

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INGENIERIA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO



**PUESTA A PUNTO DE MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS Y DE
ANÁLISIS RÁPIDOS UTILIZABLES EN EL PROCESO DE
ELABORACIÓN DE JAMÓN CURADO**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

OLGA LUCIA TORRES VARGAS

Dirigida por:

DR. JOSÉ MANUEL BARAT BAVIERA

DR. ANGEL ARGÜELLES FOIX

Valencia, Enero 2008.



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS
INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO**

D. JOSE MANUEL BARAT BAVIERA PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD Y **D. ANGEL ARGÜELLES FOIX**, PROFESOR TITULAR DE ESCUELA UNIVERSITARIA DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.

CONSIDERAN: Que la memoria titulada **PUESTA A PUNTO DE METODOS NO DESTRUCTIVOS Y DE ANALISIS RAPIDOS UTILIZABLES EN EL PROCESO DE ELABORACIÓN DE JAMÓN CURADO** que presenta **D^a OLGA LUCIA TORRES VARGAS** para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Politécnica de Valencia, y que ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, reúne las condiciones adecuadas para constituir su tesis doctoral, por lo que **AUTORIZAN** a la interesada para su presentación.

Valencia, 7 de enero de 2008

Fdo.: José Manuel Barat Baviera
Director de tesis

Fdo.: Ángel Argüelles Foix
Director de tesis

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de esta tesis.

A mis directores y en especial a José, por su constante apoyo, por sus valiosas ideas, por sus consejos y por todo el tiempo que ha dedicado a la dirección de esta tesis.

A mi familia porque aún en la distancia siempre me han acompañado. A Gabriel y David gracias por animarme en los momentos más difíciles, por llenar mi vida de amor y felicidad y por darme la fuerza necesaria para llegar hasta el final.

A todos mil gracias.

*A Gabriel y David
mis grandes amores.*

Resumen

Las nuevas tecnologías empleadas en la obtención de productos cárnicos y las tendencias actuales del mercado han hecho que el proceso de salado esté sufriendo cambios significativos. Actualmente el salado no se realiza sólo con fines de conservación sino que además se busca desarrollar características organolépticas deseables que mejoren la aceptación de los productos cárnicos.

Existe una fuerte demanda de la industria por mediciones rápidas, precisas y sencillas que permitan determinar el contenido de sal en las muestras. Estas son importantes para impulsar el desarrollo de nuevos y mejores instrumentos de medida. Algunas técnicas se han propuesto en los últimos años y se han aplicado a pescado ahumado y a diferentes productos alimenticios.

El objetivo de este trabajo ha sido la puesta a punto de métodos no destructivos y de análisis rápidos utilizables en el proceso de elaboración de jamón curado. Para ello se ha realizado como punto de partida el Análisis de la transferencia de materia y modificación de la estructura de la carne de cerdo (tapa) durante el proceso de salado, mediante el empleo de salmueras del 5, 15 y 25% de concentración de sal. El análisis del estado de la estructura de la carne se realizó en muestras de carne fresca, salada y rehidratada (DSC, microestructura y color).

El estudio de implementación de herramientas no destructivas en el control del salado de la carne se realizó mediante la aplicación de tres técnicas; la primera fue el estudio de la determinación de las propiedades dieléctricas de la carne salada como método de análisis y control, el salado de las muestras se realizó con sal sólida y en salmueras del 5, 15 y 25% durante 2, 4, 6 y 8 horas, con una sonda coaxial y a las frecuencias comerciales de 0.915 y 2.45 GHz. La segunda técnica consistió en el desarrollo y puesta a punto de un equipo para la determinación del contenido de sal en carne de cerdo y jamón curado comercial. Esta técnica se basa en la medida de la conductividad eléctrica. Como tercera técnica se implementó la medida de densidad de carne fresca, congelada y salada como indicador de su composición (x^w , x^g , x^{NaCl} , $x^{proteína}$).

Resum

Les noves tecnologies emprades en l'obtenció de productes càrnics i les tendències actuals del mercat han fet que el procés de salat estiga sofrint canvis significatius. Actualment el salat no es realitza només amb la fi de conservar sinó que a més a més es busca el desenvolupament de les característiques desitjables que milloren l'acceptació dels productes càrnics.

Existeix una forta demanda de la indústria per les mesures ràpides, precises i senzilles que permeten la determinació del contingut de sal en les mostres. Aquestes són importants per a impulsar el desenvolupament de nous i millors instruments de mesura. Algunes tècniques s'han proposat en els últims anys y s'han aplicat a peix fumat i a diferents productes alimentaris.

L'objectiu d'aquest treball ha sigut la posta a punt de mètodes no destructius i d'anàlisis ràpids utilitzables en el procés d'elaboració de pernil curat. Per això s'ha realitzat com a estudi inicial l'anàlisi de la transferència de matèria i modificació de la estructura de la carn de porc (tapa) al llarg del procés de salat, mitjançant la utilització de salmorres del 5, 15 i 25% de concentració de sal. L'anàlisi del estat de la estructura de la carn es va realitzar en mostres de carn fresca, salada i rehidratada (DSC, microestructura i color).

L'estudi de implementació de ferramentes no destructives en el control del salat de la carn es va realitzar mitjançant l'aplicació de tres tècniques; la primera va ser l'estudi de la determinació de les propietats dielèctriques de la carn salada com a mètode d'anàlisi i control, el salat de les mostres es va realitzar amb sal sòlida i en salmorres del 5, 15 i 25% al llarg de 2, 4, 6 y 8 hores, amb una sonda coaxial i a les freqüències comercials de 0.915 i 2.45 GHz. La segona tècnica va consistir en el desenvolupament i posada a punt de un equipo per a la determinació del contingut de sal en carn de porc i pernil curat comercial. Aquesta tècnica es basa en la mesura de la conductivitat elèctrica. Com a tercera tècnica es va implementar la mesura de la densitat de carn fresca, congelada i salada com indicador de la seua composició (x^w , x^g , x^{NaCl} , $x^{proteïna}$).

Summary

The use of new technologies for obtaining processed meat products and the new tendencies in the consumer demand are the reasons for the observed changes in the salting process. Nowadays, salting is not only done for preserving purposes but also because the development of desirable sensory characteristics for improving the acceptance of the meat products

A strong demand of the industry exists by fast measurements, accurate and simple that will permit to determine the content of salt in the samples. These they are important to prompt the development of better measuring instruments. Some techniques have been proposed in recent years and they have applied to smoked fish and to different food products.

The objective of this work has been the using of non destructive methods and of useable fast analysis in the cured ham elaboration process. For it has been carried out as a starting point of analysis of the transfer of matter and modification of the structure of the pork (cover) during the processes of salted, by means of employment brines of 5, 15 and 25% of concentration of salt. The analysis of the state of the structure of the meat was carried out in samples of fresh meat, salted and dehydrated (DSC, microstructure and color).

The study of non destructive tools in the control of the salted meat was carried out by means of applying three techniques; the first one was the study of the decision of the ties dielectrics properties of the salted meat as method of analysis and control, the samples of the salted meat was carried out with solid salt and in brines of 5, 15 and 25% during 2, 4, 6 and 8 hours with a coaxial probe and to the commercial frequencies of 0,915 and 2,45 GHz. The technical second consisted of the development and putting of a point to determine the content of salt in pork and commercial cured ham. This technique is based on the measure of the electric conductivity. As third technical it was implemented the measure of density of fresh meat, frozen and salted as indicator of its composition (x^w , x^g , x^{NaCl} , $x^{proteina}$).

ÍNDICE

	Pág.
Introducción.....	1
1. Antecedentes.....	1
2. Origen y situación de los productos cárnicos transformados.....	1
3. Métodos de conservación de la carne.....	3
4. Salado de productos cárnicos.....	4
5. Cinética de salado.....	6
6. Sistemas de medida de la composición de productos cárnicos salados.....	7
Objetivos.....	13
1. Análisis de la evolución de la transferencia de materia en función del medio de salado.....	17
1. Introducción.....	13
1.1. Influencia de la operación de salado en la estructura proteica de la carne.....	14
1.2. Estructura del músculo.....	14
1.1.3. Clasificación de las proteínas cárnicas.....	15
1.1.4. Efecto de la sal sobre las proteínas miofibrilares.....	15
1.1.5. Capacidad de retención de agua.....	15
1.1.5.1. Conceptos generales.....	15
1.1.5.2. Factores que influyen en la capacidad de retención de agua.....	17
1.2. Objetivos.....	18
1.2.1. Objetivo general.....	18
1.2.2. Objetivos específicos.....	18
1.3. Pan de trabajo.....	19
1.4. Materiales y métodos.....	20
1.4.1. Generalidades.....	20
1.4.2. Análisis de la evolución de la transferencia de materia en función del medio de salado.....	21
1.4.2.1. Cinética de salado de muestras.....	21
1.4.3. Análisis de la estructura de la carne.....	22
1.4.4. Salado.....	22
1.4.5. Rehidratación.....	23
1.4.6. Análisis fisicoquímicos.....	23
1.4.6.1. Humedad.....	23
1.4.6.2. Cloruros.....	24
1.4.6.3. Grasa.....	25

	Pág.
1.4.6.4. Análisis de microestructura.....	26
1.4.6.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	26
1.4.6.6. Textura.....	27
1.4.6.7. Color.	28
1.4.6.8. Análisis Estadístico.....	28
1.5. Resultados y discusión.....	28
1.5.1. Análisis de la evolución de la transferencia de materia en función del medio de salado.....	28
1.5.1.2. Comprobación de los balances de materia durante el salado.....	29
1.5.1.3. Variación de masa durante el salado.....	32
1.5.1.4. Evolución de la variación de masa de agua y sal en la muestra durante el salado.....	34
1.5.2. Evolución del estado de la estructura de la matriz proteica en función de la concentración de sal.....	37
1.5.2.1. Análisis microestructural.....	37
1.5.2.2. Análisis calorimétrico.....	43
1.5.2.3. Análisis de la textura.....	46
1.5.2.4. Análisis del color durante el salado.....	50
1.5.2.5. Estudio de la rehidratación de muestras con salmuera de distinta concentración.....	53
1.5.2.6. Variación de la masa durante la rehidratación.....	54
1.5.2.7. Estudio de los cambios sufridos por la matriz proteica de la carne salada almacenada en refrigeración.....	58
1.6. Conclusiones.....	61
1.7. Bibliografía.....	64
2. Estudio de la determinación de las propiedades dieléctricas de la carne salada como método de análisis y control.....	69
2.1. Introducción.....	69
2.1.1. Conceptos básicos relacionados con las propiedades dieléctricas de los materiales.....	72
2.1.2. Factores que influyen en las propiedades dieléctricas.....	74
2.2. Objetivos.....	74
2.3. Plan del trabajo.....	75
2.3.1. Salado.....	75
2.3.2. Medida de las propiedades dieléctricas.....	75
2.3.3. Medidas de conductividad.....	76
2.3.4. Medidas de parámetros fisicoquímicos.....	76
2.4. Materiales y métodos.....	76
2.4.1. Generalidades.....	76

	Pág.
2.4.2. Salado.....	77
2.4.3. Medida de conductividad.....	78
2.4.4. Medida de Propiedades Dieléctricas.....	78
2.4.4.1. Calibración del equipo.....	81
2.4.5. Medida de Propiedades Físico-químicas.....	82
2.5. Resultados y discusión.....	82
2.5.1. Análisis de la influencia de las propiedades dieléctricas en muestras de carne saladas en salmuera.....	82
2.5.2. Análisis estadístico entre propiedades dieléctricas (ϵ' y ϵ'') en muestras de carne saladas en salmuera y en sal sólida.....	83
2.5.3. Figuras comparativas entre propiedades dieléctricas (ϵ' y ϵ'') en muestras de carne saladas en salmueras y en sal sólida.....	84
2.6. Conclusiones.....	105
2.7. Bibliografía.....	107
3. Desarrollo y puesta a punto de un equipo para la determinación del contenido de sal en carne salada basado en la medida de la conductividad eléctrica y jamón curado comercial.....	115
3.1. Introducción.....	113
3.1.1. Aplicaciones de la conductividad en alimentos.....	115
3.2. Objetivos.....	116
3.3. Plan del trabajo.....	117
3.3.1. Salado.....	117
3.3.2. Calibración del conductímetro Jamonímetro.....	118
3.3.2.1. Salmueras.....	118
3.3.3. Medida de la conductividad eléctrica (CE).....	118
3.3.3.1. Evolución de la conductividad en carne triturada con adición controlada de sal.....	118
3.3.3.2. Medidas de la evolución de la composición en la carne durante el salado y el post-salado.....	119
3.3.3.3. Medidas de conductividad en Jamón curado.....	119
3.3.3.4. Medidas en continuo de la evolución de los valores de conductividad de carne durante el salado.....	120
3.3.4. Medidas de parámetros fisicoquímicos.....	120
3.4. Materiales y métodos.....	121
3.4.1. Salado.....	121
3.4.2. Equipo de medida de conductividad eléctrica (Jamonímetro)...	122
3.4.2.1. La celda.....	125
3.4.2.2. Medidas.....	125
3.4.2.3. Sistema de medida.....	126
3.4.3. Calibración del Conductímetro Jamonímetro CJ(V1 y V2).....	127

	Pág.
3.4.4. Medidas de propiedades físico-químicas.....	128
3.5. Resultados y discusión.....	129
3.5.1. Resultados obtenidos con el CJ(V1).....	129
3.5.1.1. Calibración con salmueras.	129
3.5.1.2. Evolución de la conductividad en carne triturada con adición controlada de sal.....	131
3.5.1.3. Medidas de evolución de la composición en carne durante el salado y post-salado.....	135
3.5.2. Conductividad Jamonímetro CJ(V2).....	142
3.5.2.1. Calibración con salmueras.....	142
3.5.2.2. Evolución de la conductivita en carne triturada con adición controlada de sal.....	144
3.5.2.3. Medidas de evolución de la composición de la carne durante el salado Jamonimetro V.2.....	145
3.6. Conclusiones.....	151
3.7. Bibliografía.....	152
4. Medida de la densidad en carne fresca, congelada y salada como indicador de su composición (x^w , x^g , x^{NaCl} , $x^{proteína}$).....	157
4.1. Introducción.....	157
4.1.1. Control de la composición de las piezas de carne antes y después del salado.....	159
4.2. Objetivos.....	160
4.3. Plan de trabajo.....	160
4.3.1. Evaluación del empleo de la medida de densidad de la carne fresca y congelada en la clasificación en función del contenido en grasa.....	160
4.3.2. Determinación de la composición de la carne en base a la densidad del producto fresco y congelado.....	160
4.3.3. Determinación de la relación entre la composición de carne de cerdo (semimembranoso) salada y su densidad.....	161
4.3.4. Determinación de la relación entre la composición de grasa de cerdo (semimembranoso) salada y su densidad.....	161
4.3.5. Herramienta para la predicción de la evolución de la composición de la carne durante el proceso de salado.....	161
4.4. Materiales y métodos.....	162
4.4.1. Materias Prima.....	162
4.4.2. Equipos empleados.....	163
4.4.3. Caracterización fisicoquímica de materias primas y productos...	164
4.4.3.1 Determinación de densidades mediante el método de Arquímedes.....	163

	Pág.
4.4.3.2.1. Determinación de proteínas.....	165
4.4.3.3. Análisis estadístico.....	165
4.5. Resultados y discusión.....	167
4.5.1. Relación entre la densidad de muestras de carne fresca, de distinta procedencia y su composición.....	167
4.5.2. Relación entre la composición de muestras de carne de cerdo fresca y su densidad.....	171
4.5.3. Cambio en la densidad de las muestras debido al proceso de congelación.....	172
4.5.3.1. Densidad absoluta de la muestra congelada.....	172
4.5.3.2. Variación relativa de densidad tras la congelación.....	175
4.5.4. Densidad de la carne salada.....	177
4.5.5. Estudio de la bondad de los ajustes obtenidos como herramienta para la predicción de la evolución de la composición de la carne durante el proceso de salado.....	183
4.6. Conclusiones.....	192
4.7. Bibliografía.....	193
Conclusiones generales y recomendaciones.....	195
Bibliografía.....	197
Anexos.....	201
Anexo capítulo 1.....	201
Anexo capítulo 2.....	205
Anexo capítulo 3.....	207
Anexo capítulo 4.....	217

	Pág.
Figura 1.1. Balance de materia en el salado de carne de cerdo en salmueras del 5, 15 y 25% a 4°C durante 16 días.....	31
Figura 1.2. Variación de masa de proteínas (ΔM^{prot}_t) a lo largo del tiempo de salado para las muestras saladas con salmueras del 5,15 y 25%.....	32
Figura 1.3. Variación relativa de masa (ΔM_t) de muestras de carne salada con salmueras del 5, 15 y 25%.....	33
Figura 1.4. Evolución de la variación de masa de agua (ΔM^{w}_t) durante el salado, con salmueras del 5, 15 y 25% a 4°C.....	35
Figura 1.5. Evolución de la variación de masa de cloruro sódico (ΔM^{NaCl}_t) durante el salado, con salmueras del 5, 15 y del 25% a 4°C.....	36
Figura 1.6. Valores promedio de la concentración de sal de la fase líquida de las muestras frente a la concentración de sal de la salmuera de salado a los 14 días de salado.....	37
Figura 1.7. Micrografías de carne fresca (músculo semimembranoso) a 350 aumentos.....	38
Figura 1.8. Micrografía a 350 aumentos de carne salada (músculo semimembranoso) con salmuera del 15% durante 6 días.....	39
Figura 1.9. Micrografía a 350 aumentos de carne salada (músculo semimembranoso) con salmuera del 15% durante 14 días.....	40
Figura 1.10 Micrografía a 350 aumentos de carne salada (músculo semimembranoso) con salmuera del 15% durante 20 día.....	40
Figura 1.11. Micrografía de carne fresca (músculo semimembranoso) a 1000 aumentos.....	41
Figura 1.12. Micrografía de carne fresca (músculo semimembranoso) a 3500 aumentos.....	42
Figura 1.13. Micrografía de carne salada (músculo semimembranoso), con salmuera del 15% durante 6 días a 1000 aumentos.....	42
Figura 1.14. Micrografía de carne salada (músculo semimembranoso), con salmuera del 15% durante 6 días a 3500 aumentos.....	43
Figura.1.15. Termograma de la carne de cerdo fresca (línea discontinua: ejemplo de línea base para la determinación de la entalpía de desnaturalización).....	44
Figura 1.16. Temperatura de desnaturalización de la miosina del músculo de carne de cerdo fresca (F), salada (S) y rehidratada (H 4d).....	45
Figura 1.17. Temperatura de desnaturalización de la actina del músculo de carne de cerdo fresca (F), salada (S) y rehidratada (H 4d).....	45

	Pág.
Figura 1.18. Curvas del ensayo de penetración para muestras de carne fresca y salada (salmuera 25 %)	47
Figura 1.19. Fuerza de ruptura (N) media e intervalos LSD (95% confianza) respecto a la salmuera, para todos los tratamientos	49
Figura 1.20 Fuerzas de ruptura media e intervalos LSD (95% confianza) respecto al tiempo de tratamiento para todos los tratamientos	19
Figura 1.21. Evolución de $CieL^*a^*b^*$ y a^*-b^* de las muestras durante el salado	51
Figura 1.22. Evolución de la variación de masa total de las muestras durante 1, 8, 12 y 16 días de salado con salmuera al A) 5%, B) 15%, C) 25% y 4 días de rehidratación, a 1°C	56
Figura 1.23. Incremento de peso respecto a la muestra fresca de muestras saladas durante: A) 4 días de salado, B) 8 días de salado, C) 12 días de salado, D) 16 días de salado y tras 4 días de rehidratación	57
Figura 1.24 Evolución de la variación de masa durante el almacenamiento a 1°C entre 0 y 3 semanas de muestras saladas durante 16 días con salmuera del A) 5%, B) 15%, C) 25% y rehidratadas durante 4 días	59
Figura 1.25 Evolución de la variación de masa durante el almacenamiento a 1°C entre 0 y 3 semanas de muestras saladas durante 16 días con salmuera del 5%, 15% y 25%	60
Figura. 2.1 Momento dipolar (P) adquirido por el alineamiento de los dipolos en un material ante la presencia de un campo eléctrico externo	72
Figura 2.2. Sistema de Medida Propiedades dieléctricas: Analizador de Redes (HPE8362B) y Sonda coaxial con una muestra de carne (HP85070E) .fuente Agilent Technologies	79
Figura 2.3. Diámetro externo y longitud sumergible de la sonda 85070E. fuente Agilent Technologies	80
Figura 2.4. Valores de ϵ' frente a x^w en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida	86
Figura 2.5. Valores de ϵ'' frente a x^w en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida	88
Figura 2.6. Valores de ϵ' frente a x^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida	90
Figura 2.7. Valores de ϵ'' frente a x^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida	92
Figura 2.8. Valores de ϵ' frente a z^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida	94

	Pág.
Figura 2.10. Valores de ϵ' frente a conductividad eléctrica (s/cm), en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.....	97
Figura 2.11. Valores de ϵ'' frente a conductividad CE, en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.....	99
Figura 2.12. x^{NaCl} frente a x^{w} para muestras saladas en salmuera del 5, 15 y 25% y sal sólida.....	100
Figura 2.13. ϵ' día 2 de post-salado frente a a_{w} para muestras saladas en salmuera del 5, 15, 25% y sal sólida.....	101
Figura 2.14. ϵ'' día 2 de post-salado frente a a_{w} para muestras saladas en salmuera del 5, 15, 25% y sal sólida.....	102
Figura 2.15. Balance de masa para muestras saladas en salmuera y en sal sólida.....	104
Figura 3.1. Esquema interno de un conductímetro.....	113
Figura 3.2 Muestras de carne de cerdo (músculo semimembranosus).....	121
Figura 3.3. Equipo de conductividad eléctrica para sólidos, Conductímetro Jamonímetro CJ.....	124
Figura 3.4. Aguja concéntrica (TECA N53156 de Oxford – FEDELEC).....	126
Figura 3.5. Valores de conductividad (mS/cm) medidos en el CJ(V.1) frente a CC(Crison GLP31) para salmueras del 1 al 10% p/p en diferentes días de almacenamiento.....	131
Figura 3.6. Valores de la conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y días de pos-salado frente a valores de z^{NaCl} . A) un día de post-salado; B) dos días de post-salado; C) seis días de post-salado; D) once días de post-salado.....	133
Figura 3.7. Valores de conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y días de pos-salado frente a valores de z^{NaCl} A) cinco días de post-salado; B) ocho días de post-salado; C) once días de post-salado; D) catorce días de post-salado.....	134
Figura 3.8. Perfiles de conductividad (mS/cm) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y días de post-salado A) 2 horas de salado y B) 4 horas de salado).....	136
Figura 3.9. Perfiles de conductividad (mS/cm) en muestras de cubos de carne, tomados en diferentes niveles de profundidad y días de post-salado A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado; D) 8 horas de salado.....	137

	Pág.
Figura 3.10. Loncha de jamón y sus correspondientes medidas de conductividad y composición.....	139
Figura 3.11. Valores de conductividad eléctrica (mS/cm) observados en muestras de jamón curado frente a valores predichos por el modelo ajustado (ecuación 3.2).....	141
Figura 3.12. Valores de la x^{NaCl} en muestras de jamón curado frente a valores de x^{w}	142
Figura 3.13. Valores de conductividad (mS/cm) medidos en el CJ(V.2) frente a los valores de conductividad medidos en el CC para salmueras del (1-10% p/p).....	144
Figura 3.14. Valores de la conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y 16 días de pos-salado frente a valores de z^{NaCl}	145
Figura 3.15. Perfiles de conductividad (mS/cm.) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 6 horas de salado; C) 8 horas de salado.....	147
Figura 3.16. Perfiles de conductividad (mS/cm.) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado; D) 8 horas de salado.....	148
Figura 3.17. Evolución de la conductividad (mS/cm.) tomada cada 5 minutos y un periodo de tiempo de salado continuo.....	149
Figura 4.1. Diferentes tipos de carne empleados en el estudio.....	163
Figura 4.2. Metodología empleada para determinar el empuje de la muestra.....	165
Figura 4.3 Efecto de la variable grasa en la densidad en fresco.....	169
Figura 4.4. Valores de observados frente a los predichos por el modelo ajustado (ecuación 4.5).....	169
Figura 4.5. Relación entre la humedad (x^{w}) y el contenido en grasa (x^{g}).....	171
Figura 4.6. Valores de ρ_0 observados y predichos por el modelo ajustado (Ec. 4.4).....	172
Figura 4.7. Densidad de la carne fresca (gr/cm^3) frente a la densidad de la carne congelada.....	173
Figura 4.8. Efecto de la fracción másica de grasa en la densidad congelada.....	174
Figura 4.9. Valores de ρ_{cong} observados frente a los predichos por el modelo ajustado (Ec 4.5).....	175
Figura 4.10. Valores de $\Delta\rho$ observados frente a los predichos por el modelo ajustado (Ec 4.8).....	176

	Pág.
Figura 4.11. Efecto conjunto de las dos variables significativas en función de la fracción masica de la grasa (x^g).....	177
Figura 4.12 Muestras de carne de cerdo (magro) saladas en sal sólida.....	177
Figura 4.13 Evolución de la densidad de las muestras a lo largo del tiempo de salado.....	178
Figura 4.14. Evolucion de cotenido de sal en muestras de carne salada.....	179
Figura 4.15. Comprobación del balance de materia durante el salado.....	180
Figura 4.1.6. Variación de la masa total (ΔM_t^o), agua (ΔM_t^w) y sal (ΔM_t^{NaCl}) de las muestras de carne frente a la raíz cuadrada del tiempo.....	181
Figura 4.17. Evolución de la concentración de sal en fase líquida (z^{NaCl}), fracción másica de cloruro sódico (x^{NaCl}) y agua (x^w) en las muestras de magro frente a la raíz cuadrada del tiempo.....	182
Figura 4.18. Valores de ρ_t observados y predichos por el modelo ajustado (Ec.4.13).....	183
Figura 4.19. Valores predichos de las fracciones másicas de agua y sal, tanto en base seca como en base húmeda, frente a los experimentales.....	186
Figura 4.20. Valores de ΔM_t^{NaCl} observados y predichos por el modelo ajustado (Ec 4.21).....	187
Figura 4.21. Valores de ΔM_t^w observados y predichos por el modelo ajustado (Ec.4.22).....	187
Figura 4.22. Valores predichos de las fracciones másicas de agua en carne de tapa y lomos de cerdo, en base seca y húmeda.....	188
Figura 4.23. Valores de x_t^w observados y predichos por el modelo ajustado (Ec.4.21).....	189
Figura 4.24. Valores de x_t^{NaCl} observados y predichos por el modelo ajustado.....	190
Figura 4.25. Valores predichos de las fracciones másicas de agua en carne de tapa y lomos de cerdo, en base seca y húmedad.....	191

	Pág.
Tabla 1.1. Programas de temperaturas. (*) Curva registrada.....	27
Tabla 1.2. Fuerza máxima (N) y desviación estándar (S.D. entre paréntesis) de todas las muestras analizadas, en función del tiempo de salado y la concentración de la salmuera empleada.....	48
Tabla 2.1 Aplicaciones de propiedades dieléctricas en la determinación de propiedades fisicoquímicas de productos carnicos.....	70
Tabla 2.2. Resultados obtenidos a través del análisis estadístico de los valores de ϵ' y ϵ'' frente a los valores de composición de las muestras.....	83
Tabla 2.3 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a x^w	87
Tabla 2.4 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a x^w	89
Tabla 2.5 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a x^{NaCl}	91
Tabla 2.6 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a x^{NaCl}	93
Tabla 2.7 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a z^{NaCl}	95
Tabla 2.8 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a z^{NaCl}	96
Tabla 2.9 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a CE.....	98
Tabla 2.10 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a CE.....	100
Tabla 2.11 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a a_w	102
Tabla 3.1. Valores de conductividad (CE) y desviaciones estándar (DS) para salmueras del 1 al 10% (p/p) que fueron medidas con el CJ(V1) y el CC.....	130
Tabla 3.2. Valores promedios de CE y de composición de los cubos de jamón curado.....	140
Tabla 3.3. Valores de conductividad para salmueras del 1-10% (p/p) que fueron medidas en el CJ (V.2) y el C C.....	143
Tabla 4.1 Composición de la fase lipídica de la carne de pollo, cerdo y ternera.....	170

INTRODUCCIÓN

1. Antecedentes.

Las nuevas tecnologías empleadas en la obtención de productos cárnicos y las tendencias actuales de mercado han hecho que el proceso de salado esté sufriendo cambios significativos. Actualmente el salado no se realiza sólo con fines de conservación sino que además se busca desarrollar características organolépticas deseables que mejoren la aceptación de los productos cárnicos.

La implementación de nuevas técnicas para controlar el proceso de salado así como las etapas previas y posteriores del mismo permitirán a la industria cárnica mejorar el control de calidad de sus productos, rentabilizar y optimizar las condiciones de producción, innovar en el mercado con productos de bajo contenido en sodio, sustituyendo parte de éste por otras sales, e incrementar la estabilidad y seguridad de los productos durante el almacenamiento implementando métodos que permitan la disminución del uso de aditivos en productos frescos y procesados.

2. Origen y situación actual de los productos cárnicos transformados.

La historia de cómo, cuándo y por qué se inició la técnica de eliminación parcial de agua en los alimentos con el objetivo de aumentar su vida útil se desconoce, aunque existen datos que se remontan a hace más de 3.000 años (Labuza, 1976). Así se encuentran referencias de su aplicación por los pueblos primitivos cuando secaban al sol carnes y pescados bajo condiciones climáticas favorables (Bacus, 1986; Whitaker, 1978). En un principio la empleaban asociada al ahumado y posteriormente conjugada a la salazón (Visier, 1986). Los productos cárnicos transformados se conocen desde la más remota antigüedad, existiendo datos de consumo de los mismos por parte de los babilonios, griegos y egipcios

en sus campañas militares, así como relatos que los señalan como uno de los factores del éxito de las legiones del Cesar (Bacus, 1986). Más recientemente, durante el siglo pasado y debido al proceso de industrialización se produjeron grandes concentraciones de población en torno a los centros fabriles que demandaban productos alimenticios para el consumo, tanto en fresco como transformados. Hasta ese momento histórico, el mercado de la carne y sus transformados quedaba reducido al autoconsumo y una pequeña venta regionalizada o local.

