

RESUMEN

Los productos cárnicos curados provenientes del cerdo Ibérico son muy apreciados por el consumidor como consecuencia de su elevada calidad tanto organoléptica como nutricional. El aumento de la demanda de estos productos en el mercado empuja a las industrias productoras a una mejora continua, buscando nuevas formulaciones y presentaciones, así como, optimizando los procesos de elaboración e implementando nuevas técnicas de conservación y distribución. La calidad final de los productos cárnicos curados puede variar tanto por la materia prima utilizada, como por los diferentes procesos a los que son sometidos. En este sentido, la **grasa** es uno de los principales componentes que influye en la calidad y que a su vez, depende de **la raza y la alimentación del animal**. Así pues, el contenido de grasa, así como el estado físico (líquido y/o sólido) en el que se encuentre, afectarán a las propiedades sensoriales y en particular a la textura de los productos cárnicos curados. Por lo tanto, resulta de interés evaluar el **contenido, estado y tipología** de la grasa para estimar la calidad de los productos cárnicos crudo-curados.

En el momento actual, el consumo de jamón ibérico está desplazándose de la compra de piezas enteras para su loncheo manual, a productos loncheados mecánicamente y envasados al vacío. Este formato de producto hace necesario el uso adicional de tecnologías convencionales de conservación, como el **almacenamiento refrigerado**, o de nuevas tecnologías como las **altas presiones hidrostáticas** (APH). Estas técnicas de conservación permiten prolongar la vida útil del producto pero pueden afectar a la calidad del mismo, provocando cambios en propiedades tan importantes como su textura. En este sentido, también es de gran interés la caracterización de los cambios sufridos por los productos cárnicos curados sometidos a estos métodos de conservación (frio y APH).

Hasta el momento, se han utilizado diversas técnicas instrumentales y sensoriales para la evaluación de diferentes parámetros de calidad de la grasa de los productos cárnicos crudo-curados, tales como su textura, el tipo de grasa, la cantidad de la misma y el estado en el que se encuentra a diferentes temperaturas.

No obstante, la integridad de las muestras sometidas a estas técnicas convencionales se ve afectada de forma considerable, además de que su implementación en las líneas de producción es compleja y costosa. De esta manera, la búsqueda de técnicas **no destructivas**, fáciles de implementar y de bajo coste, que permitan la caracterización en línea de los productos cárnicos curados resulta interesante desde el punto de vista tanto científico como tecnológico.

Los **ultrasonidos** de baja intensidad o señal son una técnica de evaluación no destructiva, rápida, sencilla y económica, por lo que pueden ser utilizados como una herramienta fiable para la caracterización de diversos alimentos y ser integrados en los sistemas de producción con objeto de su optimización. La medida de la velocidad de los ultrasonidos ha permitido estimar de manera no destructiva la composición y los cambios sufridos durante el proceso de elaboración de un amplio número de alimentos, así como de las materias primas empleadas.

En base a lo anteriormente expuesto, el objetivo general de este trabajo fue evaluar la utilidad de los ultrasonidos de señal para caracterizar de manera no destructiva los productos cárnicos crudo-curados provenientes del cerdo Ibérico en función de la tipología de la grasa, su contenido graso y sus propiedades texturales. Asimismo se pretende evaluar el uso de esta técnica para la caracterización no destructiva de los cambios sufridos durante el almacenamiento refrigerado de productos cárnicos crudo-curados y tras su tratamiento por altas presiones hidrostáticas.

Para la consecución de este objetivo general, se han llevado a cabo cinco estudios. En el primero, el objetivo fue evaluar la viabilidad del uso de los ultrasonidos para caracterizar el proceso de cristalización de manteca de cerdo Ibérico durante su almacenamiento a bajas temperaturas, así como, desarrollar un modelo matemático que permitiera estimar el contenido de grasa sólida durante su cristalización. Para alcanzar estos objetivos, se realizaron medidas de la velocidad de los ultrasonidos en muestras de manteca Ibérica durante su almacenamiento (11 días) a diferentes temperaturas (0, 3, 5, 7, 10 y 20 °C). Asimismo, se determinó el comportamiento térmico de las muestras mediante

