

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Departamento de Tecnología de Alimentos



**EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DIFUSIÓN DEL
NITRATO DE SODIO DURANTE EL SALADO DEL JAMÓN**

MÁSTER EN GESTIÓN Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

**Presentada por:
Lucia Escrivà Prats**

**Dirigida por:
Dra. Gabriela Clemente Polo
Dra. Neus Sanjuán Pellicer**

Valencia, 2011

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DIFUSIÓN DEL NITRATO DE SODIO DURANTE EL SALADO DEL JAMÓN

Escrivà, L.; Clemente, G.¹; Sanjuán, N.¹; Gómez, J.¹

RESUMEN

En el proceso de elaboración del jamón curado se emplean sales de curado, por ejemplo el nitrato de sodio (NaNO_3). El estudio de la difusividad de estas sales 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.

La temperatura es un parámetro fundamental en cualquier proceso de difusión. En el presente trabajo, se estudió el efecto de la temperatura sobre la difusión del nitrato de sodio (NaNO_3) durante la elaboración del jamón curado, tomando como modelo de estudio el músculo *Semimembranosus* de la pierna de cerdo. Se prepararon muestras cilíndricas de carne, las cuales fueron sumergidas en bandejas que contenían una salmuera saturada de nitrato de sodio. Estas bandejas se introdujeron en cámaras a temperaturas de 4, 8 y 12°C y una humedad relativa del 95%. Cada determinado tiempo, se extrajo de la salmuera una muestra cilíndrica y se obtuvieron dos secciones, una interna y una externa. Posteriormente se determinó el contenido en nitratos tanto de la parte interna como de la externa. La determinación de los nitratos se realizó por reducción de éstos a nitritos mediante una columna de cadmio y su posterior determinación mediante el método espectrofotométrico. La modelización de los datos experimentales se llevó a cabo mediante un modelo difusivo.

Se observó una influencia de la temperatura en la difusión del nitrato en la parte interna de las muestras. Dichas influencia no fue observada en la parte externa. En cuanto a la modelización, los valores de difusividad efectiva obtenidos aumentaron al aumentar la temperatura. No obstante este aumento no fue muy elevado.

PALABRAS CLAVE: Nitrato, salado, modelo difusivo, temperatura, transferencia de materia.

RESUM

En el procés d'elaboració del pernil curat s'empren sals de curat, per exemple el nitrat de sodi (NaNO_3). L'estudi de la difusivitat d'aquestes sals és molt important per tal de determinar el temps necessari per a obtenir unes característiques òptimes, tant de qualitat com sanitàries, en el producte acabat.

¹ GRUPO ASPA (Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. C/ Camino de Vera, s/n, 46022, Valencia, España.

La temperatura és un paràmetre fonamental en qualsevol procés de difusió. En el present treball, es va estudiar l'efecte de la temperatura sobre la difusió del nitrat de sodi (NaNO_3) en el pernil, prenent com a model d'estudi el múscul *Semimembranosus*. Es van preparar mostres cilíndriques de carn, que es van submergir en safates que contenen una salmorra saturada de nitrat de sodi. Després les safates es van introduir en cambres a temperatures de 4, 8 i 12°C amb una humitat relativa del 95%. Cada determinat temps, es va extreure de la salmorra una mostra cilíndrica i es va obtenir una secció interna i una externa de cada mostra. Posteriorment es va determinar el contingut en nitrats tant de la part interna com de la externa. La determinació dels nitrats es va realitzar mitjançant la seua reducció a nitrits en una columna de cadmi i la seua posterior mesura utilitzant el mètode espectrofotomètric.

Es va observar una influència de la temperatura en la difusió del nitrat en la parte interna de les mostres. Aquesta influència no va ser observada en la part externa. Respecte a la modelització, els valors de difusivitat efectiva obtinguts augmentaren conforme augmentava la temperatura. No obstant això, aquest increment no fou massa elevat.

PARAULES CLAU: Nitrat, salat, model difusiu, temperatura, transferència de matèria.

ABSTRACT

During manufacturing process of cured ham curing salts, for example sodium nitrate (NaNO_3), are used. The study of the diffusion of these salts is very important for the determination of the time needed to obtain a final product with optimal quality and healthy.

Temperature is a key parameter in any diffusion process. In this work, we studied the effect of temperature on the diffusion of sodium nitrate (NaNO_3) in the ham, taking as a system model the *Semimembranosus* muscle from pork leg. Cylindrical samples of meat were prepared. They were immersed in trays with a saturated brine of sodium nitrate. Following, the trays were introduced into chambers at temperatures of 4, 8 and 12°C with a relative humidity of 95%. After some time, a cylindrical sample was extracted and two sections were obtained, an internal and an external. The nitrate content of both sections of each sample was determined. For the determination, nitrate was reduced to nitrite by means of cadmium column and the measurement of its content was done by spectrophotometry.

An influence of temperature on diffusion of nitrate was observed in the internal part of the samples. This influence was not observed in the external part. With respect to modelling, the obtained effective diffusivity values increased when increase temperature. Nevertheless, the increment was not so high.

KEY WORDS: Nitrate, salted process, diffusive model, temperature, mass transfer.

INTRODUCCIÓN

El efecto de los nitratos y nitritos en carne ha sido constatado desde hace más de un siglo. Se observó que la carne conservada con sal, después de la cocción presentaba un color rojo y un sabor diferente a la carne cocinada no conservada en sal. La naturaleza de este color y sabor fue estudiada a finales del siglo XIX cuando las investigaciones demostraron que se debía a la presencia de nitratos como impureza en la sal (conocida entonces como salpetre). En la actualidad, se sabe que los nitratos son reducidos por bacterias a nitritos, y a su vez a óxido nítrico, que reacciona con el pigmento mioglobina del músculo, dando lugar al color rosado característico de la carne curada por la formación de la nitroso-mioglobina estable (MbNO) (Flores y Toldrá, 1993). Este conocimiento contribuyó, en gran medida, al desarrollo de la industria cárnica moderna.