Hoy en día, debido al cambio que ha supuesto la integración en la Unión Europea y las presiones del consumidor en la calidad e higiene, ha hecho que el sector cambie su estructura a nuevas instalaciones más modernas y racionales, que permitan competir en los nuevos mercados que se nos abren, aunque coexisten empresas modernas e industrializadas con las empresas pequeñas y familiares, que actúan en un ámbito local. Actualmente la industria cárnica es la principal dentro del sector agroalimentario español con un volumen de ventas cercano a los 15.900 millones de euros (Mapa, 2006). Además, es el sector que más ha invertido, arrastrado por el proceso de adecuación de sus instalaciones a la normativa comunitaria, con casi 665 millones de euros (Mapa, 2006).

Los elaborados cárnicos constituyen la última fase en el proceso de transformación de la carne proporcionada por los mataderos y salas de despiece, siendo el jamón curado y otros fiambres tratados con calor los elaborados cárnicos de mayor consumo en España.

3. Métodos de conservación de la carne.

Como se ha visto hasta el momento, la conservación de la carne ha sido una constante e importante preocupación para el hombre desde el comienzo de su existencia. Desde que experimenta la fugaz vida de los alimentos, especialmente los de origen animal, tiene la necesidad de buscar medios que consigan aumentar la duración de los mismos. Surgen entonces procedimientos como la cocción, el ahumado, la salazón y otras técnicas (Prändl, 1994), cuyo objetivo principal es el de alargar la vida útil al mismo tiempo que le confiere ciertas características organolépticas valoradas por el consumidor.

La carne, como consecuencia de su composición y propiedades fisicoquímicas, es considerada como uno de los alimentos más perecederos, las técnicas de conservación deben aplicarse justo después del sacrificio, al objeto de retrasar o prevenir ciertos cambios que la hacen inadecuada para el consumo ó degradan alguna característica de calidad. En la tabla 1 (Prändl, 1994), que se muestra a continuación, se resumen los principales métodos de conservación de la carne.

La conservación de los productos cárnicos puede realizarse mediante la combinación de varios métodos, tanto de tipo físico como de tipo químico, siendo una de las combinaciones más frecuentes en la industria cárnica española el salado-curado-secado, que da lugar, entre otros productos, al jamón curado.

El uso del salado y el secado como técnicas de conservación de productos cárnicos es debido al retraso del crecimiento de microorganismos responsables del deterioro, como consecuencia de la disminución de la actividad de agua del producto, lográndose así la estabilidad de los mismos.

Tabla 1. Métodos de conservación de la carne (adaptado de Prändl, 1994).

Métodos de conservación		
Físicos	I. Frío	1. Refrigeración 2. Congelación
	II. Calor	3. Pasteurización 4. Esterilización
	III. Deseccación	5. Deshidratación 6. Liofilización
	IV. Irradiación	7. Rayos UV 8. Radiación ionizante
Químicos	V. Salado	9. Sal común
	VI. Curado	10 Nitritos + fermentación 11. Curado por nitritos
	VII. Ahumado	12. Aplicación directa 13. Aplicación indirecta
	VIII. Acidificación	14. Ácido acético, ácido láctico
	IX. Conservación química	15. Aditivos

4. Salado de productos cárnicos.

La transformación de la carne fresca dá como resultado una gran variedad de productos cárnicos (embutidos, patés, jamones, etc) que constituyen un potencial económico importante. Algunos de estos son productos derivados de mezclas gelificadas cocidas (salchichas, mortadelas, patés, etc), embutidos fermentados (salchichón, chorizo, etc), piezas saladas y curadas (jamón curado, jamón serrano, lacón, panceta, etc). Los productos cárnicos salados se definen como carnes y productos de despiece no picados, sometidos a la acción

adecuada de la sal común y demás ingredientes propios de la salazón, en forma sólida o salmuera, que garantizan su conservación para el consumo. Estos productos pueden finalizar su proceso de elaboración mediante técnicas de adobado, secado y/o ahumado.

El salado consiste en la adición de cloruro sódico a la carne, siendo uno de los objetivos el incrementar el poder de retención de agua. Al elevar la fuerza iónica del medio, y aumentar la solubilización de las proteínas musculares, se favorece la manifestación de sus propiedades tecnológicas. La sal común es el principal aditivo que aumenta la presión osmótica e inhibe el desarrollo de microorganismos. La sal arrastra, inicialmente, agua y proteínas solubles hacia el exterior de la carne, más tarde se difunde hacia el interior, en un proceso de homogenización de la concentración.

Los términos “salazón” y “curado” se suelen utilizar como sinónimos; pero bajo salado ó salazón se puede entender simplemente la adición de sal común al producto, mientras que el curado incluye también la adición de los llamados agentes curantes. La diferenciación entre los términos salado y curado tiene sentido, por tanto no sólo desde el punto de vista práctico sino también por los distintos efectos que se provocan en los productos.

La salazón ó salado consiste en la adición, con fines conservantes, de sal común a la carne o a otros productos de origen animal. En la actualidad, dado que el aprovisionamiento de carne está asegurado por otros métodos de conservación (bajas temperaturas, tratamientos térmicos,...), la finalidad conservadora, si bien de una gran importancia, ha pasado a un segundo plano, siendo el desarrollo de los peculiares atributos sensoriales el principal objetivo de los procesos de salado.

Por curado se entiende la adición de agentes curantes (nitratos y nitritos) a la carne con el fin de incrementar su capacidad de conservación, así como para conferirle un color típico y un aroma característico. Durante el proceso de curado también se le añade, en mayor o menor concentración, sal común. Existen básicamente dos tipos de salado: el salado seco o tradicional y el salado húmedo.

5. Cinéticas de salado.

La penetración de sal hacia el interior de la carne conlleva mecanismos simultáneos de difusión y de ósmosis: la ósmosis por la penetración de sal al interior de las células musculares y la difusión por la migración tanto de agua como de sal a través de los líquidos intercelulares (Andrés y col., 2001).

Debido a la mayor concentración de sal que presenta la salmuera, se expulsa líquido tisular de la superficie de la carne, pero a la vez penetra sal disuelta en su interior. El consiguiente incremento de sal en el interior de la carne aumenta la capacidad de retención de agua de las proteínas, lo que reduce e incluso impide la salida de agua de la carne (Prändl y col., 1994).

La sal penetra a través de la fase líquida que forma el agua de constitución de la carne y su difusión posterior se realiza en la dirección de las fibras musculares a través del líquido extracelular. Tanto el tejido conectivo, como la grasa inter e intramuscular dificultan su difusión. La disolución de sal en el líquido extracelular hace que los iones Cl^- y Na^+ penetren en el interior de las fibras musculares y otras sustancias atraviesen el sarcolema en sentido opuesto tratando de igualar las concentraciones salinas del interior y el exterior de la célula (Nieto, 1988). Con la penetración de los iones de cloruro de sodio, el

agua presente reduce su disponibilidad y, por consiguiente, la actividad de agua (a_w) (Sayas y Pérez, 1989). Estos movimientos son de naturaleza osmótica y tienden a establecer una situación de equilibrio entre la salmuera y la carne. Hacia el interior de la carne pueden difundir agua y sal común. Del interior de la carne hacia la salmuera pueden difundir agua y sustancias disueltas en el líquido tisular, tales como las proteínas. En estos procesos se establece un equilibrio entre la carne y la salmuera de todas las sustancias disueltas y dependen básicamente de la concentración de sal en la salmuera y de la relación, en peso, entre la salmuera y la carne.

6. Sistemas de medida de la composición de productos cárnicos salados

Los métodos que se utilizan en la actualidad para realizar la medida del contenido de sal en las muestras son costosos, requieren de mucho tiempo para su realización y es necesario destruir la muestra para su análisis. Algunas de estas técnicas son la hidrólisis de titulación (AOAC, 1995), el método electroquímica (AOAC, 1995), un kit de prueba química estudiado por Huang y colaboradores (2002) y un método de conductividad (saltmeter refractómetro) utilizado por Sarosi y colaboradores (1989), entre otros.

Existe una fuerte demanda de la industria por mediciones rápidas, precisas y sencillas, que permitan determinar el contenido de sal en las muestras. Éstas son importantes para impulsar el desarrollo de nuevos y mejores instrumentos de medida. Algunas técnicas se han propuesto en los últimos años y se han aplicado a pescado ahumado y a diferentes productos alimenticios. Por ejemplo, la medición del contenido de sal en la mayonesa se llevó a cabo con éxito por espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (Ik y col., 1996). Palmia y col., (1997) desarrollaron un electrodo selectivo para medir los iones de Na^+

en jamones crudos. Shiinoki y col., (1998) utilizaron la técnica de transmisión por microondas para supervisar con precisión el contenido de sal durante la producción de mantequilla. Otros estudios han demostrado que la impedancia eléctrica puede ser empleada en la caracterización analítica de alimentos (Lantry y col., 1999; Marchello y col., 1999). Chevaliery col. (2004) implementaron un sensor de impedancia para determinar el contenido de sal, la humedad y el contenido de sal en la fase líquida en filetes frescos salados de salmón del Atlántico. Lin y col., (2003) utilizaron con éxito la espectroscopia de infrarrojo con longitud de onda corta para determinación de cloruro de sodio y humedad en filetes de salmón ahumados en frío y en caliente. Por último, comentar que también se está avanzando en la utilización de medidas de resonancia magnética nuclear (Gallart-Jornet y col., 2007), tomografía computerizada (Haseth y col., 2007) y la medida de las propiedades dieléctricas (Li y Barringer, 1997) para la determinación de contenido en sal y humedad de alimentos.

Las nuevas técnicas de elaboración de alimentos representan un importante reto para la industria de productos cárnicos, la implementación de técnicas no destructivas en sus líneas de producción que le permitan controlar el contenido de sal y los cambios de composición de la carne durante todo el proceso de salado, le permitirán disminuir el número de muestras analizadas, las horas de trabajo, los costos y el tiempo que se emplea en la realización de los análisis fisicoquímicos. También podrá obtener información en poco tiempo del proceso y de la composición de las muestras in-situ, mediante la correlación de éstas con parámetros electromagnéticos y físico-químicos.

En este estudio se presentará la aplicación de tres técnicas no destructivas basadas en la correlación de parámetros electromagnéticos y físico-químicos medidos en muestras de carne fresca y salada en salmuera y en sal sólida con sus composiciones químicas (contenido en sal, humedad, grasa y proteínas).

Estas son:

- ❑ Determinación de propiedades dieléctricas.
- ❑ Determinación de conductividad.
- ❑ Determinación de densidad.

Estas técnicas no destructivas podrían ser aplicadas en la caracterización y control del producto y proceso, de forma que se podrían analizar los componentes de los alimentos en tiempo real. En especial, se espera que estas técnicas puedan ser empleadas en diversas etapas del proceso de elaboración de jamón curado, principalmente en las etapas de clasificación de la materia prima, salado y post-salado.

OBJETIVOS

Objetivo general.

- ❑ Puesta a punto de métodos no destructivos y de análisis rápidos utilizables en el proceso de elaboración de jamón curado.

Objetivos específicos.

- ❑ Análisis de la transferencia de materia y modificación de la estructura de la carne durante el proceso de salado.
- ❑ Estudio de la determinación de las propiedades dieléctricas de la carne salada como método de análisis y control.
- ❑ Desarrollo y puesta a punto de un equipo para la determinación del contenido de sal en carne y jamón curado basado en la medida de la conductividad eléctrica.
- ❑ Medida de la densidad en carne fresca, congelada y salada como indicador de su composición (x^w , x^g , x^{NaCl} , $x^{proteína}$).

Presentación del estudio.

Con el fin de organizar y ofrecer una mayor fluidez en la presentación de los resultados, el estudio se ha dividido en cuatro capítulos. En cada uno de los capítulos se ha incluido una introducción, se han planteado los objetivos y plan de trabajo específico, se ha detallado la metodología utilizada y se presentan los resultados y conclusiones correspondientes.

CAPITULO 1
ANALISIS DE LA EVOLUCION DE LA TRANSFERENCIA DE
MATERIA EN FUNCION DEL MEDIO DE SALADO

Introducción.

Uno de los aspectos fundamentales del salado de productos cárnicos es la íntima relación entre la transferencia de la sal y el agua, y la estructura proteica de la carne. De tal modo que la penetración de la sal afecta a la estructura proteica y al mismo tiempo esas modificaciones afectan a la transferencia de materia en el seno del músculo. Pese a la relación arriba indicada, existen muy pocos estudios que profundicen en estos aspectos. Es por ello, por lo que en este primer capítulo de la tesis se ha pretendido explorar esta relación. Por un lado se ha procedido a determinar la forma en la que la concentración de sal afecta a la evolución de la transferencia de materia, y por otra se han estudiado las modificaciones sufridas por la matriz proteica (al final del salado y tras un periodo de almacenamiento en forma salada en refrigeración), tanto a través de medidas directas como son la microscopía y la determinación de termogramas, como por métodos indirectos como son la medida de la textura, color y la rehidratación de la matriz proteica tras el proceso de salado.

Estudios previos (Argüelles, 2005; Aguilar, 2001) han puesto en evidencia la importancia que los cambios fisicoquímicos y microestructurales ocurridos en las operaciones de salado húmedo tienen sobre la cinética de salado y la calidad final del producto. Principalmente se ha puesto de manifiesto que el empleo de distintas concentraciones de salmuera, en intervalos del 5 al 25%, produce cambios importantes en la matriz proteica de la carne. Adicionalmente, este tipo de resultados pueden extrapolarse al caso del salado de jamón, donde el salado con salmuera al 25% es representativo de lo que ocurre en la superficie del jamón y el salado con salmuera del 5 y 15% de lo que ocurre en puntos interiores del mismo.

1.1. Influencia de la operación de salado en la estructura proteica de la carne.

1.1.2. Estructura del músculo.

La unidad estructural del músculo es la célula muscular o fibra muscular. Es una célula de forma alargada que contiene gran cantidad de núcleos distribuidos por toda su longitud, así como un haz de largas fibrillas proteicas, de 1-2 micrómetros de diámetro, paralelas a lo largo de la célula, que constituyen el aparato contráctil. Estas fibrillas, denominadas miofibrillas, están formadas por dos filamentos proteicos: los filamentos gruesos, constituidos por moléculas de miosina, y los filamentos delgados, constituidos por moléculas de actina principalmente. La fibra muscular, está separada por una membrana llamada sarcolema, que se pliega en involuciones dentro de la célula formando los túbulos T; esta organización interviene en el mecanismo de la transmisión nerviosa y de la contracción (Primo, 1998).

Sobre la membrana celular, cada fibra muscular se encuentra rodeada de tejido conjuntivo formando una capa llamada endomisio. Un haz de fibras musculares conforma una nueva unidad estructural, envuelta a su vez por otra capa más gruesa de tejido conjuntivo, que se denomina perimisio. Al conjunto de haces envueltos por una capa más gruesa aún de tejido conjuntivo se le llama epimisio. El epimisio en los extremos del músculo, termina en tendones que se unen al esqueleto (Primo, 1998).

1.1.3. Clasificación de las proteínas cárnicas.

Las proteínas constituyen el componente mayoritario de la materia seca del músculo estriado. Existen numerosas clasificaciones de las proteínas, pero quizá la más aceptada es la que atiende simultáneamente a la solubilidad y localización de las proteínas cárnicas (Carballo y col., 2001). Así tenemos:

- ❑ Proteínas insolubles o del estroma: siendo la más importante el colágeno. Son insolubles en medio neutro.
- ❑ Proteínas solubles en solución salina concentrada: miofibrilares (actina y miosina) son las más abundantes y las más importantes por sus propiedades funcionales.
- ❑ Proteínas solubles en solución salina diluida: sarcoplasmáticas. Desde el punto de vista tecnológico la más importante es la mioglobina.

1.1.4. Efecto de la sal sobre las proteínas miofibrilares.

La sal penetra a través de la fase líquida que constituye la carne y su difusión posterior se realiza principalmente en la dirección de las fibras musculares a través del líquido extracelular. Tanto el tejido conectivo, como la grasa inter e intramuscular dificultan su difusión. La disolución de sal en el líquido extracelular hace que los iones Cl^- y Na^+ penetren en el interior de las fibras musculares y otras sustancias atraviesen el sarcolema en sentido opuesto tratando de igualar las concentraciones salinas del interior y el exterior de la célula (Nieto, 1988). Con la penetración del cloruro sódico, se reduce la disponibilidad del agua presente y por consiguiente, se deprime la actividad de agua (a_w) (Sayas y Pérez, 1989).

La presencia de cloruro sódico en la carne aumenta su capacidad de retención de agua. La mayoría del agua presente en la carne se encuentra retenida por fenómenos de capilaridad entre los miofilamentos de las fibras musculares, formados fundamentalmente por las proteínas actina y miosina. El ión cloruro se une a los grupos cargados positivamente de las proteínas, provocando una disminución del punto isoeléctrico de la carne, lo cual se traduce en un incremento del número neto de cargas negativas de las proteínas y por fenómenos de repulsión, en un aumento del espacio entre las proteínas, con el consiguiente incremento de la capacidad de retención de agua (Andrés y col., 2001).

1.1.5. Capacidad de retención de agua.

1.1.5.1. Conceptos generales.

Se puede definir la capacidad de retención de agua como la capacidad de la carne para retener “su” agua durante la aplicación de fuerzas exteriores (Whitaker, 1959). Hay autores que definen la capacidad de retención de agua como una propiedad de la proteína cárnica para retener el agua tanto propia como añadida, cuando se somete a un proceso de elaboración (Hamm, 1960). La capacidad de retención de agua es una propiedad importante en cualquier producto cárnico ya que determina parámetros como la terneza o la jugosidad, además de importantes parámetros económicos, como las pérdidas de peso durante los procesos de transformación (Carballo y col., 2001).

La calidad de los elaborados crudo-curados también está estrechamente relacionada con la capacidad de retención de agua por parte de la carne, ya que

condiciona su mayor o menor aceptación de la sal. Las carnes exudativas dan productos más salados, más duros y más pálidos, que los apartan de sus caracteres normalizados, depreciándolos comercialmente. Así pues en el jamón curado interesa que la capacidad de retención de agua sea relativamente baja, pues durante el curado se pierde gran cantidad de agua, y por el contrario, en jamones cocidos interesa que la materia prima tenga una capacidad de retención de agua bastante grande (Carballo y col., 2001).

1.1.5.2. Factores que influyen en la capacidad de retención de agua.

La capacidad de retención de agua depende de dos factores fundamentales: el tamaño de la zona H, que es el espacio libre donde se retiene el agua, y la existencia de moléculas que aporten cargas y permitan establecer enlaces dipolo-dipolo con las moléculas de agua (Carballo y col., 2001).

Existen diversos condicionantes que influyen en estos factores, entre los que podemos destacar:

- pH: a pH 5, punto isoelectrico de la mayoría de las proteínas cárnicas no existen en ellas cargas eléctricas y no hay, por tanto, atracción por las moléculas de agua, ni repulsión entre las moléculas de proteínas entre sí. A medida que aumentamos el pH, por un lado, aumenta la carga y la atracción dipolo-dipolo, y, por otro lado, hay repulsión entre las moléculas de proteínas cargadas de igual signo. Igualmente se comporta al disminuir el pH, así pues la mínima capacidad de retención de agua coincide con el pH 5, aumentando a medida que se aleja del mismo.

- Adición de sales (cloruro sódico): La capacidad de retención de agua en una carne a la que se le ha añadido cloruro sódico depende del pH. Si el pH es mayor de 5 la capacidad de retención de agua se mejora notablemente y si el pH es menor de 5 la capacidad de retención de agua disminuye al añadir cloruro sódico. Entre las hipótesis que se barajan de por qué ocurre esto. La más aceptada es que los iones Cl^- son mucho más activos que los iones Na^+ y son capaces de neutralizar las cargas positivas del músculo a pH menor que 5. A pH mayor que 5 el músculo está cargado negativamente, por lo que ion Cl^- resulta inactivo (Carballo y col., 2001).

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivo General.

Analizar los fenómenos de transferencia de materia durante el salado de muestras de carne de cerdo así como su efecto en la matriz proteica de la carne en función de la concentración de la salmuera empleada.

1.2.2. Objetivos específicos.

Estudiar la cinética del salado de muestras de carne de cerdo mediante la variación de masa y composición de las mismas y en función de la concentración de salmuera empleada.

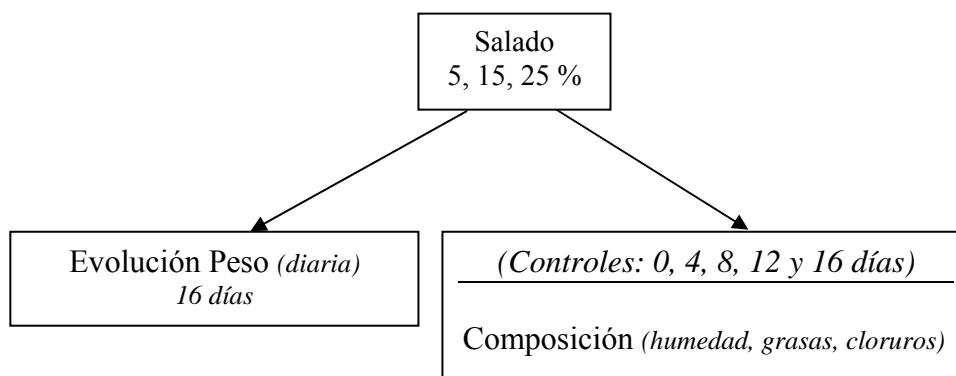
Evaluar el estado de la estructura de la matriz proteica en función de la concentración de sal mediante la realización de las muestras.

- ❑ Medidas directas, tales como la microscopía y la obtención de termogramas (por DSC).
- ❑ Medidas indirectas, tales como la determinación de la textura, color y la evaluación de la rehidratación de las muestras.

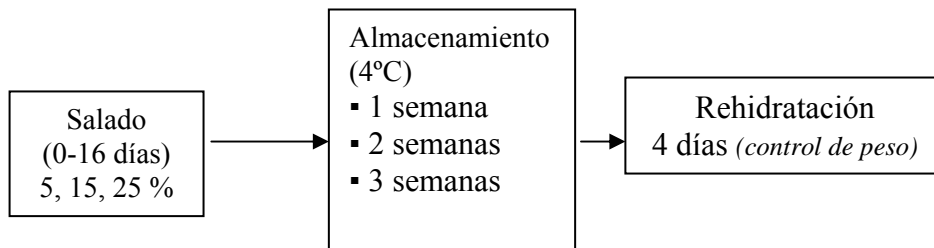
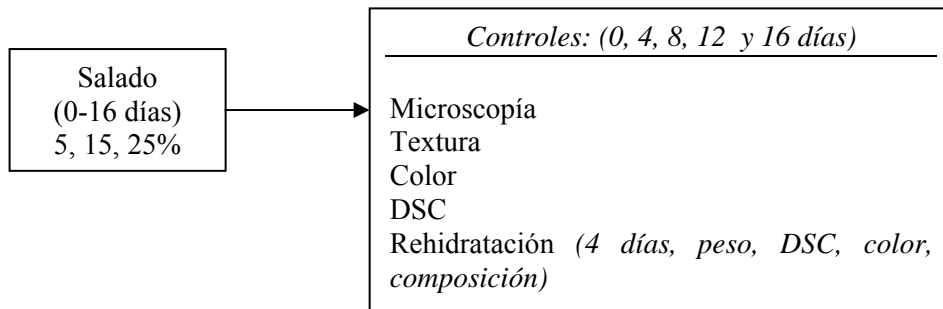
1.3. Plan de trabajo.

Para alcanzar los objetivos planteados, se ha llevado a cabo el siguiente plan de trabajo.

Cinética de salado de muestras.



Análisis del estado de la estructura de la carne.



1.4. Materiales y métodos.

1.4.1 Generalidades.

Para las diferentes experiencias realizadas en el presente estudio de investigación se elaboraron muestras de carne pertenecientes al músculo semimembranoso, de geometría circular, con un diámetro aproximado de 6 cm y un espesor de alrededor de 5 mm. Teniendo en cuenta la dificultad que

conlleva la obtención de muestras de carne (altamente deformable) con un mismo espesor, se tomaron muestras suficientemente pequeñas para evitar en la medida de lo posible la heterogeneidad de la misma a nivel de composición, de tal forma que la caracterización posterior de las muestras reflejara la menor variabilidad posible. La temperatura empleada en todas las experiencias fue de 4°C. Para conseguir un salado homogéneo en toda la pieza, las muestras se mantuvieron sumergidas; empleando para ello una rejilla.

1.4.2. Análisis de la evolución de la transferencia de materia en función del medio salado.

1.4.2.1. Cinética de salado de muestras.

La variación de masa que presentaron las muestras durante 16 días de salado en salmueras del 5, 15 y 25% se registro en intervalos de 24 horas en una balanza analítica Mettler-Toledo mod. PB-303S, con una precisión de 0.001g. Cada una de estas experiencias de salado se llevó a cabo empleando 6 muestras para cada salmuera.

Para el estudio de los cambios de composición sufridos por las muestras durante las operaciones de salado (humedad, cloruros y grasas), así como para la realización de los ensayos mecánicos y la rehidratación se analizaron 3 muestras independientes para cada tiempo de tratamiento (0, 4, 8, 12 y 16 días). Por lo tanto se analizaron un total de 15 muestras para cada una de las salmueras empleadas.

1.4.3. Análisis de la estructura de la carne.

El análisis de la estructura de la carne se realizó sobre muestras procesadas en paralelo con las empleadas para el estudio de la cinética. A cada tiempo de muestreo (0, 4, 8, 12 y 16 días) y concentración de salmuera empleada, se extrajeron 3 muestras a las que se les realizaron calorimetrías diferenciales de barrido (DSC), medición de la textura y color, así como un estudio de la rehidratación del músculo como medida indirecta del estado de alteración de la estructura del mismo. Las micrografías fueron tomadas a 0, 6, 14 y 20 días de salado por razones operativas.

Asimismo, se programó un estudio adicional para el caso de la técnica de rehidratación, en el que se evaluó el efecto del tiempo de almacenamiento de las muestras saladas en refrigeración sobre la capacidad de rehidratación. Para ello se realizó previamente un salado con salmueras del 5, 15 y 25% a lo largo de 16 días. Posteriormente, las muestras fueron almacenadas en refrigeración durante 1, 2 y 3 semanas antes de ser rehidratadas.

1.4.4. Salado.

Para el salado de las muestras se emplearon salmueras, cuyas concentraciones fueron del 5, 15 y 25% en peso (g/g). Para su preparación se empleó agua destilada y sal común grado alimentario. Las experiencias se llevaron a cabo introduciendo alrededor de 1.5 l de cada una de las salmueras junto con las muestras en recipientes plásticos de 2.5 l de volumen. El salado se realizó sin agitación. Estos sistemas se mantuvieron a 4°C en una nevera marca MISA.

1.4.5. Rehidratación.

La metodología empleada en la rehidratación consistió en la introducción de las muestras, previamente saladas y caracterizadas, en agua destilada, siendo el volumen de agua introducida de 1.5 l. Así mismo, se introdujo una rejilla con el propósito de mantener sumergidas las muestras y conseguir una rehidratación homogénea en toda la pieza. La temperatura a la que se realizó la experiencia fue de 4°C, y el tiempo total estudiado fue de 4 días.

1.4.6. Análisis fisicoquímicos.

1.4.6.1. Humedad.

Para la determinación del contenido en humedad de las muestras se utilizó el método ISO R-1442 basado en la desecación de las muestras en estufa a 102°C, en una cápsula de acero inoxidable, previamente trituradas con arena de mar, hasta peso constante. El procedimiento se inicia con el pesado de la cápsula que vamos a emplear, con la arena de mar, para evitar el apelmazamiento de la muestra, y la varilla, que ayuda a triturar la muestra, previamente desecada y enfriada en un desecador. Tras conseguir un peso estable del conjunto descrito (cápsula-arena-varilla), se introducen aproximadamente 5 g de muestra y se trituran junto con la arena, para que la muestra quede bien disgregada, registrando su peso. Finalmente se introduce en una estufa a 102°C hasta que el conjunto alcance peso constante. Así, por diferencia de peso entre la muestra y la muestra desecada, se obtiene el contenido en humedad, utilizando la siguiente fórmula:

$$x^w \left(\frac{g \text{ agua}}{g \text{ muestra}} \right) = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \quad (1.1)$$

Donde:

M_0 , la masa de la cápsula con la arena de mar y la varilla (g),

M_1 , la masa de la cápsula con la arena de mar, la varilla y la muestra (g)

M_2 , la masa de la cápsula con la arena de mar, la varilla y la muestra ya desecada (g).

1.4.6.2. Cloruros.

Para la determinación de la concentración de cloruro sódico utilizó un analizador automático de cloruros, Sherwood, modelo 926 (Sherwood Scientific, Ltd., Cambridge, UK) Chloride Analyser. Este analizador se basa en la valoración argentimétrica de 500 μL de un extracto. Los iones cloruro del extracto reaccionan con la plata de los electrodos del equipo y el punto final de la valoración es detectado por los electrodos, ya que se produce un cambio en la conductividad de la solución que ocurre cuando hay un exceso de iones de plata en la solución. El cloruro de sodio es fácilmente soluble en agua por lo que el extracto se preparó homogeneizando la muestra con agua destilada empleando un Ultra-turrax modelo T25 a 10000 rpm durante unos minutos y se centrifugó a 1000 rpm durante 10 minutos. Seguidamente se filtró y se tomaron 500 μL de extracto para el análisis, realizándose siempre por triplicado.

A partir de la lectura proporcionada por el equipo, dada como gramo de NaCl por gramo de muestra de carne se obtiene el contenido en cloruro sódico utilizando la siguiente expresión:

$$x^{NaCl} \left(\frac{g \ NaCl}{g \ muestra} \right) = \frac{L \cdot V \cdot PM_{NaCl}}{m \cdot f \cdot PM_{Cl^-}} \quad (1.2)$$

Donde:

L, la lectura proporcionada por el equipo (mg Cl⁻/ l disolución),

V, el volumen de agua con el que se preparó el extracto (ml disolución),

PM_{NaCl}, el peso molecular del cloruro sódico (g NaCl),

PM_{Cl⁻}, el peso molecular del ión cloruro (g Cl⁻),

m, la masa de muestra empleada (g),

f, factor de conversión de las unidades (1000 mg/g 1000 ml/l).

