coeficiente de difusión del nitrato. Estos resultados concuerdan con lo observado en las figuras 5.3.1.2.5 y 5.2.1.2.5, donde el contenido medio de nitratos fue menor que el contenido medio de nitritos en las muestras cárnicas. Como anteriormente se dijo, el ion nitrito presenta mayor facilidad para difundir en el medio acuoso de la carne en comparación con el ion nitrato debido a su menor peso molecular (Di Leo y Maranon 2005a, 2005b). De igual forma, Costa-Corredor et al. (2010a) al estudiar la penetración de iones salinos en la fase acuosa de la carne de cerdo, observaron que, aunque la presión osmótica (es decir las diferencias de la concentración iónica entre la solución salina y la carne) contribuye a la entrada de los iones salinos en la carne, el diferente peso molecular de los iones causa diferencias en su correspondiente penetración y distribución en la carne. En nuestro caso pese a que la diferencia de presión osmótica es alta para las dos sales, el menor peso molecular del nitrito favorece su penetración respecto a la del nitrato.

Por otro lado, Navarro et al. (2001) encontraron que el nitrato añadido en productos cárnicos produce un intenso fenómeno de oxidación y en mayor proporción que al añadir solo nitritos. Por tanto, la lenta velocidad de difusión del nitrato da lugar a un mayor tiempo para la oxidación, lo cual resulta en un incremento de las características sensoriales típicas de los productos curados. Así, la difusión lenta del nitrato y su reducción a nitrito permite la formación de nitrosomioglobina, el

pigmento típico del curado de carne que le da su característico color rojizo al jamón (Toldrá, 2002).

Como se puede observar en la figura 5.3.1.3.1, el modelo utilizado se ajustó bien a los datos experimentales del contenido de agua. Esto se confirma a partir de los valores del porcentaje de varianza explicada conseguido a las tres temperaturas (tabla 5.3.1.3.1). Estas cinéticas se hicieron por duplicado, tal y como se muestra en el plan de trabajo (apartado 4.1). En la repetición de las cinéticas, los ajustes entre los datos experimentales (pérdida de agua) y los calculados por el modelo también mostraron una buena correlación, éstos se presentan en el Anexo 10.9.

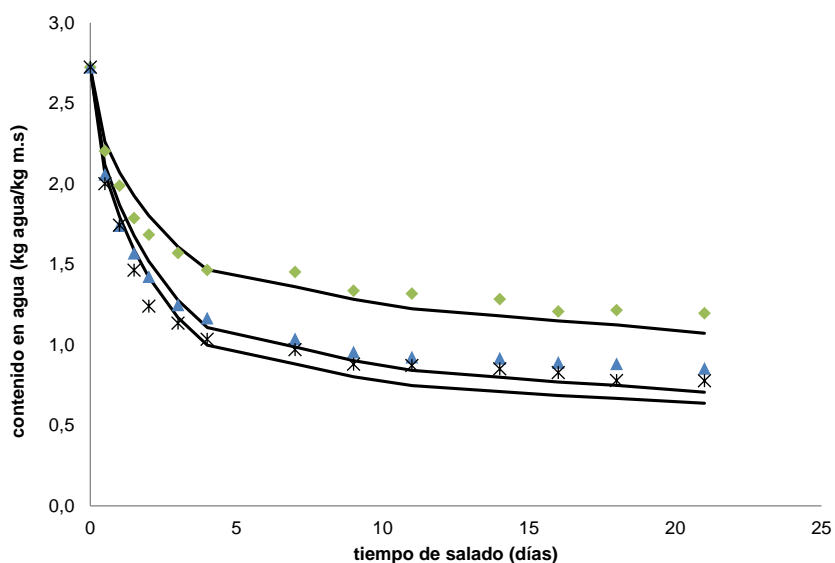


Figura 5.3.1.3.1. Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrato de sodio. Difusión paralela a las fibras de la carne. ♦2°C, ▲7°C y ✕12°C. – modelo.

El modelo difusivo utilizado para determinar el coeficiente de difusión del nitrato de sodio en el proceso de salado se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales. Esto se confirma a partir de los valores del porcentaje de varianza

explicada conseguidos con este modelo los cuales explicaron más del 95% de la variabilidad de los datos.

En la figura 5.3.1.3.2 se representan los valores calculados del contenido de nitratos frente a los valores experimentales, considerando la difusión en dirección paralela a las fibras de la carne en las dos repeticiones experimentales.

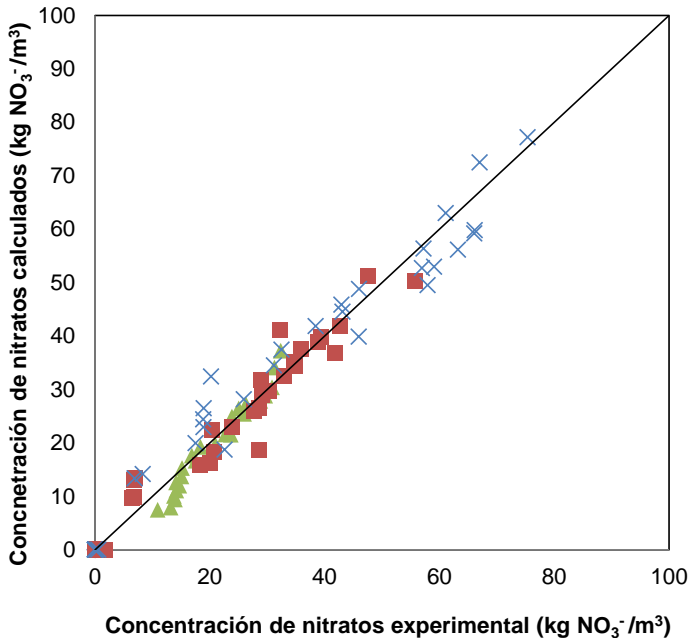


Figura 5.3.1.3.2. Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitratos durante el salado a: ▲ 2°C, ■ 7°C y X 12°C. Difusión paralela a las fibras de la carne.

En la figura 5.3.1.3.2 se observa una buena correlación entre los valores experimentales y los calculados por el modelo para el contenido de nitratos, este resultado fue confirmado por el elevado coeficiente de correlación obtenido, con un valor de 0.99.

5.3.1.4. Efecto de la temperatura

A partir de los valores de difusividad mostrados en la tabla 5.3.1.3.1 se observa una influencia de la temperatura en los coeficientes de difusión ya que, tanto el coeficiente de difusión del nitrato como el del agua aumentaron con la temperatura. Similares resultados se observaron en los experimentos realizados con nitrito de sodio (apartado 5.2.1.4 y 5.2.2.4).

En la figura 5.3.1.4.1 se representa la dependencia del coeficiente de difusividad con la temperatura según la ecuación de Arrhenius para la difusión del agua y del nitrato en dirección paralela a las fibras del músculo.

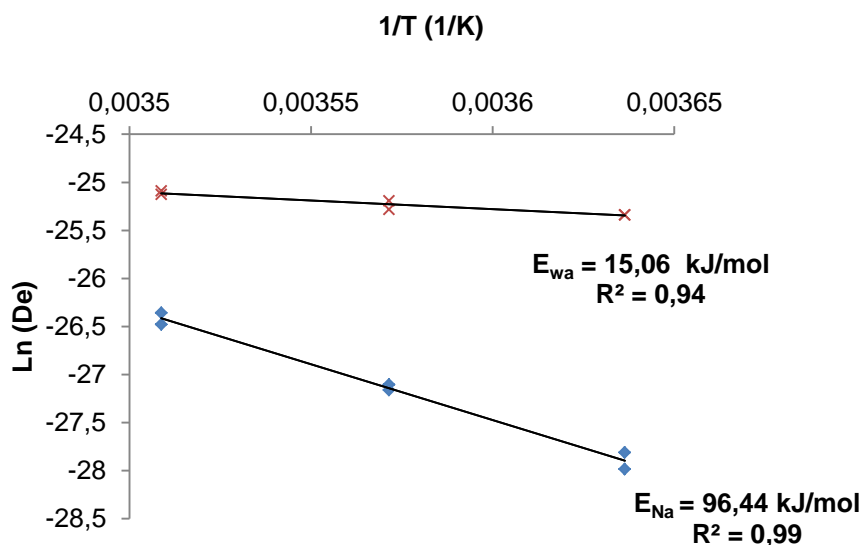


Figura 5.3.1.4.1 $Ln(De)$ vs $1/T$ para las muestras durante el salado. \blacklozenge Nitrato ganado y \blacksquare agua perdida en dirección paralela a las fibras de la carne.

Los valores de la energía de activación, tanto para el agua ($E_{wa} = 15,06$ kJ/mol) como para el nitrato ($E_{Na} = 96,44$ kJ/mol) indican que el agua necesita menor energía que el nitrato para difundir en la carne.

El valor obtenido de la energía de activación para la difusión del agua en el salado con nitrato de sodio fue menor que el obtenido en el salado con de nitrito de sodio

(32.24 kJ/mol). Los resultados concuerdan con los comentados en el apartado anterior para el coeficiente de difusión del agua, en donde se observó una mayor difusividad del agua en el salado con nitrato cuando se aumentó la temperatura.

Comparando los valores obtenidos para la energía de activación del nitrato (E_{Na}) y del nitrito (E_{Na}) considerando la difusión en la dirección paralela a las fibras del músculo (figuras 5.2.1.4.1 y 5.3.1.4.1), se observa una menor energía de activación para el nitrito (60.32 kJ/mol), que se relaciona con los valores obtenidos para la difusividad de esta sal, superiores en comparación con el nitrato y que como se explicó anteriormente por su peso molecular le cuesta más difundirse resultando en una mayor energía de activación.

5.3.2. Difusión del nitrato y del agua en la dirección perpendicular a las fibras del músculo *Semimebranosus*.

En este apartado se analizan los resultados del estudio de la difusión de nitrato y de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio, asumiendo una difusión en la dirección perpendicular a las fibras de la carne (apartado 4.1). Para este fin se analizaron las cinéticas de humedad y de concentración de nitrato durante el proceso de salado. Además, se realizó la modelización de las cinéticas y se analizó el efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión.

5.3.2.1. Contenido de agua en las muestras

Para evaluar la pérdida de agua de las muestras saladas con nitrato de sodio asumiendo una difusión perpendicular a las fibras de carne se representaron los valores del contenido medio de agua frente al tiempo de salado para cada una de las temperaturas estudiadas (Figura 5.3.2.1.1).

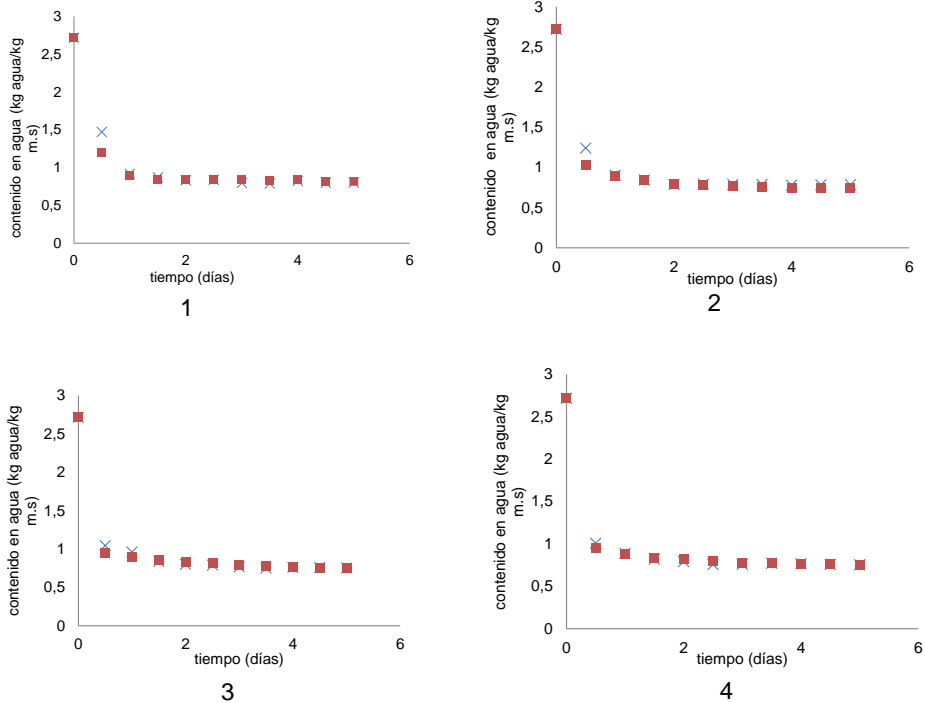


Figura 5.3.2.1.1 Datos experimentales del contenido medio del agua de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado con nitrato de sodio. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X sección interna, ■ sección externa.

En la figura 5.3.2.1.1 se observa como las muestras de carne sufrieron un proceso de deshidratación durante el salado en todas las experiencias. Asimismo, se observa que el contenido en agua se ve afectado por el tiempo de inmersión en la salmuera. En todas las secciones se evidencia una rápida disminución en el contenido de agua durante las primeras 12 horas de salado, después de lo cual, el contenido de agua tiende a permanecer constante. Como se dijo anteriormente, durante el proceso de salazón del jamón este fenómeno ocurre de forma habitual, la penetración salina se produce simultáneamente con una salida de agua desde el interior, condicionando una pérdida de peso (Mejías, 2006). Hay que señalar que para los experimentos realizados con nitrito (figura 5.2.2.1.1) el descenso inicial en el contenido de agua se efectuó durante un período más prolongado, entre el primer y el segundo día de salado.

En los tratamientos a 0°C y 4°C las secciones de los cilindros en contacto con la salmuera presentaron inicialmente un contenido de agua menor que las secciones internas, mientras que a las temperaturas de salado de 8°C y 12°C, ambas secciones rápidamente alcanzaron el equilibrio alrededor de las 12 horas de tratamiento. Esto quiere decir que al aumentar la temperatura de salado también aumenta la velocidad de salida del agua de la carne al inicio del proceso. Las muestras saladas con nitratos a 0°C y 4°C alcanzaron el equilibrio en el contenido de agua alrededor del primer día de salado. El contenido de agua en el equilibrio fue igual para todas las temperaturas, con un valor de 0.748 ± 0.0241 kg agua/kg m.s. Para las muestras saladas con nitrito de sodio el contenido de agua alcanzado en el equilibrio fue similar (0.787 ± 0.041 kg agua/kg m.s) y se consiguió también alrededor del primer día.

Un comportamiento similar se observó en la repetición del experimento (Anexo 10.10).

5.3.2.2. Contenido de nitrato en las muestras

Los resultados obtenidos con respecto a la ganancia de nitratos en los cilindros asumiendo una difusión en dirección perpendicular a las fibras de la carne, se muestran en la figura 5.3.2.2.1. En esta figura se representa el contenido de nitrato ganado en la sección interna y externa de cada cilindro durante el período de salado a diferentes temperaturas de salado. Las repeticiones de estas cinéticas se muestran en el anexo 10.10.

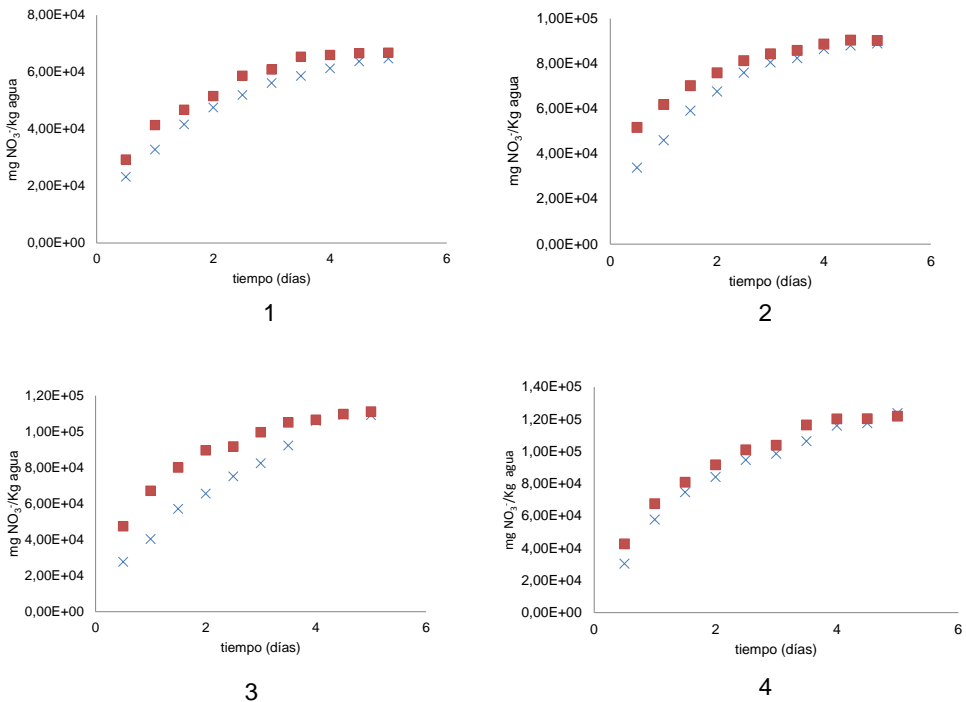


Figura 5.3.2.2.1 Datos experimentales del contenido medio del nitratos de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X sección interna, ■ sección externa.

El contenido de nitratos en las muestras cilíndricas muestra un comportamiento similar a las muestras saladas con nitritos (figura 5.2.2.2.1). La concentración de nitratos se incrementa con el tiempo de salado para todos los experimentos realizados. Al final del período de salado (5 días) las muestras tratadas a 0°C (figura 5.3.2.2.1 (1)) alcanzaron el equilibrio en el contenido de nitratos entre la sección interna y externa, con un valor de $6.68 \cdot 10^4$ mg NO₃⁻/kg agua. En los demás tratamientos las muestras alcanzaron el equilibrio en el contenido de nitratos entre ambas secciones, alrededor del cuarto día de salado, con valores de $8.86 \cdot 10^4$ mg NO₃⁻/kg agua, $1.07 \cdot 10^5$ mg NO₃⁻/kg agua, $1.20 \cdot 10^5$ mg NO₃⁻/kg agua, a temperaturas de 4°C, 8°C y 12°C, respectivamente. Es de destacar que en la fase de salado la concentración salina debe ser homogénea y suficiente con el fin de alcanzar la estabilidad microbiológica y las características sensoriales adecuadas (Mejías,

2006). En este caso, cuando se alcanza el equilibrio entre la zona externa y la interna se puede decir que se llega a una distribución homogénea en la muestra.

Al comparar la figura 5.2.2.2.1 y la figura 5.3.2.2.1, se puede observar que las secciones de las muestras saladas con nitrato tardaron más tiempo en alcanzar el equilibrio, entre el cuarto y el quinto día de salado, mientras que las muestras saladas con nitrito alcanzaron el equilibrio alrededor del segundo día. Estos resultados están influidos por el contenido en agua, siendo menor para las muestras saladas con nitratos (figura 5.3.2.1.1) que para las muestras saladas con nitritos (figura 5.2.2.1.1). Tal y como se ha comentado en la difusión de nitrato en dirección paralela a las fibras de la carne, el curado con altas concentraciones de sal produce una alta deshidratación en la superficie de las muestras, lo que retarda la distribución de la sal en el interior de éstas. A ello se suma la posible influencia del peso molecular en la penetración de las sales en la carne (Costa-Corredor et al., 2010a), siendo menor la penetración del nitrato que la del nitrito debido a su mayor peso molecular.

La figura 5.3.2.2.2 muestra la evolución del contenido medio de nitratos y de agua en las muestras cilíndricas para cada sección con la temperatura de salado. Respecto del contenido en agua durante las primeras 12 horas de salado se observa el efecto de la temperatura, de forma que el contenido de humedad disminuye al aumentar la temperatura. Posteriormente a este periodo, las muestras alcanzaron el equilibrio.

