

RESUM

Els productes carnis curats provinents del porc Ibèric són molt apreciats pel consumidor com a conseqüència de la seua elevada qualitat tant organolèptica com a nutricional. L'augment de la demanda d'aquests productes en el mercat espenta a les indústries productores a una millora contínua, cercant noves formulacions i presentacions, així com, optimitzant els processos d'elaboració i implementant noves tècniques de conservació i distribució. La qualitat final dels productes carnis curats pot variar tant per la matèria primera utilitzada, com pels diferents processos als quals són sotmesos. En aquest sentit, el **greix** és un dels principals components que influeix en la qualitat i que al seu torn, depèn de **la raça i l'alimentació** de l'animal. Així doncs, el contingut de greix, així com l'estat físic (líquid i/o sòlid) en el qual es trobe, afectaran a les propietats sensorials i en particular a la textura dels productes carnis curats. Per tant, resulta d'interès avaluar el **contingut, estat i tipologia del greix** per a estimar la qualitat dels productes carnis cru-curats.

En el moment actual, el consum de pernil ibèric està desplaçant-se de la compra de peces senceres per al seu tallat manual, a productes tallats mecànicament i envasats al buit. Aquest format de producte fa necessari l'ús addicional de tecnologies convencionals de conservació, com **l'emmagatzematge refrigerat**, o de noves tecnologies com les **altes pressions hidrostàtiques** (APH). Aquestes tècniques de conservació permeten perllongar la vida útil del producte però poden afectar a la qualitat del mateix, provocant canvis en propietats tan importants com la seua textura. En aquest sentit, també és de gran interès la caracterització dels canvis patits pels productes carnis curats sotmesos a aquests mètodes de conservació (fred i APH).

Fins al moment, s'han utilitzat diverses tècniques instrumentals i sensorials per a l'avaluació de diferents paràmetres de qualitat del greix dels productes carnis cru-curats, tals com la seua textura, el tipus de greix, la quantitat de la mateixa i l'estat en el qual es troba a diferents temperatures. No obstant açò, la integritat de les mostres sotmeses a aquestes tècniques convencionals es veu afectada de forma considerable, a més de que la seua implementació en les línies

de producció és complexa i costosa. D'aquesta manera, la cerca de tècniques **no destructives**, fàcils d'implementar i de baix cost, que permeten la caracterització en línia dels productes carnis curats resulta interessant des del punt de vista tant científic com a tecnològic.

Els **ultrasons** de baixa intensitat o senyal són una tècnica d'avaluació no destructiva, ràpida, senzilla i econòmica, per la qual cosa poden ser utilitzats com una eina fiable per a la caracterització de diversos aliments i ser integrats en els sistemes de producció a fi de la seua optimització. La mesura de la velocitat dels ultrasons ha permès estimar de manera no destructiva la composició i els canvis patits durant el procés d'elaboració d'un ampli nombre d'aliments, així com de les matèries primeres empleades.

Sobre la base de l'anteriorment exposat, l'objectiu general d'aquest treball va ser avaluar la utilitat dels ultrasons de senyal per a caracteritzar de manera no destructiva els productes carnis cru-curats provinents del porc Ibèric en funció de la tipologia del greix, el seu contingut gras i les seues propietats texturals. Així mateix es pretén avaluar l'ús d'aquesta tècnica per a la caracterització no destructiva dels canvis patits durant l'emmagatzematge refrigerat de productes carnis cru-curats i després del seu tractament per altes pressions hidrostàtiques.

Per a la consecució d'aquest objectiu general, s'han dut a terme cinc estudis. En el primer, l'objectiu va ser avaluar la viabilitat de l'ús dels ultrasons per a caracteritzar el procés de cristal·lització de llard de porc Ibèric durant el seu emmagatzematge a baixes temperatures, així com, desenvolupar un model matemàtic que permetera estimar el contingut de greix sòlid durant la seua cristal·lització. Per a aconseguir aquests objectius, es van realitzar mesures de la velocitat dels ultrasons en mostres de llard Ibèric durant el seu emmagatzematge (11 dies) a diferents temperatures (0, 3, 5, 7, 10 i 20 °C). Així mateix, es va determinar el comportament tèrmic de les mostres mitjançant Calorimetria Diferencial de Barrido (DSC) i es van realitzar assajos de punció per a determinar les característiques texturals de la mostra, principalment la seua duresa. Els resultats experimentals van mostrar dos increments pronunciats en la velocitat dels ultrasons durant l'emmagatzematge isotherm. Aquest comportament es va relacionar amb la cristal·lització dels triglicèrids en funció del seu grau de