En España la industria productora de jamón curado representa la línea de consumo más importante dentro del sector cárnico, mostrando una tendencia ascendente en los últimos años. El Consorcio del Jamón Serrano Español selló, en 2010, a pesar de la coyuntura económica, 574 mil piezas, lo que supuso un incremento del 3% con respecto al año anterior (Consorcio Serrano, 2011). Además de ello, los últimos estudios analíticos sobre el jamón curado han destacado que su consumo aporta el 45% de hierro de la ingesta recomendada para la población española de hombres y un 23% en el caso de las mujeres. Además es rico en vitamina B1, B2, B3 y B6 (TEICA, 2011).

La elaboración del jamón curado tiene como objetivo la obtención de un producto de calidad con un elevado valor añadido, que sea apreciado por sus características sensoriales típicas. El producto final que se obtiene viene condicionado tanto por la materia prima utilizada como por el proceso tecnológico efectuado. Existen distintas tecnologías de fabricación de jamones curados, pero básicamente todas ellas pretenden, por una parte, estabilizar el producto para que pueda mantenerse a temperatura ambiente sin peligro para la salud ni riesgo de alteración y por otra parte, facilitar el desarrollo de unas características sensoriales deseadas (Arnau y Monfort, 1998).

En la actualidad, los nitratos son aditivos alimentarios autorizados para su uso en productos cárnicos, como se muestra en el Anexo III parte C de la Directiva 95/2/CE del Consejo y Parlamento Europeo. Su acción es de carácter antimicrobiano, ya que actúan como inhibidores del crecimiento de microorganismos patógenos, principalmente el *Clostridium botulinum*. Los nitratos no tienen actividad antimicrobiana directa, sino que actúan como reserva de nitritos, los cuales se originan por reducción microbiana de los nitratos. La necesidad tecnológica de los nitritos y/o nitratos en la industria cárnica se fundamenta además de en sus propiedades antimicrobianas, en su influencia en el desarrollo y estabilidad del color, aroma, sabor y efecto antioxidante (Flores, 2008).

La adición en exceso de nitratos y nitritos ha sido, durante los últimos años, objeto de estudio, debido a sus efectos perjudiciales para la salud humana, a causa del riesgo de formación de nitrosaminas, que son potentes carcinógenos. Esto se debe a que los nitritos ingeridos, bien

directamente o por reducción de los nitratos, pueden reaccionar con distintas aminas y formar las N-nitrosaminas. (Coulter, 1998). Además de ello, el nitrito muestra una acción tóxica que afecta a los pigmentos de la sangre y a la vitamina A. (Pinotti et al., 2001). Por ello, en España existe una legislación vigente para el jamón curado, cuya dosis máxima residual permitida de nitrito de sodio es de 100 ppm, mientras que es de 250 ppm en el caso de nitrato de sodio, tal y como se recoge en la lista positiva de aditivos alimentarios vigente (RD 1118/2007).

En el curado del jamón la penetración de las sales, principalmente cloruro sódico (NaCl), se relaciona con el equilibrio entre la concentración de sal en el interior (pieza de carne) y el exterior (solución de salmuera). De hecho, se ha comprobado que dependiendo de cómo sea la composición de la salmuera, se dará un mayor o menor desplazamiento de la salmuera desde el exterior hacia el interior de las miofibrillas de la carne (Bertram et al., 2001). La difusión de cloruro de sodio o la difusión de una mezcla de sales (NaCl, NaNO₂ y KNO₃), ha sido estudiada por diferentes investigadores (Graiver et al., 2002; Graiver et al., 2006; Graiver, 2009). No obstante, se desconoce tanto el comportamiento difusivo en el interior de la carne del nitrato sódico, como el efecto que ejercen sobre él parámetros de elaboración, por ejemplo la temperatura del proceso durante el curado.

Graiver et al., (2002) estudiaron la difusividad de los nitratos y nitritos en presencia de cloruro de sodio (NaCl). A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM), detectaron que el aumento de la difusividad de los nitritos y nitratos se debía a la presencia del cloruro de sodio. Estos resultados fueron importantes para la industria a la hora de optimizar el curado mediante salmuera.

Continuando con sus estudios, Graiver et al., (2006) estudiaron la difusión del cloruro de sodio en los tejidos del cerdo curados. Para ello, emplearon diferentes soluciones de NaCl: 5 g/L; 140 g/L y 330 g/L. Observaron cambios físicos y químicos en la fibra muscular, mediante la SEM; cuando el tejido se trataba con bajas concentraciones de NaCl se hinchaban las fibras musculares, así como se incrementaba la capacidad de retención de agua. Mientras que a altas concentraciones, el fenómeno se invertía, el volumen de fibra disminuía, el tejido perdía su propia agua y precipitaban las proteínas causando la interrupción en la matriz.

Más tarde, Graiver (2009) desarrolló un modelo matemático con el fin de representar la absorción de las sales de curado (NaNO₂, KNO₃, y NaCl) en piezas de carne de cerdo. Se determinaron los tiempos de exposición y las concentraciones adecuadas de las sales en la salmuera para los procesos de curado húmedo, de manera que no se excediese el valor máximo permitido de 200 ppm de nitrito, ni el recomendable de la concentración de cloruro de sodio. Se observó que cuando el proceso de difusión de sales de curado se producía en piezas grandes de carne, el gradiente de concentración de NaCl afectaba progresivamente a su microestructura y aumentaba la difusión de sales.

Con el fin de poder controlar tanto la cantidad de sales adicionadas a la salmuera, como el tiempo necesario de curado, es importante conocer los principales factores que gobiernan la penetración de la sal en la carne. Una de las mejores maneras para controlar tales factores es a partir de

modelos matemáticos, los cuales pueden representar los procesos, explicar los datos observados y predecir el comportamiento bajo diferentes condiciones (Mulet, 1994). La complejidad de los modelos, depende del objetivo a alcanzar. En general, cuanto más fácil es el modelo, más fácil es su solución. Sin embargo, una correcta descripción de la realidad debe ser garantizada (Katekawa y Silva, 2006). En los modelos simplificados de difusión, se identifica un parámetro denominado difusividad efectiva. Esta propiedad incluye tanto el efecto de las hipótesis conocidas como de fenómenos desconocidos, no incluidos en el modelo (Mulet, 1994; Katekawa y Silva, 2006).