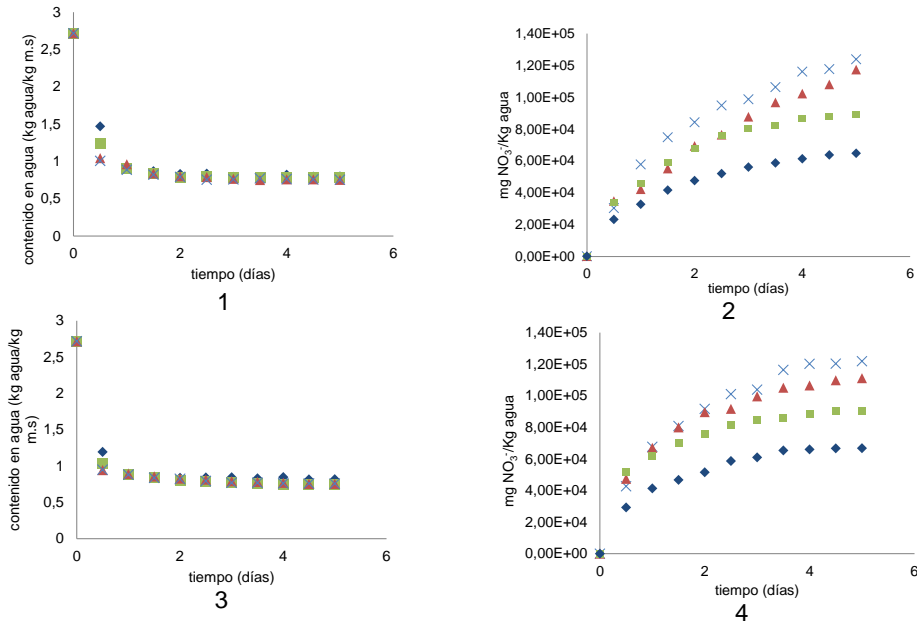


Figura 5.3.2.2.2 *Cinéticas experimentales del salado del musculo Semimembranosus con nitrato de sodio a diferentes temperaturas (difusión perpendicular a las fibras). 1) contenido de humedad sección interna; 2) contenido de sal sección interna; 3) contenido de humedad sección externa; 4) contenido de sal sección externa. X 12°C, ▲ 8°C, ■ 4°C, ◆ 0°C.*

Similares resultados se obtuvieron en las cinéticas de salado con nitrito de sodio, en donde se observó la influencia de la temperatura y la alta concentración de sal en el contenido de agua al inicio del proceso de salado (apartado 5.2.2.2). Por otro lado, el efecto de la temperatura sobre el contenido de nitratos es más evidente, tanto en la superficie de la muestra como en el interior.

Para tener una visión del comportamiento del contenido de agua y de nitrato en los cilindros completos, se han representado los valores medios del contenido de agua y de nitrato (figura 5.3.2.2.3).

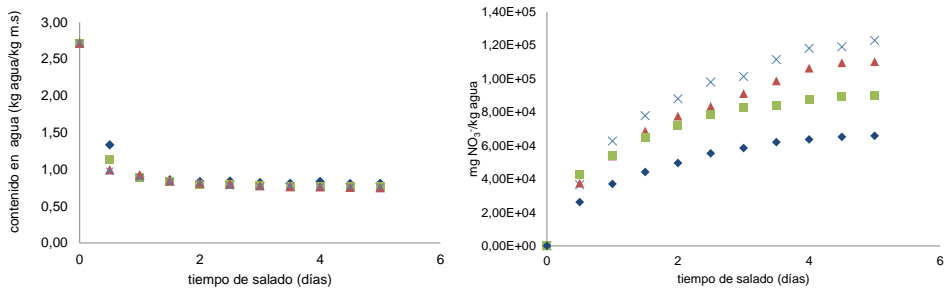


Figura 5.3.2.2.3 Valores medios experimentales para el contenido de nitritos y agua en las muestras vs tiempo de salado (Difusión perpendicular a las fibras de la carne). X 12°C, ▲ 8°C, ■ 4°C, ◆ 0°C.

Como se observa en la figura 5.3.2.2.3, los resultados obtenidos en las cinéticas de salado con nitrato de sodio son similares a los obtenidos con nitrito de sodio (figura 5.2.2.2.4) al considerar la transferencia en sentido perpendicular a las fibras de la carne.

5.3.2.3. Modelización de los procesos de difusión de nitrato y pérdida de agua en la carne.

En la Tabla 5.3.2.3.1 se muestran los valores medios de la difusividad efectiva del nitrato y del agua en los cilindros del músculo *Semimembranosus*, considerando el flujo en dirección perpendicular a las fibras de carne a las cuatro temperaturas estudiadas.

Tabla 5.3.2.3.1 Valores de la difusividad efectiva del NO₃⁻ y del agua en el músculo *Semimembranosus* en dirección perpendicular a las fibras de la carne a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	(D _{Ne} ± sd)·10 ¹⁰ (m ² /s)	% var.	(D _{we} ± sd)·10 ¹⁰ (m ² /s)	% var.
0	0,90±0,078	96,1	5,22±0,785	97,43
4	1,08±0,021	97,2	6,82±0,042	97,99
8	1,23±0,007	96,5	8,46±0,106	97,24
12	1,41±0,007	97,4	9,29±0,007	97,57

Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión mostrados en la tabla 5.3.2.3.1 son comparables a los obtenidos en las demás cinéticas realizadas tanto con nitrito de sodio como con nitrato de sodio (tablas 5.2.2.3.1 y 5.3.2.3.1).

Respecto al coeficiente de difusión del nitrato sus valores fueron del mismo orden a los obtenidos para el nitrito (tablas 5.2.2.3.1 y 5.3.2.3.1), y mayores a los obtenidos para las cinéticas de difusión en dirección paralela (tablas 5.2.1.3.1 y 5.3.1.3.1).

El orden de los valores del coeficiente de difusión obtenido para el nitrato en las muestras cárnicas es también comparable a los obtenidos por Fox (1980), quién encontró que la difusividad efectiva del nitrato de potasio alcanzaba un valor de $2.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en el salado del músculo *Longissimus dorsi* del cerdo a 5°C. Graiver (2006) encontró valores para el coeficiente de difusión del nitrato de potasio entre $2.7 \cdot 10^{-10}$ y $2.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en el curado de carne de cerdo. Similares valores obtuvieron Djelveh et al. (1988) en el salado de carne de vacuno (músculo *Semitendinosus*), donde el coeficiente de difusión del KNO_3 a 5°C fue de $2.87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Pinotti et al. (2002) estudiaron el efecto de la concentración de cloruro de sodio en la difusión de sales del nitrito y nitrato en la carne de cerdo. Los resultados obtenidos por estos autores para la difusión del nitrato de potasio con ausencia de cloruro de sodio ($4.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $4.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) son mayores a los obtenidos en este trabajo.

Los valores del coeficiente de difusión del agua, fueron comparables con los obtenidos por Clemente et al. (2011) en el secado de carne de cerdo, con valores entre $1.15 \cdot 10^{-10}$ y $2.57 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Gisbert (2001) en el secado de lomo de cerdo salado encontró valores entre $2.47 \cdot 10^{-11}$ y $2.86 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para la difusión en dirección perpendicular a las fibras del músculo.

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión del agua en las muestras saladas con nitratos fueron mayores a los obtenidos en el salado con nitritos (tablas 5.2.2.3.1 y 5.3.2.3.1), lo que concuerda con los resultados obtenidos para las cinéticas de difusión en dirección paralela a la fibra de la carne (tablas 5.2.1.3.1 y 5.3.1.3.1). No obstante, independiente de la sal utilizada, se obtuvieron mayores valores cuando la difusión ocurrió en dirección paralela.

Por otro lado, es de destacar que con el modelo utilizado se consiguió un buen ajuste de los datos tanto para la pérdida de agua como para la ganancia de nitratos (figura 5.3.2.3.1 y figura 5.3.2.3.2), con valores del coeficiente de correlación de 0.99 para el agua y 0.97 para nitratos.

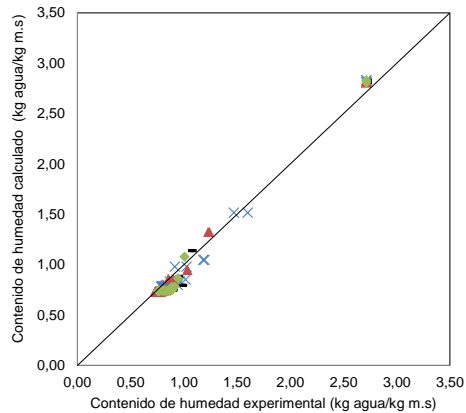


Figura 5.3.2.3.1 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la pérdida de agua durante el salado con nitrato de sodio a: X 0°C, ▲ 4°C, - 8°C y ◆ 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

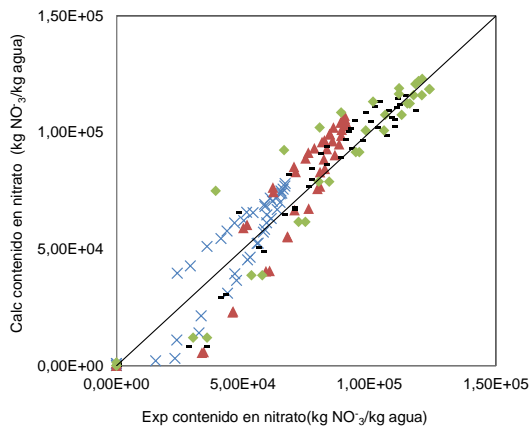


Figura 5.3.2.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitratos durante el salado a: X 0°C, ▲ 4°C, - 8°C y ◆ 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

En las figuras 5.3.2.3.1 y 5.3.2.3.2 se comparan los datos obtenidos en las dos repeticiones experimentales.

5.3.2.4. Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura en los coeficientes de difusividad del nitrato y del agua se describió a partir de la ecuación de Arrhenius tal y como se representa en la figura 5.3.2.4.1. Se observa que los ajustes obtenidos son satisfactorios ($R^2 = 0.93$ para el agua y $R^2 = 0.96$ para el nitrato). Los valores de la energía de activación se obtuvieron a partir de las pendientes de las curvas, siendo 31,86 kJ/mol para el agua (E_{wa}) y 24,71 kJ/mol para el nitrato (E_{Na}).

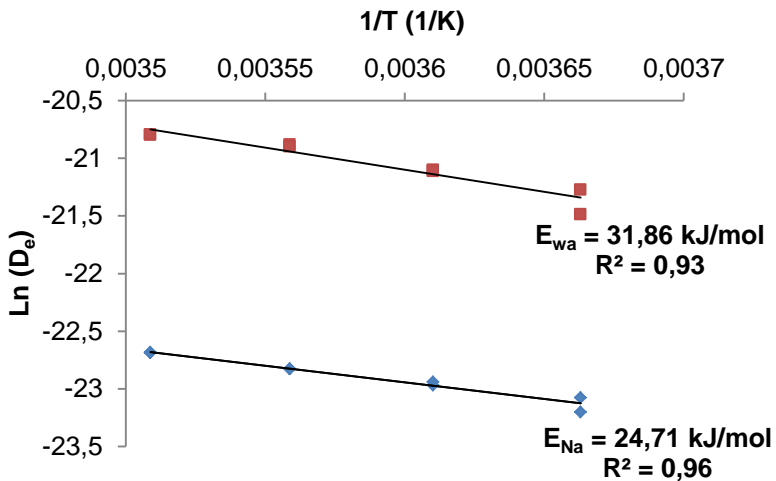


Figura 5.3.2.4.1 $\ln(D_e)$ vs $1/T$ para las muestras durante el salado. \blacklozenge Nitrato ganado y \blacksquare agua perdida en dirección perpendicular a las fibras de la carne

Similares resultados se observaron en los experimentos realizados con nitrito de sodio (apartado 5.2.2.4) con la difusión en la dirección perpendicular a las fibras de la carne.

Los valores de la energía de activación obtenidos para el agua concuerdan con los reportados por Palmia et al. (1993) para carne de cerdo. Dichos autores reportaron valores entre 22 y 28 kJ/mol. Sin embargo, los valores encontrados son mayores a los obtenidos por Gisbert (2001) en el salado de lomo de cerdo, quien reportó un valor de 9,59 kJ/mol para el transporte de agua en dirección perpendicular a las fibras del músculo. En cuanto a la energía de activación para el nitrato, los valores obtenidos son comparables a los reportados por Djelveh et al. (1988) para la salazón de músculos de cerdo y de vacuno con nitrato de potasio (19.51 kJ/mol a 25.61 kJ/mol).

5.3.3. Efecto de la dirección de las fibras del músculo

Los resultados obtenidos en las tablas 5.3.1.3.1 y 5.3.2.3.1 muestran el efecto de la dirección de las fibras del músculo en la difusividad del nitrato y del agua. Este efecto es similar al encontrado en el caso del nitrito y el agua (apartado 5.2.3). Así, se puede observar que la difusividad efectiva del agua es mayor en la dirección paralela a las fibras musculares que en la dirección perpendicular. Los valores medios de difusividad del agua en sentido paralelo a las fibras se encontraron entre $9.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $12.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que los valores obtenidos en la dirección perpendicular se encontraron entre $5.22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $9.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, a temperaturas de curado entre 0°C y 12°C .

En el caso del coeficiente de difusión del nitrato, éste fue menor cuando se consideró la transferencia en la dirección paralela a las fibras de la carne. Los valores de difusividad del nitrato en dirección paralela a las fibras varían entre $0.007 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $0.034 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que en la dirección perpendicular se encuentran entre $0.90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $1.41 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Gisbert (2001) obtuvo resultados similares al estudiar la influencia de las variables de proceso en la evolución fisicoquímica del lomo embuchado, concretamente en el músculo *Longissimus dorsi*. La autora encontró que la dirección de las fibras musculares ejercía una influencia en la difusividad tanto del agua como de la sal.

En este estudio el coeficiente de difusión de agua fue mayor en la dirección paralela a las fibras (entre $8.34 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $12.60 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) que en la dirección perpendicular (entre $2.47 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $2.86 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). Zhang et al. (2011) observaron también el mismo comportamiento anisotrópico. Los autores obtuvieron valores para el coeficiente de difusión de sal paralelo a la fibra (entre $5.86 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $3.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) menores que para el perpendicular a la dirección de la fibra (entre $6.53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $4.72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

Foucat et al. (1995) utilizaron la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) para determinar los coeficientes de difusión de agua en dirección paralela y perpendicular a las fibras antes y después del salado por inyección de salmuera en músculos de conejo. Sus resultados revelan que existe un comportamiento anisótropo de la difusión de agua en el músculo, en donde el coeficiente de difusión paralelo a las fibras fue entre el 20 y el 40 % superior al perpendicular a la dirección de las fibras.

Los resultados del ajuste del modelo de Arrhenius revelan que la energía de activación obtenida para la difusión de nitrato (E_{Na}) en la dirección paralela a la fibra de la carne fue mayor que la obtenida en la dirección perpendicular (figuras 5.3.1.4.1 y 5.3.2.4.1). Los valores fueron de 96.44 kJ/mol en la dirección paralela y 24.71 kJ/mol en la dirección perpendicular. Estos resultados indican que el nitrato necesita más energía para difundirse en la dirección paralela a la fibra que en la perpendicular, confirmando así la anisotropía del músculo. Por el contrario, la energía de activación obtenida para la difusión del agua (E_{wa}) en la dirección perpendicular a la fibra de la carne fue mayor que en la paralela. Los valores fueron de 31.86 kJ/mol en la dirección perpendicular y 15.06 kJ/mol en la dirección paralela. Estos resultados indican que el agua necesita más energía para difundirse en la dirección perpendicular a la fibra de la carne, lo que confirma igualmente la anisotropía del músculo.

Por otro lado, tal y como se muestra en las tablas 5.2.2.3.1 y 5.3.2.3.1, los valores obtenidos de los coeficientes de difusión del nitrato y del nitrito en la dirección perpendicular a la fibra de la carne fueron similares. No obstante, en ambas sales

estos valores fueron mayores que los obtenidos en la dirección paralela. Estos resultados podrían explicarse debido a que el agua difunde de manera más lenta en la dirección perpendicular a las fibras de la carne y, por tanto, la disminución en el contenido de agua de las muestras es menor, facilitando así la penetración de las sales nitrificantes en la carne.

5.3.4. Modelo difusivo considerando interacción entre el contenido de nitrito y de agua

En las cinéticas de salado donde tuvo lugar la difusión del nitrito en la dirección perpendicular a las fibras de carne se observó un flujo simultáneo entre el nitrito y el agua, en donde el aumento del contenido de nitrito supone una disminución en el contenido de agua. Asimismo, el coeficiente de difusión del nitrito presentó valores mayores cuando esta sal difundía en muestras con mayor contenido de humedad.

A partir de los modelos descritos anteriormente se determinaron los coeficientes de difusión de sal y de agua considerando que estos eran independientes del contenido de sal y de agua en la carne. Sin embargo, a partir de lo observado en las cinéticas de difusión del nitrito en dirección perpendicular a las fibras de carne, en donde el nitrito difundía con mayor facilidad debido a un mayor contenido de agua en las muestras, y también que el flujo simultáneo de nitrito y agua representaba un aumento del contenido en nitrito y una disminución del contenido en agua, se consideró la modelización mediante un segundo modelo difusivo que tuvo en cuenta la interacción entre el nitrito y el agua contenida en las muestras cárnicas. Para este caso, cuando se modelizan los experimentos de salado para obtener los coeficientes de difusión de sal, se consideran factores tales como el flujo de agua, el contenido en soluto expresado por volumen de líquido en el tejido, la dependencia de la difusión de las sales y del agua con el contenido de sal y de humedad para obtener resultados precisos (Graiver et al., 2006; Wang et al., 2000; Costa-Corredor et al., 2010b). Además, debe considerarse que en soluciones acuosas, como es el caso de la fase líquida de la carne, cuando el pH de la carne

cruda se encuentra entre 5.4 y 6.3, el nitrito es altamente soluble (Parthasarathy y Bryan, 2012),

Con el fin de describir la transferencia de masa en el salado de carne con nitrito, considerando la dependencia del coeficiente de difusión del nitrito con el contenido de sal del tejido cárnico, y que además la cinética de difusión del nitrito tiene lugar en la fase líquida de la carne, se analizaron los fenómenos de transferencia de materia en un sistema con geometría cilíndrica (apartado 4.7.2. de materiales y métodos).

Los valores de los parámetros cinéticos de la ecuación que relaciona la difusividad del nitrito con el contenido de sal (ecuación 4.7.2.2.15) además del coeficiente de difusión del agua obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo se muestran en la Tabla 5.3.4.1

Tabla 5.3.4.1 *Valores de la difusividad efectiva del agua y de los parámetros para estimar la difusividad efectiva del nitrito, obtenidos a partir del método de resolución numérica.*

Temperatura °C	D_{we} (m^2/s) $\times 10^{10}$	% var	parámetros para la estimación del coeficiente de difusión de nitrito		
			a	b	c
0	1,65	0,95	8,26	11,00	1,67
4	2,20	0,99	8,52	10,01	1,42
8	2,76	0,97	8,98	9,13	1,25
12	3,10	0,95	9,25	9,06	1,03

Se observa que los valores del coeficiente de difusión del agua y de los parámetros cinéticos a, b y c, obtenidos a partir del segundo modelo donde se consideró la influencia del contenido de nitrito, incrementan con la temperatura.

Los valores del coeficiente de difusión del agua son similares a los obtenidos a partir del primer modelo difusivo donde no se consideró la influencia del contenido de nitrito sobre el coeficiente de difusión (tabla 5.2.2.3.1).

Con respecto del coeficiente de difusión del nitrito, en la figura 5.3.4.1 se muestra la variación de éste con la concentración de nitrito para las cuatro temperaturas estudiadas.