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y se realizaron ensayos de punción para determinar las características texturales de la muestra, principalmente su dureza. Los resultados experimentales mostraron dos incrementos pronunciados en la velocidad de los ultrasonidos durante el almacenamiento isoterma. Este comportamiento se relacionó con la cristalización de los triglicéridos en función de su grado de saturación, que fue observada en los resultados obtenidos mediante DSC. En las medidas texturales llevadas a cabo durante el almacenamiento isoterma se observó el mismo comportamiento, encontrándose dos incrementos pronunciados de la dureza de las muestras. Por otro lado, el proceso de cristalización de la grasa en dos etapas fue descrito adecuadamente mediante un modelo matemático basado en la ecuación de Avrami, estableciéndose una relación entre la velocidad de los ultrasonidos y el tiempo de almacenamiento isoterma (% var>99.9). Además, se desarrolló un modelo matemático para estimar la evolución del porcentaje de grasa sólida durante el almacenamiento isoterma, considerando un proceso de cristalización en dos etapas. Por lo tanto, las medidas de velocidad de los ultrasonidos permitieron caracterizar el patrón de cristalización de la manteca de cerdo Ibérica sometida a un proceso de almacenamiento isoterma a bajas temperaturas, lo que dio paso al siguiente estudio.

El segundo estudio se llevó a cabo en muestras de grasa subcutánea (tejido adiposo) de cerdos Ibéricos alimentados en dos diferentes sistemas (montanera y cebo). El objetivo de este apartado fue evaluar el uso de los ultrasonidos para caracterizar los cambios texturales del tejido adiposo que tienen lugar durante el almacenamiento a bajas temperaturas, así como discriminar entre los dos tipos de grasa. Para ello, se realizaron medidas de la velocidad de los ultrasonidos en las grasas durante su almacenamiento isoterma durante 20 días, ensayándose diferentes temperaturas (0, 2, 5, 7 y 10 °C). Los cambios en la dureza de las grasas durante el almacenamiento se determinaron mediante ensayos de punción. La composición del perfil de ácidos grasos y el comportamiento térmico de los dos tipos de grasa fueron obtenidos mediante análisis por cromatografía de gases y medidas de DSC, respectivamente. Así, en ambas grasas, se observaron dos incrementos pronunciados de su dureza durante el almacenamiento, al igual que en el estudio previo con la manteca de cerdo. Estos cambios en la textura fueron

atribuidos a la cristalización de triglicéridos con diferente grado de insaturación, hecho que se correspondió con los dos picos de cristalización de grasa encontrados en los análisis de DSC. Por otro lado, la grasa de cebo presentó valores medios de la dureza superiores ($p < 0.05$) a los de la grasa de montanera durante todo el periodo de almacenamiento, lo que permitió discriminar entre los dos tipos de grasa. Las diferencias en la dureza se relacionaron con el mayor contenido ($p < 0.05$) de ácidos grasos saturados de las muestras de cebo comparado con las de montanera. De manera similar a la dureza, las medidas ultrasónicas permitieron observar dos aumentos pronunciados en la velocidad durante el tiempo de almacenamiento, así como discriminar entre los dos tipos de grasa. En este sentido, la velocidad de los ultrasonidos tras la cristalización de los triglicéridos más saturados fue 2.8 % superior para cebo que para montanera, siendo este porcentaje del 5.2 % tras la cristalización de la totalidad de triglicéridos. Finalmente, tanto los cambios texturales, como los de la velocidad de los ultrasonidos observados durante el proceso de cristalización de las dos grasas, fueron descritos adecuadamente mediante un modelo matemático basado en la ecuación de Avrami. Así pues, los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las medidas de ultrasonidos pueden ser utilizadas para caracterizar de manera no destructiva la cristalización de la grasa subcutánea de cerdo Ibérico y los cambios en sus propiedades texturales ocurridos durante su almacenamiento a bajas temperaturas, así como para discriminar entre los dos tipos de grasa.