1.4.6.3. Grasa.

La determinación del contenido en grasa de la muestra se llevó a cabo mediante extractor Soxhlet según norma ISO-1443. Utilizando la unidad automática SoxtecTM 2055

La extracción de grasa se hizo empleando éter de petróleo como solvente orgánico. Para ello se prepararon los cartuchos dentro de los cuales se colocaron las muestras previamente desecadas más la arena y fueron llevados al desecador. Los vasos que se utilizaron se limpiaron y se secaron en la estufa durante un día, posteriormente se llevaron al desecador y se comprobó su peso constante por triplicado.

Una vez realizado el montaje de las muestras se dejan bajo reflujo durante 90 minutos. Los vasos fueron desmontados y llevados a la estufa por 10 minutos

aproximadamente para eliminar los posibles residuos de éter de petróleo, finalmente se los dejó en el desecador hasta obtener un peso constante.

1.4.6.4. Análisis de Microestructura.

La caracterización a nivel microestructural de muestras de carne fresca y salada con salmueras se realizó en el Servicio de Microscopia de la Universidad Politécnica de Valencia. El microscopio empleado consta de un sistema de criotransferencia conectado a un microscopio de barrido. Una vez sometida a finos cortes (en dirección perpendicular a las fibras), era ultra-congelada con nitrógeno líquido para estabilizar la estructura y morfología. La muestra fue fijada al soporte del sistema de criotransferencia CT-1000C (Oxford Instruments, Oxford, UK.) conectado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5110, luego fracturada y traspasada desde la cámara de congelación al portaobjetos del microscopio donde se sublimó el agua superficial condensada a una temperatura de -85°C , 10-5 mmHg de presión, 20-30 minutos dependiendo de la humedad inicial de la muestra. Posteriormente las muestras fueron metalizadas con una fina capa de oro. Finalmente la muestra se pasó al porta objetos del microscopio para su visualización a un voltaje de 15KeV y a distintas magnificaciones.

1.4.6.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las experiencias realizadas en este estudio se llevaron a cabo mediante un equipo de calorimetría diferencial de barrido de Seiko Instruments, modelo DSC5200C0, (Japan) con unidad de control automático de temperatura.

Para el análisis, se tomó una cantidad de muestra, de entre 10 y 18 mg, previamente triturada y homogeneizada. Ésta se introdujo en una cápsula de aluminio previamente tarada, que se selló y se colocó en la cámara calorimétrica junto con otra cápsula de aluminio que contenía un material de referencia (aire). El equipo registra la diferencia en el flujo de calor ($\text{mw}/^{\circ}\text{C}$), suministrado a la muestra y al material de referencia, necesario para conseguir el equilibrio térmico entre ambas. Estos análisis se realizaron en todos los casos por duplicado. Los programas de temperaturas a los que fueron sometidos las muestras para la obtención de los termogramas se indican en la tabla 1.1. Las curvas registradas y posteriormente analizadas, fueron las correspondientes a las curvas de calentamiento, etapa 2 de la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Programas de temperaturas. () Curva registrada.*

Etapa	Inicio ($^{\circ}\text{C}$)	Final ($^{\circ}\text{C}$)	Ratio($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tiempo (min)
1	25	10	10	10
2*	10	100	10	0

1.4.6.6. Textura.

El análisis de las propiedades mecánicas, se realizó mediante un texturometro Stable Micro Systems, modelo Texture Analyser XT2, de ANAME. Se realizó un ensayo de punción, en el cual se trata de medir la fuerza requerida para hacer penetrar un punzón en el alimento hasta alcanzar el punto de ruptura del mismo. (Voisey, 1971; Bourne, 1982). Los ensayos se llevaron a cabo mediante un embolo de 2 mm de diámetro, a una velocidad de 1.5 mm/s, todos los test se realizaron por triplicado.

1.4.6.7. Color.

El color de las muestras frescas, saladas y rehidratadas fue determinado por duplicado a partir del espectro de reflexión de las láminas de carne de cerdo. Para ello se empleó el espectrocolorímetro Minolta, mod. CM-3600 (Aname, España), utilizando como sistema de referencia el observador 10° y el iluminante D65, del espectro se obtuvieron las coordenadas CIEL*a*b*, y los parámetros cromáticos tono (h) y croma (C).

1.4.6.8. Análisis Estadístico.

Los datos obtenidos en los apartados de calorimetría, color y textura fueron analizados mediante un análisis de la varianza (ANOVA) multifactorial. Los factores analizados fueron el tiempo de procesado y la concentración de la salmuera. El método utilizado para las comparaciones múltiples fue el test LSD (Least Significant Difference) con un nivel de significación del 90 al 99 %, según los casos. Los cálculos se realizaron empleando el software Statgraphics Plus, 5.1.

1.5. Resultados y discusión.

1.5.1. Análisis de la evolución de la transferencia de materia en función del medio de salado.

1.5.1.2. Comprobación de los Balances de materia durante el salado.

La comprobación de los balances de materia permite evaluar la fiabilidad de los datos experimentales y además verificar la hipótesis que se maneja en cuanto a los flujos presentes en el proceso de transferencia de materia. En una primera aproximación se asumió que la variación de masa total (ΔM_t^o) correspondía únicamente a los flujos de variación de masa agua (ΔM_t^w) y sal (ΔM_t^{NaCl}). Estos parámetros fueron calculados de acuerdo con las ecuaciones (1.3, 1.4 y 1.5).

$$\Delta M_t^o = (M_t^o - M_0^o) / M_0^o \quad (1.3)$$

$$\Delta M_t^w = (M_t^o \cdot x_t^w - M_0^o \cdot x_0^w) / M_0^o \quad (1.4)$$

$$\Delta M_t^{NaCl} = (M_t^o \cdot x_t^{NaCl} - M_0^o \cdot x_0^{NaCl}) / M_0^o \quad (1.5)$$

$$\Delta M_t^o = \Delta M_t^w + \Delta M_t^{NaCl} \quad (1.6)$$

Donde:

ΔM_t^o : variación de masa total a tiempo t, ΔM_t^w : variación de masa de agua a tiempo t, ΔM_t^{NaCl} : variación de masa de NaCl a tiempo t; M_t^o : masa de la muestra a tiempo t de tratamiento (g); M_0^o : masa inicial de la muestra (g); x_0^w : fracción másica de agua de la muestra a tiempo 0; x_t^w fracción másica de agua en la muestra a tiempo t; x_0^{NaCl} : fracción másica de sal en la muestra a tiempo 0, y x_t^{NaCl} : fracción másica de sal en la muestra a tiempo t.

Para verificar las diferentes determinaciones experimentales se ha representado la suma de los términos de ΔM_t^w y ΔM_t^{NaCl} de las ecuaciones (1.4) y (1.5) frente

a la variación de la masa total ΔM_t^0 (Barat y col., 1998). La representación de los resultados experimentales de acuerdo con la ecuación 1.3 para el salado con salmueras de concentraciones del 5, 15 y del 25%, durante un tiempo máximo de 381 minutos, a 4°C y empleando una rejilla para sumergir completamente las muestras y así conseguir un salado homogéneo, puede ser observada en la figura 1.1.

Si todos los cambios en la masa de las muestras fueran debidos a la pérdida de agua y a la ganancia de sal, los puntos deberían situarse sobre una línea recta de pendiente 1 y de ordenada en el origen 0. Como se observa en la figura 1.1, aunque todos los puntos se sitúan en las proximidades de dicha recta, en la mayor parte de los casos están situados ligeramente encima de la misma, lo cual indica que durante el salado, además de los flujos de agua y de sal entre la carne y la salmuera, también se produce la pérdida de otros componentes solubles de la carne, como sería el caso concreto de las proteínas solubles, produciéndose su migración desde el interior hacia el exterior de la carne.

Es importante mencionar, que la mayor distancia entre los puntos experimentales y la diagonal se produce para los valores mayores de ganancia de peso para cada serie experimental, los cuales corresponden con los mayores tiempos de salado, lo cual tiene sentido debido a que la mayor pérdida de proteínas se producirá para los mayores tiempos de proceso.

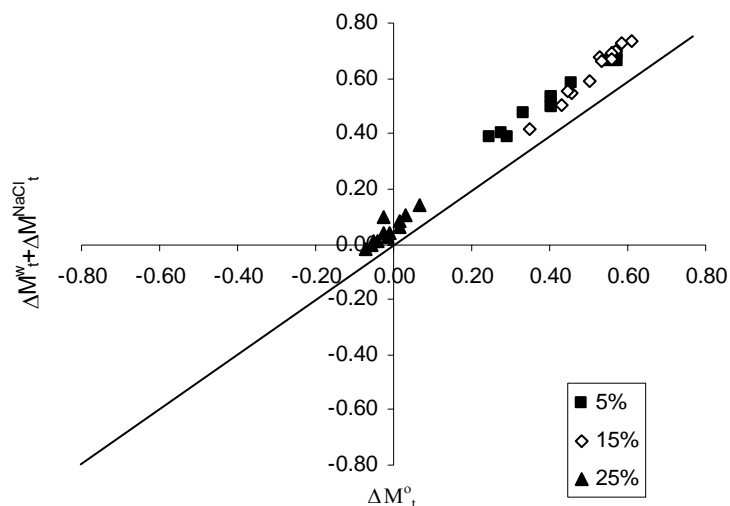


Figura 1.1. Balance de materia en el salado de carne de cerdo en salmueras del 5, 15 y 25% a 4°C durante 16 días.

La distancia desde los puntos a la recta, reflejaría la cantidad de proteína que ha sido solubilizada y se ha transferido a la salmuera. Así, para las experiencias realizadas con salmuera del 25%, la desviación de los puntos a la recta es mínima debido a que la elevada concentración (cercana a la saturación) a la que están sometidas las muestras provoca la desnaturalización de las mismas y por tanto una escasa solubilización. Sin embargo, para concentraciones de salmuera del 15 y 5% el comportamiento de las muestras es similar, ya que las proteínas han sido solubilizadas en mayor medida. La diferencia promedio entre ΔM_t^o y $(\Delta M_t^w + \Delta M_t^{NaCl})$ para las salmueras del 5, 15 y 25% fue de -0.111 ± 0.020 (g/g), -0.105 ± 0.019 (g/g) y -0.063 ± 0.023 (g/g), respectivamente.

La figura 1.2 muestra la evolución de la pérdida de proteínas a lo largo del tiempo de salado, confirmándose los comentarios realizados en los párrafos anteriores.

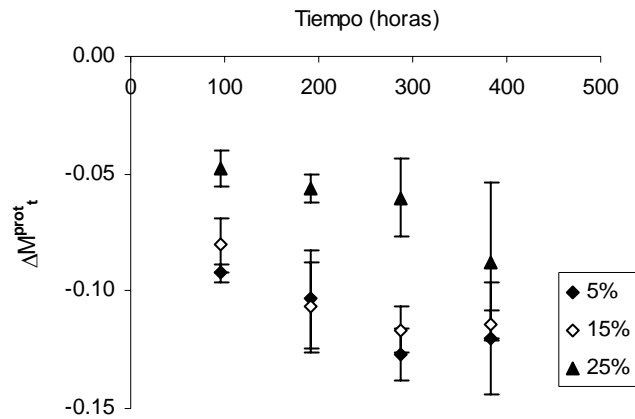


Figura 1.2. Variación de masa de proteínas (ΔM^{prot}_t) a lo largo del tiempo de salado para las muestras saladas con salmueras del 5,15 y 25%.

1.5.1.3. Variación de masa durante el salado.

La figura 1.3 muestra el promedio de la variación relativa de masa en muestras de carne saladas en salmueras del 5, 15 y 25%. Se observa una notable diferencia en el comportamiento de las muestras en función de la concentración de la salmuera empleada. Las muestras que fueron saladas con salmuera del 5 y 15% presentaron una gran absorción de salmuera al inicio del salado. A las 175 horas las muestras saladas con un 5% muestran un máximo en el que han incrementado hasta un 70% de su peso inicial. Las muestras que fueron saladas con una salmuera del 15% continuaron aumentando su peso hasta el final de la experiencia. Para el caso de la salmuera del 25% las muestras presentaron un incremento de peso menor del 3% al final de la experiencia.

A pesar del aumento de masa presentado por las muestras saladas con las salmueras del 5% al inicio del proceso, a partir de los 8 días, presentaron un

descenso continuo del incremento de peso que tiende a equilibrarse cerca del 50% al final de la experiencia.

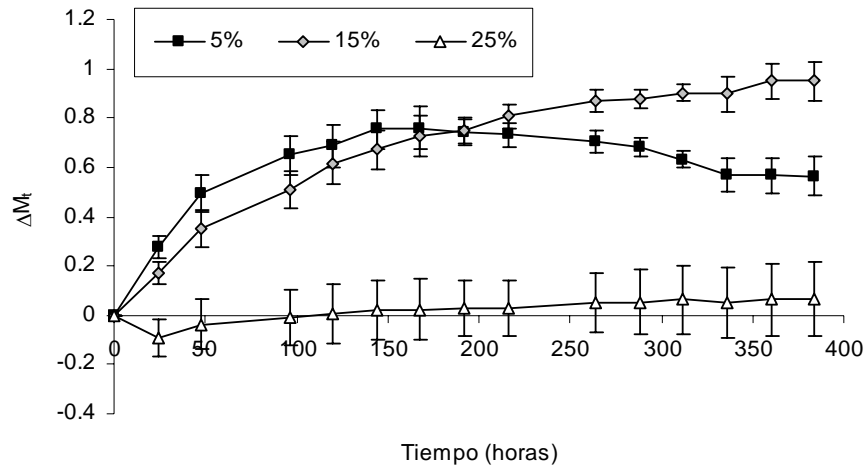


Figura 1.3. Variación relativa de masa (ΔM_t) de muestras de carne salada con salmueras del 5, 15 y 25%.

Lo que motiva el comportamiento observado en el caso de las salmueras del 5 y 15% se puede atribuir a que las fibras de proteína de la carne que están unidas formando haces, tienden a distanciarse al entrar en contacto con una disolución de NaCl, la cual se disocia en iones Na^+ y Cl^- . Estos últimos se unen a las fibras proteicas provocando una repulsión de tipo electrostático. Al repelerse y distanciarse, la matriz proteica sufre un incremento en su capacidad de retención de agua. Sin embargo, la existencia de un máximo en el caso de las muestras saladas con la salmuera del 5% (fig. 1.3), a partir del cual las muestras comienzan a perder capacidad de retención de agua, podría ser debido a la elevada desestructuración de las muestras como consecuencia de la acción de

las enzimas proteicas, que a bajas concentraciones de sal siguen actuando y por lo tanto rompiendo la estructura proteica de la carne.

En el caso de emplear salmueras del 25%, la sal produce un efecto desnaturalizante en la matriz proteica de las muestras que se traduce en una disminución de la capacidad de retención de agua de las mismas.

1.5.1.4. Evolución de la variación de masa de agua y sal en las muestras durante el salado.

Para realizar el estudio de la variación de masa de agua (ΔM^w_t) y sal (ΔM^{NaCl}_t) de las muestras durante el salado, se realizaron experiencias en paralelo con salmueras del 5, 15 y 25%, a 4°C y por intervalos de 96 horas (4 días) hasta alcanzar un tiempo máximo de salado de 381 horas (16 días). Es importante mencionar que existen dos fuerzas impulsoras contrapuestas que afectan al movimiento del agua:

1. El gradiente de actividades de agua entre las muestras y la salmuera favorece la salida de agua del interior de las muestras hacia el exterior.
2. La aparición de un gradiente de presiones como consecuencia de la acción del cloruro sódico sobre la matriz proteica de la carne, que a su vez provoca un aumento de la capacidad de retención de agua, favorece que ésta tienda a penetrar en el interior de la muestra. Los mayores gradientes de actividad de agua que existen al trabajar con la salmuera del 25%, junto con la mayor desnaturalización de las proteínas de la carne, provocan que los gradientes de presión en la carne sean menores y por lo tanto que las muestras saladas con la salmuera del 25% tengan una menor fracción másica de agua que las saladas con la salmuera del 5 y 15%.

La figura 1.4 muestra la evolución del contenido en agua durante el proceso de salado empleando salmueras del 5, 15 y 25%, los valores fueron calculados según la ecuación 1.4 y corresponden al promedio de tres muestras analizadas para cada salmuera. Se puede observar como las muestras saladas con las salmueras del 5 y 15% aumentaron su contenido en agua como consecuencia del incremento en su capacidad de retención de agua antes comentada, mientras que las muestras saladas con la salmuera del 25% disminuyeron su contenido en agua en relación a su contenido inicial.

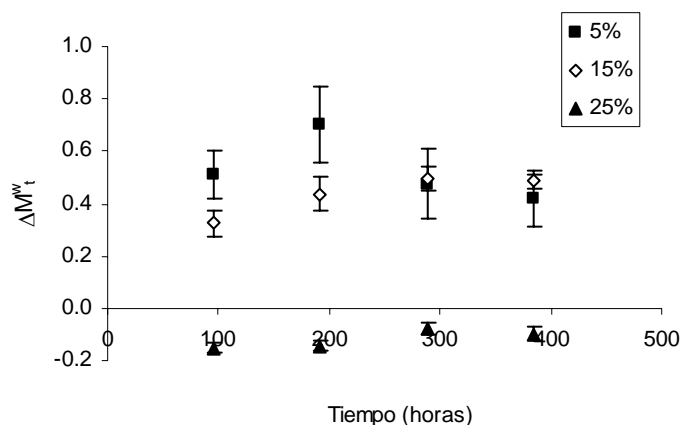


Figura 1.4. Evolución de la variación de masa de agua (ΔM^w_t) durante el salado, con salmueras del 5, 15 y 25% a 4°C.

La figura 1.5 muestra la evolución del contenido en sal durante el proceso de salado empleando salmueras del 5, 15 y 25%. Los valores fueron calculados según la ecuación 1.5 y corresponden al promedio de tres muestras. Se observa como el incremento del contenido en cloruro sódico de las muestras es superior para las salmueras del 5 y 15%. Este comportamiento puede ser atribuido al incremento de la capacidad de retención de agua de la matriz proteica que provoca una succión de la salmuera que rodea a la muestras, por lo que junto

con la entrada de agua, penetra la sal presente en la salmuera, aumentando de forma significativa su ganancia en relación a la que presentan las muestras saladas con la salmuera del 25%.

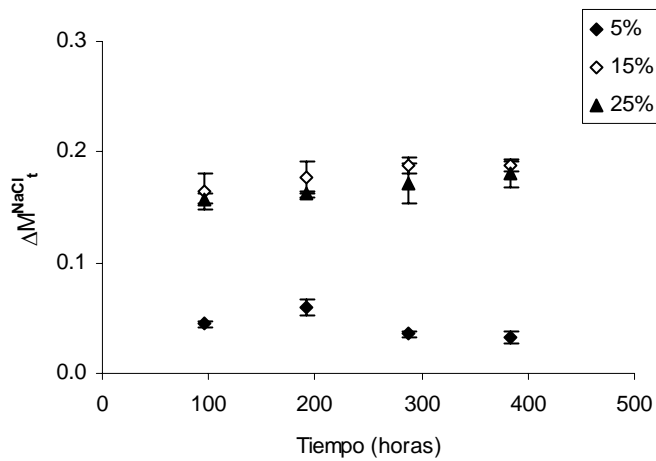


Figura 1.5. Evolución de la variación de masa de cloruro sódico (ΔM^{NaCl}_t) durante el salado, con salmueras del 5, 15 y del 25% a 4°C.

La figura 1.6 muestra los valores promedio, junto con la desviación estándar, de la concentración de sal de la fase líquida, al final de la experiencia de salado, de las muestras frente a la concentración de sal de la salmuera de salado. Se observa que la concentración de cloruro sódico estimada para la fase líquida del alimento, según la ecuación 1.7, es prácticamente igual a la de la salmuera empleada en cada caso.

$$z^{NaCl} = \frac{x^{NaCl}}{x^{NaCl} + x^w} \quad (1.7)$$

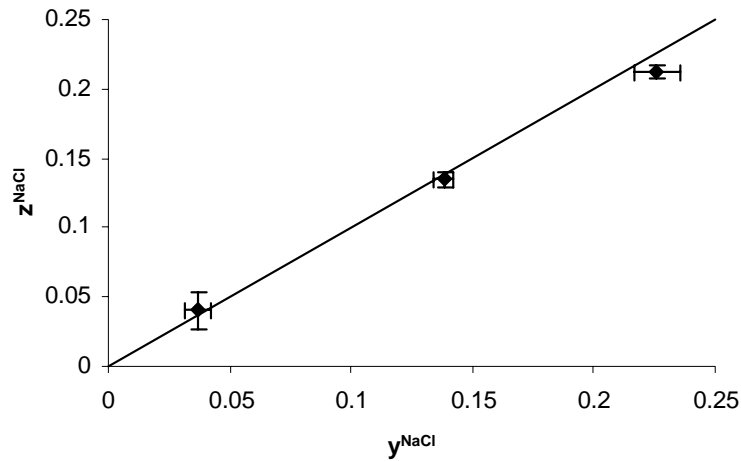


Figura 1.6. Valores promedio de la concentración de sal de la fase líquida de las muestras frente a la concentración de sal de la salmuera de salado a los 14 días de salado.

1.5.2. Evaluación del estado de la estructura de la matriz proteica en función de la concentración de sal.

1.5.2.1. Análisis microestructural.

El proceso de salado produce grandes cambios a nivel microestructural. Las fibras de la carne se ven afectadas debido a los cambios en su composición, al efecto físico de la deshidratación y el efecto químico que tiene la sal sobre los tejidos.

El contenido de agua libre en la carne es fácilmente extraíble por efectos mecánicos y químicos en los procesos de salado, ya que ésta se encuentra sólo mecánicamente inmovilizada por una red de filamentos de proteínas y membranas celulares (Dunajski, 1979). Por otro lado los cambios en la

solubilidad de algunos tipos de proteínas (miosina) al estar en contacto con disoluciones salinas de alta fuerza iónica producen modificaciones tanto a nivel textural como microestructural, puesto que al penetrar la sal en los tejidos, ésta compete con las proteínas por el agua asociada inicialmente a las mismas.

La figura 1.7 muestra la micrografía realizada sobre un corte de carne fresca. Se observa una estructura típica de la carne fresca en la cual se pueden distinguir las fibras musculares, el endomisio y el perimisio. Así mismo, puede apreciarse la existencia de unas regiones más oscuras que corresponden a los huecos dejados por los microcristales de hielo una vez sublimados durante el procedimiento de preparación de las muestras para su análisis mediante cryo-sem.

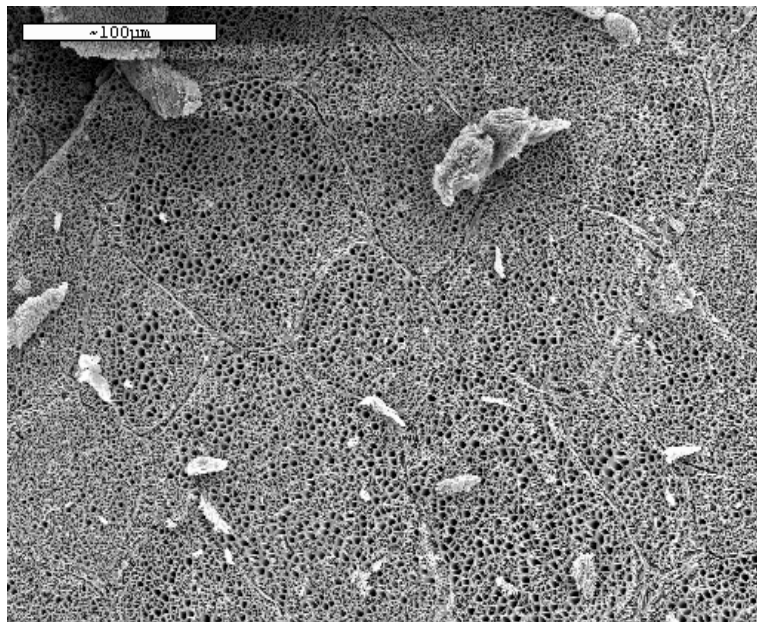


Figura 1.7. Micrografías de carne fresca (músculo semimembranoso) a 350 aumentos.

A continuación se muestran las micrografías de carne salada con salmuera del 15% a 350 aumentos y para diferentes días de salado (figs. 1.8, 1.9 y 1.10). Como puede observarse, el endomisio se encuentra engrosado en relación con las observaciones del tejido fresco (fig. 1.7) como consecuencia de la penetración de la salmuera en este espacio. Por otro lado, se produce un aumento de volumen en las muestras debido al incremento del espacio entre las fibras musculares y los perimisios, produciendo una deformación de la estructura global de la muestra como consecuencia de las tensiones ejercidas en el interior de la misma. Este efecto se puede observar claramente en la figura 1.9 (14 días de salado), mientras que la figura 1.10 (20 días de salado) muestra una estructura totalmente deformada y desestructurada, en la que cuesta distinguir las fibras musculares y el tejido conjuntivo endomisial.

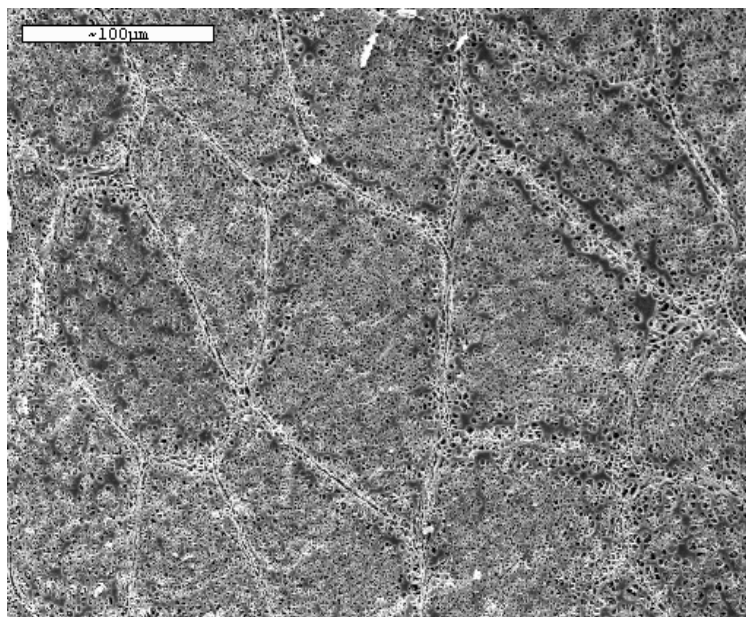


Figura 1.8. Micrografía a 350 aumentos de carne salada (músculo semimembranoso) con salmuera del 15% durante 6 días.

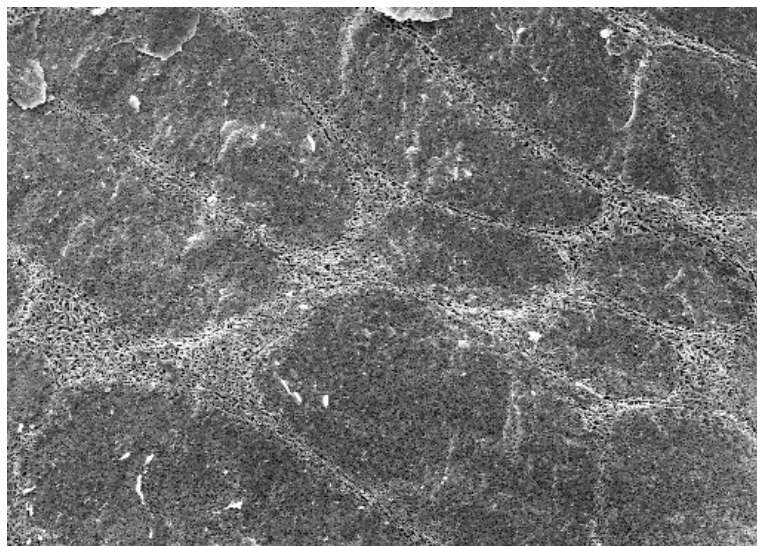


Figura 1.9. Micrografía a 350 aumentos de carne salada (músculo semimembranoso) con salmuera del 15% durante 14 días.

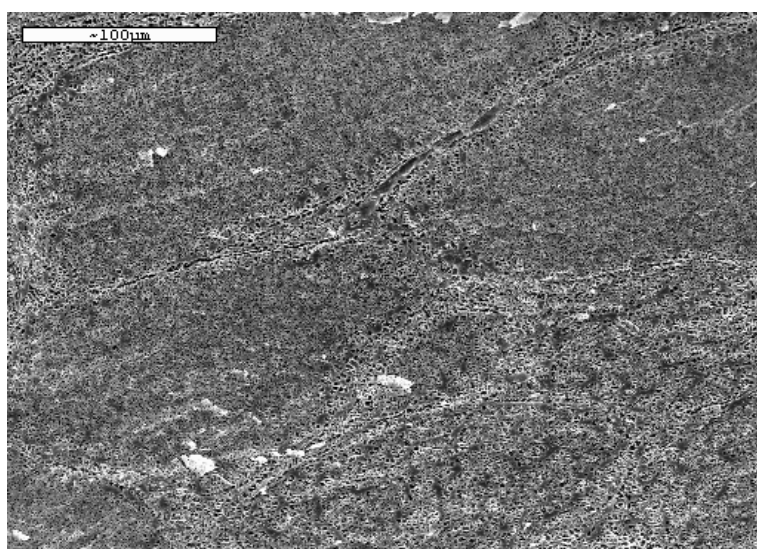


Figura 1.10 Micrografía a 350 aumentos de carne salada (músculo semimembranoso) con salmuera del 15% durante 20 días.

La separación entre fibras se muestra más claramente en las micrografías de la figura 1.11 a la 1.14, donde se han ampliado algunas zonas de las figuras anteriores. Las figuras 1.11 y 1.13 muestran la carne fresca y salada durante 6 días a 1000 aumentos, respectivamente. En la muestra fresca podemos observar un mayor número de fibras y de menor tamaño que los observados en la muestra salada. En las figuras 1.12 y 1.14 se observan en detalle las zonas de unión para tejido fresco y salado respectivamente, donde la mayor densidad del retículo interno evidencia una mayor expansión de las miofibrillas como consecuencia del incremento de la capacidad de retención de agua que ocurre durante el proceso de salado.