En la bibliografía, existen numerosos estudios que han intentado determinar la cinética de salado en los alimentos mediante la obtención de coeficientes de difusión para la sal y el agua. Sin embargo, no se han desarrollado estudios sobre la difusión en la carne de otras sales de curado como el nitrato de sodio.

Con el fin de contribuir a la mejora en la tecnología del jamón curado, el objetivo del presente trabajo es el estudio de la influencia de la temperatura sobre la difusión del nitrato de sodio (NaNO_3) durante la etapa de salado del jamón, tomando como modelo el músculo *Semimembranosus*.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

EL PERNIL

La materia prima utilizada para las experiencias fue el músculo *Semimembranosus* de la extremidad posterior o pernil del cerdo blanco (*Sus scrofa domestica*). En concreto, se utilizaron 6 músculos *Semimembranosus* extraídos de pernils frescos.

Con el fin de reducir la heterogeneidad de la materia prima, se fijaron una serie de parámetros a la hora de elegir los pernils:

- El sacrificio de los cerdos se realizó a la vez; es decir, 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 ± 0.39 kg, consiguiendo de este modo que los músculos *Semimembranosus* tuviesen un peso lo más homogéneo posible.
- Otro parámetro fijado fue el pH. Se seleccionaron aquellas piezas que poseían un pH entre 5.5 y 6.9, medido mediante un pH-metro Matthäus modelo pH-STAR CPU (Pötmes, Alemania), con el fin de evitar el riesgo de adquirir carnes PSE o DFD.
- Tras el sacrificio, los pernils se empaquetaron individualmente en bolsas de plástico y se refrigeraron a $2 \pm 1^\circ\text{C}$, manteniéndose a esa temperatura hasta el momento de la extracción del músculo *Semimembranosus*.

AGENTE DE SALADO

El agente de salado utilizado en todas las experiencias fue nitrato de sodio (NaNO_3) de uso alimentario.

Preparación de las muestras

Al recibir los pernils en el laboratorio, cada uno de ellos empaquetado de forma individual en una bolsa de plástico, se les eliminó la piel y el exceso de grasa mediante corte a cuchillo con el fin de facilitar la posterior extracción del músculo *Semimembranosus* (figura 1).



FIGURA 1. Músculo *Semimembranosus* de cerdo.

El número de músculos *Semimembranosus* que se necesitaron para el desarrollo de una experiencia a una temperatura determinada con su respectiva repetición fueron dos. De ellos se obtuvieron 24 muestras de geometría cilíndrica, 20 fueron destinados al tratamiento de salado, dos a determinar la concentración de equilibrio y otros dos correspondieron a la muestra sin tratamiento (condiciones iniciales). Las dimensiones de todos ellos fueron 8.4 cm de longitud y 2.4 cm de diámetro.

Se emplearon tres temperaturas experimentales distintas ($4 \pm 1^\circ\text{C}$, $8 \pm 1^\circ\text{C}$ y $12 \pm 1^\circ\text{C}$), cada una de las cuales se estudió por duplicado, por lo que se analizaron un total de 72 muestras cilíndricas (Tabla 1).

TABLA 1. Numero de muestras cilíndricas que se necesitaron para el desarrollo de las experiencias a cada una de las tres temperaturas experimentales (4,8 y 12°C).

Temperatura	Experiencia	Repetición	Nº total muestras
4°C	12	12	24
8°C	12	12	24
12°C	12	12	24
			72

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD

El contenido en humedad de las muestras, al inicio y al final del proceso, se determinó por triplicado de acuerdo con el método oficial de la AOAC 950.46 (2000), por determinación gravimétrica de la perdida de masa de la muestra desecada hasta masa constante en estufa de aire y a una temperatura de 105°C.

Tratamiento de salado

Para el tratamiento de salado, se preparó una salmuera saturada a partir de nitrato de sodio (NaNO_3) de uso alimentario y agua destilada. Se llenaron bandejas con el mismo contenido de salmuera y se introdujeron en cámaras a temperatura ($4 \pm 1^\circ\text{C}$, $8 \pm 1^\circ\text{C}$ y $12 \pm 1^\circ\text{C}$) y humedad relativa controlada del 95%.

Se colocaron 6 cilindros en cada bandeja y dos bandejas en cada cámara, de manera que todos los cilindros quedaron sumergidos completamente en la salmuera (figura 2).



FIGURA 2. Cilindros introducidos en la salmuera saturada.

Durante 5 días se mantuvo el tratamiento de salado y cada cierto tiempo, se retiraba un cilindro de la salmuera, interrumpiéndose así el proceso. No obstante, en cada experiencia y repetición dos cilindros permanecieron 12 días en la salmuera con el fin de determinar la concentración de equilibrio.

Los tres experimentos realizados a diferentes temperaturas, se realizaron por duplicado.

Determinación de la concentración de nitratos

Tras extraer un cilindro de la salmuera, éste se cortó en secciones de 1cm (figuras 3 y 4). Mediante un sacabocados de 1,2 cm de diámetro se obtuvo de cada una de las secciones su parte interna y su parte externa, tal y como se muestra en la figura 5.

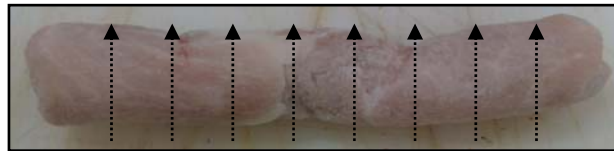


FIGURA 3. Corte en secciones.



FIGURA 4. Secciones del cilindro.



FIGURA 5. Ejemplo de sección interna y externa.