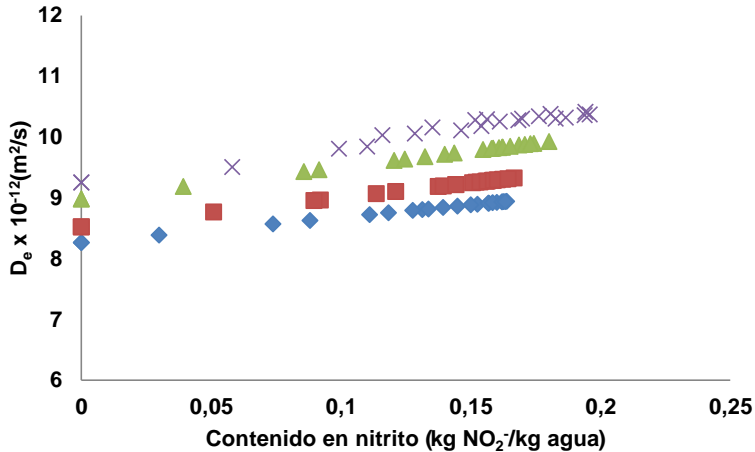


Figura 5.3.4.1 Variación del coeficiente de difusión del nitrito con la concentración de nitrito presente en el cilindro de carne. X 12°C, ▲ 8°C, ■ 4°C, ◆ 0°C.

Otros autores han observado un comportamiento similar durante el salado de carne, en donde el aumento de la concentración de sal afecta progresivamente los valores del coeficiente de difusión, y además la concentración de sal afecta la microestructura de la carne y facilita la penetración de sal y la pérdida de agua (Graiver et al., 2009; Pinotti et al., 2002; Wang et al., 2002).

Los valores del coeficiente de difusión del nitrito obtenidos se encuentran en un rango entre $8.26 \cdot 10^{-12}$ y $10.51 \cdot 10^{-12}$ m^2/s , siendo éstos 10 veces menores a los obtenidos a partir del modelo simple (tabla 5.2.2.3.1). En este caso, el modelo que presenta una mejor descripción del proceso de salado es el modelo que tiene en cuenta la influencia de la concentración de nitrito y la interacción con el contenido de agua y el contenido de nitrito.

El ajuste entre los datos experimentales y los calculados a partir del modelo donde se considera la influencia de la concentración de nitrito fue bueno para todas las

cinéticas, con un porcentaje de varianza explicada obtenido superior al 95% (figuras 5.3.4.2. y 5.3.4.3).

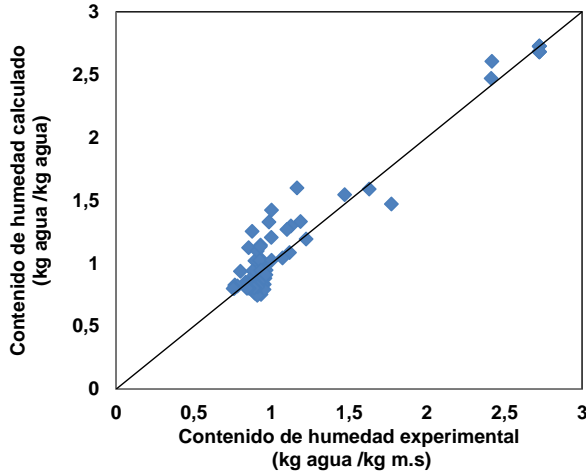


Figura 5.3.4.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para el contenido de humedad. Modelo difusivo considerando la interacción entre el contenido de agua y el contenido de nitrato.

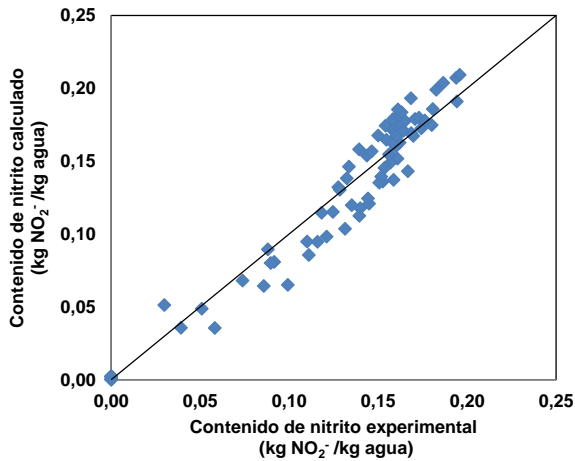


Figura 5.3.4.3 Comparación entre los datos experimentales y los calculados por el modelo para el contenido de nitrato. Modelo difusivo considerando la interacción entre el contenido de agua y el contenido de nitrato.

En el segundo modelo difusivo se consiguió un mejor ajuste de los datos experimentales. Los resultados obtenidos indican que a la hora de modelizar el

proceso de salado es necesario tener en cuenta la interacción entre la sal y el agua en la materia cárnica y la difusión simultánea de ambas sustancias.

Los ajustes de los datos experimentales al modelo para cada una de las cinéticas realizadas se muestran en el anexo 10.11.

5.4. Estudio del efecto del pH sobre la difusividad del nitrito de sodio y del agua (NaNO_2) en el músculo *Semimembranosus*.

Durante el proceso de salado los flujos de materia se ven afectados tanto por factores internos como por factores externos. El pH de la carne es uno de los factores internos que afecta la transferencia de materia (Albarracín, 2009). En este apartado se muestran los resultados del estudio del efecto del pH de la carne sobre la difusividad del nitrito de sodio y del agua durante el salado del músculo *Semimembranosus*. Se realizaron experiencias a 5.5 ± 0.1 ; 5.9 ± 0.1 y 6.2 ± 0.1 de pH y 95% de humedad relativa y a una temperatura de 4°C según se detalla en la planificación experimental (apartado 4.1). A partir de las experiencias de salado se obtuvieron las cinéticas de concentración de nitrito y de agua, y con estos datos se realizó la modelización del proceso. Por último, se calculó el coeficiente de difusión del nitrito y del agua en cada experimento.

5.4.1. Contenido de agua en las muestras

En la Figura 5.4.1.1 se representan los valores del contenido medio de agua frente al tiempo de salado en las muestras saladas con nitrito de sodio a diferente pH.

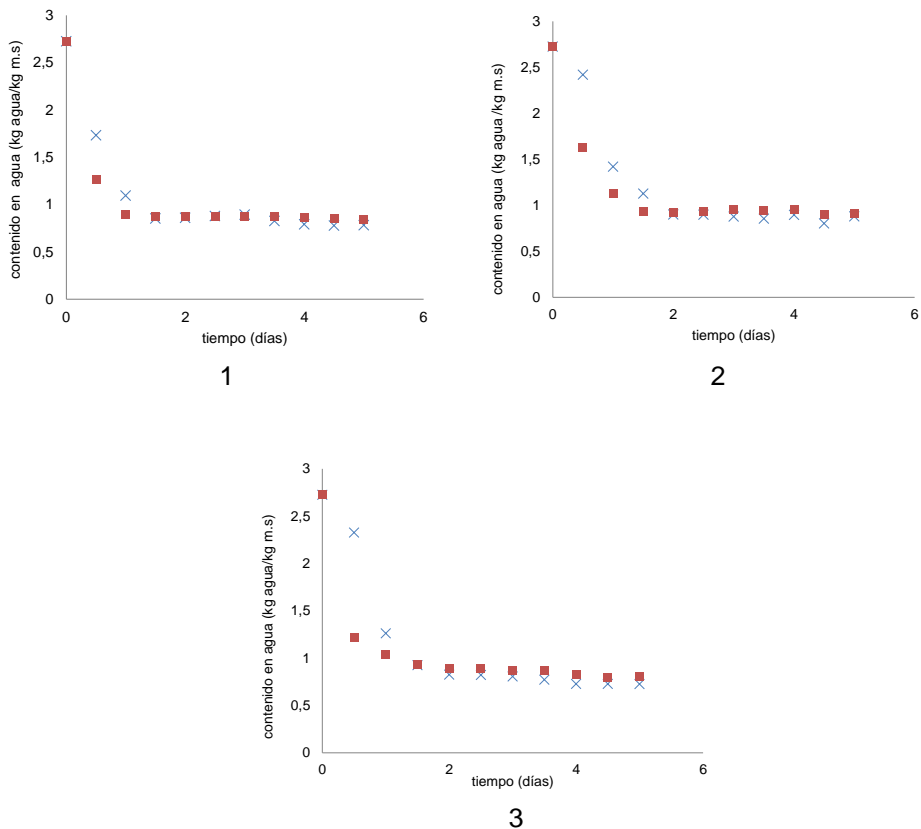


Figura 5.4.1.1 Evolución del contenido medio de agua en las muestras cilíndricas a diferente pH frente el tiempo de salado. Inmersión en salmuera saturada con nitrito de sodio. 1) pH 5.5; 2) pH 5.9; 3) pH 6.2. X sección interna, ■ sección externa.

Como era de esperar el contenido medio en agua en las muestras de carne disminuyó con el tiempo de salado. Para todas las muestras, tanto en la sección interior como en la exterior, se evidencia una rápida disminución en el contenido de agua entre el primer y el segundo día. Posteriormente el contenido de agua se mantiene constante. Este mismo comportamiento se observó para las cinéticas de salado con nitrito de sodio a diferentes temperaturas (apartado 5.2.2).

Durante el inicio del proceso de salado, la sección externa de cada cilindro en contacto con la salmuera presenta una mayor deshidratación que la sección interna.

La movilidad del agua dentro de la muestra cárnica es afectada por el pH de la misma. En las muestras con pH de 5.5 el equilibrio se alcanzó con 0.86 kg agua/kg m.s, mientras que a pH de 5.9 y 6.2 con 0.92 kg agua/kg m.s. Arnau et al. (1998) encontraron resultados similares en un estudio realizado en el músculo *Bíceps Femoris* con pH bajo y pH alto. Dichos autores observaron que el pH de la carne afectaba a la movilidad y distribución del agua en el músculo, reflejándose un mayor contenido de humedad en músculos a pH alto. Este comportamiento se atribuye a la mayor capacidad de retención de agua al aumentar el pH de la carne.

5.4.2. Contenido de nitrito en las muestras

La figura 5.4.2.1 muestra la ganancia de nitritos en los cilindros de muestras de carne con diferente pH. En esta figura, al igual que para las demás cinéticas de salado realizadas con nitrito de sodio en dirección perpendicular (Figura 5.2.2.2.2), se observa un aumento de la concentración del nitrito con el tiempo de salado. Este aumento es más rápido durante los primeros dos días de salado. Como era de esperar, y como ocurrió en las demás experiencias de salado, la sección externa en contacto con la salmuera presentó una mayor concentración de nitritos. Estos resultados indican que la máxima penetración de sal se lleva a cabo en el tejido que se encuentran en contacto directo con la sal (Pérez Alvarez et al, 1997).

Como se observa en la figura, las muestras con pH 5,5 los contenidos en nitrito fueron mayores. Además no se alcanzó el equilibrio en el contenido de nitrito entre las sección interna y externa, mientras que las muestras con pH de 5,9 y 6,2 alcanzaron el equilibrio entre el segundo y el cuarto día de salado, con valores de $1,75 \cdot 10^5$ mg NO_2^- /kg agua y $1,76 \cdot 10^5$ mg NO_2^- /kg agua, respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos por Gil et al. (1999), quienes encontraron mayor contenido de sal en muestras cárnicas tipo PSE, al estudiar el efecto del contenido de sal y la calidad de la carne en los parámetros bioquímicos del musculo *Longissimus dorsi*. Dichos autores atribuyen estos resultados a que el pH bajo de la carne y altas concentraciones de sal en la salmuera producen una mayor

fragmentación de la estructura miofibrilar de la carne reduciendo así la dificultad de penetración de las sales en la carne. En nuestro caso, además del efecto del pH, la alta concentración de nitrito en la salmuera aumenta el gradiente de concentración y, por lo tanto, la penetración de nitrito en la carne.

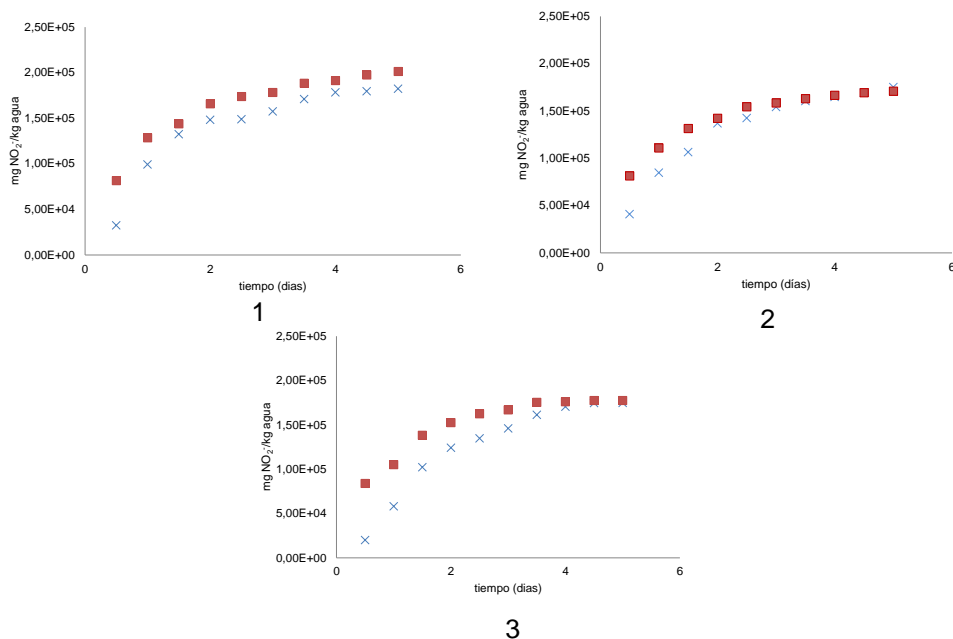


Figura 5.4.2.1 Evolución del contenido medio de nitrito en las muestras cilíndricas a diferente pH vs tiempo de salado. Inmersión en salmuera saturada con nitrito de sodio. 1) pH 5.5; 2) pH 5.9; 3) pH 6.2. X sección interna, ■ sección externa.

En la figura 5.4.2.2 se muestra la evolución del contenido medio de nitritos y de agua para cada sección con el objetivo de observar el efecto del pH. Se puede observar como el comportamiento en el contenido de nitritos y de agua para ambas secciones es similar al de las demás cinéticas de salado realizadas, ya que el contenido de agua disminuye con el tiempo, mientras que el contenido de nitritos aumenta.

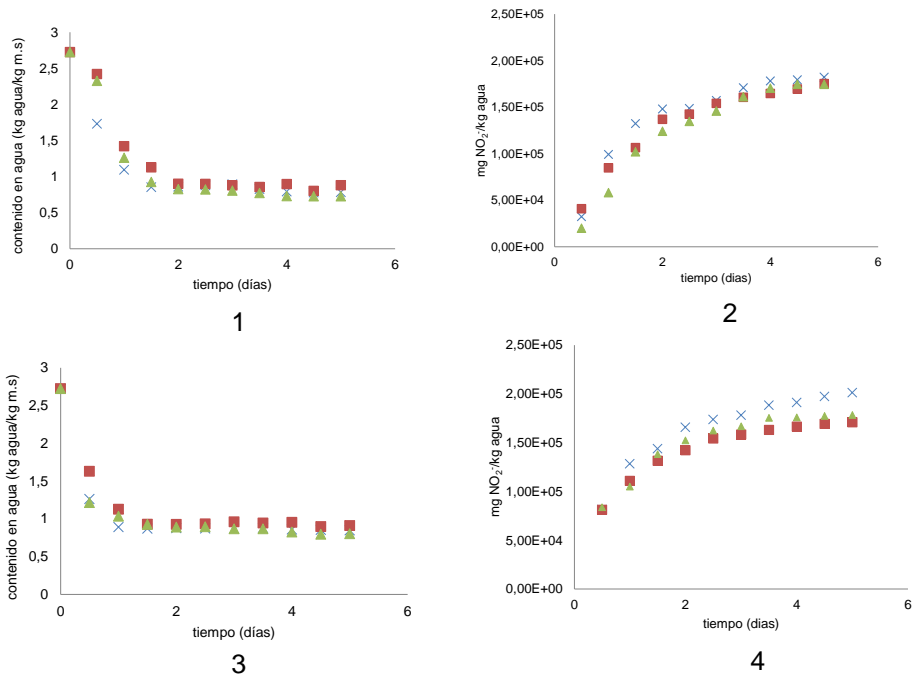


Figura 5.4.2.2 Comparación entre la ganancia de nitrito y pérdida de agua con el tiempo a: X pH 5.5, ■ pH 5.9 y ▲ pH 6.2. 1) contenido de humedad sección interna; 2) contenido de nitrito sección interna; 3) contenido de humedad sección externa; 4) contenido de nitrito sección externa.

El efecto del pH en el contenido de agua de la sección interna de las muestras se observó durante el primer día y medio de salado. Durante este período el contenido de agua fue menor en las muestras con pH 5,5. A este pH, cercano al punto isoeléctrico de la proteína cárnica, la capacidad de retención de agua en la carne es mínima (Comaposada, 1999; Foegeding y Lanier, 1996) lo que se traduce en una mayor pérdida de agua.

Para las zonas externas de las muestras, la rápida deshidratación en la superficie puede atribuirse al ingreso acelerado del nitrito, puesto que el contenido de sal afecta el contenido de humedad y a la actividad de agua del tejido cárnico durante el salado (Andres et al., 2005b).

En cuanto al contenido en nitritos, se observó el efecto del pH en la sección interna y externa de las muestras, donde a pH 5,5 el contenido de nitritos fue mayor. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Gil et al. (1999), quienes encontraron mayor contenido de sal en muestras cárnicas tipo PSE, al estudiar el efecto de la concentración de sal de la salmuera y la calidad de la carne en los parámetros bioquímicos del músculo *Longissimus dorsi*.

Con el fin de observar la influencia del pH en toda la muestra se representaron los valores medios del contenido de agua y de nitrito de cada cilindro (figura 5.4.2.3).

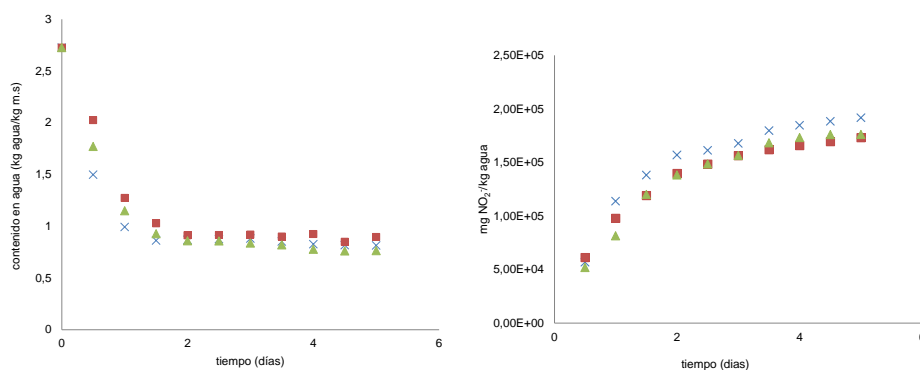


Figura 5.4.2.3 Valores medios experimentales para el contenido de nitritos y agua en toda la muestra a diferente pH vs tiempo de salado. X pH 5.5, ■ pH 5.9 y ▲ pH 6.2.