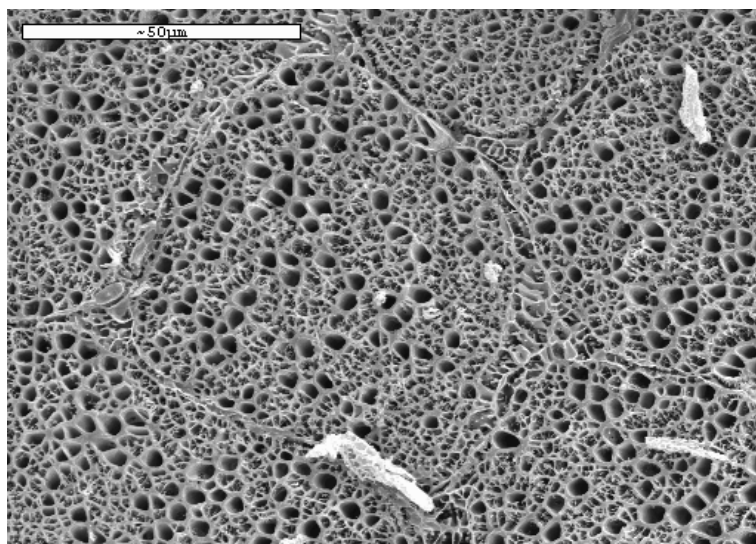


Figura 1.11. Micrografía de carne fresca (músculo semimembranosos) a 1000 aumentos.

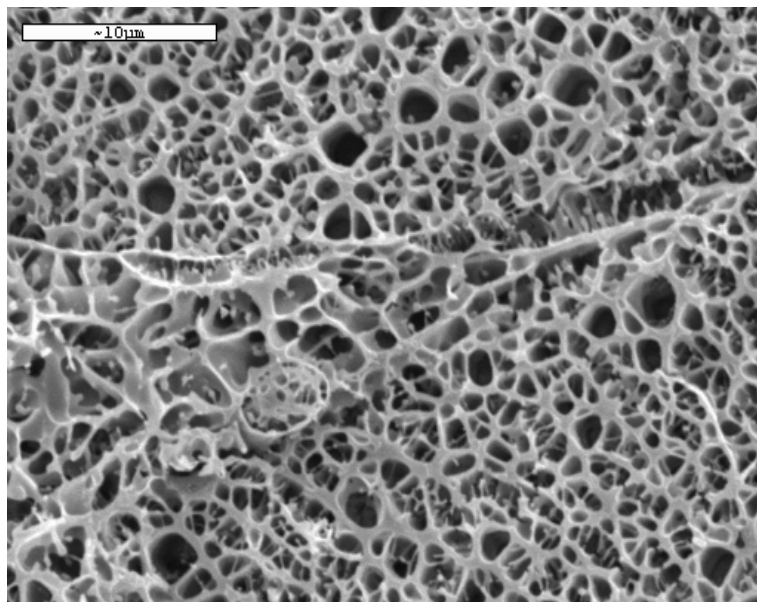


Figura 1.12. Micrografía de carne fresca (músculo semimembranoso) a 3500 aumentos.

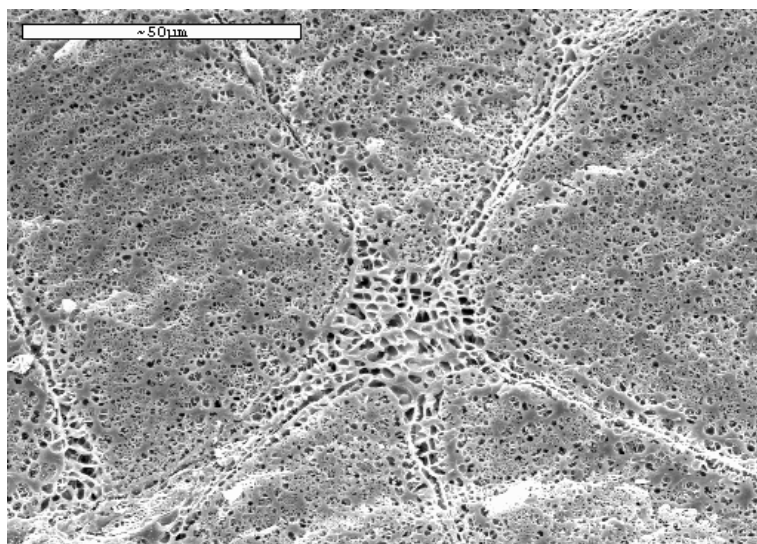


Figura 1.13. Micrografía de carne salada (músculo semimembranoso), con salmuera del 15% durante 6 días a 1000 aumentos.

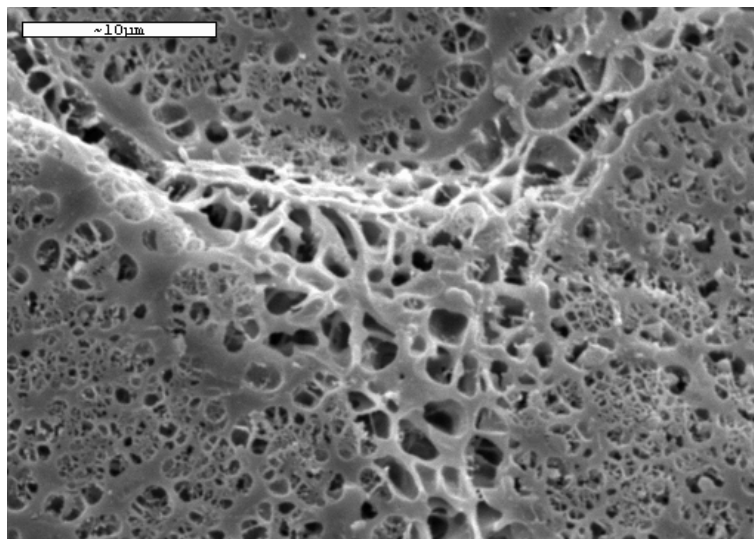


Figura 1.14. Micrografía de carne salada (músculo semimembranoso), con salmuera del 15% durante 6 días a 3500 aumentos.

1.5.2.2. Análisis calorimétrico.

El estudio de la desnaturalización proteica en muestras de músculo entero, es decir sin aislamiento de proteínas, es muy complejo pero permite conocer el nivel de modificación sufrido por la matriz proteica de la carne en el salado. Siguiendo el procedimiento que se describe en el apartado 1.5.6.5., pág. 26 se realizó el barrido de temperaturas previsto con el objeto de estudiar la desnaturalización de las proteínas presentes en las muestras de carne fresca y salada.

En la figura 1.15 se muestran los termogramas obtenidos para carne fresca. Generalmente suelen observarse los picos correspondientes, según la bibliografía consultada (Sanz y col., 1987), de las dos proteínas mayoritarias en la carne fresca (la miosina y la actina), aunque en ocasiones, una vez procesada la carne, existe gran dificultad para distinguir picos de desnaturalización de las

distintas proteínas presentes. Teniendo en cuenta las dificultades encontradas en el análisis de los termogramas, en el anexo A.1.3, se muestra una tabla resumen de las temperaturas de desnaturalización proteica encontradas, así como las entalpías de dichos cambios.

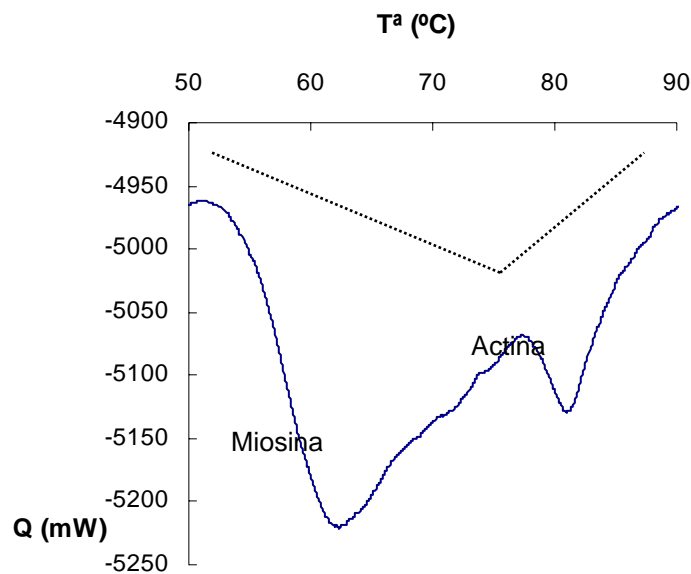


Figura.1.15. Termograma de la carne de cerdo fresca (línea discontinua: ejemplo de línea base para la determinación de la entalpía de desnaturalización).

Las figuras 1.16 y 1.17 muestran los valores medios de las temperaturas de desnaturalización de la miosina (T_{dm}) símbolos rellenos y de la actina (T_{da}) símbolos vacíos, respectivamente, para muestras saladas con salmueras del 5, 15 y 25%, durante los diferentes tiempos control (0, 4 y 16 días). Adicionalmente se pueden observar los valores de temperatura de desnaturalización de las muestras saladas durante 16 días tras 4 días de rehidratación.

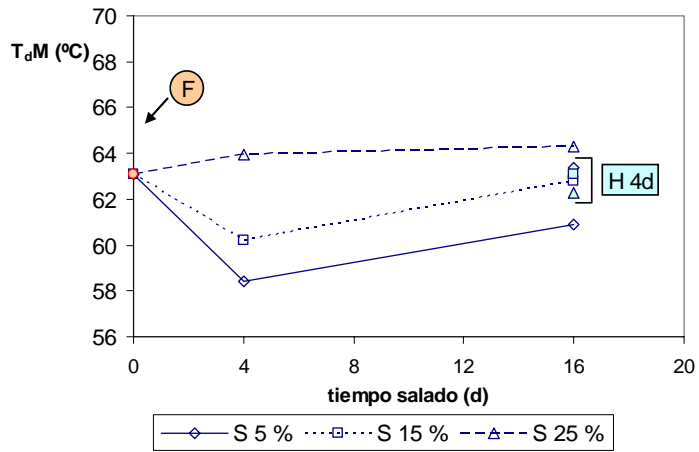


Figura 1.16. Temperatura de desnaturalización de la miosina del músculo de carne de cerdo fresca (F), salada (S) y rehidratada (H 4d).

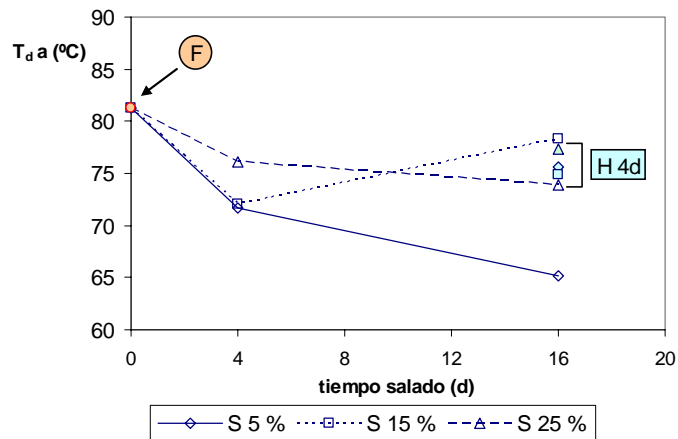


Figura 1.17. Temperatura de desnaturalización de la actina del músculo de carne de cerdo fresca (F), salada (S) y rehidratada (H 4d).

En la temperatura de desnaturalización de la miosina (figura 1.16) no se han observado diferencias significativas ni con la concentración de sal ni con el tiempo de salado. Si bien, puede observarse que existe una tendencia a la disminución de dicha temperatura respecto al tejido fresco en las salmueras del 5 y 15%.

Por lo que respecta a la temperatura de desnaturalización de la actina, a los 16 días de salado, la Tda es significativamente ($\alpha = 0.5$) más baja en las muestras saladas con la salmuera del 5%.

Algunos autores han estudiado el efecto de la adición de sal en el almacenamiento de proteínas de la carne, tales como la actina y la miosina, observándose que el incremento de la concentración de sal produce la desestabilización de las mismas. Además, algunos estudios revelan una disminución de la temperatura de desnaturalización de dichas proteínas como respuesta a la adición de sal (Ma y col., 1991; Thoranrinsdottir y col., 2002).

En cuanto a los valores obtenidos para las muestras rehidratadas (H 4d en figs. 1.16 y 1.17), se observa que en todos los casos los valores fueron muy parecidos a los de la carne fresca, lo que sugiere la reversibilidad de los cambios sufridos por la actina y la miosina como consecuencia de la presencia de sal.

1.6.2.3. Análisis de la textura.

En la figura 1.18 se muestran curvas experimentales típicas que describen el comportamiento de las láminas de carne durante el ensayo de penetración para el salado con salmuera del 25%. Puede observarse un incremento exponencial

de la fuerza registrada hasta que se llega a un punto (fuerza máxima o de ruptura) en el cual la muestra rompe.

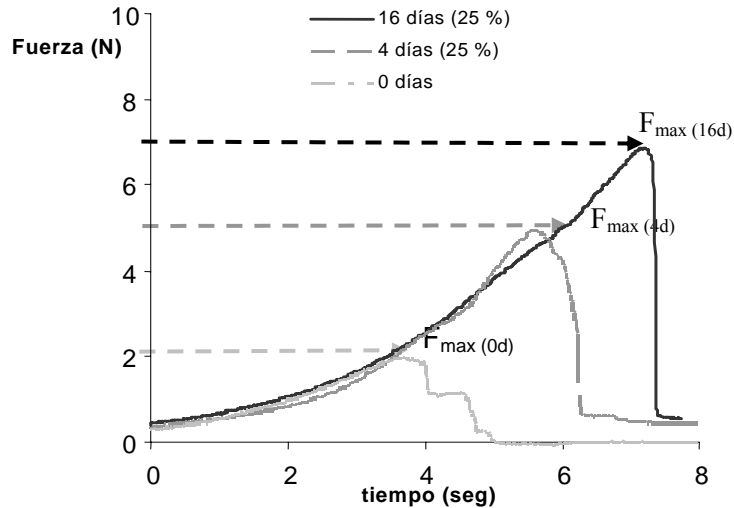


Figura 1.18. Curvas del ensayo de penetración para muestras de carne fresca y salada (salmuera 25 %).

La tabla 1.2 muestra el valor promedio de la fuerza máxima (N) determinada para todos los ensayos y tratamientos analizados junto con su desviación estándar (D.S). Como puede apreciarse se encontró un endurecimiento de la fibra de carne con el tiempo de salado para las salmueras del 5 y 25%, mientras que las muestras saladas con salmuera del 15% mostraron un comportamiento errático. Este aumento de la fuerza de ruptura se dio hasta los 12 días de salado. En la salmuera más diluida estos cambios fueron más moderados, y en los últimos controles realizados (12 y 16 días), no se encontraron cambios apreciables en la textura de las muestras.

Tabla 1.2. Fuerza máxima (N) y desviación estándar (D.S) entre paréntesis) de todas las muestras analizadas, en función del tiempo de salado y la concentración de la salmuera empleada.

Fuerza (N)±D.S			
Tiempo	Salmuera 5%	Salmuera 15%	Salmuera 25%
0		1,1±0,8	
4	1,4±0,9	3,1±1,4	4,1±2,1
8	1,5±0,7	1,7±0,6	7,6±2,9
12	3,7±0,9	4,2±0,8	8,4±2,4
16	3,8±0,6	3,1±1,4	5,7±1,6

El análisis de la varianza realizado para estudiar la influencia de las variables de proceso ensayadas, tiempo de procesado y salmuera empleada, sobre la fuerza de ruptura obtenida a partir de los ensayos de textura realizados, mostró que ambas variables influyen significativamente (95%) sobre las propiedades mecánicas de la carne durante el salado.

En la figura 1.19 puede observarse como la dureza de la carne aumenta al incrementarse la concentración de la salmuera empleada, siendo significativo el citado efecto para la salmuera del 25%. Así pues las carnes se tornaron más duras, independientemente del tiempo de proceso, al aplicar salmueras más concentradas. Algunos autores (Barat y col., 2002) afirman que al aumentar la concentración de cloruro sódico en una salmuera aumenta la fuerza iónica del medio, lo cual podría provocar una precipitación de las proteínas y una mayor deshidratación del tejido; que ocasiona el endurecimiento de la carne. Este efecto se hace evidente en altas concentraciones de la salmuera, y es coherente con el aumento de la dureza encontrado en los ensayos de penetración realizados sobre la carne salada con salmuera del 25 %.

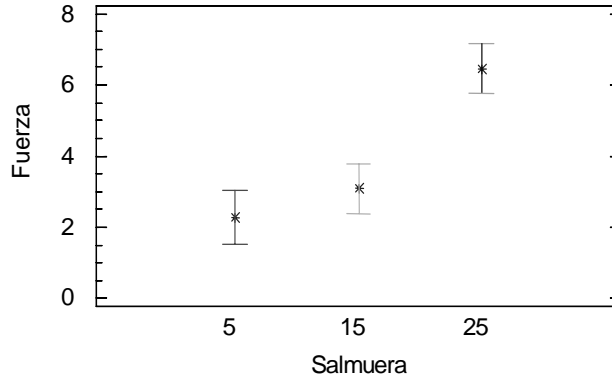


Figura 1.19. Fuerza de ruptura (N) media e intervalos LSD (95% confianza) respecto a la salmuera, para todos los tratamientos.

En la figura 1.20 se muestra la evolución de la fuerza de ruptura promedio de la carne salada con el tiempo de proceso para todos los ensayos realizados. Como puede apreciarse, la dureza de la carne aumenta con el tiempo de salado, desde valores medios, para todos los tratamientos, en torno a 1.1 N para la carne fresca hasta valores de 5.1 N a los 12 días de tratamiento. A partir de este momento, se ha observado una disminución de la dureza en el salado a los 16 días (valores de fuerza entorno a los 3.7 N).

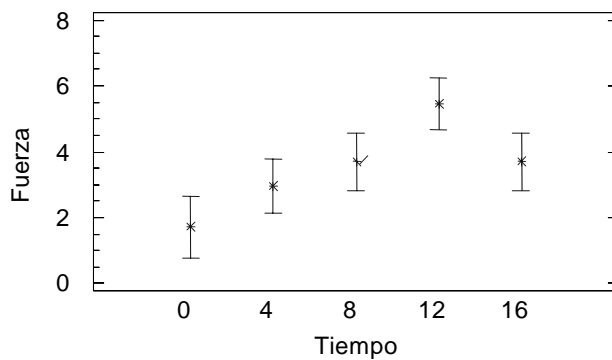


Figura 1.20 Fuerzas de ruptura media e intervalos LSD (95% confianza) respecto al tiempo de tratamiento para todos los tratamientos.

1.5.2.4. Análisis del color durante el salado.

Tal y como se expone en el apartado 1.5.6.6., pág 28, se determinó el color por duplicado de tres láminas de carne para cada una de las salmueras estudiadas, en fresco y a las 96 y 381 horas de salado. Además, otras 3 muestras, saladas durante 96 horas, fueron posteriormente rehidratadas durante 4 días, tras los cuales se les determinó el color. En la figura 1.21 se muestran los cambios sobre las coordenadas de color CIEL*a*b* de las muestras respecto al tiempo de salado.

Teniendo en cuenta la dificultad de la interpretación de los cambios en cuanto a la luminosidad de las muestras se procedió a realizar un análisis estadístico previo a su interpretación. Puede apreciarse, en la representación del plano cromático a*b* de la figura D, que las muestras saladas con salmueras del 5 y 15 % evolucionan hacia tonalidades rosadas con el tiempo de procesado, mientras que con las muestras saladas con la salmuera del 25% puede apreciarse un cierta progresión hacia tonos marrones.

Los incrementos absolutos (relativos al color de la muestra fresca) para los parámetros obtenidos para todas las experiencias fueron sometidos a un ANOVA con objeto de evaluar la influencia de las variables de proceso ensayadas, tiempo y concentración de la salmuera, sobre el color de las muestras. El anexo A 1.4, se incluyen los resultados del ANOVA realizado.

El tiempo de proceso influyó significativamente sobre los cambios de color sufridos por las muestras saladas al 5% (L^* y a^* >99%, b^* >90%). A medida que aumenta el tiempo de procesado, se observa una evolución para los parámetros comentados, siendo estos cambios más significativos en los

parámetros L^* y a^* . Estos cambios revelan una disminución de a^* (pérdida del tono rojo) y un aumento de la L^* .

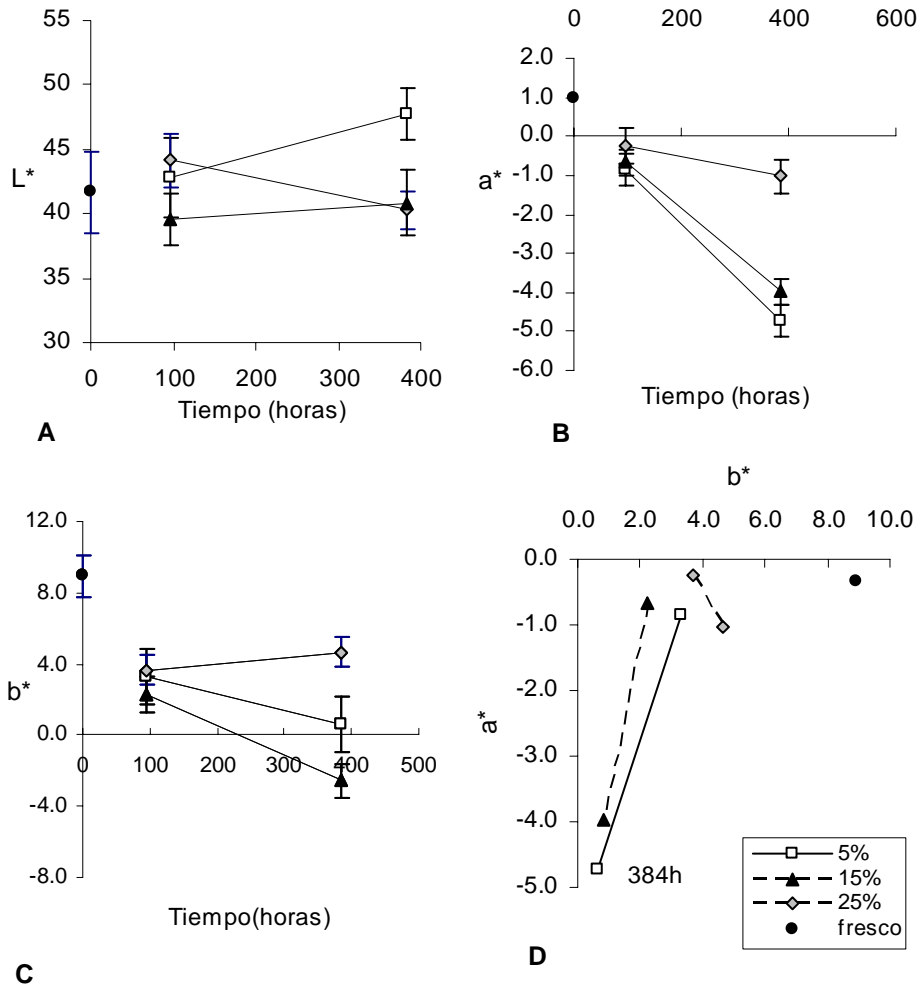


Figura 1.21. Evolución de $CieL^*a^*b^*$ y a^*-b^* de las muestras durante el salado.

En las experiencias llevadas a cabo en la salmuera del 15%, las muestras sufrieron cambios de color significativos, con el tiempo de procesado, en todos los parámetros L^* , a^* y b^* , con una significancia del 99, 90 y 95% respectivamente. Al igual que lo observado para la salmuera del 15 % se aprecia un aumento en la L^* , una pérdida del rojo (a^*) y además un descenso del parámetro b^* (menor tono amarillo). Por el contrario, en la salmuera saturada (25%) no existen diferencias significativas sobre las coordenadas de color CIE $L^*a^*b^*$, a lo largo del tiempo de proceso.

Por otra parte se analizó la influencia de la concentración de las salmueras sobre cada uno de los parámetros estudiados para los dos tiempos de salado: 96 y 381 horas. Respecto al color de las muestras frescas no se aprecian cambios en la luminosidad a las 96 horas. Tampoco se observan diferencias significativas en los parámetros a^* y b^* , a los 4 días de proceso, entre salmueras distintas. A medida que transcurre el tiempo de salado las diferencias comienzan a ser más importantes, siendo a su vez estos cambios más acusados para la salmuera del 5%. Así pues, a las 381 horas de tratamiento, si se han observado cambios significativos en los parámetros de color, de forma que al final del proceso de salado las muestras que mostraban mayor claridad, y un descenso en las coordenadas a^* y b^* corresponden a salmueras más ligeras. La pérdida de agua sufrida por las muestras sometidas a salmueras saturadas (25%) podría explicar la disminución de L^* de estas, puesto que algunos autores (Poligné y col., 2001) han relacionado el proceso de deshidratación sufrido durante el salado con los cambios de color en la carne.

Investigaciones sobre los cambios de color en el proceso de elaboración del jamón curado, han revelado que el oscurecimiento de la carne puede deberse a una desnaturalización de la mioglobina y hemoglobina por efecto de la temperatura (Poligné y col., 2001). La actividad proteolítica afecta a las

proteínas sarcoplasmáticas y miofibrilares, sobre todo durante la etapa de salado y post-salado, debido a que las condiciones de el alto contenido en agua unido a la baja concentración inicial en sal del músculo semimembranoso, favorece la acción de las catepsinas. Como consecuencia de esta actividad proteolítica intensa se generan pépticos, aminoácidos libres y otros compuestos nitrogenados menores que influyen finalmente sobre parámetros tales como el color y la textura (Bañón y col., 1999).

La estabilidad del color rojo en productos tales como el bacón, aumenta por acción de agentes curantes como la sal o la temperatura sobre los pigmentos del tejido. Parece ser que los mismos agentes que alteran el color de la carne fresca favorecerían la retención de esta propiedad en los productos curados (Bañón y col., 1999). Sin embargo, los contenidos en sal alcanzados por las muestras saladas, en el presente estudio, no fueron, al parecer, suficientes como para garantizar la estabilidad del color rojo de la carne, y por tanto todas las muestras sufrieron disminuciones en el parámetro a*.

1.5.2.5. Estudio de la rehidratación de muestras saladas con salmueras de distinta concentración.

En los estudios de salado que se han mostrado en apartados anteriores, se caracterizó la composición de las muestras que fueron posteriormente rehidratadas. La rehidratación de las mismas se realizó para estudiar la viabilidad de dicha técnica en el estudio del estado de la matriz proteica de carne durante su salado, registrando la masa dos veces al día durante 4 días.

1.5.2.6. Variación de masa durante la rehidratación.

Durante el proceso de deshidratación se produce la salida de los iones Na^+ y Cl^- presentes en la muestra reduciendo la concentración de sal. En este sentido, la operación de rehidratación puede ser considerada como una extracción sólido-líquido, desde el punto de vista ingenieril, en el que los solutos son los iones Na^+ y Cl^- , el disolvente es el agua y la matriz inerte está constituida por las proteínas cárnicas considerando que el contenido en grasa es bajo y puede ser despreciado (Barat y col., 2001).

La figura 1.22 muestra la variación de masa, de las muestras saladas durante 4, 8, 12 y 16 días con salmueras del 5, 15 y 25% y sometidas a rehidratación durante 4 días. Se observa un cambio claro entre las muestras saladas con salmueras del 5 y 15% y las saladas con el 25%. Se produce una pérdida de masa que es debida a la salida de cloruro sódico de las muestras al entorno o agua de desalado como consecuencia del gradiente de actividad de agua. Sin embargo se pudo observar, que el peso final de las muestras fue muy superior al de las muestras frescas de las que procedían. Las muestras que fueron saladas con salmuera del 25% presentaron un incremento de su masa debido a la resolubilización de las proteínas previamente precipitadas, aumentando así su capacidad de retención de agua. No obstante, conforme transcurre la rehidratación, las muestras van lixiviando la sal del interior de la carne, provocando al mismo tiempo una disminución en la capacidad de retención de agua de la matriz proteica. Este hecho explica la posterior caída de peso.

Es interesante mencionar que las muestras saladas con salmueras del 5 y 15% han sufrido mayores pérdidas en función del tiempo de salado al que se han visto sometidas; es decir, a mayor tiempo de salado, mayor alteración de la matriz proteica, menor capacidad de retención de agua y por tanto mayores

pérdidas en cuanto a su masa en la rehidratación. El comportamiento de las muestras saladas con un 25% de salmuera es prácticamente el mismo independientemente del tiempo de salado al que se vieron sometidas. De este modo se pone de manifiesto una mayor estabilización de la carne salada con elevadas concentraciones de sal, en relación con las muestras saladas con salmueras del 5 y 15% de concentración. En todos los casos se rehidrataron muestras frescas, las cuales aumentaron su peso como consecuencia de la ganancia de agua. Esta ganancia pudo ser consecuencia de los gradientes de presión osmótica, puesto que el agua de desalado era hipotónica en relación con la fase líquida de la carne.