A continuación, se juntaron en matraces diferentes, por una parte las secciones internas y por otra parte las externas. Se procedió a triturar

cada una de las partes de muestra por separado, para obtener posteriormente el extracto de la parte interna y el extracto de la externa. Para ello se utilizó una picadora Minimixer 300W-BP4530. Posteriormente se trasvasaron 5 g del picado a un matraz de 300 mL. Y se incorporaron 200mL de agua PA-ACS a cada uno de los matraces, que 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 & Kunkel GMBH & 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 la misma temperatura de calentamiento (100°C) con el fin de mejorar el proceso de extracción.

Tras obtener los homogeneizados de cada parte se dejaron atemperar a temperatura ambiente (25°C) y se trasvasó su contenido a unos aforados de 250 mL, enrasándolos con agua PA-ACS. Posteriormente, se filtraron 50 mL de cada uno de ellos mediante filtros de papel, recogiendo el volumen de muestra en un bote para extracciones, denominándose a la solución obtenida extracto. En total se realizaron 48 extractos para cada temperatura (12 cilindros en cada repetición y 2 extractos por cilindro).

Una vez obtenidos los extractos, se redujeron los nitratos presentes a nitritos por medio de una columna de cadmio (figura 6), según el método oficial "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (Greenberg, 1999).



FIGURA 6. Columna de Cadmio.

CUANTIFICACIÓN IÓN NITRITO

La cuantificación del ión nitrito se realizó siguiendo el método oficial de la AOAC (2000) donde, a partir de la reacción colorimétrica que se da entre éste con los reactivos de sulfamida y N-(1-naftil)-etilendiamina, se genera un diazocompuesto de color rosa (reacción de Griess), cuyo pico de absorbancia se da a 520 nm. La señal espectrofotométrica obtenida es comparada con una curva patrón de nitritos previamente preparada, dando como resultado un valor proporcional a la cantidad de nitrito presente en la muestra. En la Tabla 2 se muestra el número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo.

TABLA 2. Número de extracciones y medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo a lo largo del presente trabajo.

Temperatura	Experiencia+ Repetición	Nº de secciones por cilindro	Nº total de extracciones	Nº total de medidas(triplicado)
4°C	24	2	48	144
8°C	24	2	48	144
12°C	24	2	48	144
			144	432

Modelización

La modelización de los datos experimentales se realizó mediante un modelo difusivo basado en la segunda ley de Fick, asumiendo que los cilindros de carne poseían una geometría de cilindro infinito, la resistencia externa a la transferencia de materia era despreciable, el volumen de las muestras permanecía constante durante el proceso y que la difusividad efectiva era también constante y no variaba entre la parte interna y externa del cilindro. La consideración de cilindro infinito supone que la difusión del nitrato se produce en dirección radial. A partir de estas premisas, se obtuvo la ecuación de gobierno (ecuación 1).

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

Donde C (kg/m³) es la concentración de nitrato en la carne; r (m), es la dimensión radial de transferencia; D_e (m²/s) es la difusividad efectiva y t (s) el tiempo. La solución de esta ecuación depende de la condición inicial (ecuación 2) y de contorno (ecuación 3 y ecuación 4).

$$C(r,0) = C_0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r}(0, t) = 0 \quad (3)$$

$$C(R, t) = C_e \quad (4)$$

Donde C_0 (kg/m^3) es la concentración inicial, C_e (kg/m^3) es la concentración de equilibrio y R (m) es el radio del cilindro.

Con estas condiciones al resolver analíticamente la ecuación de gobierno se obtiene una ecuación que permite calcular la concentración puntual de nitrato, $C(r, t)$, en toda la muestra.

$$\frac{C(r, t) - C_e}{C_0 - C_e} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_e \lambda n^2 t}}{\lambda n R J_1(\lambda n R)} J_0(\lambda n r) \quad (5)$$

La concentración media del centro del cilindro, \bar{C} (kg/m^3) se calculó integrando la ecuación 5 entre 0 y $R/2$ (ecuación 6) y la del anillo procediendo de la misma manera e integrando entre $R/2$ y R (ecuación 7).

$$\frac{\bar{C} - C_e}{C_0 - C_e} = 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_e \lambda n^2 t}}{(\lambda n R)^2 J_1(\lambda n R)} J_1\left(\lambda n \frac{R}{2}\right) \quad (6)$$

$$\frac{\bar{C} - C_e}{C_0 - C_e} = \frac{16}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D_e \lambda n^2 t}}{(\lambda n R)^2 J_1(\lambda n R)} \left[J_1(\lambda n R) - J_1\left(\lambda n \frac{R}{2}\right) \right] \quad (7)$$

El modelo se resolvió por el Método de Separación de Variables y la bondad de los ajustes se evaluó mediante el porcentaje de varianza explicada (Rinaman, 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación de humedad de las muestras durante el proceso de salado

En la figura 7 se muestra la variación de humedad media que sufrieron los cilindros de carne durante el proceso de salado a 4°C .

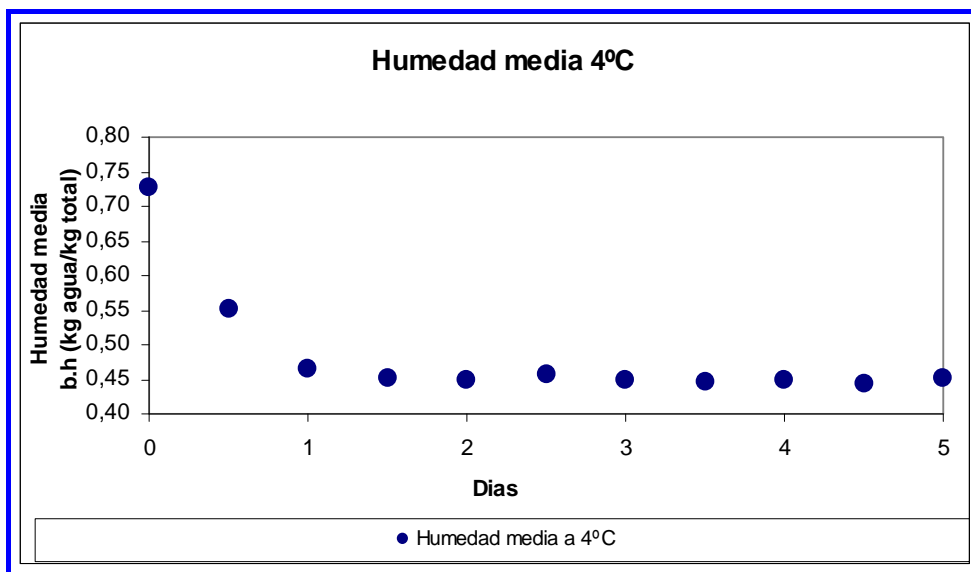


FIGURA 7. Variación de la humedad media de las muestras durante el proceso de salado a la temperatura de 4°C.