En la figura 5.4.2.3 se observa una mayor pérdida de agua en las muestras con pH 5,5 y 6,2 durante el primer día y medio de salado. Esto era de esperar, debido a que la carne con pH normal (pH=5,9) posee una mayor capacidad de retención de agua que la de bajo pH (García-Rey et al., 2004). No obstante, los valores del contenido de humedad final son muy similares. Esto se corrobora con los resultados de Arnau et al. (1995), ya que en el análisis de los cambios físicos y químicos de jamón durante su elaboración no encontraron diferencias significativas para las pérdidas de peso entre jamones de pH normal y pH bajo (PSE). Pérez - Alvarez et al. (1997) encontraron que el pH no afectaba el contenido de humedad durante el

salado, probablemente debido al hecho de que la elevada concentración de la salmuera (saturación) es el factor controlante de la pérdida de humedad.

Por otro lado, se observó un mayor contenido de nitritos en las muestras con pH de 5.5, mientras que entre las muestras con pH de 5.9 y 6.2 no se observaron diferencias. Según Offer y Trinick, (1983), a bajos valores de pH en la carne, el agua intracelular pasa al espacio extracelular. Esto podría ser la causa de los altos flujos de iones en el interior y superficie de la carne, que como en este caso, provocan un aumento de la cantidad de absorción de iones en muestras cilíndricas con valores bajos de pH.

Arnau et al. (1995), García-Rey et al, (2004) y Cierach y Modzelewska-Kapitula (2011) observaron este mismo comportamiento durante el salado de carne de cerdo normal y PSE. Encontraron mayores concentraciones de sales de curado en carne con pH bajo (PSE).

No obstante, Ruiz-Ramirez et al. (2005), en un estudio realizado en curado de músculos de jamón, encontraron menor contenido de sales de curado (NaNO_2 , KNO_3 y NaCl) en músculos de jamones con pH bajo ($\text{pH} < 5,7$) que en músculos de jamones con pH alto ($\text{pH} > 6,2$). Los autores concluyeron que los bajos contenidos de sal en los músculos de bajo pH podrían deberse a su mayor contenido en grasa intramuscular.

5.4.3. Modelización de los procesos de difusión de nitrito y la pérdida de agua en la carne a diferente pH.

Lo resultados obtenidos para la difusividad efectiva del nitrito y del agua en los cilindros del músculo *Semimembranosus* a diferente pH y salados con nitrito de sodio se muestran en la tabla 5.4.3.1.

Tabla 5.4.3.1 Valores del coeficiente de difusión del nitrito y del agua para el salado del músculo *Semimembranosus* a diferentes pH.

pH	$D_{Ne} \cdot 10^{10} (m^2/s):$	% var.	$D_{we} \cdot 10^{10} (m^2/s):$	% var.
5,5	1,51	91,4	4,50	99,1
5,9	1,13	92,4	2,45	98,5
6,2	1,09	92,5	2,91	97,3

Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión mostrados en la tabla 5.4.3.1 son comparables a los obtenidos en las de las otras cinéticas de salado realizadas con nitrito de sodio (tablas 5.2.2.3.1 y 5.4.3.1).

Gou et al. (2002), obtuvieron valores de un orden menor para el coeficiente de difusión agua, con $3.95 \cdot 10^{-11}$, $3.99 \cdot 10^{-11}$ y $3.83 \cdot 10^{-11} m^2/s$ en el secado del músculo *Gluteus medius* previamente salado a pH bajo (<5,6), normal (5,6<pH<6,2) y pH alto (>6,2), respectivamente. Comaposada (1999) estudió la influencia del pH en la difusión de agua en músculos de cerdo salados, encontrando valores de $2.58 \cdot 10^{-11} m^2/s$ para músculos de jamones DFD y $5.14 \cdot 10^{-11} m^2/s$ para músculos de jamones con pH normal durante el proceso de secado.

Los valores del coeficiente de difusión de nitrito son menores que los obtenidos por Cierach y Modzelewska-Kapitula (2011) para coeficientes de difusión de NaCl en carne de cerdo, con valores de $16.5 \cdot 10^{-10} m^2/s$ para carne PSE y $8.0 \cdot 10^{-10} m^2/s$ para carne DFD. Otros autores reportan valores para la difusividad de sales de curado comparables a los obtenidos en este estudio. Así, Fox (1980) obtuvo valores desde $1.9 \cdot 10^{-10}$ hasta $2.2 \cdot 10^{-10} m^2/s$ en diferentes músculos de cerdo (*Músculus Semitendinosus*, *M. Semimembranosus* y *M. Longissimus dorsi*), Graiver (2006) entre $2,7 \cdot 10^{-10}$ y $2,9 \cdot 10^{-10} m^2/s$ para el coeficiente de difusión de nitrato en el curado de carne de cerdo, Djelveh et al. (1988) para el coeficiente de difusión de NaCl desde $3.63 \cdot 10^{-10}$ hasta $7.17 \cdot 10^{-10} m^2/s$, y para el coeficiente de difusión del KNO_3 de $2,87 \cdot 10^{-10} m^2/s$, en el salado de carne de vacuno (músculo *Semitendinosus*).

Los resultados obtenidos en la tabla 5.4.3.1 muestran que el coeficiente de difusión efectiva del agua fue mayor en las muestras con pH de 5,5, mientras que en las muestras a pH 5,9 y 6,2 los valores de éste fueron similares. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Morley (1977). El autor encontró que el coeficiente de difusión del agua fue menor a pH bajos debido al decrecimiento en la capacidad de retención de agua. En nuestro caso, el pH de la carne afecta la difusión de los nitritos en la fase acuosa del músculo debido a que éste influye en la disminución del contenido de humedad.

En cuanto al coeficiente de difusión del nitrito, éste fue mayor en las muestras con pH 5,5. Entre las muestras con pH de 5,9 y 6,2, se observaron similares valores del coeficiente de difusión del nitrito. Según los resultados obtenidos, la velocidad de difusión de nitrito se ve afectada a pH 5,5. Es posible que la baja capacidad de retención de agua de las muestras con pH bajo comparadas con las muestras de pH normal y alto, faciliten la penetración del nitrito disuelto en el líquido del tejido superficial de la carne (Arnau, 1995).

Similares resultados fueron registrados por Cierach y Modzelewska-Kapitula (2011) quienes observaron que en carne con un bajo pH se presentaban mayores valores en el coeficiente de difusión de NaCl en comparación con carne de pH alto.

Con el modelo utilizado se consiguió un buen ajuste de los datos. Este correlacionó satisfactoriamente los valores estimados y los datos experimentales para la pérdida de agua y la ganancia de nitritos a diferente pH (figura 5.4.3.1 y figura 5.4.3.2), con valores del coeficiente de correlación de 0.98 para el contenido de agua y 0.98 para el contenido de nitrito.

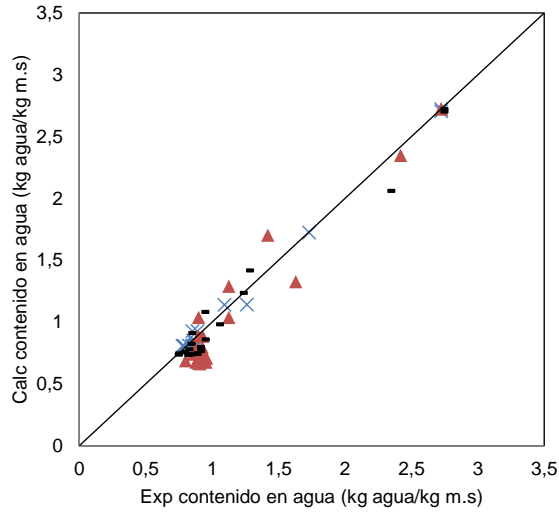


Figura 5.4.3.1 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la pérdida de agua durante el salado con nitrito de sodio a diferente pH: X 5,5; ▲ 5,9; - 6,2.

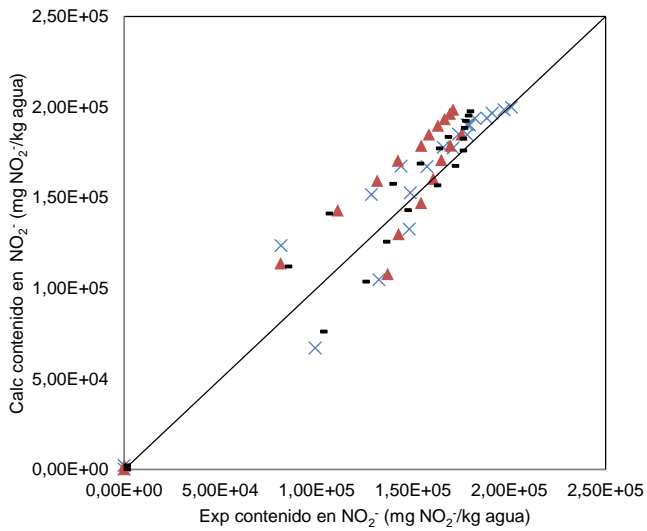


Figura 5.4.3.2 Comparación entre los datos experimentales y los calculados para la ganancia de nitritos durante el salado a diferente pH: X 5,5; ▲ 5,9; - 6,2.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

1. Se ha estudiado la difusión de sales de nitrito y nitrato por separado, a distintas temperaturas, tanto en dirección paralela a las fibras de la carne, como perpendicular a las mismas. Durante el salado se produjo una pérdida de agua y una ganancia de sal (nitrito o nitrato). En todos los experimentos realizados el tiempo de salado influyó en el contenido de agua de la carne. Cuando el tiempo de salado aumentó se observó una disminución del contenido de agua de las muestras.
2. En todas las cinéticas de salado realizadas el contenido de nitrito y nitrato también aumentó con el tiempo de salado, siendo las zonas más internas las que alcanzaron una concentración inferior en sales nitrificantes cuando la difusión tuvo lugar en la dirección paralela de las fibras del músculo. En la dirección perpendicular, las diferencias de concentración entre la parte externa y la interna del cilindro se observaron sólo al inicio del proceso, puesto que al final del periodo de salado considerado la concentración de sales nitrificantes fue homogénea en las dos zonas.
3. Al modelizar las cinéticas de salado considerando un modelo difusivo simple (coeficiente de difusión constante) tanto para la transferencia de materia en dirección paralela como perpendicular a las fibras. Los valores de la difusividad efectiva del agua, nitrito y nitrato estimados estuvieron dentro del rango de valores esperados para el salado de carne. Dichos valores son similares a los obtenidos por otros autores en la modelización de cinéticas de salado de láminas y cilindros de carne. Para todas las experiencias realizadas, los valores del porcentaje de varianza explicada

fueron mayores que 92%. Por lo que se puede concluir que el modelo propuesto describe satisfactoriamente el transporte de materia durante el salado.

4. Los coeficientes de difusión del nitrito y del agua aumentaron con la temperatura. La difusión del nitrito fue mayor en las muestras con alto contenido de agua lo que indica que la difusión de nitrito se produce en el medio acuoso de la carne. El valor de la energía de activación para la difusión del nitrito (E_{Na}) en la dirección perpendicular a la fibra de la carne fue 20,62 kJ/mol, mientras que en la dirección paralela fue 60,32 kJ/mol. Para el agua, la energía de activación en la dirección perpendicular a las fibras de la carne fue 57,69 kJ/mol, mientras que en la dirección paralela fue 32,24 kJ/mol).
5. Asimismo, la energía de activación del nitrato (E_{Na}) para la difusión en la dirección paralela fue 96,44 kJ/mol, mientras que para la dirección perpendicular fue 24,71 kJ/mol. Para el agua, la energía de activación en la dirección perpendicular a las fibras de la carne fue 31,08 kJ/mol, y en la dirección paralela (15,06 kJ/mol). Estos resultados corroboran la influencia de la temperatura en la difusión del nitrito, nitrato y del agua.
6. El coeficiente de difusión para el agua fue mayor cuando la difusión tuvo lugar en la dirección paralela a las fibras del músculo. En esta dirección el agua se mueve a lo largo de las fibras, mientras que al desplazarse en la dirección perpendicular, los movimientos son alrededor de las fibras y haces de fibras, lo que se traduce en un camino más largo y, por tanto, en una menor difusividad. Este efecto se corrobora por los valores de la energía de activación, que son mayores para la difusión del agua en la dirección perpendicular. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la anisotropía en proceso de transferencia de materia en carne.

7. Para el coeficiente de difusión del nitrito y del nitrato se observó un efecto de la dirección de las fibras opuesto al observado en el agua. Para ambas sales los coeficientes de difusión en la dirección perpendicular fueron mayores que en la dirección paralela. La energía de activación para la difusión de las sales en dirección perpendicular fue menor que en la dirección paralela. Dado que estas sales por su alta solubilidad difunden en el medio acuoso de la carne, la difusión se produce más fácilmente en las muestras con mayores contenidos de humedad. Por tanto, el contenido de humedad es un factor determinante en la penetración de las sales nitrificantes en la carne.

8. Los nitratos presentaron mayor dificultad que los nitritos para penetrar en el interior de la carne, tanto para las experiencias de difusión en dirección paralela a las fibras, como en dirección perpendicular. Las diferencias en el contenido final en una y otra sal oscilaron entre el 16 y 37%. Asimismo, los valores del coeficiente de difusión del nitrato fueron menores que para el nitrito. Además, esta diferencia se confirma por los valores de la energía de activación, ya que la energía de activación para la difusión del nitrato fue mayor que la del nitrito en las dos direcciones consideradas. El mayor peso molecular del ion NO_3^- en comparación con el ion NO_2^- dificulta su penetración en el interior del músculo. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia del peso molecular en la penetración de sales.

9. Al modelizar las cinéticas de salado en dirección perpendicular a las fibras, considerando la difusividad efectiva del nitrito dependiente del contenido de nitrito y de la interacción entre el agua y este ión en la carne. Los valores del porcentaje de varianza explicada fueron mayores del 95%. Se obtuvieron valores del coeficiente de difusión aproximadamente 10 veces inferiores a los obtenidos con el modelo difusivo simple. Los resultados obtenidos permiten concluir la importancia de tener en cuenta la

interacción entre la sal y el agua en la materia cárnica y la difusión simultánea de ambas sustancias con el fin de describir adecuadamente el proceso.

10. Al estudiar el efecto del pH en las cinéticas de salado con nitrito las muestras de carne con pH 5.5 (carne PSE) sufrieron una mayor pérdida de agua (humedad de equilibrio 0.86 kg agua/kg m.s.) que las muestras de pH 5.9 (carne normal) y 6.2 (carne DFD), que presentaron una humedad de equilibrio de 0.92 kg agua/kg m.s. Este comportamiento es debido a que a pH 5.5 se produce mayor desnaturalización de las proteínas, lo que disminuye la capacidad de retención de agua de la carne.
11. La ganancia de nitrito fue menor para las muestras de pH 5.9 y 6.2 que para las muestras de pH 5.5. Este efecto es atribuible a que un pH bajo y una elevada concentración de sal en la salmuera, producen una elevada fragmentación de la estructura miofibrilar de la carne, favoreciendo la penetración de las sales en la misma.
12. Los valores de difusividad tanto para el agua como para el nitrito a pH 5.5 fueron mayores que a pH 5.9 y 6.2. El porcentaje de varianza explicada fue superior al 91% en todos los casos. Estos resultados corroboran la influencia del pH en la difusión de las sales nitrificantes y del agua en la carne.

RECOMENDACIONES

7. RECOMENDACIONES

1. Validar los resultados obtenidos en esta tesis con el salado de piezas de carne enteras.
2. Desarrollar modelos que incluyan la interacción entre las sales nitrificantes y el agua para la difusión en la dirección paralela a las fibras del músculo.
3. Estudiar el efecto de la concentración de la salmuera en la difusión del agua y de las sales nitrificantes.
4. Estudiar el efecto del pH en la reducción de nitrato a nitrito en las cinéticas de salado de la carne.
5. Estudiar la difusión de la mezcla de sales nitrificantes en el salado de carne, así como su interacción con el cloruro sódico, tanto en geometrías regulares como en piezas enteras.



NOMENCLATURA

8. NOMENCLATURA

a	Coeficiente ecuación 4.7.2.2.15	
b	Coeficiente ecuación 4.7.2.2.15	
c	Coeficiente ecuación 4.7.2.2.15	
C(t)	Concentración de la sustancia que difunde	kg /kg m.s; kg/m ³
C ₀	Concentración inicial de la sustancia que difunde	kg /kg m.s; kg/m ³
C _e	Concentración de la sustancia en el equilibrio	kg /kg m.s
C _{iexp}	Concentración media de sustancia experimental	kg /kg m.s
C _{icalc}	Concentración media de sustancia calculada mediante el modelo	kg /kg m.s
\bar{C}_{exp}	Media de la concentración media de sustancia experimental	kg /kg m.s
C _{s0}	concentración media inicial de nitrito/nitrato	kg NO ₂ /m ³ ; kg NO ₃ /m ³ ;
\bar{C}_s	concentración media de nitrito/nitrato en volumen	kg NO ₂ /m ³ ; kg NO ₃ /m ³ ;
C _{se}	concentración media de nitrito/nitrato de equilibrio	kg NO ₂ /m ³ ; kg NO ₃ /m ³
C _w	Contenido de agua	kg agua/kg m.s
C _{w0}	contenido inicial medio de humedad	kg agua/kg m.s
\bar{C}_w	contenido medio de humedad	kg agua/kg m.s
C _{we}	contenido medio de humedad de equilibrio	kg agua/kg m.s
C _{sw}	Concentración media de nitrito en el líquido de muestra	kg NO ₂ /kg agua
C _{wv}	Concentración de agua en volumen de muestra	kg agua/ m ³

C_{sw0}	Concentración media inicial de nitrito en el líquido de muestra	kg NO ₂ ⁻ /kg agua
C_{swe}	Concentración media de nitrito de equilibrio en el líquido de muestra	kg NO ₂ ⁻ /kg agua
\bar{C}_{wI}	Contenido medio de humedad sección interna	kg agua/kg m.s
\bar{C}_{wE}	Contenido medio de humedad sección externa	kg agua/kg m.s
\bar{C}_{swI}	Contenido medio de nitrito sección interna	kg NO ₂ ⁻ /kg agua
\bar{C}_{swE}	Contenido medio de nitrito sección externa	kg NO ₂ ⁻ /kg agua
\bar{C}_{wI_i}	Contenido medio de agua sección interna calculada mediante el modelo	kg agua/kg m.s
\bar{C}_{wE_i}	Contenido medio de agua sección externa calculada mediante el modelo	kg agua/kg m.s
\bar{C}_{swI_i}	Contenido medio de nitrito sección interna calculada mediante el modelo	kg NO ₂ ⁻ /kg agua
\bar{C}_{swE_i}	Contenido medio de nitrito sección externa calculada mediante el modelo	kg NO ₂ ⁻ /kg agua
D_e	difusividad efectiva	m ² /s
D_0	factor preexponencial	m ² /s
D_{we}	Coefficiente de difusión del agua	m ² /s
D_{Ne}	coeficiente de difusión del nitrito/nitrato	m ² /s
E_a	energía de activación	kJ/mol
FO	función objetivo (promedio de los errores relativos)	
FO_{wI}	promedio de los errores relativos para el contenido de agua sección interna del cilindro	
FO_{wE}	promedio de los errores relativos para el contenido de agua sección externa del cilindro	
FO_{sI}	promedio de los errores relativos para el contenido de sal sección interna del cilindro	

FO_{sE}	promedio de los errores relativos para el contenido de sal sección externa del cilindro	
J	Flujo difusivo	$\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$
k_1	constante de velocidad de Peleg	$\text{s}(\text{kg}/\text{km} \cdot \text{s})^{-1}$
k_2	constante de capacidad de Peleg	$(\text{kg}/\text{kg m} \cdot \text{s})^{-1}$
L	longitud característica	m
M_s	masa de sal	Kg
M_w	masa de agua	Kg
M_{ss}	masa de sólido seco	kg
m_{sr}	flujo de sal en el cilindro	$\text{Kg sal}/\text{m}^2\text{s}$
m_{wr}	flujo de agua en el cilindro	$\text{Kg agua}/\text{m}^2\text{s}$
R	constante de los gases perfectos	kJ/kmolK
T	temperatura	K
r	dimensión radial para la geometría cilíndrica	m
t	tiempo	s
V	volumen de la muestra	m^3
X	concentración de agua en base seca	$\text{kg agua}/\text{kg sólido seco}$
\bar{X}_a	contenido medio de humedad sección interna	$\text{kg agua}/\text{kg sólido seco}$
\bar{X}_b	contenido medio de humedad sección externa	$\text{kg agua}/\text{kg sólido seco}$
x	distancia sobre el eje x	m
y	distancia sobre el eje y	m
z	distancia sobre el eje z	m
ρ_{ss}	densidad del sólido seco	$\text{kg sólido seco}/\text{m}^3$
\mathfrak{R}	constante de los gases perfectos	kJ/kmolK
∂C	Cambio de la concentración de soluto	kg/m^3



BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA

AOAC. *Official methods of analysis*. Association of official analytical chemists, 16th ed, Gaithersburg USA; 1997.