saturació, que va ser observada en els resultats obtinguts mitjançant DSC. En les mesures texturals dutes a terme durant l'emmagatzematge isoterm es va observar el mateix comportament, trobant-se dos increments pronunciats de la duresa de les mostres. D'altra banda, el procés de cristal·lització del greix en dos etapes va ser descrit adequadament mitjançant un model matemàtic basat en l'equació de Avrami, establint-se una relació entre la velocitat dels ultrasons i el temps d'emmagatzematge isoterm (% var>99.9). A més, es va desenvolupar un model matemàtic per a estimar l'evolució del percentatge de greix sòlid durant l'emmagatzematge isoterm, considerant un procés de cristal·lització en dues etapes. Per tant, les mesures de velocitat dels ultrasons van permetre caracteritzar el patró de cristal·lització del llard de porc Ibèric sotmès a un procés d'emmagatzematge isoterm a baixes temperatures, la qual cosa va donar pas al següent estudi.

El segon estudi es va dur a terme en mostres de greix subcutani (teixit adipós) de porcs Ibèrics alimentats en dos diferents sistemes (montanera i cebo). L'objectiu d'aquest apartat va ser avaluar l'ús dels ultrasons per a caracteritzar els canvis texturals del teixit adipós que tenen lloc durant l'emmagatzematge a baixes temperatures, així com discriminar entre els dos tipus de greix. Per a açò, es van realitzar mesures de la velocitat dels ultrasons en els greixos durant el seu emmagatzematge isoterm durant 20 dies, assajant-se diferents temperatures (0, 2, 5, 7 i 10 °C). Els canvis en la duresa dels greixos durant l'emmagatzematge es van determinar mitjançant assajos de punció. La composició del perfil d'àcids grassos i el comportament tèrmic dels dos tipus de greix van ser obtinguts mitjançant anàlisi per cromatografia de gasos i mesures de DSC, respectivament. Així, en ambdues grasses, es van observar dos increments pronunciats de la seua duresa durant l'emmagatzematge, igual que en l'estudi previ amb el llard de porc. Aquests canvis en la textura van ser atribuïts a la cristal·lització de triglicèrids amb diferent grau d'insaturació, fet que es va correspondre amb els dos pics de cristal·lització de greix trobats en les anàlisis de DSC. D'altra banda, el greix de cebo va presentar valors mitjans de la duresa superiors ($p<0.05$) als del greix de montanera durant tot el període d'emmagatzematge, la qual cosa va permetre discriminar entre els dos tipus de greix. Les diferències en la duresa es van relacionar amb el major contingut ($p<0.05$) d'àcids grassos saturats de les mostres

de cebo comparat amb les de montanera. De manera similar a la duresa, les mesures ultrasòniques van permetre observar dos augments pronunciats en la velocitat durant el temps d'emmagatzematge, així com discriminar entre els dos tipus de greix. En aquest sentit, la velocitat dels ultrasons després de la cristal·lització dels triglicèrids més saturats va ser 2.8 % superior per a cebo que per a montanera, sent aquest percentatge del 5.2 % després de la cristal·lització de la totalitat de triglicèrids. Finalment, tant els canvis texturals, com els de la velocitat dels ultrasons observats durant el procés de cristal·lització dels dos greixos, van ser descrits adequadament mitjançant un model matemàtic basat en l'equació de Avrami. Així doncs, els resultats obtinguts van posar de manifest que les mesures d'ultrasons poden ser utilitzades per a caracteritzar de manera no destructiva la cristal·lització del greix subcutani de porc Ibèric i els canvis en les seues propietats texturals ocorreguts durant el seu emmagatzematge a baixes temperatures, així com per a discriminar entre els dos tipus de greix.