La variación de humedad media de las muestras durante el periodo de salado fue del $62 \pm 0,38\%$. En la figura 7 se observa que la máxima pérdida de humedad tiene lugar durante el primer día de salado. Y a partir de ahí, se alcanza el equilibrio. Este comportamiento se observó en las tres temperaturas estudiadas.

En la figura 8, se muestra la variación de humedad media de la parte interna y externa que sufrieron los cilindros de carne durante el proceso de salado a la temperatura de 4°C.

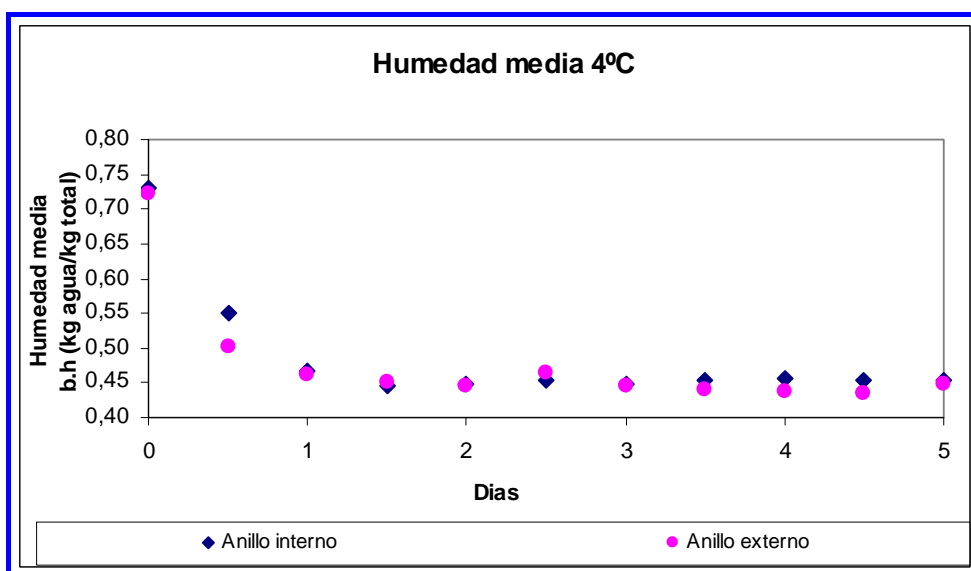


FIGURA 8. Variación de humedad media de la parte interna y externa de los cilindros de carne tras el proceso de salado a la temperatura de 4°C.

En la figura 8, se observa como la pérdida de humedad llega al equilibrio tanto en la parte interna como en la externa a partir del primer día del proceso de salado. No obstante, se observa que partiendo de la misma humedad media inicial, el descenso en el caso del anillo externo es más pronunciado a lo largo del primer día. Como era de esperar, el agua presente en la parte más externa encuentra una menor dificultad para difundir al exterior que la que se encuentra en la parte más interna.

Perfil de concentraciones de NO_3^-

La figura 9 muestra el perfil de concentración de nitratos a 8°C en la parte interna y externa de los cilindros.

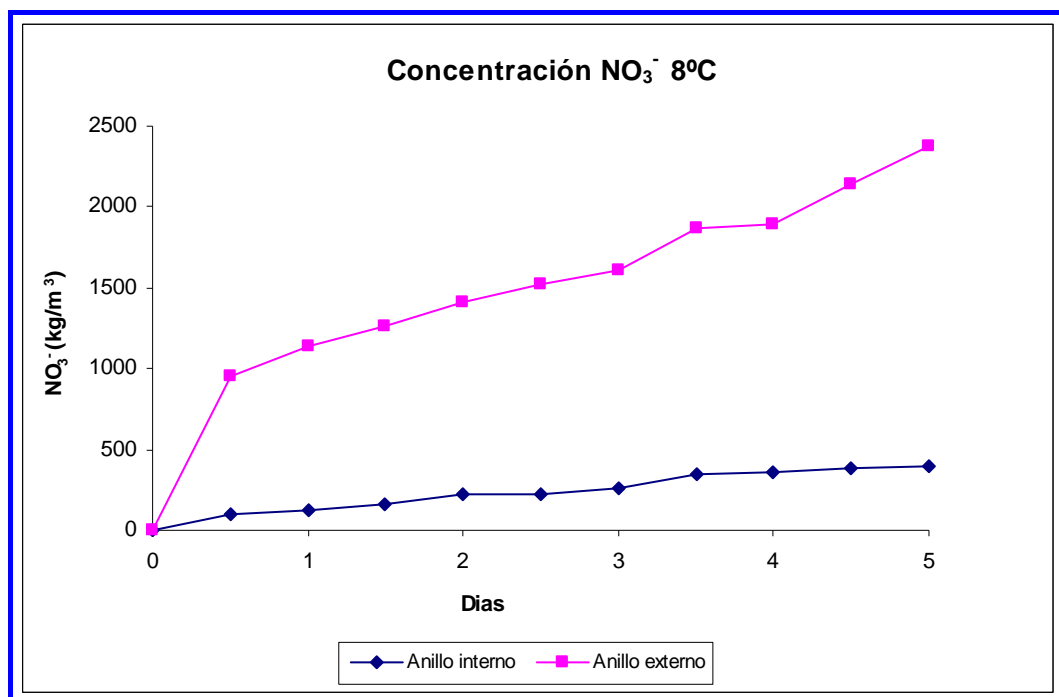


FIGURA 9. Perfil de concentración de NO_3^- en la sección interna y externa de los cilindros a la temperatura de 8°C a lo largo de los 5 días de salado.