De los resultados obtenidos en los dos primeros trabajos, se confirmó la viabilidad del uso de los ultrasonidos para la monitorización de los procesos de cristalización de grasa de cerdo ibérico, que dan lugar a cambios texturales en la misma, durante el almacenamiento refrigerado, así como para discriminar entre grasas de diferente origen (montanera y cebo). Otro de los objetivos de la Tesis era estudiar el uso de los ultrasonidos para estimar el contenido graso y el estado de la grasa en productos cárnicos curados, donde la grasa es únicamente un componente del sistema, así como para discriminar estos productos en función del tipo de grasa con el que han sido elaborados. A diferencia de la materia prima ensayada en los dos primeros trabajos, estos productos están formados por tejido magro y grasa y han sido sometidos a un proceso de curado. En un primer caso,

se trabajó con sistemas modelo a base de carne magra y grasa (picadas y embutidas), lo que permite disponer de una mayor homogeneidad composicional en las muestras que la encontrada en productos como el jamón curado. De esta manera, el tercer estudio se realizó en salchichas curadas elaboradas con diferente contenido y tipo de grasa. El objetivo del estudio fue el de evaluar la viabilidad del uso de los ultrasonidos para determinar el contenido de grasa y su estado, así como para discriminar entre los distintos tipos de grasa utilizados en su formulación. Se elaboraron diferentes lotes de salchichas crudo-curadas preparadas con distintos tipos de grasa (montanera, cebo, manteca y aceite de girasol) y niveles de contenido graso (desde 3 a 17 %). Se realizaron medidas de la velocidad de los ultrasonidos a diferentes temperaturas (2, 6, 10, 15, 20, 25 y 30 °C), también se determinó el perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases y el comportamiento fundente de las muestras mediante medidas de DSC y finalmente, se determinó la composición química de las salchichas. Los resultados mostraron que la composición del perfil de ácidos grasos (grado de saturación) afectó al comportamiento fundente de las muestras (temperaturas y entalpías de fusión), lo que permitió distinguir entre los diferentes lotes de salchichas. Por otra parte, para todos los lotes de salchichas con alto contenido de grasa, se observó un descenso en la velocidad media de los ultrasonidos con el aumento de la temperatura en un rango de 2 a 30 °C. El descenso de la velocidad fue relacionada con los resultados obtenidos en los análisis de DSC que mostraron que para ese rango de temperaturas se presentó una fusión pronunciada de las grasas. Por lo tanto, a mayor temperatura, mayor porcentaje de grasa fundida y menor velocidad de los ultrasonidos. Así, se encontraron relaciones lineales significativas ($p < 0.05$) entre el porcentaje de grasa fundida en las muestras y la velocidad de los ultrasonidos, que fueron diferentes para las salchichas elaboradas con distintos tipos de grasa. Por lo tanto, los ultrasonidos fueran capaces no solo de estimar el porcentaje de grasa fundida, sino también de identificar los distintos tipos de grasa utilizados en la formulación de las salchichas. Por otro lado, la dependencia de la velocidad de los ultrasonidos con la temperatura permitió la estimación de la composición, y especialmente del contenido en grasa (% var 96.1), a través de la medida de la velocidad de los ultrasonidos en las salchichas a 2 y 25 °C y empleando un modelo semi-empírico. Estos resultados revelan la posibilidad de utilizar los ultrasonidos como

herramienta no destructiva para distinguir el tipo de grasa contenida en productos cárnicos crudo-curados formulados mediante mezclas de carne magra y grasa, así como determinar el contenido y estado de la grasa, lo que contribuiría a una mejor clasificación de estos productos.