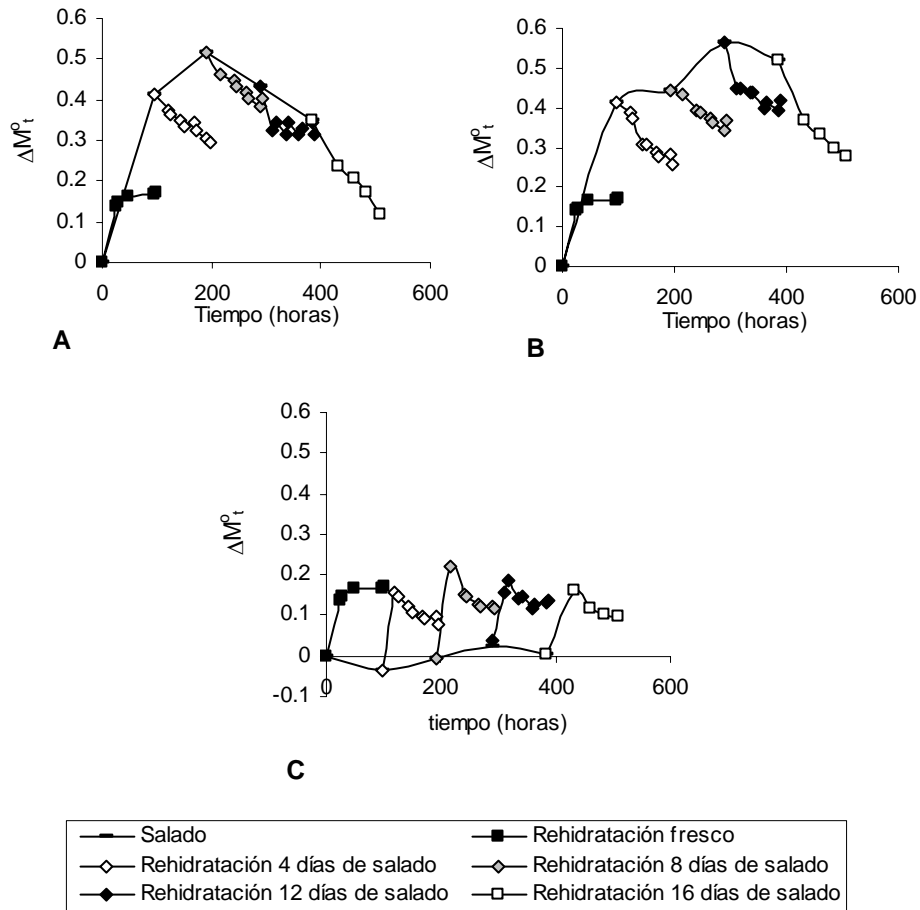


Figura 1.22. Evolución de la variación de masa total de las muestras durante 4, 8, 12 y 16 días de salado con salmuera al A) 5%, B) 15%, C) 25% y 4 días de rehidratación, a 4°C.

En la figura 1.23 muestra el incremento de peso respecto a la muestra fresca de muestras saladas y posteriormente rehidratadas. Se observa que para todos los casos hasta el día 12 de rehidratación no se presentan diferencias significativas para las muestras saladas en salmueras del 5 y 15%, las cuales presentan claras

diferencias con las muestras saladas con 25%. A los 16 días de rehidratación, las muestras saladas con salmuera del 5% presentan un comportamiento muy similar al de las muestras saladas con salmueras del 25%; siendo en ambos casos mucho menores que las muestras correspondientes al 15%.

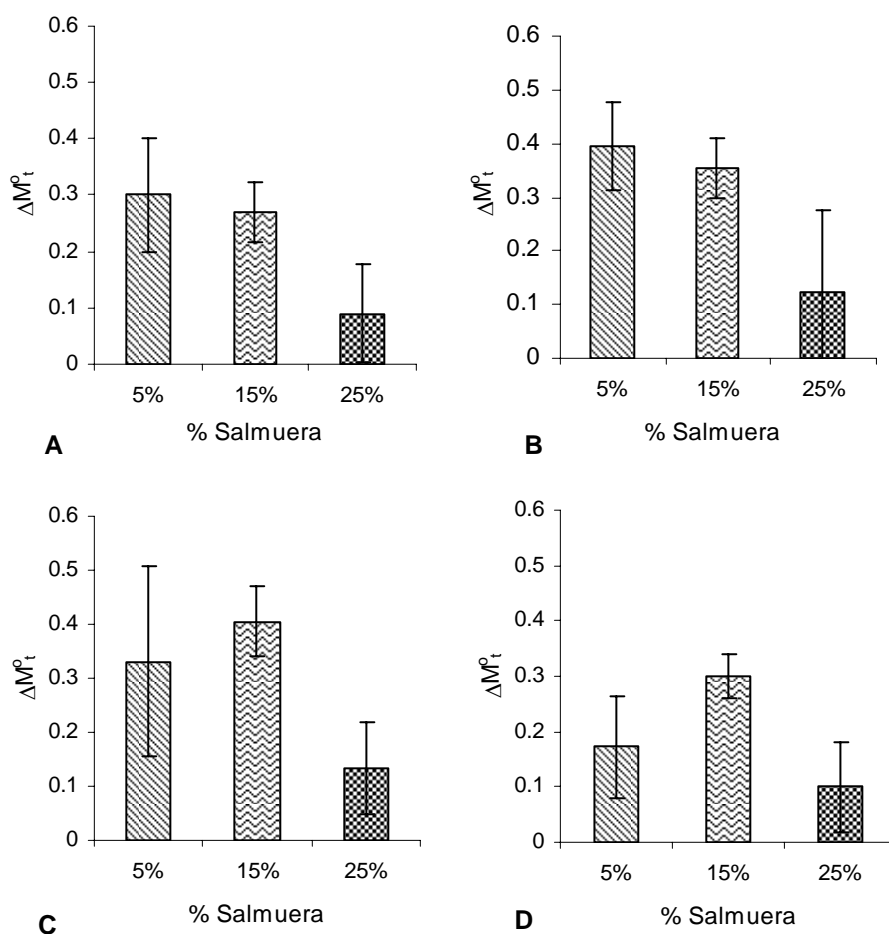


Figura 1.23. Incremento de peso respecto a la muestra fresca de muestras saladas durante: A) 4 días de salado, B) 8 días de salado, C) 12 días de salado, D) 16 días de salado y tras 4 días de rehidratación.

1.6.2.7. Estudio de los cambios sufridos por la matriz proteica de la carne salada almacenada en refrigeración.

Una vez finalizado los 16 días de salado de las muestras con salmueras del 5, 15 y 25% se realizó el estudio de almacenamiento en la rehidratación posterior de las muestras de carne. Para ello se determinaron las composiciones fisicoquímicas de las mismas y se evaluó la variación de masa que se produjo durante el salado. El almacenamiento se realizó a una temperatura de 4°C y un periodo de tiempo comprendido entre cero y tres semanas, durante el cual se estudio la variación de peso que sufrían las muestras. Para el proceso de rehidratación se analizó la evolución de la masa durante cuatro días.

La figura 1.24 muestra la evolución de la variación de la masa durante el almacenamiento y rehidratación de muestras saladas con salmuera al 5, 15 y 25% respectivamente, se observa un comportamiento similar al que sufrían las muestras durante la evolución de peso en el salado.

Los resultados obtenidos durante la rehidratación realizada después del almacenamiento presentan el mismo efecto que los observados al realizar la rehidratación tras él proceso de salado. Las muestras sufren una disminución de su masa debido a la salida de sal del interior de las muestras. Asimismo, se observa un detrimento de la masa más acusado en las curvas de rehidratación de las muestras saladas al 15% que las correspondientes al 5%. En el caso de las muestras saladas con salmuera del 25% el comportamiento durante la rehidratación no se vio afectado por el tiempo de almacenamiento de las muestras.

Conforme transcurre el tiempo de almacenamiento, no se observan diferencias en el salto del primer día de rehidratación. El salto, suficientemente elevado,

permanece constante e independientemente de que las muestras hayan permanecido 1 ó 3 semanas en almacenamiento refrigerado.

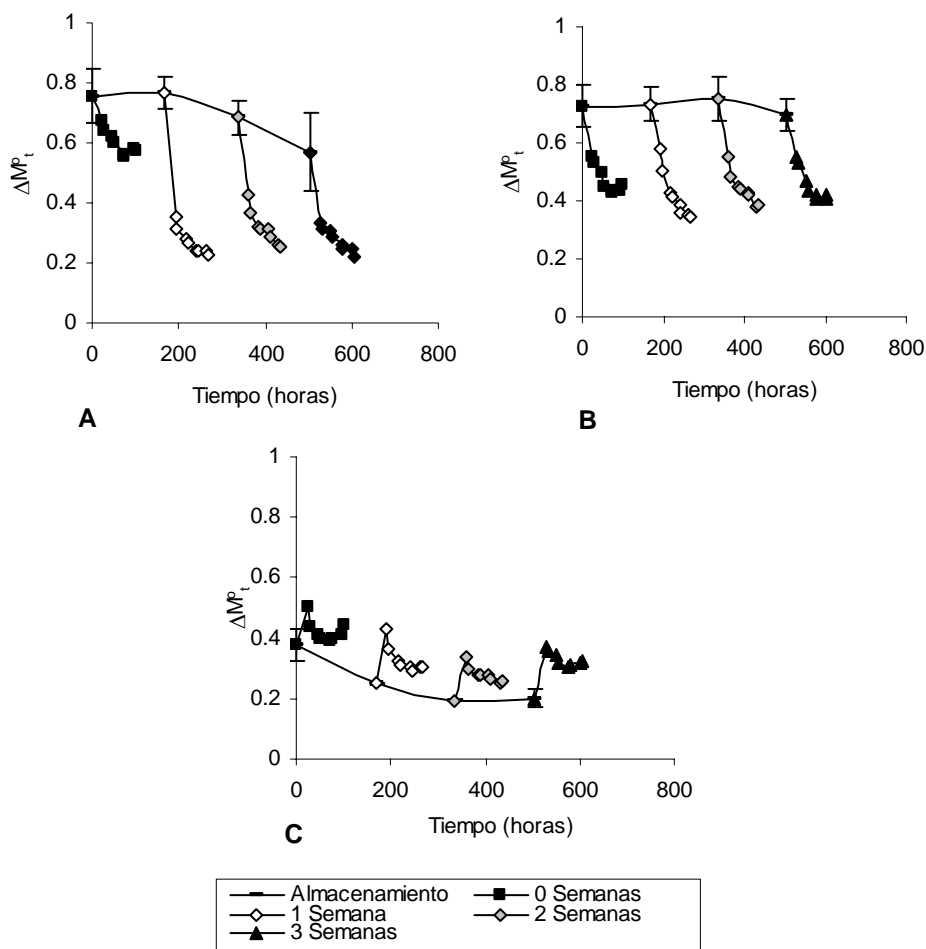


Figura 1.24 Evolución de la variación de masa durante el almacenamiento a 4°C entre 0 y 3 semanas de muestras saladas durante 16 días con salmuera del A) 5%, B) 15%, C) 25% y rehidratadas durante 4 días.

La figura 1.25 muestra la evolución de la masa de las muestras saladas en salmueras durante 16 días. Durante el almacenamiento las muestras que fueron saladas con salmuera del 5% continúan hidrolizándose y por lo tanto presentan

perdidas en el contenido de agua, las muestras saladas con un 15% permanecen estables y las saladas con un 25% pierden peso durante el almacenamiento. Esta pérdida de peso puede ser atribuida al incremento de peso que presentaron las muestras durante el salado si lo comparamos con el incremento de peso que tuvieron en las experiencias previas (figura 1.3). Además, este efecto puede ser observado en la figura 1.24.

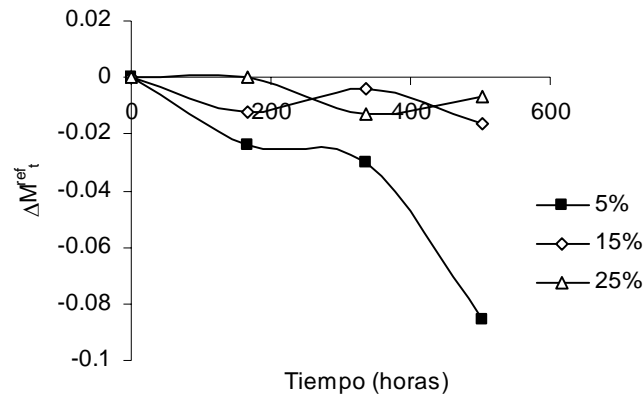


Figura 1.25 Evolución de la variación de masa durante el almacenamiento a 4°C entre 0 y 3 semanas de muestras saladas durante 16 días con salmuera del 5, 15 y 25%.

1.6. Conclusiones.

Las variaciones de masa total de las muestras durante el salado en diferentes concentraciones de salmuera, son explicadas por la variación de la masa agua, sal y proteínas. Durante el salado, se producen continuos flujos de agua y sal entre la carne y la salmuera; así como una continúa migración de proteínas del interior hacia el exterior de la carne.

Las muestras sufren diferentes variaciones de masa cuando se someten a dos formas de manipulación diferentes; determinación del peso a lo largo del tiempo y determinación del peso únicamente al final del salado. Las muestras sometidas a un control de peso diario, sufrieron un mayor incremento de su masa. Esto puede deberse a que la mayor manipulación a la que se vieron sometidas las muestras implicó un masajeado que contribuyera a una mayor separación de los haces de proteínas, aumentando así su capacidad de retención de agua.

La microestructura de las muestras saladas se revela severamente afectada especialmente en los espacios celulares, con retículos más densos debido a la concentración en solutos en las zonas de unión entre fibras musculares. Si bien no se ha cuantificado el efecto que produce la concentración en sal de las distintas salmueras sobre el tejido, si puede apreciarse un mayor daño estructural en tiempos largos de salado.

Si bien los tiempos de tratamientos prolongados, han permitido conocer el comportamiento del tejido frente a las operaciones de salado y desalado, se ha evidenciado que los tiempos largos producen siempre una mayor alteración en la matriz proteica.

El efecto de la adición de sal sobre la temperatura de desnaturalización de las proteínas miosina y actina ha supuesto una disminución conforme ha sido descrito por otros autores. No se han observado cambios significativos en las variables objeto del estudio, se recomienda profundizar.

Los resultados obtenidos del análisis de textura muestran como las variables de proceso ensayadas, tiempo de procesado y salmuera empleada, influyen significativamente ($\alpha = 0,05$) sobre la fuerza de ruptura. Se encontró un endurecimiento de la fibra de carne con el tiempo de salado (entre 0 a 12 días), más evidente al emplear concentraciones de sal más elevadas en la salmuera. A 16 días, no se encontraron cambios apreciables en la textura de las muestras saladas con distintas salmueras. Debido a que al aumentar la concentración de cloruro sódico en una salmuera aumenta la fuerza iónica del medio, lo cual podría provocar una precipitación de las proteínas; que ocasiona el endurecimiento de la carne.

La pérdida de agua sufrida por las muestras sometidas a salmueras saturadas (25%) podría explicar la disminución de L^* de estas, puesto que el proceso de deshidratación sufrido durante el salado está relacionado con los cambios de color en la carne.

Los estudios de rehidratación de la carne salada, fueron sensibles a los cambios ocurridos en la estructura de las muestras de carne durante el mismo, y por lo tanto se muestran como herramientas útiles a la hora de abordar el estudio de las modificaciones estructurales sufridas por la carne salada.

Durante la rehidratación de muestras saladas con salmueras del 5 y 15%, las muestras sufren una disminución de masa debido tanto a la pérdida de agua como de sal. Sin embargo, empleando una salmuera del 25%, se observó

durante la rehidratación un incremento muy acentuado del contenido de agua en las muestras, provocado por el desalado de las mismas, alcanzándose así un incremento de la capacidad de retención de agua de la matriz proteica.

Tras el salado y la posterior rehidratación de las muestras, se observa un notable incremento de peso respecto a su peso en fresco. En el caso del salado de las muestras con salmueras del 5 y 15%, se observó, un incremento tanto en las muestras frescas como en las sometidas a diferentes tiempos de salado, siendo este mucho más acentuado en estas últimas. Todo lo contrario ocurre con las muestras saladas al 25%, donde las muestras frescas llegan a rehidratarse en menor medida que las muestras saladas a diferentes tiempos.

A mayor tiempo de salado, mayor alteración de la matriz proteica, menor capacidad de retención de agua y por tanto mayores pérdidas en cuanto a su masa en la rehidratación. De este modo se pone de manifiesto una mayor estabilización de la carne salada con elevadas concentraciones de sal, en relación con las muestras saladas con salmueras del 5 y 15% de concentración.

1.7. Bibliografía.

- Aguilar, E. 2001. Influencia de las operaciones de salado y secado sobre la estructura de la carne. *Trabajo fin de carrera*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Valencia.
- Andrés, A.I.; Cava, R.; Ventanas, J.; Thovar, V. and Ruiz, J. 2001. Sensory characteristics of Iberian ham: Influence of salt content and processing conditions. *Meat Science*, vol. 68; pp. 15-51.
- Andrés, A.; Chiralt, A.; Fito, P. 1998. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. *Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*.
- Andújar, G. and Tarrazo, J. 1987. The rate of penetrations of salt into meat. *Fleischwirtsch*, vol. 61, no. 9, pp. 1366-1367.
- Argüelles, A., 2000. Procesos de transformación en productos cárnicos: salado del tasajo y fenómenos de encostramiento del jamón curado. *Trabajo fin de carrera*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Valencia.
- Bacus, J.N., 1986 "Fermented meat and poultry products." *Adv-Meat-Res.*, v. 2, pp. 123-164.
- Bañón, S.; Cayuela, J.M.; Granados, M.V.; Garrido, M.D. 1999. Pre-cure freezing affects proteolysis in dry-cured hams. *Meat Science*, vol. 51, pp. 11-16.
- Barat, J.M.; Rodríguez-Barona, S.; Andrés, A.; Fito, P. 2002. Influence of increasing brine concentration in the cod salting process. *Journal of Food Engineering*, vol. 61, pp. 1922-1925.

- Barat, J.M.; Andrés, A.; Fito, P. 1998. Deshidratación osmótica de alimentos. *Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia.*
- Carballo, B.; López de torre, G.; Madrid, A. 2001. Tecnología de la carne y de los productos cárnicos. AMV ediciones. Mundiprensa.
- Cassens, R. G. 1991. La estructura del músculo. En: Price, J. F. y Schweigert, B. S., *Ciencia de la carne y de los productos cárnicos*. Editorial Acribia. pp. 11-56.
- Comaposada, J.; Gou, P. Y Arnau, J. 2000. "The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherm." *Meat Science*, vol. 55, no. 3, pp. 291-295.
- Fellows, P. 1988. Food processing technology: Principles and practice. Ellis Horwood series in Food Science and Technology.
- Feng-Sheng Wang. 2001. Lipolytic and proteolytic properties of dry-cured boneless hams ripened in modified atmospheres. *Meat Science*, vol. 59, pp. 15-22.
- Fernández-Salguero, J.; Gómez, R. y Carmona M.A. 1991. Water activity of Spanish intermediate-moisture meat products. *Meat Science*, vol. 38, pp. 311-316.
- García-Rey R.M.; García-Garrido, J.A.; Quiles-Zafra, R.; Tapiador, J.; Luque de Castro, M.D. 2001. Relationship between pH before salting and dry-cured ham quality. *Meat Science*, vol. 67, pp. 625-632.
- Guerrero, L.; Gou, P. and Arnau, J. 1999. The influence of meat pH on mechanical and sensory textural properties of dry-cured ham. *Meat Science*, vol. 52, pp. 267-273.

- Gou, p.; Comaposada, J. 2000. La transferencia de sal en el interior del jamón curado. *Eurocarne*, vol. 86, pp. 35-11.
- Labuza. 1976: LABUZA, T.P., 1976. Drying food:technology improves on the sun. *Food Technology*, vol. 30 no.6, pp.38-46.
- Lenart, A; Flink, J.M. 1984. "Osmotic dehydration of potatoes II. Spatial distribution of the osmotic effect." *Journal of Food Technology*, vol. 19, pp. 65- 83.
- Lenart A. y Lewicki P.P. 1988. "Osmotic dehydration of apples at high temperature." *Drying'89*.
- Lind, I. 1991. The measurement and prediction of thermal properties of food during freezing and thawing - a review with particular reference to meat and dough. *Journal of Food Engineering*. vol. 13, pp. 285-319.
- López, O. 2003. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Aspectos instrumentales. Curso de doctorado: microcalorimetría. Departamento de Química Física. Universidad de Granada. En: <http://www.ugr.es/~qmfísica/>.
- Ma, C.Y. and Harwalkar, R. 1991. Thermal analysis of food proteins. In: *Advances in Food and Nutrition Research*, vol. 35, pp. 317-366.
- MAPA; 2006: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2006). En [http:// www.mapya.es/es/alimentación](http://www.mapya.es/es/alimentación)
- Muguruma, m., katayama,k., nakamura, m., yamagucchi, m. 1987. "Low-temperature osmotic dehydration improves the quality of intermediate moistures meats. *Meat Science*, vol. 2, no. 2, pp. 99-109.

- Pränd, 1994:Prand, O., 1994. “Tecnología e higiene de la carne.” Editorial Acribia.
- Poeting, V., Watters, G.G., Forrey, R. R., Jacson, R., Stanley, W. L. 1966. “Osmotic dehydration of fruit.” *Food technology*, vol. 20, pp. 125-128.
- Poligné, I.; Collignan, A.; Trystram, G. 2001. Characterization of tradicional processing of pork meta into boucané. *Meat Science*, vol. 59: pp. 377-389.
- Primo Yúfera, E. 1998. Productos cárnicos. En *Química de los alimentos*. Editorial Sintesis, pp. 365-382.
- Ruiz-Carrascal, J; Ventanas, J.; Cava, R.; Andrés, A.I.; García, C. 2000. Texture and appearance of dry cured ham as affected by fat content and fatty acid composition. *Food Research International*, vol. 33, pp. 91-95.
- Ruiz-Ramírez, J.; Arnau, J.; Serra, X. and Gou, P. (In press). Relationship between water content, NaCl content, pH and texture parameters in dry-cured muscles. *Meat Science*.
- Sanz, P.D.; Alonso, M.D. y Mascheroni, R.H. 1987. Thermophysical properties of meat products: general bibliography and experimental values. *Transactions of the ASAE*, vol. 30, no.1, 283-289 y 296.
- Sayas, M. E. 1997. Contribuciones al proceso tecnológico de elaboración del jamón curado: aspectos físicos, fisicoquímicos y ultraestructurales en los procesos de curado tradicional y rápido.” Tesis doctoral. Universidad Politécnica de valencia.

- Tabilo, G.; Flores, M.; Fiszman, M. S. and Toldrá, F. 1999. Postmortem meat quality and sex affect textural properties and protein breakdown of dry-cured ham. *Meat Science*, vol.51, pp. 255-260.
- Thorarinsdottir, K.A; Sigurjon, A; Geirsdottir, M. 2002. Changes in myofibrillar proteins during processing of salted cod as determined by electroforesis and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, vol. 77, pp. 377-385.
- Toldrá, F. y Flores, M. 1998. The role of muscle proteases and lipases in flavour development during the processing of dry-cured ham. *CRC Critical Reviews in Food Science*, vol. 38, pp. 331-352.
- Torregiani, D; Andreotti, r; giorgi, A. 1993 “Osmotic dehydration of fruits.” *Journal of food processing*, vol.12, pp. 27-44.
- Whitaker, J.R., 1978. “Biochemical changes occurring during fermentation of high-protein food.” *Food technology*, vol.32, no.5, pp. 175-180.
- Ventanas, J. 2001. *Tecnología del jamón ibérico: de los sistemas tradicionales a la explotación racional del sabor y el aroma*. Editorial Mundiprensa.

CAPITULO 2
ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE LA PROPIEDADES
DIELECTRICAS DE LA CARNE SALADA COMO METODO DE
ANALISIS Y CONTROL

2.1. Introducción.

El avance tecnológico en la industria alimentaria requiere cada vez más de la implementación de sistemas de control de calidad no invasivos, precisos, rápidos, de bajo coste y que a su vez permitan conocer las propiedades físicas de los alimentos durante su proceso de producción (humedad, contenido en sal etc.).

Las propiedades dieléctricas han ganado importancia desde hace unos años como sistema de medida y control, ya que pueden ser utilizadas en la supervisión no destructiva de las características específicas de materiales que experimenten cambios físicos o químicos. Su aplicación está relacionada con diferentes campos tales como: radiofrecuencias, medicina, agricultura, vulcanizado de caucho, alimentos etc. (Alanen, y Latineen, 1998; Bakhtiari, Quaddoumi y col., 1994; Hagl y Popovic, 2003).

Las medidas de propiedades dieléctricas de los componentes de los alimentos describen la interacción de éstos con campos electromagnéticos (Ryynanen, 1995). Conocer estas características es de gran importancia en el diseño y operación eficiente de equipos y en la aplicación en procesos de control de calidad (Nelson, y col., 1994; Shiinoki y col., 1998; Nelson, 1999; Clerjon y Damez, 2005).

En el campo de los alimentos se cuenta con información acerca de la aplicación de las propiedades dieléctricas en la determinación de propiedades fisicoquímicas. En la tabla 2.1 se mencionan la influencia de la humedad, grasa, sal, proteínas etc. sobre la medida de las propiedades dieléctricas en productos cárnicos.

Tabla 2.1 Aplicaciones de propiedades dieléctricas en la determinación de propiedades fisicoquímicas de productos cárnicos.

Año	Autor	Frecuencia	Producto	Aplicación
1969	Van Dyke y col.	0.915 GHz	Ternera y cerdo	Concentración de sal
1997	Li y Barringer.	2.450 GHz	Jamón	Concentración de sal.
1998	Zheng, Huang, Nelson, Bartley, y Gates.	0.915-2.54GHz	Camarón marinado.	Determinación de propiedades dieléctricas.
1999-2002.	Kent y col.	0.2-12 GHz	Langostinos, bacalado, cerdo y pollo	Adición de agua, proteínas, sal fósforo total
2002	Lyng y col.	2.430 GHz	Hamburguesas de carne	Adición de grasa
2003	Mao y col.	0.915-2.54 GHz	Surimi.	Temperatura, adición de sal y almidón.
2003	Sipahioglu y col.	0.915-2.54GHz	Carne de pavo.	Humedad, temperatura, actividad de agua
2003	Sipahioglu y col.	2.54 GHz	Jamón.	Temperatura, humedad y cenizas.
2004	Zhang y col.	0.3-3 GHz	Carne de cerdo	Temperatura
2005	Al-Holy y col.	27-915 MHz	Salmón y caviar	Contenido en sal
2005	Lyng y Brunton.	2.450 GHz	Grasa de cerdo y ternera	Efectos de grasa, sal y agua
2006	Brunton y col.	27.12 MHz.	Carne de ternera	Desnaturalización de proteínas de
2007	Zang y col.	0.3-3GHz	Mezclas de carne	Efectos de grasa, agua y sal

Las técnicas de microondas también han sido usadas en la determinación de adición de agua a productos cárnicos (Kent, y col., 2001); en la medida del contenido de sal durante la fabricación de quesos (Everard, y col., 2006) y mantequilla (Shiinoki, y col., 1998; Ahmed, y col., 2007) en la predicción de ecuaciones de propiedades dieléctricas en función de la sal, humedad, contenido de grasas, densidad, temperatura, y frecuencia de diversos grupos de alimentos (Calay y col., 1995). Soly y col., 1995 determinaron las ecuaciones para las carnes que relacionan las propiedades dieléctricas con la temperatura, ceniza, y contenido de agua.

2.1.1. Conceptos básicos relacionados con las propiedades dieléctricas de los materiales.

Los materiales se componen normalmente de partículas con carga eléctrica dispuestas de tal modo que cualquier región macroscópica del material es eléctricamente neutra. Cuando se aplica un campo eléctrico externo sobre el material, dicho campo actúa ejerciendo una fuerza sobre cada carga individual, y la desplaza ligeramente de su posición de equilibrio anterior, haciendo que el material adquiera una determinada polarización (figura 2.1). La polarización adquirida compensa en parte el campo eléctrico del exterior, haciendo que aparezca un campo eléctrico en el interior del material. La permitividad compleja ϵ_r es una medida de la capacidad de polarización del material bajo la acción de un campo externo, es decir, si el material es fácilmente polarizado o no. La polarización que se acaba de describir, es provocada por el alineamiento de los dipolos del material y representa el fenómeno que predomina en la banda de microondas.

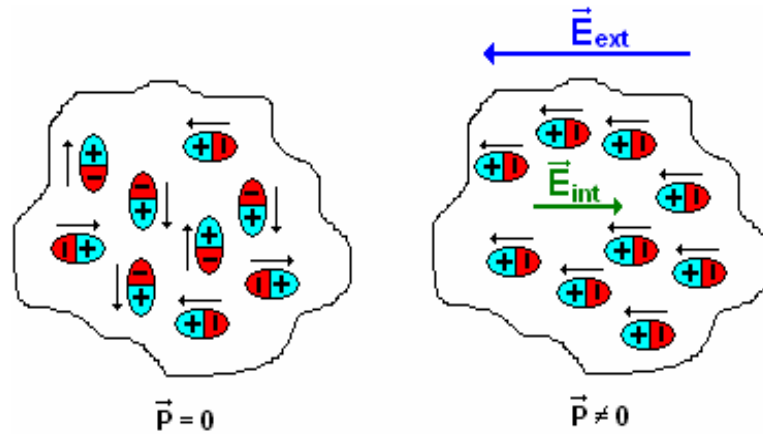


Figura. 2.1 Momento dipolar (P) adquirido por el alineamiento de los dipolos en un material ante la presencia de un campo eléctrico externo.

Podemos definir entonces la permitividad compleja (Eq.2.1) como la propiedad dieléctrica que describe el comportamiento de los alimentos bajo un campo electromagnético (Metaxas y Meredith, 1993; Datta y Anantheswaran, 2001). La parte real de permitividad compleja es llamada constante dieléctrica, ϵ' y la parte imaginaria es llamada factor de pérdida efectiva (ϵ''). El subíndice r indica que este valor está relacionado con el aire así que las variables son adimensionales.

La permitividad es una variable compleja, que se puede escribir como:

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.1)$$

La parte real de la permitividad o constante dieléctrica ϵ' , es la parte reactiva de la permitividad, es decir, representa la habilidad del material para almacenar energía electromagnética en el interior. El mínimo valor de ϵ'_r es 1, que

corresponde al vacío; el aire posee una permitividad de 1.0006 aproximadamente, y el resto de sólidos y líquidos posee una permitividad mayor que 1 (Metaxas y Meredith, 1993). La parte imaginaria de la permitividad ϵ'' , es una medida de lo disipativo que es el medio, es decir, da una idea de la atenuación que sufrirá la onda que se propague por él. Representa, por lo tanto, las pérdidas o la absorción de la potencia que tiene el material (Decareu, 1985). La pérdida de potencia de la señal se produce porque, a medida que el campo se va propagando por el material, la fricción producida por las cargas internas que se desplazan al ser polarizadas hace que la energía electromagnética se vaya convirtiendo gradualmente en calor. Este término incluye, por tanto, las pérdidas dieléctricas así como las producidas por la conductividad de los alimentos (sales) y el agua libre ya que es responsable de pérdidas dipolares. El mínimo valor de ϵ'' es 0, que corresponde a un medio sin pérdidas (dieléctrico perfecto). Ambos términos se agrupan en ϵ'' de la siguiente manera:

$$\epsilon'' = \epsilon_d'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (2.2)$$

Donde ϵ_d'' representa las pérdidas dipolares y σ las pérdidas por conductividad iónica. Generalmente a frecuencias de calentamiento alrededor de 2.45GHz la proporción de energía transformada en calor debido al movimiento de los iones libres es muy pequeña comparada con la contribución de las pérdidas dipolares, sin embargo las pérdidas iónicas pueden ser mayores en electrolitos y soluciones salinas.