Tal y como se observa en la figura 9, a medida que transcurre el tiempo de salado las concentraciones de nitratos aumentan tanto en la parte interna como en la externa del cilindro. No obstante, las concentraciones de nitratos en la parte interna son muy inferiores comparándolas con la parte externa. Esto se debe al contacto directo que tiene la parte externa del cilindro con la salmuera saturada de nitratos, lo cual hace que las concentraciones sean muy superiores ya que los nitratos han de difundir a través de ella para llegar al interior. Estos resultados son comparables con los descritos por Gravier et al., 2009.

Cabe destacar que este comportamiento se observó en todas las temperaturas estudiadas.

Efecto de la temperatura en la difusión del nitrato de sodio

La figura 10 muestra el perfil de concentración media de NO_3^- en la sección interna de los cilindros de carne a las temperaturas de 4 °C, 8 °C y 12 °C a lo largo de los 5 días de salado.

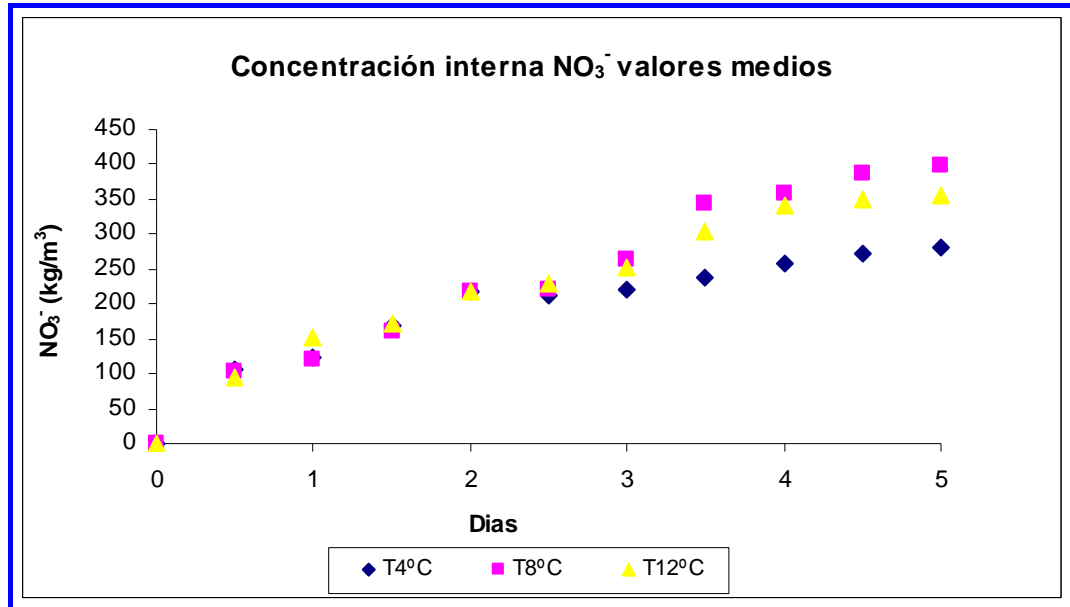


FIGURA 10. Perfil de concentración media de NO_3^- en la sección interna de las muestras cilíndricas a las temperaturas de 4 °C, 8 °C y 12 °C a lo largo de los 5 días de salado.

Tal y como se observa en la figura 10, a medida que transcurre el tiempo de salado las concentraciones de nitratos van aumentando en la parte interna del cilindro.

Al inicio del proceso de salado, no hay diferencias de concentración entre las temperaturas estudiadas. Estas diferencias empiezan a mostrarse a partir del tercer día de salado. No obstante estas diferencias son poco pronunciadas entre las temperaturas 8°C y 12°C.

En la figura 11 se muestra el perfil de concentración media de NO_3^- en la sección externa de los cilindros de carne a las temperaturas estudiadas (4 °C, 8 °C y 12 °C) a lo largo de los 5 días de salado.

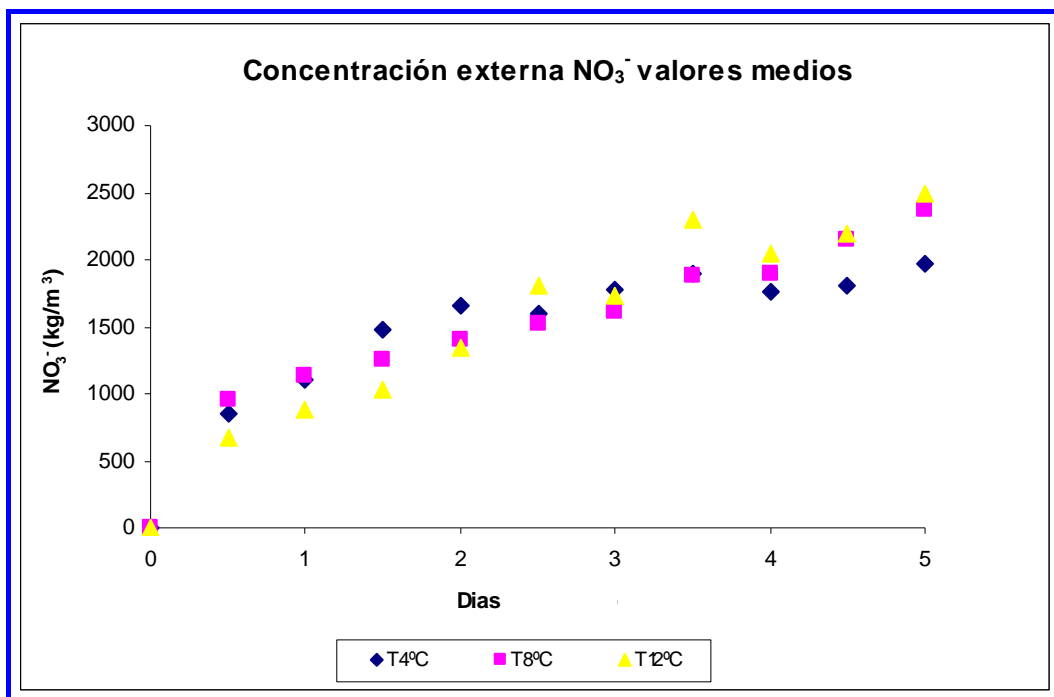


FIGURA 11. Perfil de concentración media de NO_3^- en la sección externa de los cilindros de carne a las temperaturas de 4 °C, 8 °C y 12 °C a lo largo de los 5 días de salado.