Tras haber observado que los ultrasonidos resultan ser una técnica adecuada para caracterizar de manera no destructiva la grasa de cerdo Ibérico y los productos cárnicos crudo-curados formulados (sistemas modelo de composición homogénea) elaborados a partir de esta, en el siguiente trabajo se estudió la aplicación de la técnica en jamón Ibérico curado, donde existe una mayor heterogeneidad composicional. Así pues, en el cuarto estudio, se evaluó la posibilidad de la aplicación de los ultrasonidos no solo para caracterizar la composición y textura del jamón Ibérico, sino también para caracterizar los posibles cambios que puede sufrir el mismo como consecuencia de la influencia que tienen los procesos de conservación y almacenamiento. En este sentido, se determinó la viabilidad del uso de ultrasonidos para estimar el efecto que tanto el tratamiento por altas presiones, como el almacenamiento a bajas temperaturas, puede ejercer sobre las propiedades texturales del jamón Ibérico. A tal fin, se llevaron a cabo medidas de la velocidad de los ultrasonidos en dos diferentes lotes de jamón Ibérico loncheado, apilado y envasado al vacío. En el primero, se estudió el efecto de las altas presiones (600 MPa/6 min) y las medidas de ultrasonidos se realizaron considerando un rango de temperaturas de 2 a 25 °C (2, 6, 10, 15, 20 and 25 °C) sobre muestras tratadas y no tratadas, de dos zonas diferentes del jamón (punta y babilla). En el segundo, se estudió el efecto del almacenamiento en refrigeración (6 °C) y las medidas de ultrasonidos se realizaron únicamente a esta temperatura al inicio y al final del periodo de almacenamiento (120 días). En ambos estudios, las medidas ultrasónicas se realizaron sobre la superficie del paquete y se complementaron con análisis de textura instrumental y composición química. Los resultados mostraron que el contenido graso del jamón Ibérico influyó de manera significativa ($p < 0.05$) en la dureza de las muestras ($R > 0.80$). Por otra parte, se observó que existía una relación lineal ($p < 0.05$) entre la temperatura y la velocidad de los ultrasonidos ($R > 0.96$), disminuyendo ésta con el aumento de la temperatura, siendo aquellas zonas cuyo contenido graso era más elevado, en las que mayor caída de la

velocidad se encontró ($-2.5 \text{ m/s } ^\circ\text{C}^{-1}$ para muestras con $\%grasa > 36.34 \%$). Este hecho se relacionó con la disminución del ratio grasa sólida/líquida en las muestras, aumentando el contenido de grasa líquida, disminuyendo la dureza y por tanto la velocidad. Así, se encontró una relación lineal significativa ($p < 0.05$) entre la dureza de las muestras y la velocidad de propagación los ultrasonidos ($R > 0.84$), observándose que a mayor dureza de las muestras, mayor velocidad de propagación de los ultrasonidos. Por otro lado, el tratamiento por altas presiones implicó cambios estructurales en el jamón, en concreto, se produjo tras el tratamiento un incremento de la dureza del 18 % para las muestras de punta ($\%grasa > 36.34 \%$) y un 12 % para las de babilla ($\%grasa < 21.07 \%$), diferencia que puede estar relacionada con el mayor contenido de grasa en las muestras de punta. Estos cambios en la dureza dieron lugar a un incremento en la velocidad de los ultrasonidos, observándose un aumento de 13 m/s y 9 m/s en muestras de punta y babilla, respectivamente. De esta forma, los ultrasonidos han permitido caracterizar de manera no destructiva los cambios texturales que tuvieron lugar después del tratamiento por altas presiones en jamón Ibérico loncheado y envasado al vacío, así como discriminar entre paquetes de dos zonas diferentes del jamón. Por último, el almacenamiento en refrigeración provocó un aumento significativo ($p < 0.05$) en la dureza de las muestras (promedio de 1.10 N) y en la velocidad de los ultrasonidos (promedio de 70 m/s). Este aumento se relacionó con la cristalización de la grasa y por lo tanto, con el aumento del ratio grasa sólida/líquida. Los resultados muestran que las medidas no destructivas de ultrasonidos permitieron evaluar los cambios texturales ocurridos por el almacenamiento a bajas temperaturas del jamón Ibérico, loncheado y envasado al vacío. Por lo tanto, los ultrasonidos resultan ser una herramienta útil para evaluar y controlar de manera no destructiva, el contenido de grasa y la textura del jamón Ibérico envasado al vacío, así como los cambios ocurridos después de su tratamiento por altas presiones o durante su almacenamiento a temperaturas de refrigeración.