2.1.2. Factores que influyen en las propiedades dieléctricas.

Las propiedades dieléctricas de la mayoría de los materiales varían con distintos factores: la frecuencia del campo eléctrico aplicado, la temperatura del material, la densidad y la composición del material. También dependen de la composición química y, especialmente, de la presencia de iones móviles y dipolos permanentes como el agua.

En la mayoría de las ocasiones, el agua se presenta absorbida físicamente en capilaridades o poros del material o unida químicamente a otras moléculas del mismo (Barbosa, 1996). Las propiedades dieléctricas del agua ligada al material difieren significativamente de las que esperaríamos de la contribución fraccional del agua líquida, respecto a la masa total del material.

Las propiedades dieléctricas están relacionadas con su contenido en humedad, grasa y sal (Metazas y Meredith, 1993). Debido a que el control de la composición es muy importante en los procesos de salado, la medición de las propiedades dieléctricas aparece como un método no destructivo prometedor, en el control de líneas de producción de la industria cárnica.

2.2. Objetivos.

Evaluar la viabilidad de la medida de las propiedades dieléctricas de carne salada mediante una sonda coaxial como sistema de análisis no destructivo de la composición a lo largo del proceso de salado.

Influencia del sistema de salado (salmuera y sal sólida) en la medida de las propiedades dieléctricas a las frecuencias comerciales de 0.915 y 2.45GHz.

Influencia de la composición de la carne (x^{NaCl} , x^{w} y z^{NaCl}) sobre las propiedades dieléctricas a las frecuencias comerciales de 0.915 y 2.45GHz.

Relación entre la conductividad eléctrica de las muestras de carne obtenidas mediante el equipo desarrollado en este trabajo y las propiedades dieléctricas determinadas.

2.3. Plan del trabajo.

2.3.1. Salado.

Sistemas de salado:

a. Salmueras: Concentración de la salmuera (5, 15 y 25%).

b. Sal sólida.

- ❑ Tiempo de salado: (0, 2, 4, 6 y 8 horas)
- ❑ Temperatura de salado: 4°C
- ❑ Tamaño de muestra: muestras de aproximadamente 20 gramos de peso y cortadas en forma de paralelepípedos de 4x3x1 cm.
- ❑ Para cada punto experimental se tomaron 3 muestras por cada tiempo y tipo de salado.

2.3.2. Medida de las propiedades dieléctricas.

- ❑ Equipo de medida: Sonda coaxial: (HP 85070E) que se conectó a un analizador de redes, mediante un cable coaxial que se acopla a un cable flexible con una transición dieléctrico teflón.

- ❑ Frecuencia de alcance: 200Mhz-20GHz.
- ❑ Temperatura de medida: 10 °C para ello las muestras fueron atemperadas en una incubadora con refrigerador Hotcold C (JP Selecta).
- ❑ Frecuencia de medidas: Estas fueron realizadas los días 1 y 2 de almacenamiento de post-salado.

2.3.3. Medidas de conductividad.

- ❑ Equipo de medida: conductímetro Jamonímetro.
- ❑ Temperatura de medida: 25°C.
- ❑ Frecuencia de medidas: Estas fueron realizadas los días 1 y 2 de almacenamiento de post-salado.

2.3.4. Medidas de parámetros fisicoquímicos.

- ❑ Contenido en humedad, cloruros y grasas.

2.4. Materiales y métodos.

2.4.1. Generalidades.

El empleo de los diferentes tipos de salado en este estudio se realizó con el propósito de evaluar la viabilidad de esta técnica en el análisis y control de carne procesada con diferentes métodos, en el estado de la estructura proteica,

en los diferentes niveles de humedad ó capacidad deshidratante y en los resultados obtenidos en el capítulo anterior.

Además de la razones que se exponen anteriormente, la medida de las propiedades dieléctricas en muestras de carne de cerdo saladas en salmueras y sal sólida en las frecuencias de microondas de 2.54 y 0.915GHz y su posterior análisis de composición, se realizaron con el propósito de establecer un sistema de control de la concentración de la sal en el tiempo, para ello se emplearía la medida de un parámetro de calidad o una variable de proceso.

2.4.2. Salado.

El salado con sal sólida se realizó en contenedores plásticos sin drenaje, las muestras de carne se colocaron dentro del contenedor, separadas unas de otras, con un exceso de sal sólida aproximado a una relación (peso de sal/peso de carne) que cubría todas las caras de las mismas. La temperatura de proceso fue de 4°C, tal y como se realiza a nivel industrial.

Las experiencias de salado de carne de cerdo en salmuera se realizaron mediante la inmersión de las muestras de carne fresca debidamente identificadas, en las diferentes disoluciones de salmuera a 4°C. Para conseguir un salado homogéneo de las muestras saladas en sal sólida, se utilizó un contrapeso colocado sobre la superficie de sal que cubría las mismas; para las muestras saladas en salmuera se emplearon rejillas con el propósito de mantener las muestras sumergidas en la salmuera.

En las diferentes experiencias de salado se tomaron muestras de carne por triplicado y los tiempos de salado fueron de (2, 4, 6 y 8 horas). Las salmueras

preparadas fueron del 5, 15 y 25% en peso (g/g), para su preparación se empleo agua potable y sal común grado alimentario. Las experiencias se llevaron acabo introduciendo un volumen de aproximadamente 1.5 l de cada una de las salmueras junto con las muestras, en recipientes de plástico de 2.5 l sin agitación.

2.4.3. Medida de conductividad.

Estas medidas fueron realizadas con el conductimetro Jamonimetro que se describe detalladamente en el capitulo 3 (apartado 3.4.2., pág. 129)

2.4.4. Medida de Propiedades Dieléctricas.

Medir las propiedades dieléctricas mediante el uso de la técnica de sonda coaxial, es un método que presenta varias ventajas, respecto a otras técnicas de medida. Con la sonda coaxial se puede trabajar en un amplio rango de frecuencias de medida comprendido entre 0.1 a 100 GHz, es una técnica no destructiva de fácil uso y de aplicación en alimentos líquidos o sólidos y requiere de poca preparación de la muestra.

Esta parte del trabajo fue realizada en estrecha colaboración con el grupo de propiedades dieléctricas del Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el desarrollo IU-IAD de la Universidad Politécnica de Valencia.

El equipamiento utilizado para realizar medidas de permitividad compleja consistente en un analizador de redes HP E8362B (Santa Clara, USA, Agilent Technologies), que mide en el rango de frecuencias de 10 MHz a 20 GHz, al

que se une en uno de sus dos puertos un cable flexible modelo 85131F. A este cable se le acopla una transición de dieléctrico teflón a la que a su vez se une un cable coaxial modelo 85070-60006, conectado a una sonda dieléctrica HP 85070E (figura 2.2). Se ha acoplado al montaje un elevador mecánico de acero inoxidable que acerca la muestra a la sonda, con el fin de evitar errores debidos al movimiento de los cables durante la medida (cambios de fase) (De los Reyes R. y col., 2007).

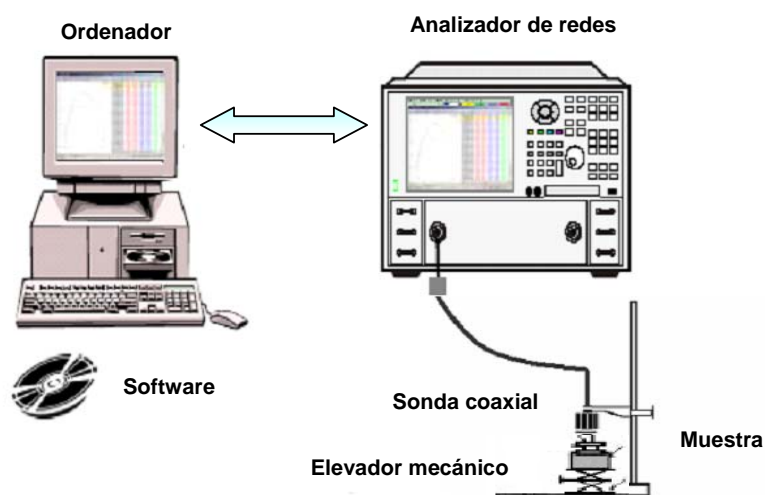


Figura 2.2. Sistema de Medida Propiedades dieléctricas: Analizador de Redes (HPE8362B) y Sonda coaxial con una muestra de carne (HP85070E) fuente Agilent Technologies.

La sonda HP 85070E, puede medir en el rango de frecuencias 200 MHz a 50GHz, en el que están incluidas las frecuencias asignadas por la Unión Internacional de Comunicaciones (UIT) para actividades industriales, científicas y médicas (ISM). Esta sonda tiene un diámetro externo de 2.2 mm y una longitud sumergible de aproximadamente 200 mm (figura 2.3) lo que permite realizar medidas en recipientes de formas muy diferentes, y está especialmente

indicada para medir en tubos o recipientes de boca estrecha (Agilent, 2003 y 2005).

Puede operar a temperaturas en el rango de 0 a 125 °C. Teóricamente es adecuada para sustancias líquidas y para semisólidos aunque se ha comprobado que es capaz de medir sólidos deformables (alimentos) (De los Reyes y col., 2007). La muestra debe tener unas dimensiones tales que permitan que la sonda este en contacto con la superficie de está (Agilent, 2003 y 2005) y que al mismo tiempo queden 5mm de muestra alrededor de la sonda en el transcurso de la medida. La precisión en el valor obtenido de la constante dieléctrica es de $\pm 5\%$ y una resolución en pérdidas de ± 0.05 en $\text{tg}\delta$.

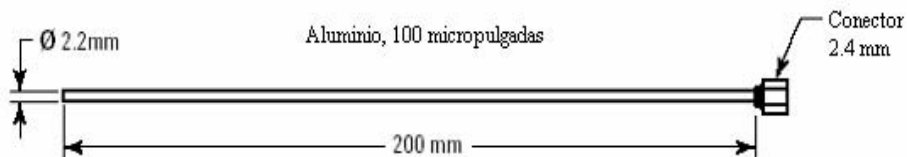


Figura 2.3. Diámetro externo y longitud sumergible de la sonda 85070, fuente Agilent Technologies.

Las propiedades dieléctricas de las muestras de carne salada por los diferentes métodos se midieron empleando la sonda coaxiales de terminación abierta modelo HP 85070E de la marca Agilent (Hewlett-Packard). El intervalo de frecuencias en que se realizaron las medidas fue 2-3 GHz, con el objetivo de registrar valores a 2,45GHz. La sonda simplemente fue apoyada en la superficie de las muestras, presionando ligeramente para evitar la presencia de aire entre la terminación de la sonda y la muestra, aprovechando así para insertar 1 o 2 milímetros de sonda, pero sin aplicar excesiva presión para no modificar la densidad de la muestra (De los Reyes R. y col., 2007)

Para cada tipo y tiempo de salado se prepararon 3 muestras; los valores dieléctricos obtenidos fueron el promedio de 6 medias realizadas a cada muestra con sus respectivas desviaciones estándar y anovas, estos valores fueron calculados por el software proporcionado por Agilent para esta aplicación en concreto. Se utilizan las frecuencias de medida 0.915 y 2.54GHz ya que son comerciales y se han reservado para aplicaciones industriales, científicas y técnicas.

2.4.4.1. Calibración del equipo.

El sistema de Agilent se calibra automáticamente antes de realizar las medidas, de tal manera que los errores sistemáticos introducidos por los distintos elementos del sistema (cables conectores, etc) fueron calculados y corregidos antes de realizar las medidas; para este fin se midió con la sonda, la reflexión producida por tres patrones cuyas propiedades eran conocidas (cortocircuito, aire y una muestra de agua destilada a 25°C).

Una vez fue calibrado el equipo, las muestras a analizar fueron colocadas en un porta muestras para hacer contacto con la sonda coaxial (ver figura 2.2). El analizador proporcionó una serie de datos que representaron las características de la señal reflejada por la muestra en el margen de frecuencias de medida, tanto en magnitud como en fase. A partir de los valores obtenidos, el software realizó un análisis sistemático de las medidas para obtener los parámetros dieléctricos de la carne en función de su respuesta, cuando se le hace incidir la señal electromagnética.

2.4.5. Medida de Propiedades Físico-químicas.

El contenido de humedad (x^w) y la concentración de sal (x^{NaCl}) fueron determinados en muestras frescas (sin procesar) y saladas, siguiendo el procedimiento que se describe en el capítulo 1 (apartados 1.5.6.1. pág. 23 y 1.5.6.2. pág.24).

2.5. Resultados y discusión.

2.5.1. Análisis de la influencia de las propiedades dieléctricas en muestras de carne saladas en salmuera.

Las graficas que se presentan a continuación muestran la relación entre ϵ' y ϵ'' frente a los valores de composición de las muestras para el día dos de post-salado. Se presenta este día ya que se observa tendencias más claras y estables en los perfiles obtenidos para las muestras de carne de cerdo saladas en salmuera y en sal sólida. Este comportamiento puede ser atribuido al mayor tiempo de homogenización del contenido de sal que ha penetrado en las muestras durante el salado. También se tuvo en cuenta para esta determinación los resultados obtenidos a partir del análisis estadístico, donde se observa que las mejores correlaciones lineales se obtienen para el día dos de post-salado como se muestra en la tabla 2.2.

2.5.2. Análisis estadístico entre propiedades dieléctricas (ϵ' y ϵ'') en muestras de carne saladas en salmuera y en sal sólida.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis de múltiple regresión estadístico. Los resultados se ajustan a un modelo de regresión lineal múltiple que describe la relación entre ϵ' y ϵ'' en las frecuencias de medida 0.915-2.54GHz para los días uno y dos de post- salado de muestras de carne y 3 variables independientes (x^{NaCl} , z^{NaCl} y x^w). La tabla 2.2. Muestra el análisis estadístico entre propiedades dieléctricas (ϵ' y ϵ'') en muestras de carne salada.

Tabla 2.2. Resultados obtenidos a través del análisis estadístico de los valores de ϵ' y ϵ'' frente a los valores de composición de las muestras.

Variable dependiente	R²	Ecuación
ϵ' (2.54GHz) d1	92.33	ϵ' (2.54GHz) d1 = 42.46+130.20*x ^w (2.3)
ϵ' (2.54GHz) d2	94.04	ϵ' (2.54GHz) d2 = -31.60 + 113.05*x ^w (2.4)
ϵ'' (2.54GHz) d1	96.71	ϵ'' (2.54GHz) d1 = -98.59 + 80.9151*CE + 3880.32*(x ^{NaCl}) ² +152.71*x ^w (2.5)
ϵ'' (2.54GHz) d2	97.64	ϵ'' (2.54GHz) d2 = -38.729 + 73.461*CE+ 2631.05*(x ^{NaCl}) ² +73.757*x ^w (2.6)
ϵ' (0.915GHz) d1	90.07	ϵ' (0.915GHz) d1 = -56.085 + 886.208*(x ^{NaCl}) ² +153.07*x ^w (2.7)
ϵ' (0.915GHz) d2	91.84	ϵ' (0.915GHz)d2=-9.095+89.585*x ^w (2.8)
ϵ'' (0.915GHz) d1	95.94	ϵ'' (0.915GHz) d1 = -342.097 + 223.727*CE+ 480.893*x ^w +5841.9*(z ^{NaCl}) ² (2.9)
ϵ'' (0.915GHz) d2	97.51	ϵ'' (0.915GHz) d2 = -122.14 + 184.712*CE+ 7128.53*(x ^{NaCl}) ² +195.172*x ^w (2.10)

Las ecuaciones encontradas presentaron valores de ($P_v < 0.01$), existiendo una relación estadísticamente importante entre las variables con un nivel de confianza 99 %.

2.5.3. Figuras comparativas entre propiedades dieléctricas (ϵ' y ϵ'') en muestras de carne saladas en salmueras y en sal sólida.

La carne tiene una composición química bastante compleja y variable que depende de una serie de factores extrínsecos e intrínsecos tales como:

- El elevado contenido en agua, su evolución durante el proceso de salado y en especial con sal sólida, que presenta gran variabilidad debido a la influencia que ejerce el estado de la matriz proteica, el contenido de grasa, los procesos post-mortem y el pH.
- El aumento en iones disueltos produce un aumento drástico en las pérdidas relacionadas con la conductividad y disminuyen ligeramente la constante dieléctrica como se puede observar en las siguientes figuras.

La figura 2.4 muestra la relación entre la constante dieléctrica (ϵ') a 0.915 y 2.54GHz frente a x^w para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observa como los valores obtenidos para ϵ' tienen una relación directa con el contenido de agua de las muestras, y una relación inversa frente al contenido de sal en las salmueras. Por lo tanto, a menor porcentaje de sal mayor contenido de agua para un mínimo tiempo de salado, lo cual hace que el valor de la constante dieléctrica sea mayor. Este comportamiento se debe a que las moléculas de agua está menos ligada a la estructura de la carne y se encuentra más libre sobre su propia estructura,

confirmándonos la relación existente entre las propiedades dieléctricas y el contenido de humedad (Calay y col., 1995; Sun y col., 1995; To y col., 1974).

Para las muestras que fueron saladas en salmuera del 5%. Se observa un comportamiento disperso de los puntos debido al estrecho rango de los valores de composición de x^w en las muestras. Los porcentajes de humedad obtenidos se encontraron entre un 74-76% y los valores de ϵ' entre un 55.28-57.63 para 2.54GHz y entre 60.18-62.53 para 0.915GHz; siendo estos los valores más altos obtenidos para las diferentes experiencias de salado realizadas, lo que nos indica que a concentraciones bajas de salmuera y a frecuencias bajas se aumentan los valores obtenidos para ϵ' .

Un aumento en el porcentaje de las salmueras empleadas en el salado de las muestras (15%) no produjo tendencias claras entre los valores obtenidos para x^w frente a ϵ' . Al igual que en las muestras saladas con un 5% de salmuera, esté comportamiento es atribuible a la disminución del contenido de agua en las muestras y un aumento en el contenido de sal (intercambio de fluidos). Por lo tanto se presenta una disminución en la capacidad de polarización de las moléculas de agua y de los valores obtenidos para ϵ' .

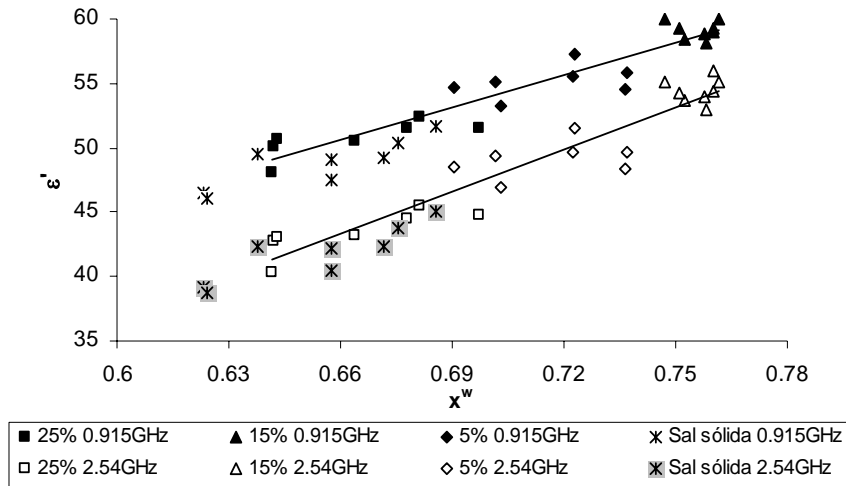


Figura 2.4. Valores de ϵ' frente a x^w en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

Las tendencias más claras se obtuvieron para la salmuera del 25%, se observa cómo a medida que aumenta el contenido de x^w en las muestras aumentan los valores obtenidos para ϵ' . Las muestras que fueron saladas con sal sólida presentan una deshidratación más rápida para los tiempos empleados en el estudio que las muestras que fueron saladas en salmueras. Este comportamiento es debido a que durante el salado con sal sólida las muestras de carne forman en la superficie una película de salmuera que implica la salida de agua para disolver los cristales que rodean la carne. Cuando se forma la capa de salmuera en la superficie de la carne, las fuerzas capilares del lecho de sal sólida hacen que parte de dicha fase líquida sea absorbida en su seno, provocando una salida adicional de agua y una disminución en los valores obtenidos para ϵ' .

En la tabla 2.3 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a x^w para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.3 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a x^w .

Frecuencia	Ecuación	R²
0.915GHz	$\epsilon' = 83.704 * x^w - 4.588$	0.898
2.45GHz	$\epsilon' = 109.06 * x^w - 28.623$	0.901

La figura 2.5 muestra la relación entre las pérdidas dieléctricas (ϵ'') a 0.915 y 2.54GHz frente a x^w para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observa como los valores obtenidos para ϵ'' aumentan con el aumento de sal en las muestras. Es decir a medida que aumenta el tiempo de salado y por lo tanto el contenido de sal en las muestras, las pérdidas iónicas crecen, especialmente a frecuencias bajas (Metaxas, 1993) favoreciendo el aumento de los valores obtenidos para ϵ'' . Este valor incluye tanto las pérdidas producidas por la conductividad como las dipolares que están relacionadas con el contenido de agua libre en las muestras ($\epsilon'' = \epsilon_d'' + \sigma / \omega \epsilon$). (Ryynanen, 1995).

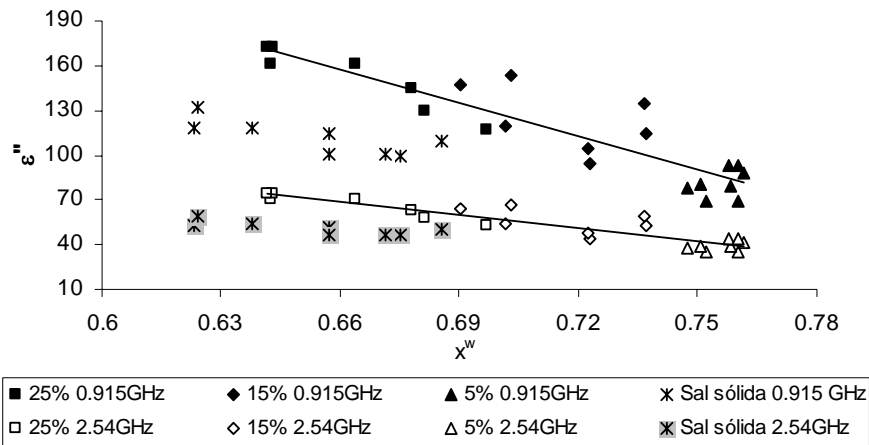


Figura 2.5. Valores de ϵ'' frente a x^w en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

Para las muestras saladas en salmueras del 5% no se observan tendencias claras debido al estrecho margen de variabilidad del contenido de agua que presentan las muestras de carne y a que esta relación se ve afectada por el aumento en la concentración de sal. Las muestras que fueron saladas con un 15% de salmuera presentaron un leve aumento en las primeras horas de salado con una posterior disminución al final del salado atribuido posiblemente al inicio de los procesos de desnaturalización proteica en la carne.

Para salmueras del 25% se observan tendencias mucho más claras que permiten observar una mejor evolución de x^w frente a ϵ'' durante el proceso de salado. Los valores más altos de ϵ'' se obtienen para este porcentaje de salmuera, a una frecuencia de medida de 0.915GHz y con un tiempo de salado de ocho horas, este comportamiento se debe a que las muestras tienen mayor contenido en iones y menor contenido de agua.

Las muestras saladas en sal sólida se encuentran en intervalos cercanos de medida, por lo tanto se observa una tendencia un poco mas clara para una frecuencia de medida de 0.915GHz en la cual los valores de ϵ'' aumentan con la disminución de los valores de x^w obtenidos en las muestras.

En la tabla 2.4 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a x^w para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.4 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a x^w .

Frecuencia	Ecuación	R²
0.915GHz	$\epsilon'' = -751.26 * x^w + 653.62$	0.830
2.45GHz	$\epsilon'' = -286.01 * x^w + 257.17$	0.834

La figura 2.6 muestra la relación entre ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a x^{NaCl} para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se puede observar como el proceso de salado de carne provocó un aumento en los valores obtenidos para x^{NaCl} y por lo tanto una disminución en el contenido de agua libre en las muestras y en los valores obtenidos para ϵ' (Calay y col., 1995).

El comportamiento observado puede ser atribuido a que las fibras de proteína de la carne están unidas formando haces, los cuales van separándose al ponerlos en contacto con una disolución de NaCl, la cual se disocia en iones Na^+ y Cl^- que se unen a las fibras proteicas provocando una repulsión entre sí, esta repulsión hacen que la matriz proteica sufra cambios en su capacidad de retención de agua

y que por lo tanto, al aumentar el contenido de sal en las muestras se produzca un aumento de la capacidad de retención de agua de la matriz proteica, que provoca una succión de la salmuera que rodea a las muestras. De esta forma junto con la entrada de agua penetra la sal presente en la salmuera, aumentando de forma significativa su ganancia en contenido de sal.

Para las muestras que fueron saladas con salmuera del 5%, se observan tendencias muy semejantes para los valores obtenidos a las dos frecuencias de medida, inicialmente se observa un ligero aumento pero poco sostenible en el intervalo de valores del estudio. Como era de esperarse se obtuvieron los valores más bajos de x^{NaCl} de todas las experiencias de salado.

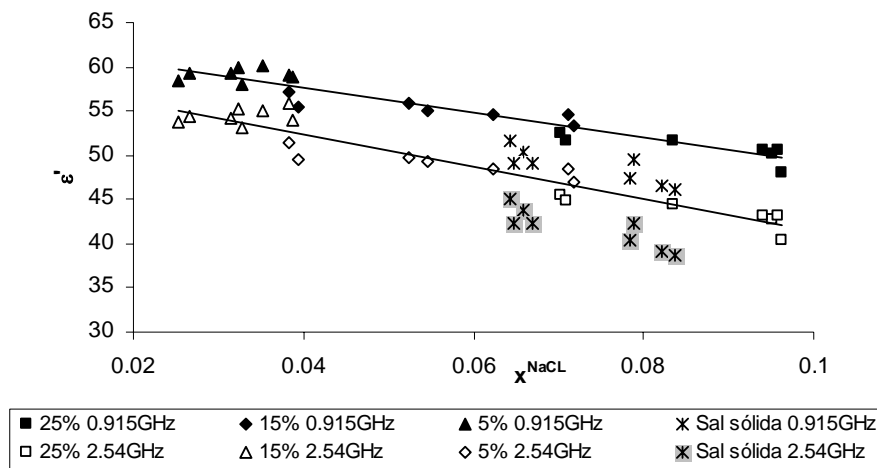


Figura 2.6. Valores de ϵ' frente a x^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

Para el salado con salmueras de un 15 y 25% se pueden observar tendencias más claras en las muestras de carne, es decir a medida que aumenta el contenido de sal de las muestras disminuyen los valores obtenidos para ϵ' con el aumento

del tiempo de salado. Este comportamiento es válido para las primeras horas de salado, al final del proceso se presentan una leve disminución en las tendencias observadas, la cual puede ser atribuida a los posibles procesos de desnaturalización de las proteínas. Al estar en contacto las muestras de carne con las soluciones salinas, las regiones ionizables de la superficie de las proteínas pueden ligar agua y/o sales y versen afectados por las frecuencias de microondas (Datta y col., 2005; Torres y col., 2006; Castro y col., 2006; De los reyes y col., 2005 y 2006).

Las muestras saladas en sal sólida presentaron tendencias muy semejantes a las muestras saladas en salmueras del 15 y 25%, igualmente se observa como el aumento del contenido de sal en las muestras produjo una disminución en los valores obtenidos para ϵ' . La tabla 2.5 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a x^{NaCl} para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.5 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a x^{NaCl} .

Frecuencia	Ecuación	R²
0.915GHz	$\epsilon' = -142.19 * x^{\text{NaCl}} + 63.306$	0.915
2.45GHz	$\epsilon' = -184.31 * x^{\text{NaCl}} + 59.781$	0.908

La figura 2.7 muestra la relación entre ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a x^{NaCl} para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observan tendencias más claras que las obtenidas para ϵ' , éste comportamiento se debe a que las pérdidas dieléctricas están más relacionadas con el contenido de sales en los alimentos (pérdidas iónicas).

En las muestras que fueron saladas en salmueras del 5 y 15% se observa una tendencia creciente y homogénea entre los valores obtenidos para ϵ'' y el aumento del contenido de sal en las muestras durante el proceso de salado, éste comportamiento es atribuido a la capacidad de retención de agua que presentan las muestras de carne como se explico en la figura anterior. Para las muestras saladas en salmuera del 25% se presento una disminución en los valores de ϵ'' frente a x^{NaCl} que puede ser atribuida a los fenómenos de desnaturalización y precipitación de las proteínas de la carne. Para esta salmuera se obtuvo los valores más altos de x^{NaCl} de todo el estudio. Las muestras saladas en sal sólida no presentan una tendencia definida para el rango de valores empleado durante el estudio, los valores obtenidos se encuentran entre los porcentajes de salmuera del 15 y 25%.