AOAC. *Official methods of analysis*. Association of official analytical chemists. Nitrites in cured meat, colorimetric method. In: Horwitz, W. (Ed.), 17th ed. AOAC International, USA; 2000.

Ahn, H. J., Kim, J. H., Jo, C., Lee, C. H., y Byun, M. W. (2002). Reduction of carcinogenic N-nitrosamines and residual nitrite in model system sausage by irradiation. *Journal of Food Science*, 67(4), 1370-1373.

Albarracín, W., Grau, R., Barat, J.M., Blesa, E. y M.J Pagán (2003). Influencia del apilado durante la etapa de salado de jamones. Proc. Congreso Mundial del Jamón, Teruel. pp. 421- 423.

Albarracin, W. (2009). Salado y descongelado simultáneo en salmuera para la obtención de jamón de cerdo de raza ibérica. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Albarracin, W., Sanchez, I. C., Grau, R., y Barat, J. M. (2011). Salt in food processing; usage and reduction: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(7), 1329–1336.

Alino, M., Grau, R., Baigts, D., y Barat, J. M. (2009). Influence of sodium replacement on the salting kinetics of pork loin. *Journal of Food Engineering*, 95(4), 551-557.

Andrés, A. I. y Ruiz J. (2001). Tecnología del salazonado del jamón ibérico. En cap. VIII de Tecnología del jamón ibérico, de los sistemas tradicionales a la explotación racional del sabor y el aroma”. Coordinador J. Ventanas. Ediciones Mundi Prensa. Madrid.

Andrés, A., Rodríguez-Barona, S., Barat, J. M., y Fito, P. (2005a). Salted cod manufacturing: influence of salting procedure on process yield and product characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69(4), 467-471.

Andres, A. I., Ventanas, S., Ventanas, J., Cava, R., y Ruiz, J. (2005b). Physicochemical changes throughout the ripening of dry cured hams with different

salt content and processing conditions. *European Food Research and Technology*, 221(1-2), 30–35.

ANICE (2009). Asociación Nacional de Industrias de la Carne de España. Memoria de Actividades 2009. Panorama del sector cárnico. Carne y Salud. [Consultada el 4 de marzo de 2012]. Disponible en: http://www.anice.es/v_portal/apartados/apartado.asp?te=10

Armenteros, M. (2010). Reducción de sodio en lomo y jamón curados. Efecto sobre la proteólisis y las características sensoriales. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Arnau, J. (1991). Aportaciones a la calidad tecnológica del jamón curado por procesos acelerados. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona.

Arnau, J., Guerrero, L., Casademont, G., y Gou, P. (1995). Physical and chemical-changes in different zones of normal and pse dry-cured ham during processing. *Food Chemistry*, 52(1), 63-69.

Arnau, J., Guerrero, L., y Gou, P. (1997). Effects of temperature during the last month of ageing and of salting time on dry-cured ham aged for six months. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74(2), 193-198.

Arnau, J., Guerrero, L., y Sarraga, C. (1998). The effect of green ham pH and NaCl concentration on cathepsin activities and the sensory characteristics of dry-cured hams. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77(3), 387-392.

Barat, J. M., Rodriguez-Barona, S., Andres, A., y Fito, P. (2003). Cod salting manufacturing analysis. *Food Research International*, 36(5), 447-453.

Barat, J. M., Grau, R., Ibanez, J., Pagan, M. J., Flores, N., Toldra, F., et al. (2006). Accelerated processing of dry-cured ham. Part 1. Viability of the use of brine thawing/salting operation. *Meat Science*, 72(4), 757–765.

Barat, J. M., Baigts, D., Alino, M., Fernandez, F. J., y Perez-Garcia, V. M. (2011). Kinetics studies during NaCl and KCl pork meat brining. *Journal of Food Engineering*, 106(1), 102-110.

Belitz, H.D. y Grosch, W. (1997). Contaminación de los Alimentos. En: H.D. Belitz y W. Grosch (eds.), *Química de los Alimentos*, Ed. Acribia, p.p. 400-403.

Bello, J. (2008). Jamón Curado. Aspectos Científicos y Tecnológicos. Perspectiva desde la Unión Europea. Ediciones Díaz de Santos, Madrid, España.

Bertram, H. C., y Ersen, H. J. (2004). Applications of NMR in Meat Science. In G. A. Webb (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Vol. Volume 53, pp. 157-202): Academic Press.

Blesa, E., Alino, A., Barat, J. M., Grau, R., Toldra, F., y Pagan, M. J. (2008). Microbiology and physico-chemical changes of dry-cured ham during the post-salting stage as affected by partial replacement of NaCl by other salts. *Meat Science*, 78(1-2), 135-142.

Bon, J., Benedito, J.J., Sanjuán, N. y Mulet, A. (1999). Simulación del efecto de la resistencia externa en el secado de alimentos. En *Herramientas de cálculo en Ingeniería de alimentos – V*. Universidad Politécnica de Valencia.

Bon, J., Rossello, C., Femenia, A., Eim, V., y Simal, S. (2007). Mathematical modeling of drying kinetics for apricots: Influence of the external resistance to mass transfer. *Drying Technology*, 25(11), 1829-1835.

Boudhrioua, N., Bonazzi, C., y Daudin, J. D. (2003). Moisture and salt transfers during constant temperature drying of gelatin gels: Effects of composition and of water flux intensity. *Chemical Engineering Research y Design*, 81(A9), 1113-1122.

Boudhrioua, N., Djendoubi, N., Bellagha, S., y Kechaou, N. (2009). Study of moisture and salt transfers during salting of sardine fillets. *Journal of Food Engineering*, 94(1), 83-89.

Bryan, N. S., y Loscalzo, J. (2011). Nitrite and nitrate in human health and disease. In A. Bendich (Ed.), *Nutrition and health*. New York: Humana Press

Cammack, R., Joannou, C.L., Cui, X.Y., Torres-Martínez, C., Maraj, S.R. y Hughes, M.N. (1999). Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation. *Biochimica et Biophysica Acta* 1411, 475-488.

Casaburi, A., Blaiotta, G., Mauriello, G., Pepe, I., y Villani, F. (2005). Technological activities of *Staphylococcus carnosus* and *Staphylococcus simulans* strains isolated from fermented sausages. *Meat Science*, 71(4), 643-650.

Cassens, R. G. (1997). Residual nitrite in cured meat. *Food Technology*, 51(2), 53-55.

Cassens, R. G., Greaser, M. L., Ito, T., y Lee, M. (1979). Reactions of nitrite in meat. *Food Technology*, 33(7), 46-57.

Cava, R. y Andrés, A.I. (2001). La obtención de materia prima de una adecuada aptitud tecnológica. Características de la grasa determinantes de la calidad del

jamón: factores genéticos y ambientales. En: Tecnología del jamón ibérico. pp. 99-129. Cordinador: J. Ventanas. Ed. Mundiprensa. Madrid (España).

Chiralt, A., Fito, P., Barat, J. M., Andres, A., Gonzalez-Martinez, C., Escriche, I., et al. (2001). Use of vacuum impregnation in food salting process. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3), 141-151.

Cierach, M., y Modzelewska-Kapitula, M. (2011). Effects of pH values and fat content on sodium chloride diffusion rate in pork. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35(2), 129-142.

Clemente, G. (2003). Efecto de la contracción en la cinética de secado de músculos de jamón. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Clemente, G., Bon, J., Garcia-Perez, J. V., y Mulet, A. (2007). Natural convection drying at low temperatures of previously frozen salted meat. *Drying Technology*, 25(11), 1885-1891.

Clemente, G., Bon, J., Sanjuan, N., y Mulet, A. (2011). Drying modelling of defrosted pork meat under forced convection conditions. *Meat Science*, 88(3), 374-378.

Comaposada, J. (1999). Sorption Isotherms and water diffusivity in muscles of pork ham at different NaCl contents. Tesis.

Comaposada, J., Gou, P., y Arnau, J. (2000). The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Science*, 55(3), 291-295.

Consortio Serrano (2011). Consorcio del Jamón Serrano Español. [Consultado: 1 junio. 2011]. Disponible en: <http://www.consorcioserrano.com>

Corzo, O., y Bracho, N. (2006). Application of Peleg model to study mass transfer during osmotic dehydration of sardine sheets. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 535-541.

Corzo, O., y Bracho, N. (2008). Application of Weibull distribution model to describe the vacuum pulse osmotic dehydration of sardine sheets. *Lwt-Food Science and Technology*, 41(6), 1108-1115.

Costa-Corredor, A., Munoz, I., Arnau, J., y Gou, P. (2010a). Ion uptakes and diffusivities in pork meat brine-salted with NaCl and K-lactate. *Lwt-Food Science and Technology*, 43(8), 1226-1233.

Costa-Corredor, A., Pakowski, Z., Lenczewski, T., y Gou, P. (2010b). Simulation of simultaneous water and salt diffusion in dry fermented sausages by the Stefan-Maxwell equation. *Journal of Food Engineering*, 97(3), 311-318.

Comini, G.; Del Giudice, S.; Nonino, C. (1994). Finite element análisis in heat transfer. Basic formulation and linear problems. Taylor and Francis, Washington, United States of America.

Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Oxford University Press. Londres. Reino Unido.

Di Leo, J. M., y Maranon, J. (2005a). Confined Na⁺ and K⁺ ions in an aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 404(4-6), 257-262.

Di Leo, J. M., y Maranon, J. (2005b). Hydration and diffusion of cations in nanopores. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 729(1-2), 53-57.

Directiva Europea 2006/52/EC, del parlamento europeo y del consejo de 5 de julio de 2006 relativa a aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes.

Djelveh, G., Gros, J.B., 1988. Measurement of effective diffusivities of ionic and non-ionic solutes through beef and pork muscles using a diffusion cell. *Meat Science* 23, 11–20.

EFSA. (2003). European Food Safety Authority. Opinion of the Scientific Panel on Biological Hazards on a request from the commission related to the effects of nitrites/nitrates on the microbiological safety of meat products. The EFSA Journal 14, 1-34.

European Commision (2011). Agriculture and rural development. Statistical and economic information report 2011. [Consultada el 4 de marzo de 2012]. Disponible en: http://ec.europa.eu/agriculture/statistics/agricultural/2011/index_en.htm

Fennema, O. R. (1990). Comparative water holding properties of various muscle foods. A critical review relating to definitions, methods of measurement, governing factors, comparative data and mechanistic matter. *Journal of Muscle Foods*, 1(4), 363-381.

Flores, J. y Toldrá, F. (1993). Curing. In R. Macrae., R. K. Robinson. y M. J. Sadler (Eds.), *Encyclopaedia of foodscience, food technology and nutrition* (pp. 1277-1282). New York: Academic Press Inc.

Flores, J. (1994). Estado actual y perspectivas del curado de productos cárnicos. En tendencias en el curado de productos cárnicos. Ed. Flores, J., Bermell, S., Toldrá, F., pp.1-8.

Foegeding, E. A., y Lanier, T. C. (1996). Characteristics of edible muscle tissues. In O. R. ennema (Ed.), *Food chemistry* (3rd ed.). (pp. 879-942) New York: Marcel Dekker.

Foucat, L., Benderbous, S., Bielicki, G., Zanca, M., y Renou, J. P. (1995). Effect of brine injection on water dynamics pn postmortem muscle - study of t-2 and diffusion-coefficients by MR microscopy. *Magnetic Resonance Imaging*, 13(2), 259-267.

Fox, J. B. (1980). Diffusion of chloride, nitrite, and nitrate in beef and pork. *Journal of Food Science*, 45(6), 1740-1744.

Frentz, J-C. and Zert, P. 1990. L'encyclopdie de la charcuterie. Dictionnaire encyclopkdique de la charcuterie. 3rd Ed., pp. 435. Soussana, Orly, Paris.

Gallart-Jornet, L., Barat, J. M., Rustad, T., Erikson, U., Escriche, I., y Fito, P. (2007). Influence of brine concentration on Atlantic salmon fillet salting. *Journal of Food Engineering*, 80(1), 267-275.

Garcia-Rey, R. M., Garcia-Garrido, J. A., Quiles-Zafra, R., Tapiador, J., y de Castro, M. D. L. (2004). Relationship between pH before salting and dry-cured ham quality. *Meat Science*, 67(4), 625-632.

Gil, M., Guerrero, L., y Sarraga, C. (1999). The effect of meat quality, salt and ageing time on biochemical parameters of dry-cured Longissimus dorsi muscle. *Meat Science*, 51(4), 329-337.

Gisbert, M. (2001). Influencia de las variables de proceso en la evolución físico-química y bioquímica del lomo embuchado. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Gladwin, M. T., Crawford, J. H., y Patel, R. P. (2004). The biochemistry of nitric oxide, nitrite, and hemoglobin: Role in blood flow regulation. *Free Radical Biology and Medicine*, 36(6), 707-717.

Gou, P., Mulet, A., Comaposada, J., Benedito, J., y Arnau, J. (1996). Water diffusion in dry cured ham. *Drying '96, Vol B*.

Gou, P. y Comaposada, J. (2002). Parámetros implicados en el proceso de secado del jamón curado. *Eurocarne*, nº 105; 85-96.

Gou, P., Comaposada, J., y Arnau, J. (2002). Meat pH and meat fibre direction effects on moisture diffusivity in salted ham muscles dried at 5 degrees C. *Meat Science*, 61(1), 25-31.

Gou, P., Comaposada, J., y Arnau, J. (2003). NaCl content and temperature effects on moisture diffusivity in the Gluteus medius muscle of pork ham. *Meat Science*, 63(1), 29-34.

Gou, P., Comaposada, J., y Arnau, J. (2004). Moisture diffusivity in the lean tissue of dry-cured ham at different process times. *Meat Science*, 67(2), 203-209.

Graiver, N. (2006). Procesos Difusionales en el Curado de Carne. PhD Thesis Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata.

Graiver, N., Pinotti, A., Califano, A., y Zaritzky, N. (2006). Diffusion of sodium chloride in pork tissue. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 910-918.

Graiver, N., Pinotti, A., Califano, A., y Zaritzky, N. (2009). Mathematical modeling of the uptake of curing salts in pork meat. *Journal of Food Engineering*, 95(4), 533-540.

Grau, R., Albarracin, W., Clemente, G., y Manuel Barat, J. (2007). Study of the Influence of Product and Process Variables in the Salting and Post-salting Stages of PSE Thawed Hams. *International Journal of Food Engineering*, 3(5).

Grau, R., Albarracin, W., Toldra, F., Antequera, T., y Barat, J. M. (2008). Study of salting and post-salting stages of fresh and thawed Iberian hams. *Meat Science*, 79(4), 677-682.

Guerrero, L., Gou, P., Alonso, P., y Arnau, J. (1996). Study of the physicochemical and sensorial characteristics of dry-cured hams in three pig genetic types. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 70(4), 526-530.

Guerrero, L., Gobantes, I., Oliver, M. A., Arnau, J., Guardia, M. D., Elvira, J., et al. (2004). Green hams electrical impedance spectroscopy (EIS) measures and pastiness prediction of dry cured hams. *Meat Science*, 66(2), 289-294.

Hamm, R. (1986). Functional properties of the myofibrillar system and their measurements. In P. J. Bechtel (Ed.), *Muscle as food* (pp. 135–199). Orlando: Academic Press

Hadrich, B., Boudhrioua, N., y Kechaou, N. (2008). Drying of Tunisian sardine (*Sardinella aurita*) experimental study and three-dimensional transfer modeling of drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 84(1), 92-100.

Hashiba, H., Gocho, H., y Komiyama, J. (2009). Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in pork meats under cooking conditions. *Lwt-Food Science and Technology*, 42(6), 1153-1163.

Hedrick, H.B., Aberle, E.D., Forrest, J.C., Judge, M.D. and Merkel, R.A. 1994. Principles of Meat Science, Third Edition. KendalUHunt Publishing Company, Dubuque, IA.

Hill, L. H., Webb, N. B., Moncol, N. D., y Adams, A. T. (1973). Changes in residual nitrite in sausage and luncheon meat products during storage. *Journal of Milk and Food Technology*, 36(10), 515-519.

Honikel, K.O., y Arneth, W. (1996). Cholesterol content of various meat species and its relation to fat content. Proceedings of the 42nd International Congress of Meat Science and Technology (pp. 214–215). 1–6 September, Lillehammer, Norway.

Honike, K.O (2008). The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. *Meat Science*, 78(1-2), 68-76.

Huff-Lonergan, E., y Lonergan, S. M. (2005). Mechanisms of water-holding capacity of meat: The role of postmortem biochemical and structural changes. *Meat Science*, 71(1), 194-204.

Jones, S. J., Guru, A., Singh, V., y Jones, T. F. (2006). Porcine Myology. [Consultada el 4 de marzo de 2012]. <<http://porcine.unl.edu>>.

Kabil, E., Aktas, N., y Balci, E. (2012). Effect of sodium chloride, sodium nitrite and temperature on desorption isotherms of previously frozen beef. *Meat Science*, 90(4), 932-938.

Katekawa, M. E., y Silva, M. A. (2006). A review of drying models including shrinkage effects. *Drying Technology*, 24(1), 5-20.

Lawrie R.A (1998). Meat science (6th ed.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge

Lee, S. H., Joo, S. T., y Ryu, Y. C. (2010). Skeletal muscle fiber type and myofibrillar proteins in relation to meat quality. *Meat Science*, 86(1), 166-170.

Leistner, L. (1992). The essentials of producing stable and safe raw fermented sausages. En: F.J.M. Smulders, F. Toldrá, J. Flores y M. Prieto (eds.), New

technologies for meat and meat products, Ecceamst, Audet, Nijmegen, Holanda, pp. 1-19.

Lerfall, J., y Osterlie, M. (2011). Use of sodium nitrite in salt-curing of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) - Impact on product quality. *Food Chemistry*, 124(3), 759-766.

Lorés, A., Pérez, T. y Roncalés, P. (2011). Formación y estabilidad del color característico de los productos curados. *Productos cárnicos para el siglo XXI Seguros, nutritivos y saludables*. 1rd Ed., pp. 314. Universidad de Extremadura, Cáceres, España.

Lundberg, J. O., Gladwin, M. T., Ahluwalia, A., Benjamin, N., Bryan, N. S., Butler, A., et al. (2009). Nitrate and nitrite in biology, nutrition and therapeutics. *Nature Chemical Biology*, 5(12), 865-869.

Lundberg, J. O., Weitzberg, E., y Gladwin, M. T. (2008). The nitrate-nitrite-nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7(2), 156-167.

Lundberg, J. O., y Weitzberg, E. (2009). NO Generation from Inorganic Nitrate and Nitrite: Role in Physiology, Nutrition and Therapeutics. *Archives of Pharmacal Research*, 32(8), 1119-1126.