Dels resultats obtinguts en els dos primers treballs, es va confirmar la viabilitat de l'ús dels ultrasons per al monitoratge dels processos de cristal·lització de greix de porc ibèric, que donen lloc a canvis texturals en la mateixa, durant l'emmagatzematge refrigerat, així com per a discriminar entre greixos de diferent origen (montanera i cebo). Un altre dels objectius de la Tesi era estudiar l'ús dels ultrasons per a estimar el contingut gras i l'estat del greix en productes carnis curats, on el greix és únicament un component del sistema, així com per a discriminar aquests productes en funció del tipus de greix amb el qual han sigut elaborats. A diferència de la matèria primera assajada en els dos primers treballs, aquests productes estan formats per teixit magre i grassa i han sigut sotmesos a un procés de curat. En un primer cas, es va treballar amb sistemes model composts de carn magra i grassa (picades i embotides), la qual cosa permet disposar d'una major homogeneïtat composicional en les mostres que la trobada en productes com el pernil curat. D'aquesta manera, el tercer estudi es va realitzar en salsitxes curades elaborades amb diferent contingut i tipus de greix. L'objectiu de l'estudi va ser el d'avaluar la viabilitat de l'ús dels ultrasons per a determinar el contingut de greix i el seu estat, així com per a discriminar entre els diferents tipus de greix utilitzats en la seua formulació. Es van elaborar diferents lots de salsitxes cru-curades preparades amb diferents tipus

de greix (montanera, cebo, llard i oli de gira-sol) i nivells de contingut gras (3-17 %). Es van realitzar mesures de la velocitat dels ultrasons a diferents temperatures (2, 6, 10, 15, 20,25 i 30 °C), també es va determinar el perfil d'àcids grassos per cromatografia de gasos i el comportament fundent de les mostres mitjançant mesures de DSC i finalment, es va determinar la composició química de les salsitxes. Els resultats van mostrar que la composició del perfil d'àcids grassos (grau de saturació) va afectar al comportament fundent de les mostres (temperatures i entalpies de fusió), la qual cosa va permetre distingir entre els diferents lots de salsitxes. D'altra banda, per a tots els lots de salsitxes amb alt contingut de greix, es va observar un descens en la velocitat mitjana dels ultrasons amb l'augment de la temperatura en un rang de 2 a 25 °C. El descens de la velocitat va ser relacionada amb els resultats obtinguts en les anàlisis de DSC que van mostrar que per a aqueix rang de temperatures es va presentar una fusió pronunciada dels greixos. Per tant a major temperatura, major percentatge de greix fos i menor velocitat dels ultrasons. Així, es van trobar relacions lineals significatives ($p < 0.05$) entre el percentatge de greix fos en les mostres i la velocitat dels ultrasons, que van ser diferents per a les salsitxes elaborades amb diferents tipus de greix ($R > 0.97$). Per tant, els ultrasons foren capaços no solament d'estimar el percentatge de greix fos, sinó també d'identificar els diferents tipus de greix utilitzats en la formulació de les salsitxes. D'altra banda, la dependència de la velocitat dels ultrasons amb la temperatura va permetre l'estimació de la composició, i especialment del contingut en greix (%var 96.1), a través de la mesura de la velocitat dels ultrasons en les salsitxes a 2°C i 25°C i emprant un model semi-empíric. Aquests resultats revelen la possibilitat d'utilitzar els ultrasons com a eina no destructiva per a distingir el tipus de greix contingut en productes carnis cru-curats formulats mitjançant mesclades de carn magra i grassa, així com determinar el contingut i estat del greix, la qual cosa contribuiria a una millor classificació d'aquests productes.