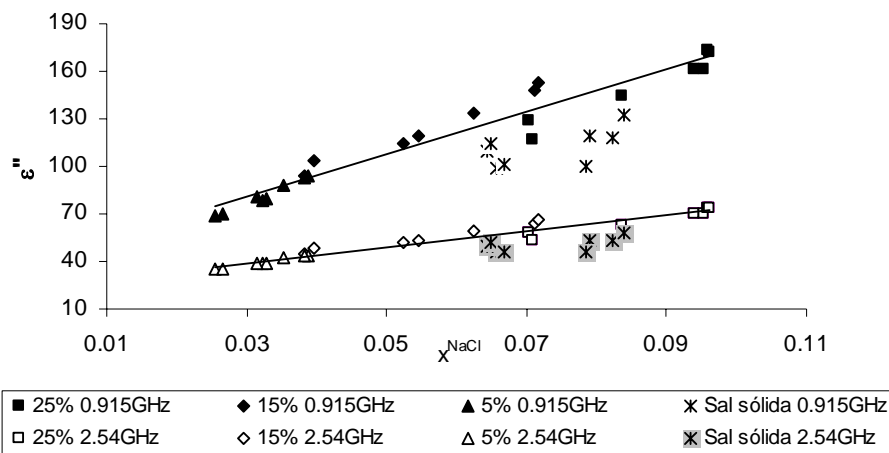


Figura 2.7. Valores de ϵ'' frente a x^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

En la tabla 2.6 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a x^{NaCl} para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.6 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a x^{NaCl} .

Frecuencia	Ecuación	R²
0.915GHz	$\epsilon'' = 513.16 * x^{\text{NaCl}} + 23.62$	0.947
2.45GHz	$\epsilon'' = 1349.7 * x^{\text{NaCl}} + 40.062$	0.946

La figura 2.8 muestra la relación entre ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a z^{NaCl} para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. El valor de z^{NaCl} se estimó considerando que toda la sal de la muestra de carne estaba disuelta en la fase líquida de la misma. De nuevo se puede observar como la adición de sal en las muestras produce una disminución de los valores obtenidos para ϵ' (Hasted y col., 1948).

Las muestras que fueron saladas en salmuera del 5% presentan un ligero aumento al inicio del salado pero éste no es constante durante todo el intervalo de tiempo empleado en el estudio. Para la salmuera del 15% se observa una tendencia más clara, a medida que aumenta el contenido de sal en las muestras los valores de ϵ' disminuyen, este comportamiento es similar al que se observó para las muestras que fueron saladas en salmuera del 25% durante las primeras horas de salado, al final de este proceso se presentó una leve disminución que podría ser atribuida a una disminución del contenido de humedad y a la mayor desnaturalización de las proteínas de la carne que provocan que los gradientes de presión sean menores y por lo tanto disminuya el intercambio de fluidos

(agua y sal). Fenómeno que afecta mucho más a las muestras saladas en sal sólida como se observa en la figura anterior.

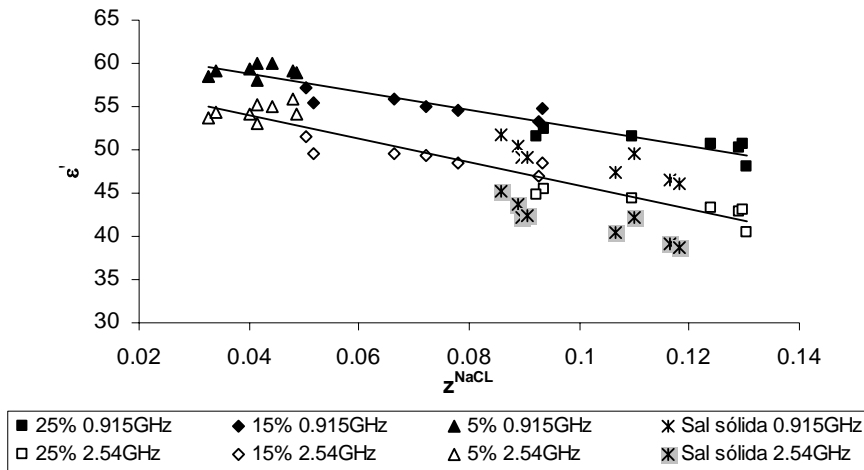


Figura 2.8. Valores de ϵ' frente a z^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

Los valores más altos de z^{NaCl} se obtienen para las muestras saladas en salmuera del 25% y en sal sólida. No se observa un gran distanciamiento entre los valores de ϵ' frente a z^{NaCl} obtenidos para las frecuencias de medida empleadas. En la tabla 2.7 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a z^{NaCl} para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.7 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a z^{NaCl} .

Frecuencia	Ecuación	R ²
0.915GHz	$\epsilon'' = -104.02 * z^{NaCl} + 62.95$	0.920
2.45GHz	$\epsilon'' = -134.87 * z^{NaCl} + 59.329$	0.914

La figura 2.9 muestra la relación entre ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a z^{NaCl} para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observa una tendencia creciente entre los valores de ϵ'' con el aumento del contenido de z^{NaCl} en las salmueras del 5 y 15%. Este comportamiento explica la relación existente entre la entrada de sal y la salida de agua, buscando llegar al equilibrio donde la actividad de agua de las muestras debe ser igual a la de las salmueras de salado.

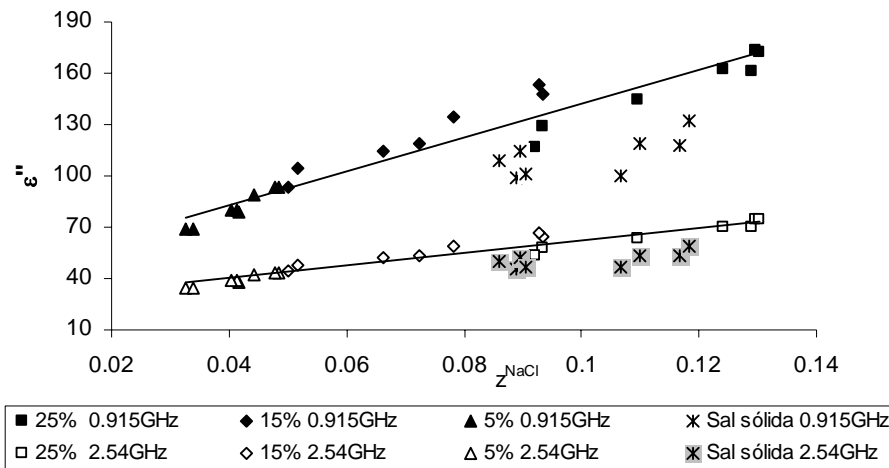


Figura 2.9. Valores de ϵ'' frente a z^{NaCl} en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

Al igual que en la tendencia obtenida para ϵ' la disminución que se presenta en las muestras saladas en salmuera del 25% se atribuye a procesos de desnaturalización proteica.

Los mayores valores de ϵ'' frente a z^{NaCl} se presentan a una frecuencia de medida de 0.915GHz. Este efecto es más evidente para muestras que fueron saladas en salmuera del 25%. La presencia de iones sodio y cloro favorece el aumento de ϵ'' y por lo tanto, aportan a las diferencias presentadas en las muestras que fueron saladas con diferentes porcentajes de salmueras y en sal sólida. El comportamiento que se observa para las muestras que fueron saladas en sal sólidas no permite definir una tendencia clara para los parámetros establecidos durante el estudio.

En la tabla 2.8 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ'' a 0.945 y 2.54GHz frente a z^{NaCl} para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.8 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a z^{NaCl} .

Frecuencia	Ecuación	R ²
0.915GHz	$\epsilon'' = 981.33 * z^{\text{NaCl}} + 43.841$	0.939
2.45GHz	$\epsilon'' = 373.15 * z^{\text{NaCl}} + 25.053$	0.941

La figura 2.10 muestra la relación entre ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a la conductividad eléctrica (CE), para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observa como a media que

aumenta el contenido de sal en las muestras disminuyen los valores obtenidos para ϵ' .

Las muestras de carne que fueron saladas con salmuera del 5% presentan un ligero aumento al inicio del salado pero es poco sensible durante el intervalo de valores del estudio. Los valores más altos de ϵ' se obtuvieron para las muestras saladas en salmuera del 5% y a una frecuencia de 0.915GHz. Para la salmuera del 15% como era de esperarse los valores de conductividad aumentaron con el aumento de contenido de sal en las muestras y el tiempo de salado, presentando una mejor tendencia que la observada con el 5% de salmuera. Para la salmuera del 25% se observa una leve disminución en los valores obtenidos para ϵ' frente a la conductividad en las primeras horas de salado al final del proceso está disminución se hace mayor. Este comportamiento se debe a la disminución del contenido de agua libre en las muestras de carne y a los posibles procesos de desnaturalización de las proteínas que se han mencionado anteriormente.

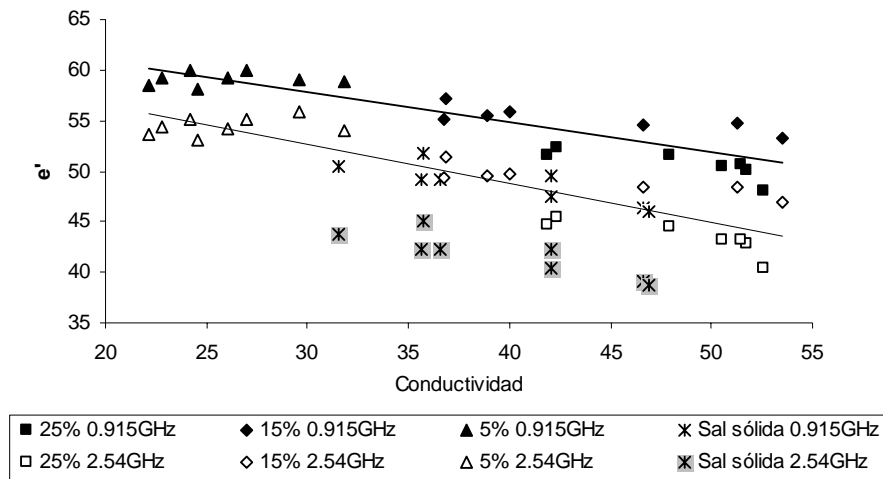


Figura 2.10. Valores de ϵ' frente a conductividad eléctrica (mS/cm), en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

Las muestras saladas en sal sólida presentaron una tendencia semejante a las muestras saladas con salmuera del 15% en cuanto al efecto que produce el aumento de sal en las muestras. Se observa una mayor disminución de los valores obtenidos para ϵ' , los puntos de las muestras medidos a 0.915GHz se encuentran en el intervalo de las muestras medidas en salmuera del 15% y a una frecuencia de 2.54GHz. Por lo tanto para las muestras medidas a 2.54GHz se obtuvieron los valores más bajos para ϵ' de todo el estudio.

En la tabla 2.9 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a CE (mS/cm), para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.9 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a CE.

Frecuencia	Ecuación	R ²
0.915GHz	$\epsilon' = -29.8 * CE + 66.706$	0.7997
2.45GHz	$\epsilon' = -38.779 * CE + 64.247$	0.805

La figura 2.11 muestra la relación entre ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a la CE para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Al igual que en las experiencias anteriores se observa como a medida que aumenta el contenido en sal en las muestras aumentan los valores obtenidos para la conductividad y por lo tanto el efecto de está sobre las pérdidas iónicas ($\epsilon'' = \epsilon''_d + \sigma / \omega \epsilon_0$). Se observa una tendencia creciente entre los valores de ϵ'' y la conductividad eléctrica para las muestras que fueron saladas con los diferentes porcentajes de salmueras.

Las muestras que fueron saladas con salmuera del 25% presentan un aumento en los valores obtenidos para ϵ'' al final del tiempo de salado, de tal forma que se obtienen los valores más altos de ϵ'' de todas las experiencias de salado realizadas en el estudio para una frecuencia de 0.915GHz. Las muestras que fueron saladas en sal sólida presentan una mayor dispersión de los datos que no permite definir una tendencia clara.

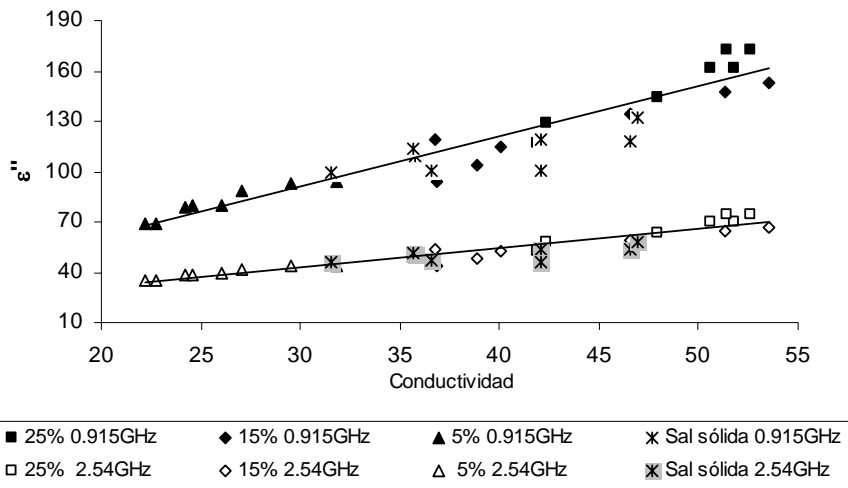


Figura 2.11. Valores de ϵ'' frente a conductividad CE, en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

En la tabla 2.10 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a CE (s/cm), para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.10 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a CE.

Frecuencia	Ecuación	R ²
0.915GHz	$\epsilon'' = 301.24 * CE + 0.682$	0.938
2.45GHz	$\epsilon'' = 114.53 * CE + 8.6509$	0.939

La figura 2.12 muestra la relación entre x^{NaCl} y x^w para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observa como el al aumentar el porcentaje de sal en las muestras disminuye el contenido en agua de las mismas.

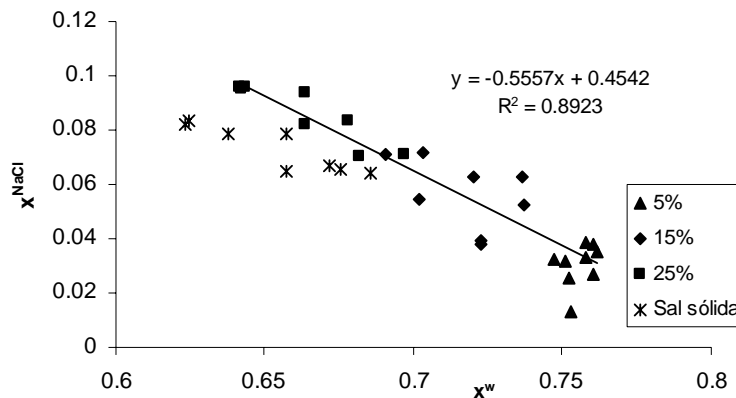


Figura 2.12. x^{NaCl} frente a x^w para muestras saladas en salmuera del 5, 15 y 25% y sal sólida.

La figura 2.13 muestra la relación entre los valores de ϵ' frente a a_w para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Los valores obtenidos para ϵ' tienen una relación directa con el contenido de agua

de las muestras. Por lo tanto, a menor porcentaje de sal mayor contenido de agua para un mínimo tiempo de salado, lo cual hace que el valor de la constante dieléctrica sea mayor. Este comportamiento es atribuible como ya se ha mencionado a que las moléculas de agua están menos ligada a la estructura de la carne y se encuentra más libre sobre su propia estructura.

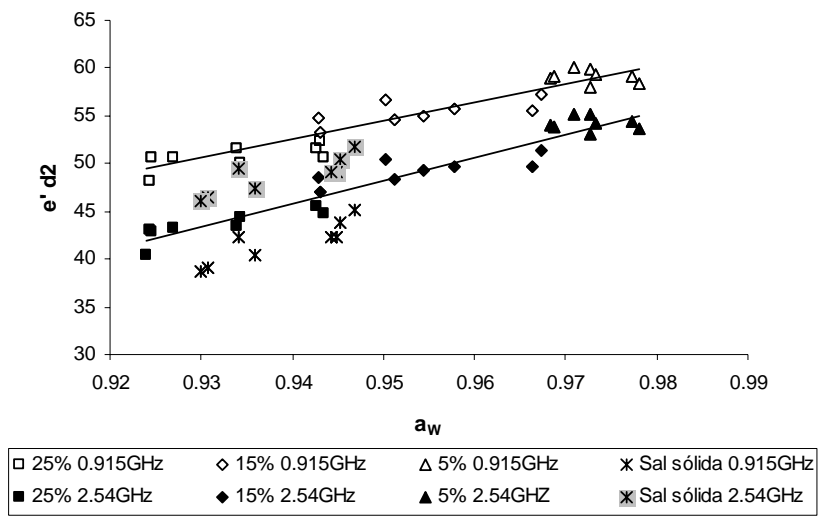


Figura 2.13. ϵ' día 2 de post-salado frente a a_w para muestras saladas en salmuera del 5, 15, 25% y sal sólida.

En la tabla 2.11 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ' a 0.915 y 2.54GHz frente a a_w para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.11 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ' frente a a_w

Frecuencia	Ecuación	R ²
0.915GHz	$\epsilon' = 189.26 * a_w - 125.29$	0.991
2.45GHz	$\epsilon' = 241.10 * a_w - 180.77$	0.939

La figura 2.14 muestra la relación entre las pérdidas dieléctricas (ϵ'') a 0.915 y 2.54GHz frente a a_w para muestras de carne que fueron saladas en salmueras del 5, 15 y 25% y en sal sólida. Se observa como los valores obtenidos para ϵ'' aumentan con el aumento de sal en las muestras. Es decir a medida que aumenta el tiempo de salado y por lo tanto el contenido de sal en las muestras, las pérdidas iónicas crecen, especialmente a frecuencias bajas (Metaxas, 1993) favoreciendo el aumento de los valores obtenidos para ϵ'' .

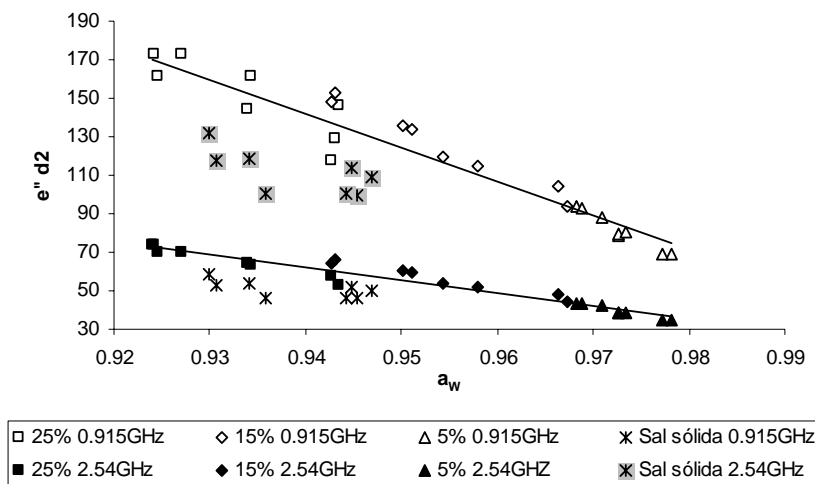


Figura 2.14. ϵ'' día 2 de post-salado frente a a_w para muestras saladas en salmuera del 5, 15, 25% y sal sólida.

En la tabla 2.12 se muestran las ecuaciones y correlaciones lineales obtenidas para ϵ'' a 0.915 y 2.54GHz frente a a_w para muestras que fueron saladas en las diferentes salmueras.

Tabla 2.12 Ecuaciones y correlación lineales en 0.915 y 2.54GHz para ϵ'' frente a a_w

Frecuencia	Ecuación	R²
0.915GHz	$\epsilon'' = -1765.4 * a_w + 1801.4$	0.94
2.45GHz	$\epsilon'' = -671.25 * a_w + -693.34$	0.942

La figura 2.15 muestra los términos ΔM_t^w y ΔM_t^{NaCl} (ecuaciones capítulo 1- 1.4., y 1.5., pág. 29) frente a la variación de la masa total ΔM_t^0 (ecuaciones capítulo 1- 1.3., pág. 29), para verificar el ajuste de los balances de materia en las diferentes ecuaciones de salado durante 2, 4, 6 y 8 horas. Se observa una variación en el comportamiento dependiendo del medio de salado, Las salmueras del 5 y 15% corresponden a un balance positivo mientras que las salmueras con concentración del 25% corresponden a valores negativos, debido a la mayor pérdida de agua y por lo tanto de peso.

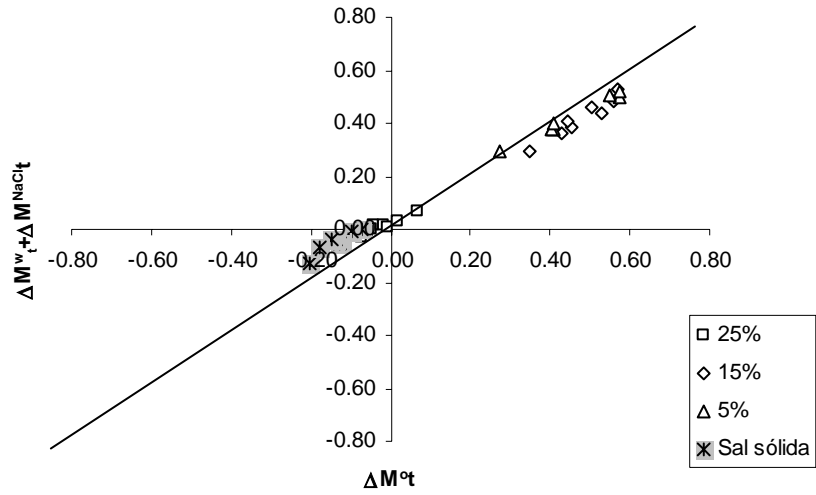


Figura 2.15. Balance de masa para muestras saladas en salmuera y en sal sólida.

2.6. Conclusiones.

Existe una correlación entre las sales contenidas y las características electromagnéticas de la carne de cerdo, medir las propiedades dieléctricas del producto puede dar como resultado un método no destructivo y rápido que podría ser apropiado para controlar los procesos de salado.

La concentración de la salmuera y el tiempo de salado en las muestras de carne de cerdo afectan significativamente los valores obtenidos para las propiedades dieléctricas y el factor de pérdidas. Para las salmueras del 5, 15 y 25 % (p/p) se produjo una disminución en los valores obtenidos para la constante dieléctrica (ϵ') y un aumento en los valores obtenidos para el factor de pérdidas (ϵ'') en las frecuencias de 0.915 y 2.54GHz. Este efecto también se produjo en las muestras saladas en sal sólida.

La influencia que ejerce la composición de las muestras (x^{NaCl} , z^{NaCl} y x^{w}) sobre (ϵ') y (ϵ'') a las frecuencias de 0.915 y 2.54GHz, presenta tendencias mejor definidas con el aumento del porcentaje de salmuera empleado en el salado y para el día dos de post-salado. Es decir a medida que aumenta el contenido de sal, se presenta un aumento en los valores obtenidos de x^{NaCl} , z^{NaCl} y una disminución en el contenido de agua libre en las muestras, que produce por lo tanto una disminución en los valores obtenidos para x^{w} .

Las muestras que fueron saladas en salmuera del 25% (p/p) presentan una leve disminución en los valores obtenidos para (ϵ') y (ϵ'') comparado con los valores obtenidos para 5 y 15 % (p/p) atribuido al fenómeno de desnaturalización proteica que ocasiona una fuerte deshidratación de las proteínas.

Los resultados obtenidos para la relación entre la conductividad de las muestras saladas en salmuera y en sólido obtenidos mediante el equipo desarrollado en

esta tesis pueden ser relacionados con los valores obtenidos a partir de las propiedades dieléctricas. Estas presentan tendencias crecientes con el aumento del contenido en sal y por lo tanto favoreciendo el aumento de los valores obtenidos para ϵ'' .

Es posible encontrar una ecuación de predicción general de ϵ'' en función del contenido de la conductividad, sal y humedad de las muestras de carne saladas, con una correlación lineal del 97%. ϵ'' es la variable que se presenta más adecuada para controlar los procesos de salado de carne a frecuencias bajas, debido a que es la más afectada por el contenido de iones presentes en las muestras.

2.7. Bibliografía

- Agilent. 2003. 85070E Dielectric Probe Kit 200MHz to 50GHz. Technical overview. *Agilent Technologies* 5989-0222EN.
- Agilent. 2005. Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials. Application Note. *Agilent Technologies* 5989-2589EN.
- Catalá, J.M. 1999. Estudio de estructuras guiadas monomodo para aplicaciones de caracterización dieléctrica de materiales y curado de compuestos elastoméricos a frecuencias de microondas. *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Bircan, C.; Barringer, S.A. 2002. Determination of protein denaturation of muscle foods using dielectric properties. *Journal of Food Science*, vol. 67, no. 1. pp. 202-205.
- Brunton N.P.; Lyng J.G.; Zhang L.; Jacquier J.C. 2006. The use of dielectric properties y other physical analyses for assessing protein denaturation in beef *biceps femoris* muscle during cooking from 5 to 85°C. *Meat Science*, vol. 72, pp. 236–244.
- Chevalier, D.; Ossart, F.; Ghommidh, C. 2006. Development of a non-destructive salt moisture measurement method in salmon (*Salmo salar*) fillets using impedance technology. *Journal of Food Control*, vol. 17, pp. 342-347.
- Datta, A.K.; Anantheswaran, R.C. 2001. Handbook of microwave technology for food applications, edited by Datta, A.K. y Anantheswaran, R.C.,

series of Food Science y Technology, Marcel Dekker, New York, U.S.A.

Datta, A.K.; Sumnu, G.; Raghavan, G.S.V. 2005. Dielectric properties of foods, in *Engineering properties of foods*, edited by Rao, M.A.; Rizvi, S.S.H. and Datta., A.K. 3rd edition, series of Food Science y Technology, pp. 501-565. CRC Press, New York, U.S.A.

De los Reyes, R.; Haas, C.; Andrés, A. 2005. Changes in the Dielectric Properties of “Salted Cod - Water” System during the Desalting Process y their Relation with other Physical Properties, in *proceedings of EFFOST*, Valencia, Spain. vol. 1, pp. 273-276.

De los Reyes, R. 2007. Medida de propiedades dieléctricas en alimentos y su aplicación en el control de calidad de productos y procesos. *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia.

Hasted, J. B.; Ritson, D. M. and Collie, C. H. 1948. Dielectric properties of aqueous ionic solutions, Parts 1 y 2. *J. Chem. Phys*, vol. 16, pp.1–21.

Hewlett Packard. Materials Measurement, Measuring the dielectric constant of solids with the HP8510 network analyzer. *Product Note 8510-3*.

Hewlett Packard. 1993. Basics of measuring the dielectric properties of materials. *Application Note 1217-1*.

Heredia, A.; Barrera C.; Yres A. 2007. Drying of cherry tomato by a combination of different dehydration techniques. Comparison of

kinetics y other related properties. *Journal of Food Engineering*, vol. 80, no. 1, pp. 111-118.

Jasim Ahmed; Hosahalli S.; Ramaswamy A.; Vijaya G.S. Raghavan.2007. Dielectric properties of butter in the MW frequency range as affected by salt y temperature. *Journal of Food Engineering*, vol. 82, pp. 351–358.

Kent, M.; Knöchel, R.; Daschner, F.; Berger, U.K. 2001. Composition of foods including added water using microwave dielectric spectra. *Journal of Food Control*, vol. 12. pp. 467-482.

Kent, M.; Peymann, A.; Gabriel, C.; Knight, A. 2002. Determination of added water in pork products using microwave dielectric spectroscopy. *Journal Food Control*, vol. 13, pp. 143-149.

Lyng, J.G.; Zhang L.; Brunton N.P. 2005. A survey of the dielectric properties of meats and ingredients used in meat product manufacture. *Meat Science*, vol. 69, pp. 589–602.

Metaxas, A.C. and Meredith, R.J. 1993. Industrial microwave heating. Peter Peregrinus Ltd. *IEE Power Engineering series 4*, London.

Piyasena, P.; Ramaswamy, H.S.; Awuah, G.B.; Defelice, C. 2003. Dielectric properties of starch solutions as influenced by temperature, concentrations, frequency and salt. *Journal of Food Process Engineering*, vol. 26, pp. 96-119.

- Sipahioglu, O., Barringer, S. A., Taub, I., & Yang, A. P. P. 2003. Characterization and modelling of dielectric properties of turkey meat. *Journal Meat Science*, vol. 68, no. 2, pp. 521–527.
- Sipahioglu, O.; Barringer, S. A.; Taub, I. and Prakash, A. 2003. Modelling the dielectric properties of ham as a function of temperature y composition. *Journal of Food Science*, vol. 68. no. 3. pp. 904–909.
- Torres, O.; Castro, M.; De los Reyes, R.; Barat, J.M.; Fito, P.; De los Reyes, E. 2006. Dielectric Spectroscopy Studies Of “Salted Porcine Meat-Water” Systems At Different Salting Stages In proceedings of *International Microwave Power Institute’s 40th Annual Symposium* (ISSN: 1070-0129) August 9-11. Boston, Massachusetts, USA.
- Yaghmaee, P. and Durance, T.D. 2001. Predictive equations for dielectric properties of NaCl, D-sorbitol y sucrose solutions y surimi at 2450 MHz. *Journal of Food Science*, vol. 67, no. 6. pp, 2207-2211.
- Zhang Lu., G James. Lyng, P Nigel. Brunton. The effect of fat, water y salt on the thermal y dielectric properties of meat batter y its temperature following microwave or radio frequency heating. *Journal of Food Engineering*, vol. 80. no. 1, pp. 142-151.
- Zheng, M.; Huang, Y. W.; Nelson, S. O.; Bartley, P. G. and Gates, K. W. 1998. Dielectric properties y thermal conductivity of marinated shrimp y channel catfish. *Journal of Food Science*, vol. 63, pp. 668–672.

Zoughi, R. 1990. Microwave Nondestructive Testing. *Theories y Applications, International Advances in Nondestructive Testing (IYT)*, Gordon y Breach Science Publishers, vol. 15, pp. 255-288.

CAPITULO 3
DESARROLLO Y PUESTA A PUNTO DE UN EQUIPO PARA LA
DETERMINACION DEL CONTENIDO DE SAL EN CARNE
SALADA BASADO EN LA MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD
ELECTRICA Y JAMON CURADO COMERCIAL

3.1. Introducción.

La conductividad eléctrica (CE) es la capacidad que tiene un material para conducir la corriente eléctrica, y su medida proporciona la medida directa del comportamiento iónico del electrolito en soluciones (Kissinger y Heineman, 1996). Las soluciones salinas contienen además de las moléculas de agua partículas iónicas que llevan cargas y por lo tanto poseen esta habilidad. Cuanto mayor es la cantidad de iones disueltos en el agua la conductividad de la solución resultante es mayor. Por lo tanto la medición de la conductividad eléctrica de una solución salina tiene una relación directa con la cantidad de materiales sólidos disociados que hay disueltos en ella.