En la figura 11, se observa como la concentración de nitratos en la parte externa del cilindro se incrementa a medida que transcurre el tiempo de salado. No obstante, no se observan diferencias entre las concentraciones de nitratos a las diferentes temperaturas de salado, probablemente debido a que a estas temperaturas, al estar la parte externa en contacto directo con la salmuera saturada las concentraciones que se alcanzan son muy superiores y cercanas a la saturación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Gómez et al., 2011. En este trabajo se observó una influencia de la temperatura en la difusión del nitrato entre 0 y 4°C. No obstante a partir de una temperatura de salado de 4°C este parámetro no influía en concentración de nitratos en la parte externa de los cilindros.

Modelización

Las concentraciones medias de NO_3^- , obtenidas como media de la concentración de la parte externa e interna, a las tres temperaturas se modelizaron según el modelo difusivo descrito en el apartado de materiales y métodos. En él se considera el mismo valor de D_e para la parte interna y externa de los cilindros salados en salmuera. En la tabla 3 se muestran los coeficientes de difusividad efectiva obtenidos para cada una de las temperaturas ensayadas. Cabe destacar que en todos los casos, el porcentaje de varianza explicada fue superior al 93%.

TABLA 3. Difusividades efectivas para las distintas temperaturas ensayadas.

Temperatura	Difusividad (m ² /s)
4°C	2.23*10 ⁻¹¹
8°C	2.49*10 ⁻¹¹
12°C	2.66*10 ⁻¹¹

En la tabla 3 se observa que a medida que aumenta la temperatura aumenta la difusividad efectiva. No obstante, este aumento no es muy elevado, ya que como se ha visto la temperatura no tiene una influencia determinante durante el salado a las temperaturas ensayadas. Por ello, para determinar si las diferencias entre los valores de difusividad efectiva son estadísticamente significativas, sería recomendable la realización de más repeticiones de los ensayos experimentales, lo que permitiría un análisis estadístico de los resultados obtenidos.

No obstante, los valores de difusividad efectiva obtenidos en el presente trabajo son comparables con los obtenidos por Graiver et al., 2002. En el trabajo realizado por estos autores, se estudió la difusión de una mezcla de nitritos y nitratos en presencia de cloruro de sodio, determinándose los coeficientes de difusión efectiva a las temperaturas de 4°C y 20°C, durante periodos cortos de inmersión (3h). Concluyeron que a elevadas concentraciones de NaCl y al aumentar la temperatura, se incrementaban los valores de la difusividad efectiva de la mezcla de sales. Parece que durante la difusión de nitratos de forma aislada, sin la presencia de otras sales como el cloruro sódico, la influencia de la temperatura en el proceso es menos acusada.

En la figura 12 se muestra la comparación de los valores experimentales y calculados mediante el modelo propuesto de concentración de NO₃⁻ para la parte externa de un cilindro salado a la temperatura de 4°C.

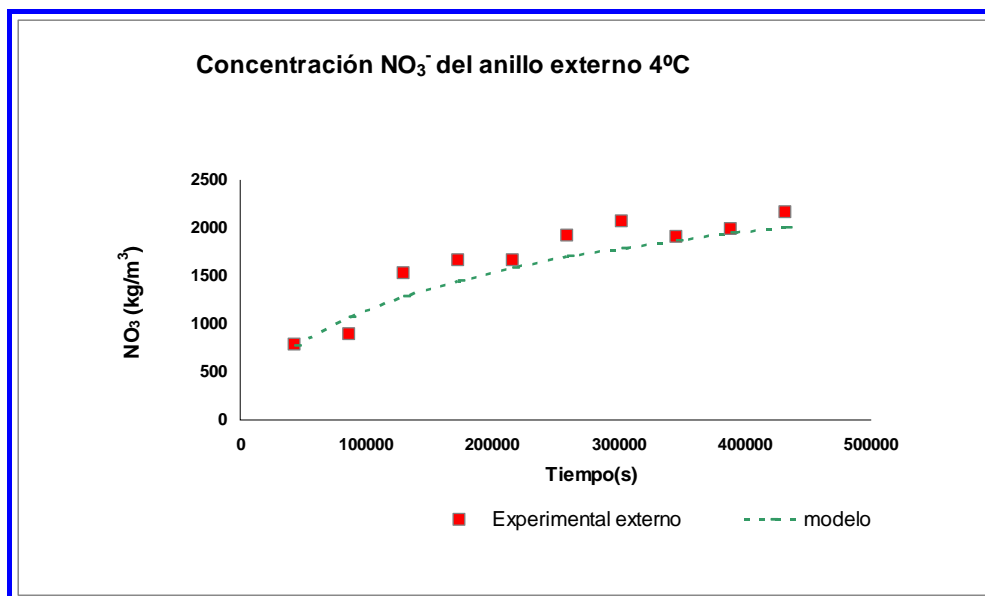


FIGURA 12. Cinética de la penetración de nitrato (NO_3^-) en la parte externa de los cilindros a la temperatura de 4°C durante el periodo de salado.

Como puede observarse en la figura 12, el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto fue satisfactorio. Tal y como se ha señalado anteriormente, el porcentaje de varianza explicada en todos los casos fue superior al 93%.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos, se obtuvo que la variación de humedad de las muestras cilíndricas durante el periodo de salado fue del $62 \pm 0,38\%$. En los tres tratamientos se observó que al alcanzar el equilibrio, la pérdida de humedad en las tres temperaturas ensayadas era similar. Dicho equilibrio se alcanzó a partir del primer día de salado.