Després d'haver observat que els ultrasons resulten ser una tècnica adequada per a caracteritzar de manera no destructiva el greix de porc Ibèric i els productes carnis cru-curats formulats (sistemes model de composició homogènia) elaborats a partir d'aquesta, en el següent treball se estudià l'aplicació de la tècnica en pernil Ibèric curat, on existeix una major heterogeneïtat

composicional. Així doncs, en el quart estudi, es va avaluar la possibilitat de l'aplicació dels ultrasons no solament per a caracteritzar la composició i textura del pernil Ibèric, sinó també per a caracteritzar els possibles canvis que pot patir el mateix com a conseqüència de la influència que tenen els processos de conservació i emmagatzematge. En aquest sentit, es va determinar la viabilitat de l'ús d'ultrasons per a estimar l'efecte que tant el tractament per altes pressions, com l'emmagatzematge a baixes temperatures, pot exercir sobre les propietats texturals del pernil Ibèric. A tal fi, es van dur a terme mesures de la velocitat dels ultrasons en dos diferents lots de pernil Ibèric tallat, apilat i envasat a buit. En el primer, es va estudiar l'efecte de les altes pressions (600 MPa/6 min) i les mesures d'ultrasons es van realitzar considerant un rang de temperatures de 2 a 25°C (2, 6, 10, 15, 20 i 25 °C) sobre mostres tractades i no tractades, de dues zones diferents del pernil (punta i *babilla). En el segon, es va estudiar l'efecte de l'emmagatzematge refrigerat (6°C) i les mesures d'ultrasons es van realitzar únicament a aquesta temperatura a l'inici i al final del període d'emmagatzematge (120 dies). En tots dos estudis, les mesures ultrasòniques es van realitzar sobre la superfície del paquet i es van complementar amb anàlisi de textura instrumental i composició química. Els resultats van mostrar que el contingut gras del pernil Ibèric va influir de manera significativa ($p < 0.05$) en la duresa de les mostres ($R > 0.80$). D'altra banda, es va observar que existia una relació lineal ($p < 0.05$) entre la temperatura i la velocitat dels ultrasons ($R > 0.96$), disminuint aquesta amb l'augment de la temperatura, sent aquelles zones el contingut gras de les quals era més elevat en les quals major caiguda de la velocitat es va trobar ($-2.5 \text{ m/s } ^\circ\text{C}^{-1}$ per a mostres amb %greix $> 36.34 \%$). Aquest fet es va relacionar amb la disminució del ràtio grassa sòlida/líquida en les mostres, augmentant el contingut de greix líquid, disminuint la duresa i per tant la velocitat. Així, es va trobar una relació lineal significativa ($p < 0.05$) entre la duresa de les mostres i la velocitat de propagació dels ultrasons ($R > 0.84$), observant-se que a major duresa de les mostres, major velocitat de propagació dels ultrasons. D'altra banda, el tractament per altes pressions va implicar canvis estructurals en el pernil, en concret, es va produir tras el tractament un increment de la duresa del 18 % per a les mostres de punta (%greix $> 36.34 \%$) i un 12 % per a les de babilla (%greix $< 21.07 \%$), diferència que pot estar relacionada amb el major contingut de greix en les mostres de punta. Aquests canvis en la duresa van donar lloc a un

increment en la velocitat dels ultrasons, observant-se un augment de 13 m/s i 9 m/s en mostres de punta i babilla, respectivament. D'aquesta forma, els ultrasons han permès caracteritzar de manera no destructiva els canvis texturals que van tenir lloc després del tractament per altes pressions en pernil Ibèric tallat i envasat a buit, així com discriminar entre paquets de dues zones diferents del pernil. Finalment, l'emmagatzematge en refrigeració va provocar un augment significatiu ($p < 0.05$) en la duresa de les mostres (mitjana de 1.10 N) i en la velocitat dels ultrasons (mitjana de 70 m/s). Aquest augment es va relacionar amb la cristal·lització del greix i per tant amb l'augment del ràtio grassa sòlida/líquida. Els resultats mostren que les mesures no destructives d'ultrasons van permetre avaluar els canvis texturals ocorreguts per l'emmagatzematge a baixes temperatures del pernil Ibèric, tallat i envasat a buit. Per tant, els ultrasons resulten ser una eina útil per a avaluar i controlar de manera no destructiva, el contingut de greix i la textura del pernil Ibèric envasament a buit així com els canvis ocorreguts després del seu tractament per altes pressions o durant el seu emmagatzematge a temperatures de refrigeració.