MAGRAMA (2011). Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Información económica sobre la industria agroalimentaria 2011. Indicadores económicos de la carne de cerdo 2011. [Consultada el 4 de marzo de 2012]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/informacion-economica-sobre-la-industria-agroalimentaria/>

Martin, L., Cordoba, J. J., Antequera, T., Timon, M. L., y Ventanas, J. (1998). Effects of salt and temperature on proteolysis during ripening of Iberian ham. *Meat Science*, 49(2), 145-153.

Martín, S. (2001). Elaboración del jamón curado de cerdo blanco. En cap. 55 de *Enciclopedia de la carne y de los productos cárnicos*. Volumen II. Coordinador S. Martín. Ediciones Martín y Macías. Plasencia (Cáceres).

Mejías, C. (2006). Elaboración del jamón mediante un proceso acelerado simultáneo de estabilización y aromatización (PASEA) con control integrado de ácaros (CÍA). Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.

Mercasa (2011a). Empresa pública especializada en la red de mercados mayoristas de alimentación fresca. Alimentación en España 2011. Información por sectores. [Consultada el 12 de marzo de 2012] http://www.munimerca.es/mercasa/alimentacion_2011/3_info_sectores.html

Mercasa (2011b). Empresa pública especializada en la red de mercados mayoristas de alimentación fresca. Consumo de embutidos y salazones en España 2011. Distribución y Consumo - Nº 123 | Mayo - Junio 2012. [Consultada el 12 de marzo de 2012]. Disponible en: <http://www.mercasa.es/nosotros/biblioteca>

Mittal, G. S. (1999). Mass diffusivity of food products. *Food Reviews International*, 15(1), 19-66.

Moller, J. K. S., y Skibsted, L. H. (2002). Nitric oxide and myoglobins. *Chemical Reviews*, 102(4), 1167-1178.

Moncada, S., Palmer, R. M. J., y Higgs, E. A. (1991). Nitric-Oxide - Physiology, Pathophysiology, and Pharmacology. *Pharmacological Reviews*, 43(2), 109-142.

Morley, M.J. (1977). The penetration of curing salts into meat. *A bibliography. In Proceedings of the 13rd European meat research workers*, Moscow, Russia.

Mortensen, M., Andersen, H. J., Engelsen, S. B., y Bertram, H. C. (2006). Effect of freezing temperature, thawing and cooking rate on water distribution in two pork qualities. *Meat Science*, 72(1), 34-42.

Mulet, A. (1994). Drying modeling and water diffusivity in carrots and potatoes. *Journal of Food Engineering*, 22(1-4), 329-348.

Navarro, J. L., Nadal, M. I., Nieto, P., y Flores, J. (2001). Effect of nitrate and nitrite curing salts on the generation and oxidation of fatty acids in non-fermented sausages. *European Food Research and Technology*, 212(4), 421-425.

Offer, y knight., K. (1988). The structural basis of water-holding in meat. In L. R (Ed.), *Developments in meat science* (Vol. 4, pp. 63-171). London: Elsevier.

Offer, G., y Trinick, J. (1983). On the mechanism of water holding in meat - the swelling and shrinking of myofibrils. *Meat Science*, 8(4), 245-281.

Okos, M. R., Narsimhan, G., Singh, R. K., y Weitnauer, A. C. (1992). Food dehydration. In D. R. Heldman, y D. B. Lund (Eds.), *Handbook of food engineering* (pp. 437-562). New York: Marcel Dekker.

Ordóñez, J. A. (1998). Tecnología de los Alimentos Volumen I y II Componentes de los alimentos y procesos. Editorial Síntesis, S. A. Madrid.

Ordóñez, J.A., Córdoba J.J., Ventanas J. (2011). Productos cárnicos para el siglo XXI Seguros, nutritivos y saludables. 1^{ra} Ed., pp. 139. Universidad de Extremadura, Cáceres, España.

Palmia, F., Pecoraro, M., y Ferris, S. (1993). Essiccazione di prodotti carnei: calcolo del coefficiente di diffusione effettivo (D_e) dell'acqua in fette di lombo suino. *Industria Conserve*, 68(3), 238-242.

Parolari, G., Gabba, L., Bertoli, C. (2003). El problema del color en jamones curados sin nitritos. Proc. Congreso Mundial del Jamón, Teruel. pp. 129-134.

Parthasarathy, D. K., y Bryan, N. S. (2012). Sodium nitrite: The "cure" for nitric oxide insufficiency. *Meat Science*, 92(3), 274-279.

Pearson, A. and Gilett, T. (1996). Curing en Processed Meats, third ed. Editorial Chapman and Hall, New York.

Pegg, R.B., and Shahidi, F. (2000). Nitrite Curing of Meat. The N-nitrosamine problem and nitrite alternatives. Food y Nutrition Press. Trumbull, Connecticut, USA. 268 pp.

Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53(4), 1216 – 1219.

Pérez-Alvarez, J.A., Fernández-López, J., Gago- Gago, M.A., Ruíz Peluffo, C., Rosmini, M., Pagán-Moreno, M.J., López-Santoveña, F., Aranda-Catalá, V. (1997). Properties of dry-cured ham: Temperature and pH influence during salting stage. *Journal of Muscle Foods*, 8 (3), 315-327.

Perry, R.H., 1992. Manual del Ingeniero Químico. Ed. McGraw Hill

Pinotti, A., Graiver, N., Califano, A., y Zaritzky, N. (2002). Diffusion of nitrite and nitrate salts in pork tissue in the presence of sodium chloride. *Journal of Food Science*, 67(6), 2165-2171.

Poma, J.P. (1980). Etudes de quelques facteurs influençant la fabrication du jambon sec. Viandes et produits carnes, 1, 35-41.

Puolanne, E., y Halonen, M. (2010). Theoretical aspects of water-holding in meat. *Meat Science*, 86(1), 151-165.

Quintero-Chavez, R., Quintero-Ramos, A., Jimenez-Castro, J., Barnard, J., Marquez-Melendez, R., Zazueta-Morales, J. d. J.(2012). Modeling of Total Soluble Solid and NaCl Uptake during Osmotic Treatment of Bell Peppers under Different Infusion Pressures. *Food and Bioprocess Technology*, 5(1), 184-192.

Reddy, J. N. (1993). An introduction to the finite element method, 2nd edition. McGraw Hill, Inc., United States of America.

Renou, J. P., Foucat, L., y Bonny, J. M. (2003). Magnetic resonance imaging studies of water interactions in meat. *Food Chemistry*, 82(1), 35-39.

Resurreccion, A. V. A. (2004). Sensory aspects of consumer choices for meat and meat products. *Meat Science*, 66(1), 11-20.

Risvik, E. (1994). Sensory Properties and Preferences. *Meat Science*, 36(1-2), 67-77.

Rocha, B. S., Gago, B., Pereira, C., Barbosa, R. M., Bartesaghi, S., Lundberg, J. O., et al. (2011). Dietary Nitrite in Nitric Oxide Biology: A Redox Interplay with Implications for Pathophysiology and Therapeutics. *Current Drug Targets*, 12(9), 1351-1363.

Ruiz-Cabrera, M. A., Gou, P., Foucat, L., Renou, J. P., y Daudin, J. D. (2004). Water transfer analysis in pork meat supported by NMR imaging. *Meat Science*, 67(1), 169-178.

Ruiz-Capillas, C., Aller-Guiote, P., Carballo, J., y Jimenez Colmenero, F. (2006). Biogenic amine formation and nitrite reactions in meat batter as affected by high-pressure processing and chilled storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26), 9959-9965.

Ruiz-Capillas C, Aller-Guiote P, Jiménez-Colmenero F. 2007. Application of flow injection analysis to determine protein-bound nitrite in meat products. *Food Chemistry* 101, 812-816.

Ruiz-Ramirez, J., Arnau, J., Serra, X., y Gou, P. (2005). Relationship between water content, NaCl content, pH and texture parameters in dry-cured muscles. *Meat Science*, 70(4), 579-587.

Schivazappa, C., Degni, M., Costa, L. N., Russo, V., Buttazzoni, L., y Virgili, R. (2002). Analysis of raw meat to predict proteolysis in Parma ham. *Meat Science*, 60(1), 77-83.

Schmidt, F. C., Carciofi, B. A. M., y Laurindo, J. B. (2009). Application of diffusive and empirical models to hydration, dehydration and salt gain during osmotic treatment of chicken breast cuts. *Journal of Food Engineering*, 91(4), 553-559.

Sebranek, J. G., y Bacus, J. N. (2007). Cured meat products without direct addition of nitrate or nitrite: what are the issues?. *Meat Science*, 77(1), 136-147.

Standard Methods for the Examination of Water and WasteWater, 20th edition 1998, Ed.: L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, Published by the American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Environment Federation, Washington, DC.

Tejada, J. F., Gonzáles, E. y Ventanas, J (2005). Parámetros de calidad en la materia prima destinada a jamón ibérico. Proc. III Congreso Mundial del Jamón, Teruel. pp. 65-74.

Telis, V. R. N., Romanelli, P. F., Gabas, A. L., y Telis-Romero, J. (2003). Salting kinetics and salt diffusivities in farmed Pantanal caiman muscle. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 38(4), 529-535.

Toldrá, F. (2002). Dry-cured meat products. Trumbull, CT 06611 USA; Food y Nutrition Press INC.

Toldrá, F. (2003). Norma Europea de Aditivos: Implicaciones de la Reducción de Nitratos y Nitritos en el Jamón Curado. Proc. Congreso Mundial del Jamón, Teruel. pp. 129-134.

Toldrá, F. (2004a). Curing: Dry. In: Encyclopedia of meat science. pp. 360-365. W. Jensen, C. Devine y M. Dikemann, eds, Elsevier Science Ltd., London, UK.

Toldrá, F. (2004b). Dry-cured ham. In. Handbook of Food and Beverage Fermentation Technology. pp. 3.69-384. YH Hui, LM Goddik, J Josephsen, PS Stanfield, PS Stanfield, AS Hansen, WK Nip y F Toldrá, eds, Marcel-Dekker Inc., New York, USA.

Toldrá, F., Aristoy, M.C. y Flores, M. (2009). Relevance of nitrate and nitrite in dry-cured ham and their effects on aroma development. *Grasas y Aceites*, 60, (3), 291-296.

Tompkin, R.B. (2005). Nitrite. En: P.M. Davidson, J.N. Sofos y A.L. Branen (eds.), Antimicrobials in Foods. Taylor y Francis, Boca Raton, pp. 169-236. Thorarinsdottir, K. A., Arason, S., Bogason, S. G., y Kristbergsson, K. (2004). The effects of various

salt concentrations during brine curing of cod (*Gadus morhua*). *International Journal of Food Science and Technology*, 39(1), 79-89.

Thorvaldsson, K., y Skjoldebrand, C. (1996). Water transport in meat during reheating. *Journal of Food Engineering*, 29(1), 13-21.

Uribe, E., Miranda, M., Vega-Galvez, A., Quispe, I., Claveria, R., y Di Scala, K. (2011). Mass Transfer Modelling During Osmotic Dehydration of Jumbo Squid (*Dosidicus gigas*): Influence of Temperature on Diffusion Coefficients and Kinetic Parameters. *Food and Bioprocess Technology*, 4(2), 320-326.

Vandendriessche, F. (2005). Tecnologías centroeuropeas de elaboración de jamón curado. III Congreso Mundial del Jamón. Ed. Consejo Regulador de la Denominación de Origen "Jamón de Teruel", 192-212.

Van Nguyen, M., Arason, S., Thorarinsdottir, K. A., Thorkelsson, G., y Gudmundsdottir, A. (2010). Influence of salt concentration on the salting kinetics of cod loin (*Gadus morhua*) during brine salting. *Journal of Food Engineering*, 100(2), 225-231.

Vaquiro, H. A., Clemente, G., Garcia-Perez, J. V., Mulet, A., y Bon, J. (2009). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research y Design*, 87(7A), 885-898.

Ventanas, J. (2006). El Jamón Ibérico de la dehesa al paladar. Ed. Mundi-Prensa. Madrid. pp 32-35.

Verbeke, W., Van Oeckel, M. J., Warnants, N., Viaene, J., y Boucque, C. V. (1999). Consumer perception, facts and possibilities to improve acceptability of health and sensory characteristics of pork. *Meat Science*, 53(2), 77-99.

Vestergaard, C., Erbou, S. G., Thauland, T., Adler-Nissen, J., y Berg, P. (2005a). Salt distribution in dry-cured ham measured by computed tomography and image analysis. *Meat Science*, 69(1), 9-15.

Vestergaard, C., Risum, J., y Adler-Nissen, J. (2005b). Na-23-MRI quantification of sodium and water mobility in pork during brine curing. *Meat Science*, 69(4), 663-672.

Vodyanova, I. V., Storro, I., Olsen, A., y Rustad, T. (2012). Mathematical modelling of mixing of salt in minced meat by bowl-cutter. *Journal of Food Engineering*, 112(3), 144-151.

Wang, D. H., Tang, J. M., y Correia, L. R. (2000). Salt diffusivities and salt diffusion in farmed Atlantic salmon muscle as influenced by rigor mortis. *Journal of Food Engineering*, 43(2), 115-123.

Weiss, J., Gibis, M., Schuh, V., y Salminen, H. (2010). Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. *Meat Science*, 86(1), 196-213.

Welti-Chanes, J., Vergara-Balderas, F., y Bermudez-Aguirre, D. (2005). Transport phenomena in food engineering: basic concepts and advances. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2), 113-128.

Wilkinson, D.S. (2000). Chapter 3. Transient diffusion problems. En: Mass transport in solid and fluids Cambridge University Press: New York.

Zhang, Q., Xiong, S., Liu, R., Xu, J., y Zhao, S. (2011). Diffusion kinetics of sodium chloride in Grass carp muscle and its diffusion anisotropy. *Journal of Food Engineering*, 107(3-4), 311-318.



ANEXOS

10. ANEXOS

10.1. Balances de materia para la difusión paralela (lámina infinita)

Considerando que la geometría elegida para las muestras de carne se asemeja a una lámina de espesor finito y demás dimensiones infinitas, se puede asumir que el flujo de materia que se produce en su seno será unidimensional (Figura 10.1.1).

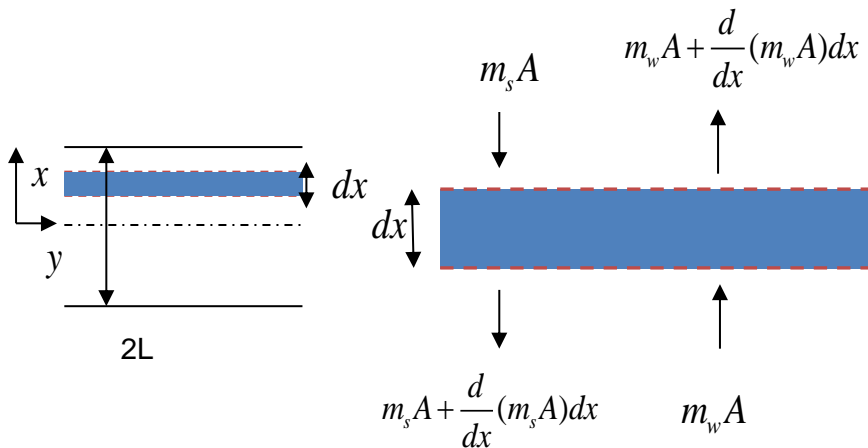


Figura 10.1.1 Volumen de control para el balance de materia en una lámina infinita. Elemento diferencial donde se detallan los flujos de entrada y salida de sal nitrificante y de agua.

Dado que el sistema definido presenta unas condiciones de simetría respecto a la transferencia de materia, esto permite que se pueda reducir el análisis de dicha transferencia de materia en la mitad de la lámina. Por tanto, la otra mitad tendrá un comportamiento simétrico.

Los balances microscópicos de agua y de sal en estado no estacionario en un elemento diferencial del sólido se obtienen a partir de la aplicación de la ecuación general de los balances en dicho elemento.

$$\text{Entradas} + \text{Generación} = \text{Salidas} + \text{Acumulación} \quad (10.1.1)$$

En este caso no existe generación de materia por lo tanto esta es igual a 0.

$$m_w A = m_w A + \frac{d}{dx}(m_w A)dx + \frac{d(Adx C_w)}{dt} \quad (\text{Balance de agua}) \quad (10.1.2)$$

$$m_s A = m_s A + \frac{d}{dx}(m_s A)dx + \frac{d(Adx C_s)}{dt} \quad (\text{Balance de sal nitrificante}) \quad (10.1.3)$$

A partir de los balances microscópicos de agua y de sal nitrificante (ecuaciones 10.1.2 y 10.1.3) y la aplicación de la ley de difusión de Fick (ecuación 2.5.2.1, apartado 2.5.2) se obtiene la ecuación de gobierno que describe la transferencia de masa en una lámina infinita (ecuación 4.6.2.1).

10.2. Balances de materia para la difusión perpendicular (cilindro infinito)

En el caso donde se consideró una geometría cilíndrica con longitud infinita y radio finito, el esquema para el balance de materia fue el siguiente:

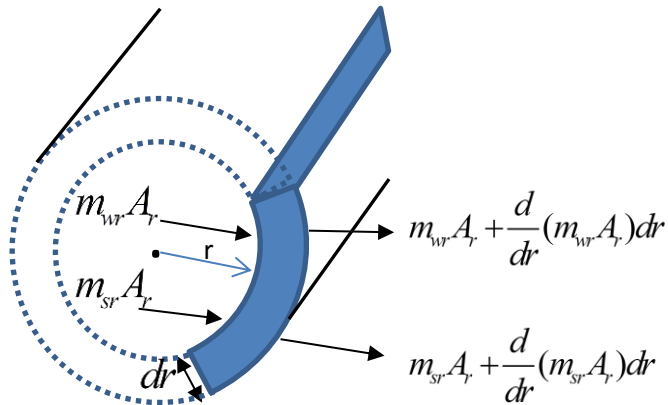


Figura 10.2.1 Volumen de control para el balance de materia en un cilindro infinito. Elemento diferencial donde se detallan los flujos de sal y de agua.

Los balances microscópicos obtenidos donde se consideró que la transferencia de masa se efectuó exclusivamente en sentido radial (figura 10.2.1) fueron los siguientes:

$$m_{w_r} A_r = m_{w_r} A_r + \frac{d}{dr}(m_{w_r} A_r) dr + \frac{d(AdrC_w)}{dt} \quad (\text{Balance de agua}) \quad (10.2.1)$$

$$m_{s_r} A_r = m_{s_r} A_r + \frac{d}{dr}(m_{s_r} A_r) dr + \frac{d(AdrC_s)}{dt} \quad (\text{Balance de sal nitrificante}) \quad (10.2.2)$$

A partir de los balances microscópicos de agua y de sal nitrificante (ecuaciones 10.2.1 y 10.2.2) y la aplicación de la ley de difusión de Fick (ecuación 2.5.2.1, apartado 2.5.2) se obtiene la ecuación de gobierno que describe la transferencia de masa en un cilindro infinito (ecuación 4.7.2.1.1).

10.3. Método de separación de variables

El cálculo del coeficiente de difusividad de sal nitrificante y de agua se realizó analíticamente a partir del método de separación de variables (Crank, 1975). Es una técnica para resolver varios tipos de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales y cuyas condiciones iniciales y de contorno sean lineales, en ésta se asume que la solución se puede obtener como producto de dos funciones de una sola variable.

Según la ecuación para la difusión en una geometría plana (ecuación 10.3.1) al separar las variables la ecuación se podría escribir tal y como muestra la ecuación 10.3.2

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (10.3.1)$$

$$C = X(x)T(t) \quad (10.3.2)$$

donde $X(x)$ es una función que depende sólo de x y $T(t)$ es una función que depende sólo de t .