Se ha demostrado que las técnicas de ultrasonidos por contacto directo realizadas en este trabajo permiten la evaluación no destructiva de productos cárnicos crudo-curados envasados al vacío. Sin embargo, para la realización de las medidas es necesario el uso de un material de acople sobre el film plástico del

paquete, lo que lleva aparejado la necesidad de su colocación y posterior retirada. En este sentido, el uso de técnicas ultrasónicas sin contacto permitiría un ahorro de tiempo y de recursos en la realización de medidas acústicas en este tipo de productos cárnicos. Por otro lado, en este trabajo, las medidas de ultrasonidos se han llevado a cabo con un transductor de 1MHz con el objeto de medir propiedades macroscópicas, como la composición media o la textura, de un área de medida relativamente amplia. El uso de mayores frecuencias, abriría las puertas a una mayor focalización de las medidas, lo que permitiría analizar aspectos como la estructura de los tejidos cárnicos. En este contexto, se realizó un quinto trabajo con el objetivo de implementar otro tipo de técnicas acústicas sin contacto y evaluar su aplicación para la caracterización de productos cárnicos crudo-curados. Por un lado, se realizaron medidas de la velocidad de los ultrasonidos sin contacto y por contacto en paquetes de jamón loncheado y envasado a vacío con diferentes espesores. Mediante las medidas sin contacto fue posible realizar de forma simultánea la medida de la velocidad y del espesor de la muestra sin necesidad de un calibre. En referencia a los resultados obtenidos a partir de las medidas sin contacto, la velocidad media en los paquetes fue de 1846 m/s, mientras que para las medidas por contacto fue de 1842 m/s. Las desviaciones entre las medidas fueron en gran medida relacionadas con la con la heterogeneidad de la estructura y composición de la muestra. No obstante, se encontró una adecuada correlación ($p < 0.05$) entre las dos técnicas, por lo que tanto el espesor de los paquetes como la velocidad de los ultrasonidos pueden ser estimados satisfactoriamente con medidas sin contacto. Así pues, se demostró la viabilidad del uso de los ultrasonidos sin contacto para la caracterización del jamón curado, haciendo las medidas más sencillas y rápidas. Por otro lado, se llevaron a cabo medidas de microscopía por barrido acústico en muestras de jamón curado (1 mm de espesor) y en chorizo (5 mm de espesor) a 6 °C. Se obtuvieron imágenes que mostraron que existen diferencias en la intensidad de la reflexión de la señal de los ultrasonidos sobre la muestra, encontrándose dos regiones de la imagen diferentes. La región con mayor intensidad de reflexión de la señal correspondió al tejido magro, mientras que una menor intensidad fue obtenida para el tejido graso. Las medidas presentaron una resolución espacial sobre la superficie de la muestra (ejes x e y) de 1 mm y de 300 μm sobre la profundidad de la misma (eje z). Estas medidas presentan la ventaja de poder

hacer un análisis de la estructura de muestras opacas a la luz, como es el caso de los productos cárnicos, pero que pueden ser atravesados para su análisis por ondas ultrasónicas. Así pues, la microscopía acústica permitió la caracterización de los distintos tejidos existentes en los productos cárnicos curados, lo que resulta útil para predecir su contenido en grasa y su distribución a nivel microscópico, favoreciendo la clasificación de los productos. La implementación de estas dos técnicas acústicas permitiría la caracterización no destructiva de productos cárnicos curados, mejorando y optimizando los procesos de producción y el control de calidad de los mismos.

Finalmente, se puede concluir que las medidas de los ultrasonidos han permitido caracterizar y determinar de manera no destructiva la composición y textura de productos cárnicos crudo-curados, así como discriminar entre diferentes lotes en función del tipo y el contenido de grasa. Además, resultaron ser una herramienta fiable, rápida y económica para monitorizar los cambios texturales ocurridos tras la aplicación de tratamientos de conservación por altas presiones y durante procesos de almacenamiento refrigerado, lo que puede permitir la mejora y optimización de los procesos de elaboración y distribución de los productos cárnicos crudo-curados. El uso de técnicas sin contacto permitiría reducir los tiempos de medida, al eliminar la necesidad del medio de acople y no ser necesaria una medida independiente del espesor de la muestra.