S'ha demostrat que les tècniques d'ultrasons per contacte directe realitzades en aquest treball permeten l'avaluació no destructiva de productes carnis cru-curats envasats a buit. No obstant açò, per a la realització de les mesures és necessari l'ús d'un material d'acoble sobre el film plàstic del paquet, la qual cosa porta aparellat la necessitat de la seua col·locació i posterior retirada. En aquest sentit, l'ús de tècniques ultrasòniques sense contacte permetria un estalvi de temps i de recursos en la realització de mesures acústiques en aquest tipus de productes carnis. D'altra banda, en aquest treball, les mesures d'ultrasons s'han dut a terme amb un transductor d'1 MHz amb l'objecte de mesurar propietats macroscòpiques, com la composició mitjana o la textura, d'un àrea de mesura relativament àmplia. L'ús de majors freqüències, obriria les portes a una major focalització de les mesures, la qual cosa permetria analitzar aspectes com l'estructura dels teixits carnis. En aquest context, es va realitzar un cinquè treball amb l'objectiu d'implementar un altre tipus de tècniques acústiques sense contacte i avaluar la seua aplicació per a la caracterització de productes carnis cru-curats. D'una banda, es van realitzar mesures de la velocitat dels ultrasons sense contacte i per contacte en paquets de pernil tallat i envasat a buit amb

diferents espessors. Mitjançant les mesures sense contacte va ser possible realitzar de forma simultània la mesura de la velocitat i de l'espessor de la mostra sense necessitat d'un calibre. En referència als resultats obtinguts a partir de les mesures sense contacte, la velocitat mitjana en els paquets va ser de 1846 m/s, mentre que per a les mesures per contacte va ser de 1842 m/s. Les desviacions entre les mesures van ser relacionades en gran mesura amb l'heterogeneïtat de l'estructura i composició de la mostra. No obstant açò, es va trobar una adequada correlació ($p < 0.05$) entre les dues tècniques, per la qual cosa tant l'espessor dels paquets com la velocitat dels ultrasons poden ser estimats satisfactòriament amb mesures sense contacte. Així doncs, es va demostrar la viabilitat de l'ús dels ultrasons sense contacte per a la caracterització del pernil curat, fent les mesures més senzilles i ràpides. D'altra banda, es van dur a terme mesures de microscòpia per barrido acústic en mostres de pernil curat (1 mm d'espessor) i en xoriço (5 mm d'espessor) a 6 °C. Es van obtenir imatges que van mostrar que existeixen diferències en la intensitat de la reflexió del senyal dels ultrasons sobre la mostra, trobant-se dues regions de la imatge diferents. La regió amb major intensitat de reflexió del senyal va correspondre al teixit magre, mentre que una menor intensitat va ser obtinguda per al teixit gras. Les mesures van presentar una resolució espacial sobre la superfície de la mostra (eixos x i y) de 1 mm i de 300 μm sobre la profunditat de la mateixa (eix z). Aquestes mesures presenten l'avantatge de poder fer una anàlisi de l'estructura de mostres opaques a la llum, com és el cas dels productes carnis, però que poden ser travessats per a la seua anàlisi per ones ultrasòniques. Així doncs, la microscòpia acústica va permetre la caracterització dels diferents teixits existents en els productes carnis curats, la qual cosa resulta útil per a predir el seu contingut en greix i la seua distribució a nivell microscòpic, afavorint la classificació dels productes. La implementació d'aquestes dues tècniques acústiques permetria la caracterització no destructiva de productes carnis curats, millorant i optimitzant els processos de producció i el control de qualitat dels mateixos.

Finalment, es pot concloure que les mesures dels ultrasons han permés caracteritzar i determinar de manera no destructiva la composició i textura de productes carnis cru-curats, així com discriminar entre diferents lots en funció del tipus i el contingut de greix. A més, van resultar ser una ferramenta fiable,

ràpida i econòmica per a monitoritzar els canvis texturals ocorreguts després de l'aplicació de tractaments de conservació per altes pressions i durant processos d'emmagatzemament refrigerat, la qual cosa pot permetre la millora i optimització dels processos d'elaboració i distribució dels productes carnis crurats. L'ús de tècniques sense contacte permetria reduir els temps de mesura, a l'eliminar la necessitat del mig d'acoble i no ser necessària una mesura independent de la grossària de la mostra.