Con este planteamiento la solución de la ecuación es de la forma:

$$C = (A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x)) \exp(-\lambda^2 Dt)$$

que se cumple para determinados valores de λ . Dada la linealidad del problema resuelto, la solución general se obtiene como combinación lineal de soluciones de la ecuación anterior:

$$C = (A_m \sin(\lambda_m x) + B_m \cos(\lambda_m x)) \exp(-\lambda_m^2 Dt)$$

donde A_m , B_m y λ_m vienen determinadas por las condiciones iniciales y de contorno para un problema determinado.

Teniendo en cuenta el procedimiento anterior, la resolución de la ecuación difusional durante el salado para una geometría de lámina infinita de espesor $2L$, considerando que la resistencia interna a la transferencia de materia es mucho mayor que la externa, vendría descrita por la ecuación 10.3.3.

$$\frac{C(x,t) - C_e}{C_0 - C_e} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\lambda_n L} e^{-D\lambda_n^2 t} \cos(\lambda_n x) \quad (10.3.3)$$

Donde:

$C(x,t)$: Conc. de propiedad en x a tiempo t

C_0 : Concentración inicial

C_e : Concentración de equilibrio

D_e : Difusividad efectiva (m^2/s)

X : distancia al centro de la lámina

L : Semiespesor de la lámina

λ_n : valor característico para lámina

$$\text{Siendo: } \lambda_n \frac{L}{4} = (2n + 1) \frac{\pi}{8}$$

$n=0,1,2\dots$

Para el caso de un cilindro infinito de radio R y considerando que la resistencia interna a la transferencia de materia es mucho mayor que la externa, la ecuación 10.3.4 describiría la solución.

$$\frac{C(r,t) - C_e}{C_0 - C_e} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\lambda_n^2 t}}{\lambda_n R J_1(\lambda_n R)} J_0(\lambda_n r) \quad (10.3.4)$$

Donde:

$C(r,t)$: Conc. de propiedad en x a tiempo t
cilindro

r : distancia al centro del cilindro

R: radios del cilindro
del cilindro

λ_{nr} : Valor característico para

J_n : Función de Bessel de primera especie de
orden n

Obteniéndose λ_{nr} de resolver la ecuación $J_0(\lambda_{nr}R) = 0$.

Las ecuaciones 10.3.3 y 10.3.4 permiten calcular la concentración de propiedad en cualquier punto del sólido, lámina infinita y cilindro infinita, respectivamente, para todo tiempo.

En el presente estudio se emplearon concentraciones medias de nitrito y de nitrato por lo que será necesario obtener las ecuaciones correspondientes integrando para todo el volumen (V_T) del sólido.

$$C_s V_T = \int_V C(x,t) dV \quad (10.3.5)$$

En el caso de la lámina si tenemos en cuenta que ésta fue dividida en 4 secciones para determinar su contenido de sal, la ecuación correspondiente integrando para el volumen del primer cuarto de lámina (primera sección) sería:

$$C_{s_{L/4}} \pi R^2 \frac{L}{4} = \int_0^{L/4} C(x,t) \pi R^2 dx \quad (10.3.6)$$

Despejando de la ecuación 10.3.6 $C(x,t)$ y luego integrando se llega a la ecuación que permite obtener la concentración media de sal nitrificante en el primer cuarto de lámina:

$$\frac{\bar{C}_{s(0-\frac{L}{4},t)} - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\lambda_n L)^2} e^{-D_{Ne} \lambda_n^2 t} \text{sen}(\lambda_n \frac{L}{4}) \quad (10.3.7)$$

Se procedió igual para las demás secciones de la lámina.

De forma equivalente, en el caso de cilindro infinito y puesto que cada cilindro se dividió en sección interna y externa para determinar su contenido en sal nitrificante, se describe:

La ecuación correspondiente integrando para el volumen de la sección interna del cilindro

$$C_{s_{int}} \pi \left(\frac{R}{2}\right)^2 L = \int_0^{R/2} C(r,t) 2\pi r L dr \quad (10.3.8)$$

Despejando de la ecuación 10.3.8 $C(r,t)$ y luego integrando se llega a la ecuación que permite obtener la concentración media de sal nitrificante en la sección interna del cilindro:

$$\frac{\overline{C}_{s(0-R/2)} - C_{se}}{C_{s0} - C_{se}} = 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_{Ne} \lambda n^2 t}}{(\lambda n R)^2 J_1(\lambda n R)} J_1\left(\lambda n \frac{R}{2}\right) \quad (10.3.9)$$

De la misma forma se procedió para obtener la ecuación que permite calcular la concentración media de sal en la sección exterior del cilindro.

10.4. Método de los Elementos Finitos

El Método de los Elementos Finitos (MEF) es un método numérico para la resolución de ecuaciones diferenciales o en derivadas parciales con unas determinadas condiciones de contorno. Dado el dominio de la función, éste se subdivide en una serie de subdominios llamados elementos finitos. La solución aproximada del problema se desarrolla en cada uno de los elementos. La subdivisión del dominio en partes tiene dos ventajas. En primer lugar, permite representar de manera más precisa geometrías complejas e incluir distintos materiales. Además, como se produce una representación más aproximada de la solución en cada elemento, se ponen de manifiesto efectos locales, por ejemplo, gradientes elevados de la solución. Existe abundante bibliografía sobre cómo aplicar el MEF para la resolución de ecuaciones diferenciales (Reddy, 1993; Comini et al., 1994). A continuación se expondrá de forma breve como ha sido aplicado dicho método a la resolución del problema planteado para geometría cilíndrica infinita (modelo 3; apartado 4.7.2.2).

El sistema estudiado fue un sistema unidimensional. Dado el dominio de la función, en este caso el radio del cilindro (R), éste se subdividió en una serie de subdominios (elementos). Cada uno de los elementos, estaba formado por dos nodos o puntos extremos. La solución aproximada del problema fue desarrollada en cada uno de los elementos. Estos conceptos se ilustran en la Figura 10.4.1.

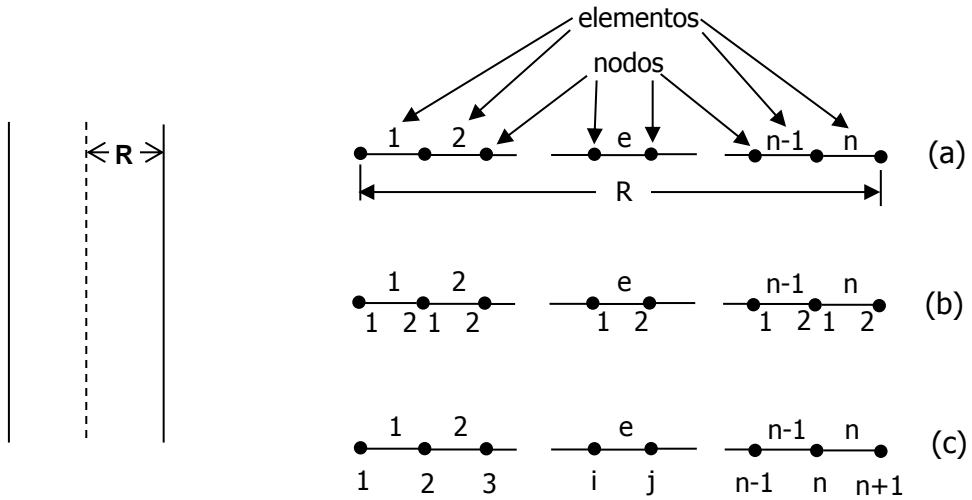


Figura 10.4.1. (a) División del dominio en elementos y nodos. Numeración de nodos: local (b) y global (c).

El Método de los Elementos Finitos requiere una función aproximación a la función buscada en el dominio de la solución. En el problema planteado sería la descrita por la ecuación 10.4.1:

$$C(r,t) \cong \hat{C}(r,t) \tag{10.4.1.}$$

Siendo:

$C(r,t)$: función buscada

$\hat{C}(r,t)$: función aproximación

En cada elemento (e), la aproximación local es definida como una combinación lineal de las funciones de forma, N_i^e , y de los valores nodales, C_i . Estos valores representan la aproximación en los nodos. Una vez ensambladas las aproximaciones se obtiene la aproximación global en las que las funciones de forma de los elementos, N_i^e , se convierten en las funciones de forma globales N_i . En estado no estacionario, las funciones de forma en cada elemento dependen de la dimensión espacial, mientras que los valores nodales dependen de la dimensión temporal. En el problema en cuestión, el dominio se divide en n elementos, lo que supone n+1 nodos:

$$C(r, t) \cong \hat{C}(r, t) = \sum_{i=1}^n N_i(r) C_i(t) \quad 10.4.2.$$

Tras la aproximación (Ecuación 10.4.2.) y la aplicación del Método de Galerkin (de aproximación de la función buscada) y del Teorema de Green (para la resolución de integrales) a la ecuación de gobierno, así como del uso de las condiciones de contorno, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones,

$$[K] \vec{C} + [H] \vec{C} = -\vec{r}_A \quad 10.4.3.$$

Siendo [K] y [H] dos matrices cuadradas de n+1 filas y n+1 columnas, cuyos coeficientes se calculan mediante las Ecuaciones 10.4.4. y 10.4.5., siendo i y j la fila y la columna del coeficiente de la matriz.

$$K_{ij} = \int_0^R \frac{dN_i}{dr} \left[D_e r \frac{dN_j}{dr} \right] dr = \sum_{e=1}^n \int_{r_1^e}^{r_2^e} \left(\frac{dN_i^e}{dr} D_e r \frac{dN_j^e}{dr} \right) dr \quad 10.4.4.$$

$$H_{ij} = \int_0^R N_i r N_j dr = \sum_{e=1}^n \int_{r_1^e}^{r_2^e} N_i^e r N_j^e dr \quad 10.4.5.$$

Las ecuaciones se resolvieron a partir de la herramienta informática COMSOL Multiphysics® 4.2 (COMSOL AB., Estocolmo, Suecia).

10.5. Contenido en agua y nitrito (Difusión paralela)

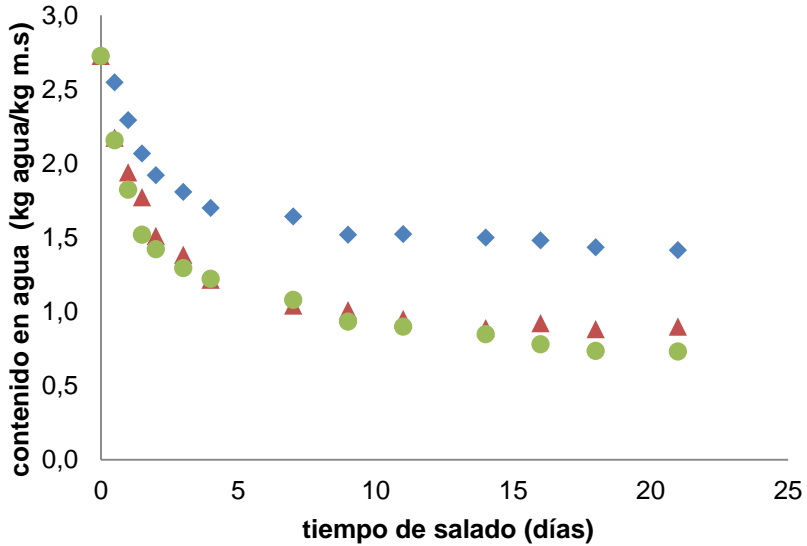


Figura 10.5.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrito de sodio vs el tiempo de salado. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. ♦2°C, ▲7°C y ●12°C. Repetición.

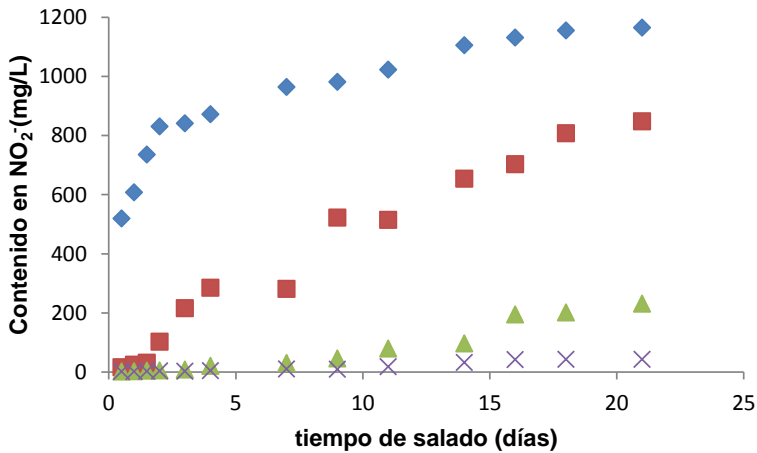


Figura 10.5.2 Ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 2°C. sección A (♦), sección B (■), sección C (▲) y sección D (×). Repetición

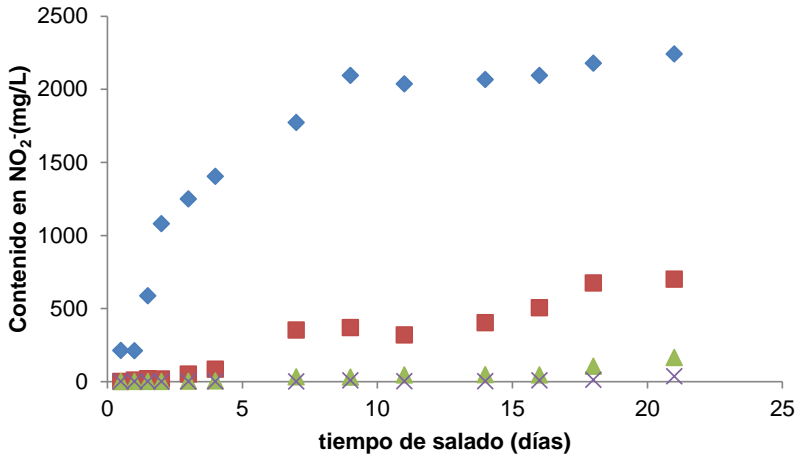


Figura 10.5.3 Ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 7°C. sección A (♦), sección B (■), sección C (▲) y sección D (×). Repetición

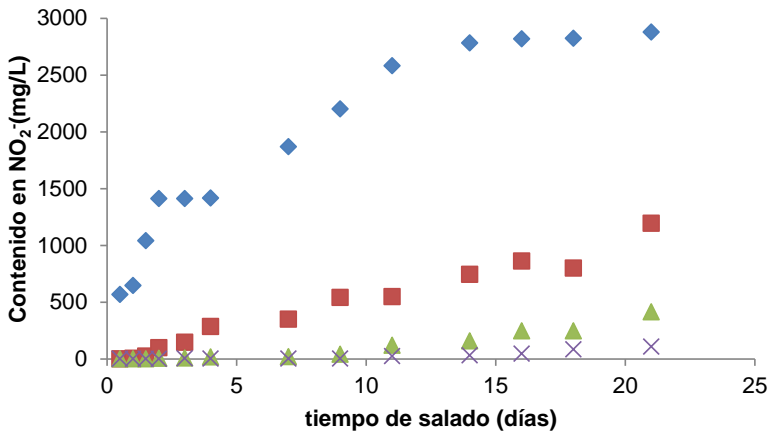


Figura 10.5.4 Ganancia de nitrito durante el proceso de salado a 12°C. sección A (♦), sección B (■), sección C (▲) y sección D (×). Repetición

10.6. Ajuste de los valores del contenido en agua al modelo difusivo (Difusión paralela)

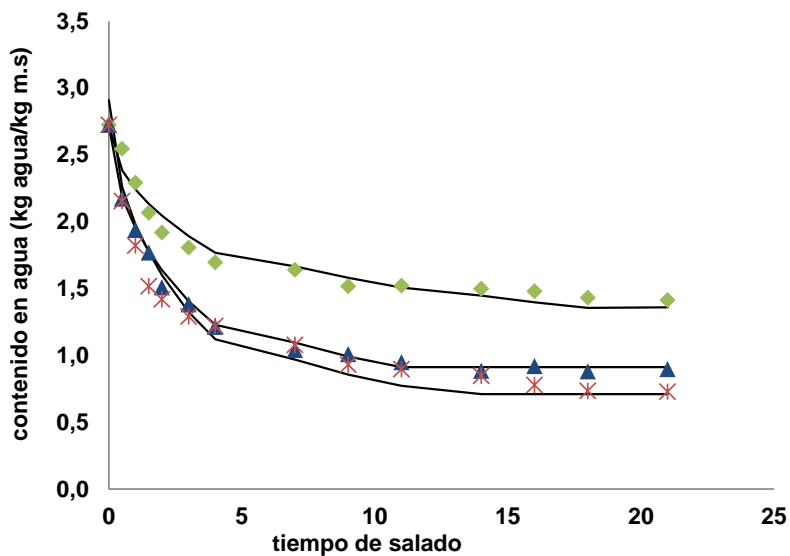


Figura 10.6.1 Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrito de sodio. Difusión paralela a las fibras de la carne. ♦2°C, ▲7°C y ✖12°C. – modelo.

10.7. Contenido en agua y nitrito (Difusión perpendicular)

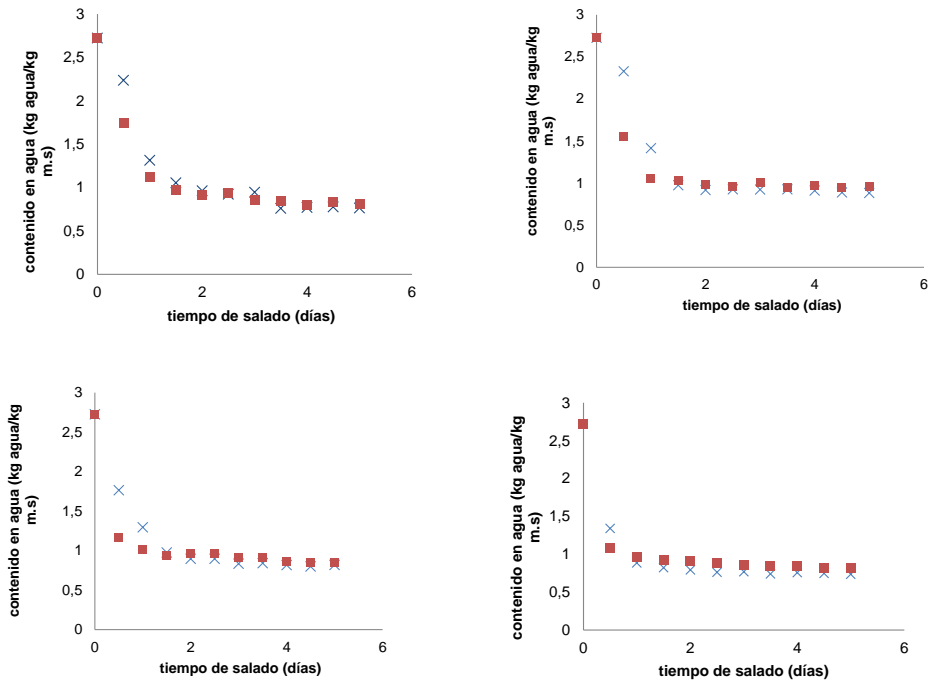


Figura 10.7.1 Datos experimentales del contenido medio de agua de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X Sección interna, ■ sección externa.