En las tres temperaturas, se observa que a medida que transcurre el tiempo de salado las concentraciones de nitratos aumentan tanto en la parte interna como externa del cilindro. No obstante, las concentraciones de nitratos en la parte interna son muy inferiores comparándolas con la parte externa. Esto se debe al contacto directo que tiene la parte externa del cilindro con la salmuera saturada de nitratos.

En cuanto a la sección interna del cilindro, cabe destacar que al iniciar el proceso de salado, no se observan diferencias en cuanto a la ganancia de nitratos entre las temperaturas 4°C, 8°C y 12°C. Las diferencias empiezan a percibirse a partir del tercer día de salado. También se observa que la ganancia de nitratos a 8°C y 12°C es similar a partir de este momento.

En cuanto a la sección externa del cilindro, no se aprecian diferencias en la ganancia de nitratos durante el salado a las tres temperaturas ensayadas. Probablemente esto sea debido al contacto directo de la salmuera saturada con el exterior del cilindro, lo cual ocasione una

saturación rápida en la parte externa independientemente de la temperatura.

Los valores de difusividad efectiva obtenidos a partir de la modelización de los datos experimentales aumentaron al aumentar la temperatura de salado, aunque la variación observada no fue muy elevada. En todos los ajustes, el porcentaje de varianza explicada obtenido fue superior al 93%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico recibido para la realización del presente trabajo por parte del Ministerio de Educación y Ciencia a través del programa CONSOLIDER-INGENIO-2010 (CSD2007-00016).

REFERENCIAS

- Albarracín, W. (2009). Salado y descongelado simultaneo en salmuera para la obtención de jamón curado de cerdo de raza ibérica. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- 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.
- Arnau, J (1993a). La calidad de la materia prima en la elaboración del jamón curado. *Eurocarne*, 21: Pp.56-62.
- Arnau, J (1993b). Tecnología de elaboración del jamón curado. *Microbiología SEM* nº 9. Pp.3-9.
- Arnau, J.; Monfort, J.M. (1998). El jamón curado: Tecnología y análisis de consumo. Simposio especial-44th International Congress of Meat Science and Technology.
- Belitz, H.D.; Grosch, W. (1997). Química de los alimentos, second ed. Ed. Acribia Zaragoza. España.
- Bertram, H.; Karlsson, A.; Rasmussen, M.; Pedersen, O.; Dønstrup, S.; Andersen, H. (2001). Origin of multiexponential T₂ relaxation in muscle myowater. *Journal of Agricultural and food Chemistry* 49 (6), 3092-3100.
- Clemente, G. (2003). Efecto de la contracción en la cinética de secado en músculos de jamón. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Consortio Serrano (2011). Consorcio del Jamón Serrano Español. Dirección URL: <<http://www.consorcioserrano.com>> [Consulta: 1 Ago. 2011]
- Coulter, T.P (1998). Manual de Química y Bioquímica de los alimentos. Ed. Acribia. 2 edición.
- Cruz, J. (2009). La industria cárnica española sigue creciendo. *Eurocarne*, 175, 1-13.
- Follet, M.; Ratcliff, P. (1963). Determination of nitrite and nitrate in meat Products. *J. Sci. Fd Agric*, 14, 138-144.
- Flores, J. y Toldrá, F. (1993). Curing. In: R. Macrae, R. K.; Robinson, and M. J. Sadler (Eds.) *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition 1993*, Pp. 1277-1282. Academic Press Inc.
- Flores, J. (2008). Función de los nitritos y nitratos y su relación con la nutrición y la salud. *Boletín digital n: 17. Carne de cerdo y alimentación saludable*.
- Graiver, N.; Pinotti, A.; Califano, A.; Zartzy, N. (2002). Diffusion of Nitrite and Nitrate Salts in Pork Tissue in the Presence of Sodium Chloride. *Journal of Food Science*, 67, 2165-2171.
- Graiver, N.; Pinotti, A.; Califano, A.; Zartzy, N. (2006). Diffusion of sodium chloride in pork tissue. *Journal of Food Engineering*, 77, 910-918.

- Graiver, N.; Pinotti, A.; Califano, A.; Zaritzky, N. (2009). Mathematical modeling of the uptake of curing salts in pork meat. *Journal of Food Engineering*, 95, 533–540.
- Greenberg, A. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Gómez, J.; Sanjuán, N.; Peña, R.; Escrivà, L.; Clemente, G. (2011). Difusión de nitratos en carne de cerdo. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Katekawa, M.E.; Silva, M.A. (2006). A Review of Drying Models Including Shrinkage Effects. School of Chemical Engineering—State University of Campinas, Campinas, Brazil.
- M.J. Reis Lima, Silvia M.V. Fernandes, Antonio O.S.S. Rangel. (2006). Determination of nitrate and nitrite in dairy samples by sequential injection using an in-line cadmium-reducing column. *International Dairy Journal*, 16 1442–1447.
- Mulet, A. (1994). Drying modelling and water diffusivity in carrots and potatoes. In P. Fito, A. Mulet, & B. McKenna (Eds), *Water in foods*. London: Elsevier.
- RD 1118/2007, de 24 de agosto, por el que se modifica el RD 142/2002, de 1 de febrero, por el que se aprueba *la lista positiva de aditivos distintos de colorantes y edulcorantes para su uso en la elaboración de productos alimenticios, así como sus condiciones de utilización*.
- Rinaman, W. C.; Heil, C., Strauss, M.; Mascagni, M.; Sousa, M. (1996). Probability and statistics. In: *Standard Mathematical Tables and Formulae*, 30th edition, CRC Press, Inc., Florida, United States of America, 569 – 668.
- TEICA (2011). Centro Tecnológico Andaluz del Sector Cárnico. Dirección URL:<<http://www.teica.es>>. [Consulta: 11 Ago. 2011]