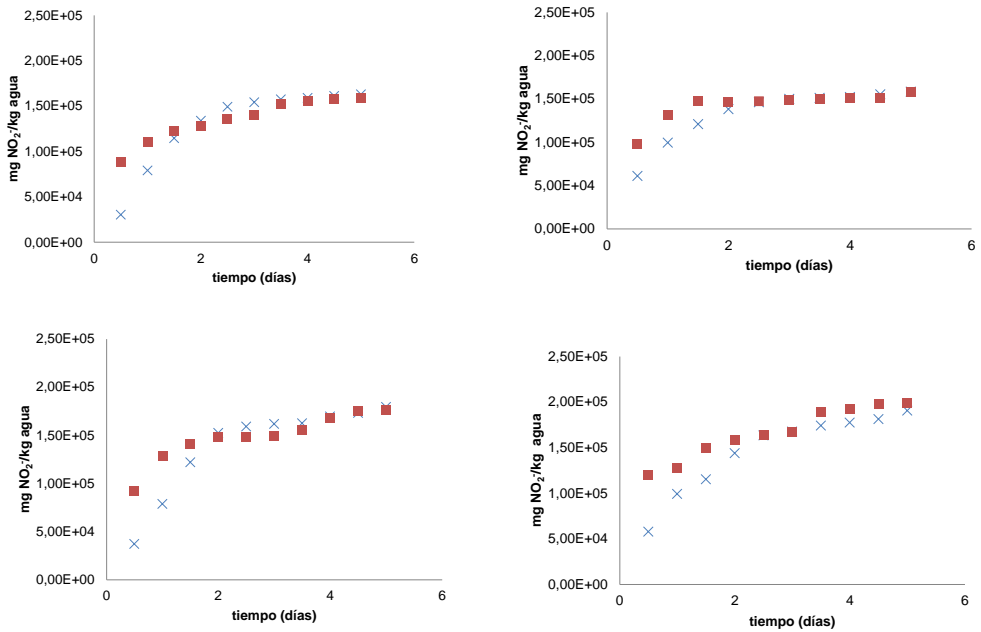


Figura 10.7.2 Datos experimentales del contenido medio de nitrito de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X Sección interna, ■ sección externa.

10.8. Contenido en agua y nitrato (Difusión paralela)

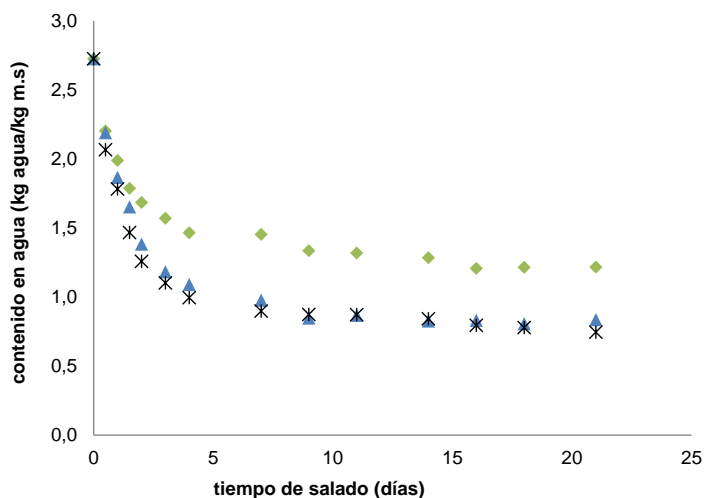


Figura 10.8.1 Valores experimentales del contenido de agua en las muestras saladas con nitrato de sodio vs el tiempo de salado. Difusión en dirección paralela a las fibras de la carne. ◆ 2°C, ▲ 7°C y ✕ 12°C.

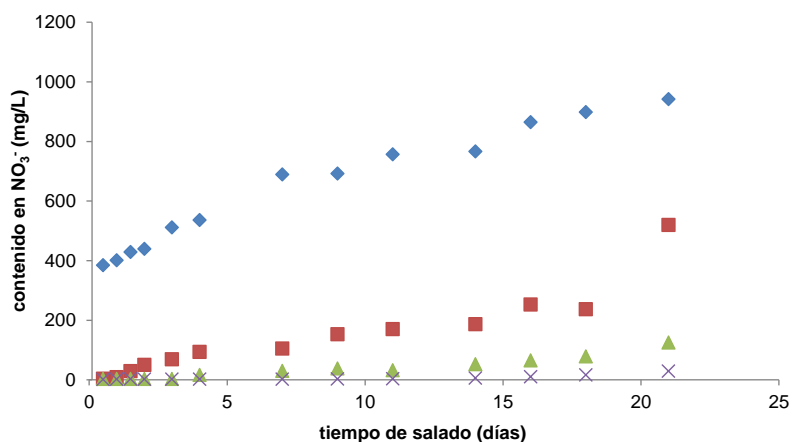


Figura 10.8.2 Ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 2°C. sección A (◆), sección B (■), sección C (▲) y sección D (✕). Repetición.

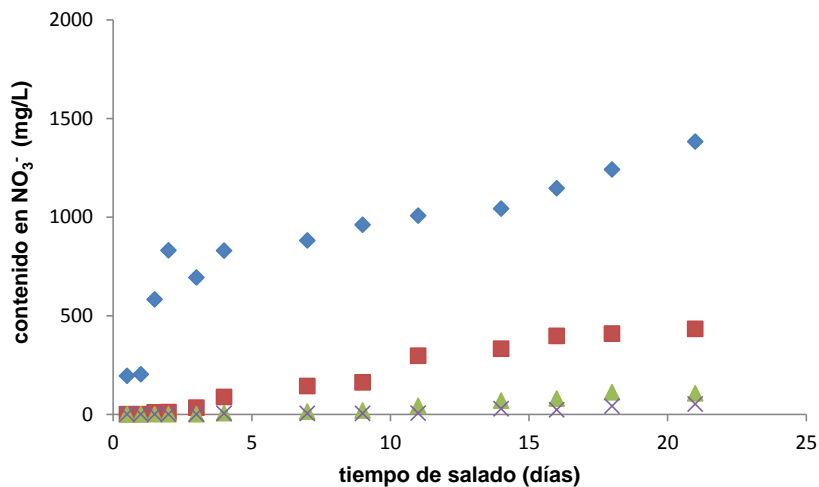


Figura 10.8.3 Ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 7°C. sección A (♦), sección B (■), sección C (▲) y sección D (×). Repetición.

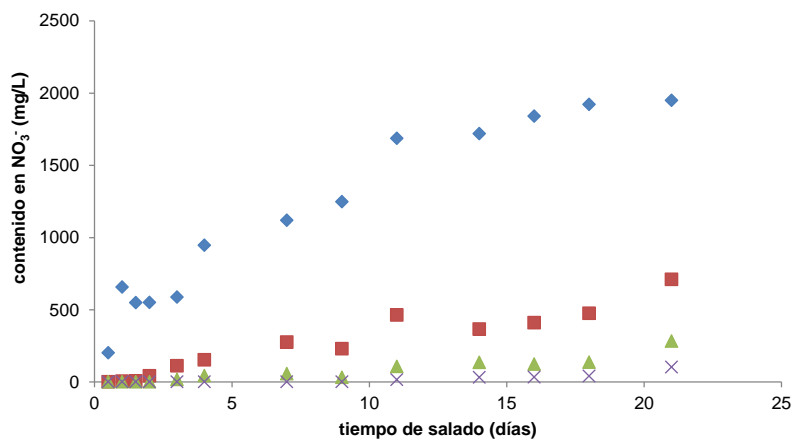


Figura 10.8.4 Ganancia de nitrato durante el proceso de salado a 12°C. sección A (♦), sección B (■), sección C (▲) y sección D (×). Repetición.

10.9. Ajuste de los valores del contenido en agua al modelo difusivo (Difusión paralela)

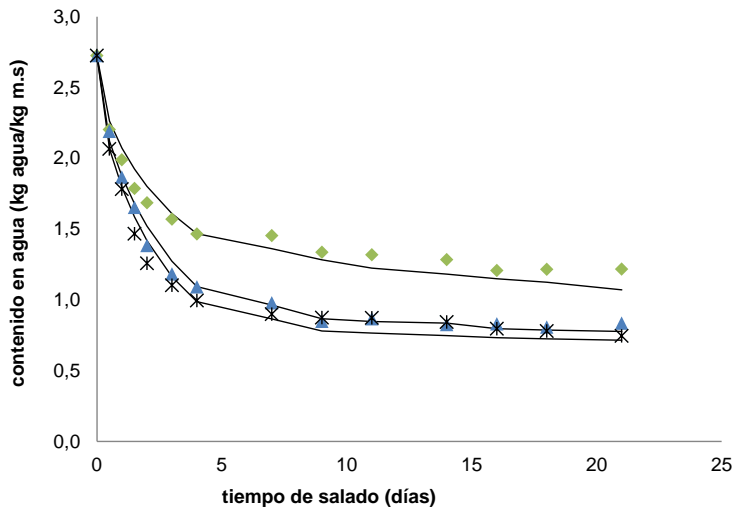


Figura 10.9.1 Ajuste entre los valores experimentales del contenido agua y los valores calculados por el modelo durante el salado con nitrato de sodio. Difusión paralela a las fibras de la carne. ▲ 2°C, ▲ 7°C y * 12°C. – modelo.

10.10. Contenido en agua y nitrato (Difusión perpendicular)

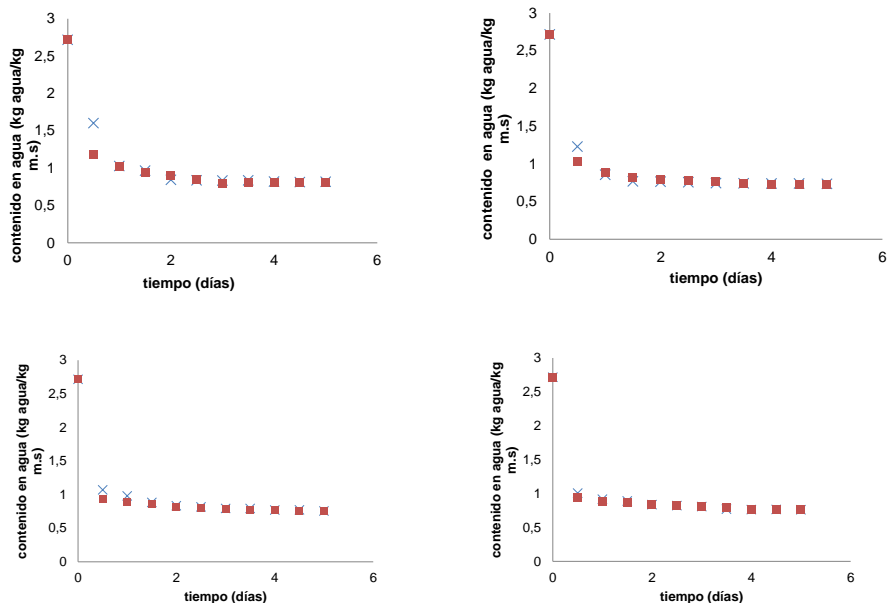


Figura 10.10.1 Datos experimentales del contenido medio de agua de las muestras cilíndricas saladas con nitrato vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X Sección interna, ■ sección externa.

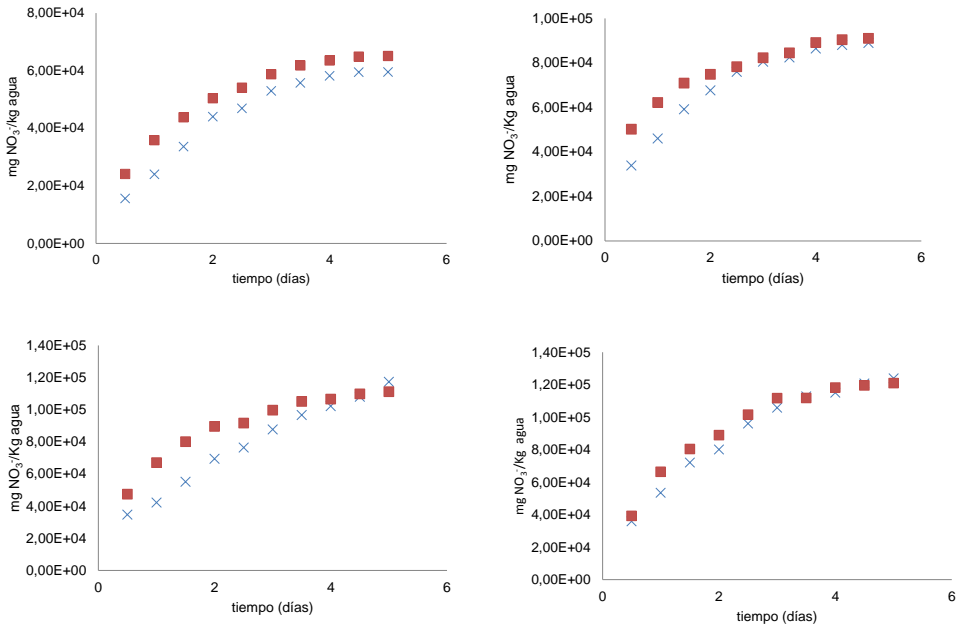


Figura 10.10.2 Datos experimentales del contenido medio de nitrato de las muestras cilíndricas vs tiempo de salado. (Difusión perpendicular). 1) 0°C; 2) 4°C; 3) 8°C; 4) 12°C. X Sección interna, ■ sección externa.

10.11. Ajuste entre los datos experimentales y los calculados por el modelo difusivo donde se consideró la interacción agua-nitrito

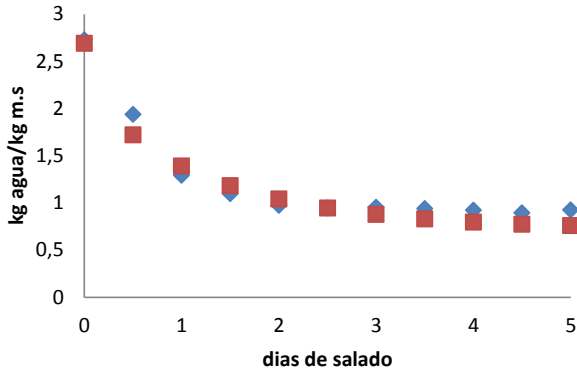


Figura 10.11.1 Ajuste entre los datos experimentales (◆) y los calculados (■) por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 0°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

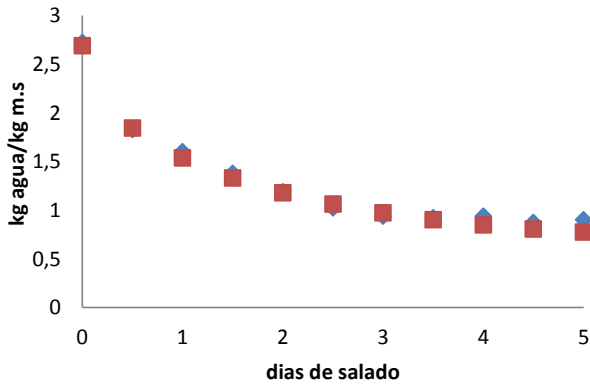


Figura 10.11.2 Ajuste entre los datos experimentales (◆) y los calculados (■) por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 4°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

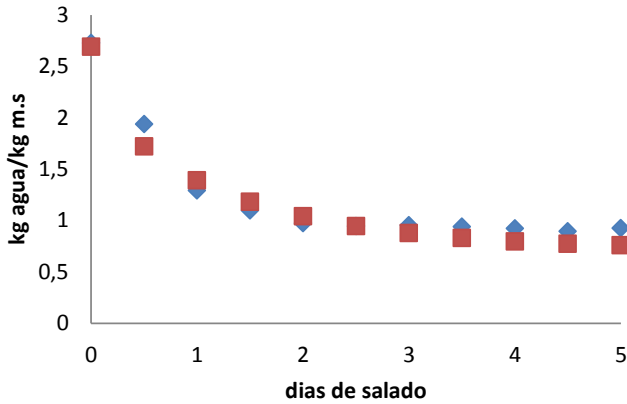


Figura 10.11.3 Ajuste entre los datos experimentales (◆) y los calculados (■) por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 8°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

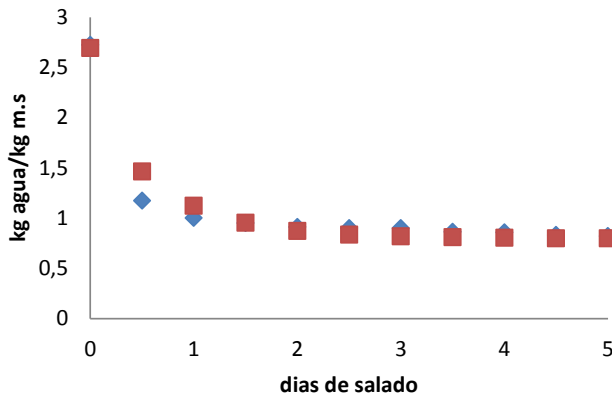


Figura 10.11.4 Ajuste entre los datos experimentales (◆) y los calculados (■) por el modelo para la pérdida de agua durante el salado a 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

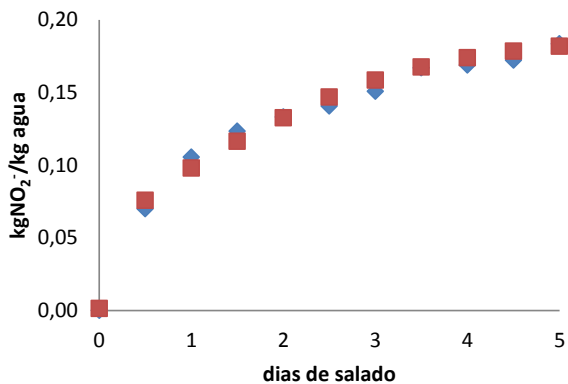


Figura 10.11.5 Ajuste entre los datos experimentales (♦) y los calculados (■) por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 0°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

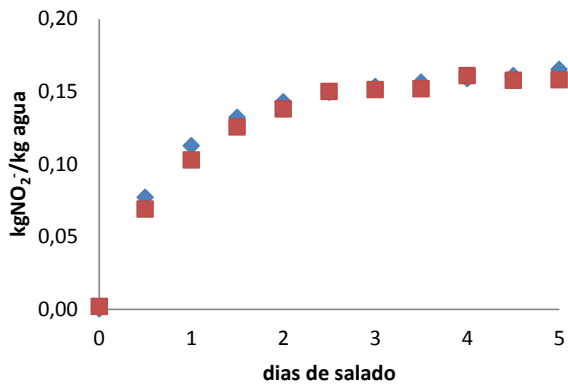


Figura 10.11.6 Ajuste entre los datos experimentales (♦) y los calculados (■) por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 4°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

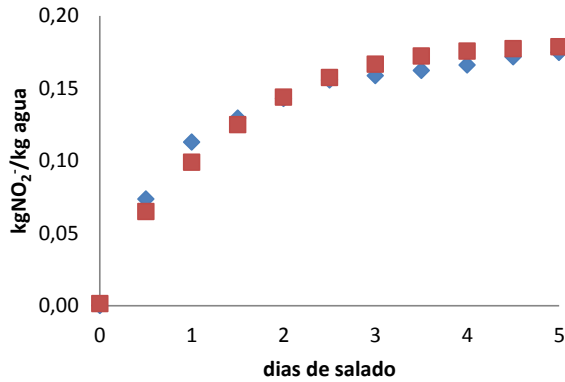


Figura 10.11.7 Ajuste entre los datos experimentales (♦) y los calculados (■) por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 8°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

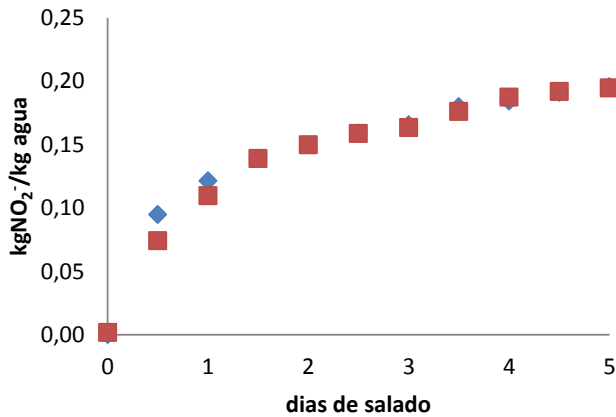


Figura 10.11.8 Ajuste entre los datos experimentales (♦) y los calculados (■) por el modelo para la ganancia de nitrito durante el salado a 12°C. Difusión en dirección perpendicular a la fibra de la carne.