Los conductímetros son los aparatos utilizados para medir la conductividad, básicamente son instrumentos compuestos por dos placas de un material especial (platino, titanio, níquel recubierto con oro, grafito, etc.), una fuente de alimentación y un sector o escala de medición. Aplicada una diferencia de potencial alterna entre las placas del conductímetro, éste mide la cantidad de corriente que como consecuencia pasa por ellas.

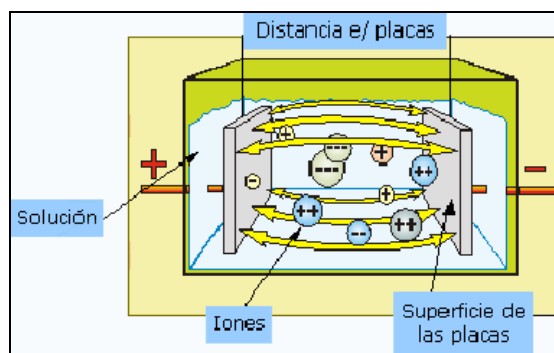


Figura 3.1. Esquema interno de un conductímetro.

Con los valores del voltaje aplicado y con la intensidad eléctrica de la corriente que pasa por las placas, los conductímetros determinan, de acuerdo a su previa calibración, la conductividad de la muestra ensayada. Hay diversos tipos de conductímetros y los valores de la conductividad son dependientes de la geometría de la celda de cada aparato. Es por ello que cada uno realmente mide una conductividad específica, la cual es el producto de la conductividad realmente medida multiplicada por la constante de la celda del mismo. Esta constante es la relación que hay entre la distancia a la cual se encuentran sus placas y la superficie de las mismas.

La medición de la conductividad se ve influenciada por la temperatura (Palaniappan y Sastry, 1991), la concentración de electrólitos y el contenido químico (Rieger, 1994), la viscosidad (Hamann y col., 1998), los sólidos suspendidos (Palaniappan y Sastry, 1991), la fuerza electrolítica (Hamann y col., 1998), y la estructura de la célula (Wang y col., 2001). La sensibilidad a tales variables hace que la conductividad eléctrica sea un indicador de los cambios de procesos inducidos en el sistema de los alimentos.

La determinación de la conductividad en alimentos sólidos es, esencialmente, similar a la de disoluciones con la única variación de la geometría de la celda de medida. Mizrahi y col., en 1975 diseñaron una celda de medida para alimentos sólidos, como patatas, zanahorias, etc, de distinta geometría. La conductividad fue determinada mediante la inmersión repetida del producto en una solución salina hasta que no se producía un cambio en la conductividad de la disolución, asumiendo entonces que la conductividad del producto era la misma que la disolución. Mitchell y Alwis, 1989 diseñaron una celda de medida formada por dos cilindros con electrodos de 10 mm de diámetro. La muestra se colocaba en medio de los dos cilindros y la medida resultaba de la ecuación:

$$\kappa = G \frac{l}{S} \quad (3.1)$$

Donde κ es la conductividad ($S \cdot m^{-1}$), G es la conductividad eléctrica (conductancia) y l y S la longitud y sección transversal (en m y m^2 respectivamente) de la muestra. De esta forma se evitaba la determinación (calibración) de la constante de celda. Shirsat y colaboradores en 2004 diseñaron un sistema similar donde la celda consiste en un tubo de PVC (de 5cm de longitud y 2.65 cm de diámetro) con dos electrodos de acero inoxidable.

3.1.1. Aplicaciones de la conductividad en alimentos.

La industria de alimentos tiene un interés cada vez mayor por mejorar las técnicas de detección no invasivas de control de calidad basadas en el comportamiento de los alimentos cuando están sometidos a un campo eléctrico. A continuación se presentan algunas aplicaciones de la conductividad en control y procesado de alimentos.

Estudios sobre medidas de conductividad eléctrica en alimentos sólidos como pera manzana, patatas, tomate, cereales, zanahoria, pollo etc. fueron desarrollados por diferentes autores (Mitchell y Alwis, 1989; Palaniappan y Sastry, 1991). Wang y Sastry en 1997 emplearon medidas de conductividad eléctrica para la determinación de la gelatinización en soluciones del almidón. Ruhlman. Jin y Zhang en 2001 divulgaron la conductividad eléctrica de algunos alimentos líquidos como jugo de naranja, manzana, tomate y soja.

Las medidas de conductividad se han aplicado entre otros, en la evaluación de la calidad de la carne de vaca (Kim y col., 1996; Han, 1996; Palaniappan y

Sastry, 1991) y de pollo (Mitchell y Alwis, 1989). Shirsat y colaboradores, en 2004 emplearon las medidas de conductividad para el análisis de los componentes individuales dentro del alimento y de su comportamiento e interacciones durante el proceso de cocción. También se han realizado estudios de microscopía para determinar las diferencias de conductividad en cortes enteros de pierna y paleta. (Drury y Wallington, 1967; Feldhusen y col., 1987; Pfützner y col., 1981; Schmitten, y col., 1984; Swatland, 1980). Estudios sobre la aplicación de la conductividad en la determinación de calidad de la carne de cerdo fueron realizados por Schmitten y colaboradores en 1984.

La mayoría de los alimentos y en especial las carnes tienen conductividades eléctricas más bajas que los líquidos. La adición de sal por vía húmeda o por procesos de salado sólido (elaboración de jamón curado) hace que el contenido electrolítico dentro del alimento aumente, provocando un incremento en la conductividad eléctrica. Es importante tener en cuenta que la composición y otras características del alimento no sean afectadas gradualmente (Palaniappan y Sastry, 1991; Wang y Sastry, 1993). La difusión de la sal en alimentos sólidos como carne de cerdo, vaca y pescado ha sido estudiada por muchos investigadores (Del Valle y Nickerson, 1967a, 1976b, Dussap y Gros, 1980, Wistreich y col., 1960 y Wood, 1966).

3.2. Objetivos.

Encontrar una correlación entre la composición de las piezas de carne, y su conductividad.

Desarrollado de un sistema de medida que permita la determinación de la conductividad tanto a nivel superficial como a diferentes profundidades en una muestra.

Monitorizar la evolución de la concentración de sal en cualquier punto del alimento.

3.3. Plan del trabajo.

3.3.1. Salado.

Sistemas de salado:

- a. Carne triturada: adición de sal hasta alcanzar concentraciones desde el 1 al 10% (p/p).
- b. Salado con sal sólida.
 - Tipo de carne: Magro de cerdo procedente del músculo semimembranosos.
 - Tiempo de salado: (0, 2, 4, 6 y 8 horas)
 - Temperatura de salado: 4°C
 - Tamaño de muestra: muestras de aproximadamente 20 gramos de peso y cortadas en forma de paralelepípedos de 4x3x1 cm.
 - Para cada punto experimental se tomaron 3 muestras por cada tiempo y tipo de salado.

3.3.2. Calibración del conductímetro Jamonímetro.

Se utilizaron dos versiones del conductímetro Jamonímetro CJ desarrolladas a lo largo del estudio (V.1 y V.2) el método de calibración aplicado fue el mismo para las dos versiones y se basó en la comparación de los valores de conductividad obtenidos mediante el uso del CJ y un conductímetro comercial CC (Crison GLP31) en salmueras.

3.3.2.1. Salmueras.

Para la calibración se utilizaron salmueras preparadas en el laboratorio con contenidos de sal entre 0 y 10%.

Parámetros evaluados:

- Variación de la conductividad en el tiempo CJ.
- Variación de la conductividad en el tiempo CC (Crison GLP31).

3.3.3. Medida de la conductividad eléctrica (CE).

3.3.3.1. Evolución de la conductividad en carne triturada con adición controlada de sal.

Se utilizaron botes de carne triturada con contenidos de sal ente 0 y10% en base húmeda (p/p).

Parámetros evaluados:

- ❑ Variación de la conductividad frente al tiempo de post-salado medida en el CJ (V1 y V2) comparadas con medidas de conductividad obtenidas sobre salmueras de concentración conocida.
- ❑ Humedad.
- ❑ Contenido en cloruros.

3.3.3.2. Medidas de evolución de la composición en carne durante el salado y post-salado

a. Perfiles de conductividad en muestras de carne

Las medidas de conductividad fueron tomadas a muestras con diferentes tiempos de salado.

Parámetros evaluados:

- ❑ Variación de la conductividad frente al tiempo de salado y de post-salado, medida en el CJ (V1 y V2).
- ❑ Humedad.
- ❑ Contenido en cloruros.

3.3.3.3. Medidas de conductividad en Jamón Curado.

Para esta experiencia se utilizó una loncha de jamón curado comercial.

Parámetros evaluados:

- Medida en el CJ(V1).
- Humedad.
- Contenido en cloruros.

3.3.3.4. Medida en continuo de la evolución de los valores de conductividad de carne durante el salado.

Para esta experiencia se pinchó en el centro una loncha de carne fresca que se introdujo dentro de sal sólida.

Parámetros evaluados:

- Medida en el CJ(V2)
- Humedad.
- Contenido de cloruros.

3.3.4. Medidas de parámetros fisicoquímicos:

Contenido en humedad y Cloruros: Métodos descritos en el capítulo 1 (apartados 1.5.7.1 y 1.5.7.2, pág. 23-24)

3.4. Materiales y métodos.

3.4.1. Salado.

En una primera experiencia se realizaron medidas de conductividad de carne triturada a la que se le adicionaron cantidades crecientes de sal, hasta alcanzar una concentración en fase líquida como máximo del 10%. Esta concentración fue calculada asumiendo que toda el agua y la sal se encuentran libres en la carne ($z^{\text{NaCl}} = x^{\text{NaCl}} / (x^{\text{NaCl}} + x^{\text{w}})$).



Figura 3.2 Muestras de carne de cerdo (músculo semimembranosos).

Para la segunda experiencia se utilizaron muestras de 20 gramos de peso y cortadas en forma de paralelepípedos de 4x3x1cm con el propósito de facilitar su manipulación (ver figura 3.2).

El salado con sal sólida se realizó en contenedores plásticos sin drenaje. Las muestras de carne se colocaron con capas alternas de sal sólida en exceso y mantenidos a una temperatura de 4°C, tal y como se realiza a nivel industrial. Para conseguir un salado homogéneo de las muestras saladas en sal sólida, se utilizó un contrapeso colocado sobre la superficie de sal que cubría las mismas.

3.4.2. Equipo de medida de conductividad eléctrica (Jamonimetro).

El sistema de medida de conductividad eléctrica en sólidos que se presenta a continuación consiste en un conjunto de unidades que, tras la toma de datos, permite monitorizar de forma no destructiva parámetros como la concentración de sal y la humedad en alimentos sólidos, preferentemente jamones, basado en medidas de conductividad eléctrica.

El equipo Jamonimetro fue desarrollado en colaboración con un grupo de investigadores del Instituto de Química molecular aplicada y comprende 3 subsistemas que se describen a continuación:

- ❑ Elementos de medida (electrodos, sensores o celdas de medida).
- ❑ Fuente de generación de señales eléctricas de distinta frecuencia.
- ❑ Subsistema de medida y adquisición de datos.
- ❑ Subsistema de transmisión de datos.

El elemento de medida, que consiste en una aguja coaxial, se coloca en el punto de interés de las piezas de análisis y permiten obtener datos que, una vez transformados en el subsistema de medida correspondiente, permiten conocer la composición, concentración de sal, humedad de forma continua y/o discontinua a lo largo del proceso de salado. El diseño de los elementos de medida

empleados permite su miniaturización, por lo que permite mantener la integridad anatómica de las piezas analizadas. La disposición de un conjunto de elementos de medida y subsistemas de medida, y un subsistema de transmisión de datos conectados en red que permite el control simultáneo de todo un lote de producción. Adicionalmente se dispone de una fuente de generación de señales eléctricas de distinta frecuencia, que permite obtener un conjunto de medidas a partir de las cuales se pueden determinar las propiedades dieléctricas del punto en el que se encuentra situado el elemento de medida. La transmisión de datos se hace mediante un subsistema alámbrico o inalámbrico, que permite diseñar sistemas de medida fijos o móviles, y facilita el trabajar en red compuesta por múltiples elementos de medida. Las medidas se han realizado a una frecuencia de trabajo de 2.5 KHz. Desde el punto de vista electrónico este sistema, y comparado con otros sistemas de medida para alimentos, presenta la ventaja de su gran sencillez de diseño, lo que industrialmente supone un abaratamiento de los costes tanto en la fabricación del instrumento de medida como en la adquisición por parte del usuario.

Para las experiencias realizadas durante este estudio se emplearon dos versiones del equipo. En la primera versión V.1 los resultados de conductividad y temperatura de referencia eran enviados a la unidad de visualización de datos. Para esta versión no se tenía una conexión directa al ordenador, los datos registrados en la pantalla del equipo se almacenaban de forma manual; su fuente de alimentación era una pila alcalina de 9v tipo PP3 (6LR6) y su rango de medida se extendía hasta 100mS/cm.

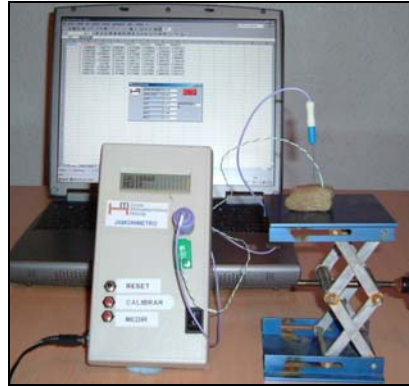


Figura 3.3. Equipo de conductividad eléctrica para sólidos, Conductímetro Jamonimetro CJ.

El programa de funcionamiento del Jamonimetro presenta una ventana de ejecución en la cual se introducen los datos de identificación de la muestra, posteriormente el sistema de medida y adquisición de datos realiza las medidas de los parámetros correspondientes y mediante algoritmos informáticos suministra el valor de conductividad de la muestra a la temperatura de referencia (25°C). Para la versión V.2 los resultados de conductividad obtenidos se visualizaban directamente en el ordenador a través del subsistema de transmisión de datos, estos datos eran almacenados automáticamente en un archivo Excel. Para esta nueva versión se utilizó como fuente de alimentación de energía al sistema corriente eléctrica y su rango de medida se amplió hasta 1000mS/cm. Además de las características anteriores esta programado para hacer medidas automáticas de conductividad cada 5 minutos respectivamente, esta versión fue utilizada para evaluar el comportamiento del salado se las carnes en periodos largos de tiempo.

3.4.2.1. La celda.

En los sistemas de Mitchell y de Alwis (1989) y Shirsat (2004) la medida depende del tamaño de la muestra, de tal forma que la determinación de la constante de celda y su calibración es innecesaria. Por el contrario, la celda diseñada en este trabajo no depende del tamaño de la muestra, por lo que se debe determinar su constante de celda, tal como ocurre en la medida de disoluciones.

La celda utilizada es una aguja con un cable interior que configuran los dos electrodos. Esta aguja se suele utilizar en medicina para realizar electromiografías. Esta formada por una aguja hueca, normalmente de acero inoxidable que actúa de electrodo exterior y un hilo interior de acero o platino, que actúa de electrodo interior, separados por una resina epoxy que sirve de aislante (figura 3.4). El resto del electrodo puede estar en contacto con el alimento cuya conductividad se quiere conocer para obtener la señal deseada. En función de la profundidad de penetración del electrodo en el alimento, la determinación de la conductividad se puede realizar tanto a nivel superficial como a nivel interno de la pieza.

3.4.2.2. Medidas.

La caracterización de la celda de medida ha sido determinada utilizando soluciones de referencia de KCl. La conductividad de cada concentración ha sido comprobada con un conductímetro comercial (Crison GLP31) con celdas de $K=0.1$ (Crison 5295) y $K=10$ (Crisol 5298) con compensación de temperatura (Crison 5531). La aguja empleada (TECA N53156 de Oxford –

FEDELEC) tiene un diámetro exterior de 0.46 mm y una estructura que se muestra en la figura 3.4.

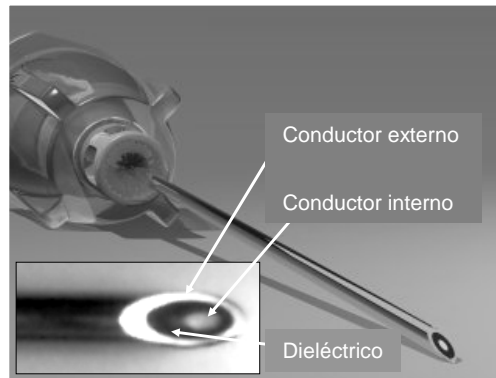


Figura 3.4. Aguja concéntrica (TECA N53156 de Oxford – FEDELEC).

3.4.2.3. Sistema de medida.

El Sistema de medida y/o monitorización de la evolución de la composición de sal en las muestras se caracteriza porque cada subsistema de medida procesa las lecturas de un elemento de medida, de forma continua o puntual y esta compuesto por:

- ❑ Un sensor de temperatura, que puede alojarse en el interior de la aguja de la celda de medida, junto al hilo interior.
- ❑ Un microprocesador o microcontrolador.
- ❑ Una subunidad de visualización de datos.
- ❑ Una fuente de generación de señales eléctricas de distinta frecuencia.
- ❑ Un software específico, que permite relacionar la medida en la celda, la temperatura y la variable del objeto a medir.

3.4.3. Calibración del Conductímetro Jamonímetro CJ (V1 y V2).

Con el propósito de poner a punto el CJ (V1 y V2) para su empleo en la determinación de conductividad en muestras de carne salada se procedió como primer paso a la realización de un estudio comparativo de conductímetros. Para comprobar los valores de conductividad eléctrica obtenidos en el CJ para las salmueras, se han realizado también medidas en el CC (Crison GLP31) previamente calibrado. Este equipamiento, se diferencia del anterior en que en este sólo se pueden medir conductividades en líquidos.

En la experiencia se tomó como referencia la solución KCl de conductividad (12.880 mS/cm) Hanna Instruments con sistema de trazabilidad referenciado a un Standard NIST y 10 salmueras (1-10 % p/p). Las salmueras para realizar el estudio comparativo fueron preparadas con agua destilada y sal marina refinada con el fin de evitar las interferencias que pudieran causar los iones añadidos a la sal.

Las medidas de conductividad eléctrica de las salmueras se han realizado sumergiendo la aguja de la celda de medida a una profundidad aproximada de 2cm en el centro del recipiente contenedor y con previa agitación para garantizar la homogenización de la disolución. Para todas las medidas se ha comprobado visualmente la ausencia de burbujas en la punta de la aguja, para evitar las interferencias que puede producir el aire en la medida de la conductividad. Esta observación es importante ya que el software que calcula la conductividad eléctrica, considera la muestra como un material homogéneo, de lo contrario la medida obtenida corresponderá a la media de la conductividad del aire y no de la muestra.

Para disminuir los errores que se pueden producir por el montaje del equipo, se ha acoplado a la aguja de medida una pinza mecánica que la sostiene fija y perpendicular a la muestra durante toda la experiencia, también se ha adaptado un elevador mecánico colocado justo debajo de la aguja y sobre el cual se coloca la muestra que se va a analizar, éste permite elevar la muestra para realizar las medidas a diferentes profundidades (fig. 3.3). De esta forma se aseguró que las medidas que se realizaban no presentan interferencias de movimiento. Para evitar los cambios que se puedan presentar en la temperatura y humedad de las muestras, las medidas de conductividad se realizaron lo más rápido posible y posteriormente fueron almacenadas a 4°C para realizar los análisis fisicoquímicos.

3.4.4. Medidas de propiedades físico-químicas.

La concentración de sal (x^{NaCl}) y el contenido de humedad (x^{w}) fueron determinados en muestras frescas (sin procesar) y saladas, siguiendo el procedimiento que se describe en el capítulo 1 (apartados 1.5.7.1 pág. 23 y 1.5.7.2, pág. 24).

3.5. Resultados y discusión.

3.5.1. Resultados obtenidos con el conductímetro Jamonímetro CJ (V.1)

3.5.1.1. Calibración con salmueras.

La calibración del CJ (V1) se realizó en dos etapas. En la primera etapa la calibración se realizó del mismo modo que los conductímetros comerciales es decir empleando una disolución patrón de KCl con una conductividad de 12.880 mS/cm. Una vez realizada la primera calibración, se hicieron medidas con salmueras de concentraciones comprendidas entre el 1 y el 10%, y se compararon con los valores obtenidos mediante un conductímetro comercial. Se realizaron 10 repeticiones de medidas de conductividad, obteniendo un total de 100 medidas en cada sesión. Éstas medidas se repitieron sobre las salmueras en 4 momentos distintos a lo largo de su almacenamiento (1, 2, 6 y 12 días) para comprobar la reproducibilidad de los valores obtenidos.

En la tabla 3.1 se muestran los valores de conductividad eléctrica promedio obtenidos con ambos conductímetros, así como la Desviación Standard (DS) de los valores obtenidos para las medidas de conductividad realizadas en cada conductímetro.

Tabla 3.1. Valores de conductividad (CE) y desviaciones estándar (DS) para salmueras del 1 al 10% (p/p) que fueron medidas con el CJ(V1) y el CC.

% salmuera	(C.C)		Conductímetro Jamonímetro CJ(V1) mS/cm.							
	mS/cm.		día 1	DS	día 2	DS	día 6	DS	día 12	DS
	CE	DS								
1	17.84	0.18	12.73	0.63	17.05	0.76	18.22	0.52	18.09	0.41
2	33.74	0.08	36.27	0.25	35.51	0.96	41.62	1.01	41.91	0.46
3	46.41	0.01	66.30	0.92	58.17	1.95	63.95	0.82	67.12	0.79
4	64.41	0.01	83.21	0.24	84.86	1.80	104.81	0.61	79.53	0.94
5	77.21	0.02	157.80	0.45	117.74	0.67	136.25	1.36	110.71	0.92
6	89.70	0.02	191.07	0.43	113.36	1.54	170.55	0.38	147.08	0.84
7	103.89	0.01	270.47	1.45	154.00	1.12	215.96	0.38	193.36	1.20
8	115.70	0.01	350.00	0.83	174.68	1.96	246.84	1.98	201.57	0.61
9	130.40	0.02	419.08	1.11	164.20	1.88	320.21	0.48	267.08	0.67
10	143.20	0.02	492.51	1.58	165.25	0.84	346.97	0.54	281.85	0.77

En todos los casos, el error en la medida de la conductividad eléctrica es menor al 5%, error que se acepta para las medidas realizadas con cada conductímetro. Los valores más altos de Desviación Standard se presentan para los días uno y dos de almacenamiento y en porcentajes de salmuera mayores a un 6%. Este comportamiento se puede apreciar más claramente en la figura 3.5 que muestra la relación existente entre las medidas de conductividad tomadas en el CJ (V.1) y en el CC (Crison GLP31). Se observa como al aumentar el porcentaje de sal en las salmueras aumentan los valores obtenidos para la conductividad. Esta tendencia es clara debido al aumento de iones Na^+ Cl^- en solución que producen un aumento en los valores obtenidos de conductividad. Como se observó en la tabla 3.1 el CJ (V1) presenta un buen funcionamiento hasta concentraciones de sal en fase líquida cercanas al 6%; donde se observa una tendencia lineal, para valores mayores de concentración se presenta una mayor dispersión de los datos

debido a la escala de medida del equipo que fue diseñada para un rango entre (0-100 mS/cm). También se puede atribuir a los inconvenientes que presentan las medidas de conductividad que se realizan en medio líquido, ya que pueden formar burbujas en la punta de la aguja de medida por fenómenos de hidrólisis como consecuencia del paso de la corriente eléctrica y producir errores en los valores obtenidos.

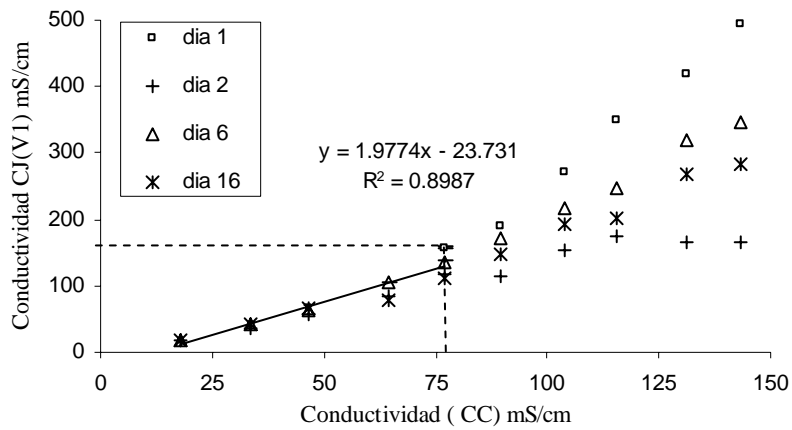


Figura 3.5. Valores de conductividad (mS/cm) medidos en el CJ(V.1) frente a CC(Crison GLP31) para salmueras del 1 al 10% p/p en diferentes días de almacenamiento.

3.5.1.2. Evolución de la conductividad en carne triturada con adición controlada de sal.

Para el análisis de los valores de conductividad obtenidas en el CJ (V.1) sobre muestras de carne triturada, se realizaron dos experiencias con variaciones en el contenido de sal y en los tiempos de post-salado. Igualmente se compararon con

la línea de conductividad obtenida para diferentes concentraciones de salmuera en el intervalo de análisis (puntos unidos con una curva en la figura 3.5).

Los resultados de la primera experiencia se presentan en la figura 3.6 donde se muestran los valores de la conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal frente a valores de z^{NaCl} y un periodo entre 0 y 11 días de post-salado.

Para los diferentes días de post-salado se observa como los valores de conductividad aumentan con el incremento de z^{NaCl} . Se observa claramente como a lo largo del tiempo de post-salado disminuyó la dispersión de los valores obtenidos para una misma concentración de sal en la fase líquida, de forma que a los once días de post-salado la dispersión fue muy pequeña. Este resultado vendría explicado por la mayor homogeneidad de la sal en la carne después de suficiente tiempo de reposo. Hay que tener presente que al ser la medida de conductividad puntual, pequeñas variaciones en la distribución de sal pueden afectar en gran medida a los valores de conductividad medidos en puntos cercanos.

Por otro lado se aprecia la gran similitud de los valores obtenidos con la carne triturada y los de salmueras de la misma concentración en la fase líquida hasta una concentración cercana al 6%. A partir de dicha concentración aumentó mucho la dispersión de los valores y se desvió su comportamiento del de una salmuera, siendo estos resultados coherentes con los que se observaron en la etapa de calibración.

En la segunda experiencia de salado de carne triturada se utilizaron porcentajes de sal entre 0% y el 24% y las medidas de conductividad fueron tomadas los días 5, 8, 11 y 14 de post-salado.

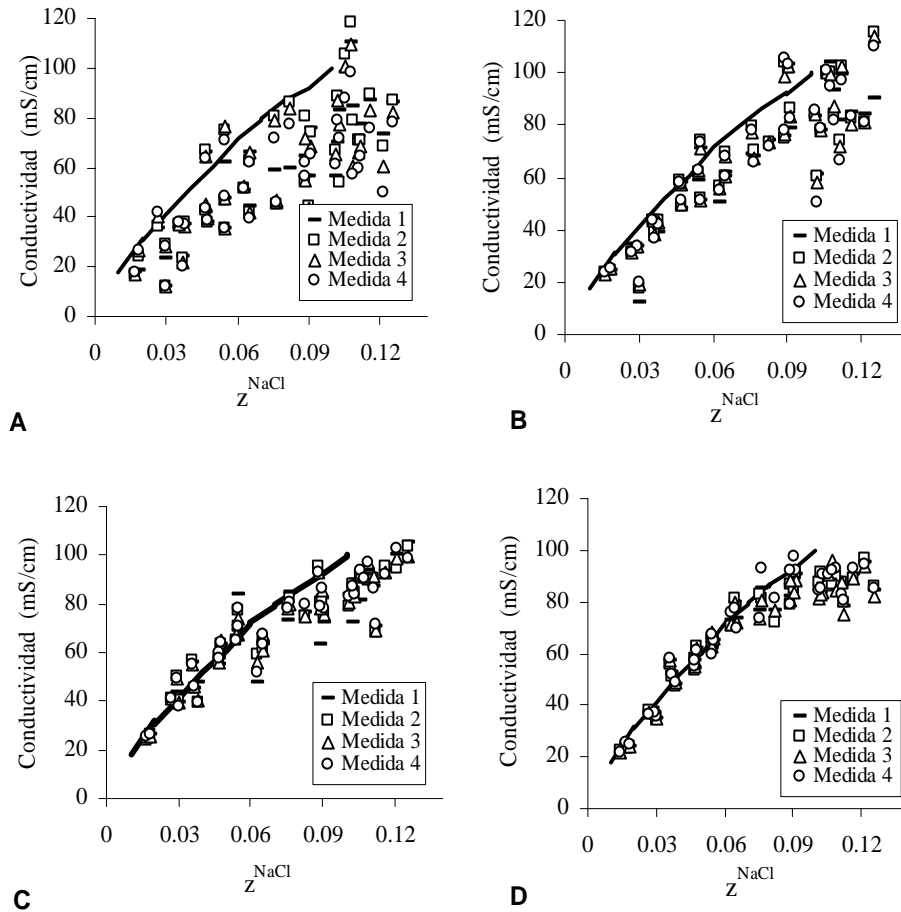


Figura 3.6. Valores de la conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y días de pos-salado frente a valores de z^{NaCl} . A) un día de post-salado; B) dos días de post-salado; C) seis días de post-salado; D) once días de post-salado.

La figura 3.7 muestra los valores de conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y días de pos-salado frente a valores de z^{NaCl} para 5, 8, 11 y 14 días de post-salado. Se observa de nuevo como la variabilidad de las medidas disminúa con el tiempo de post-salado y que para valores de concentración de sal elevados, las medidas obtenidas no

fueron representativas. Asimismo se observó que con el tiempo los valores medidos se desviaban de los las salmueras de referencia.

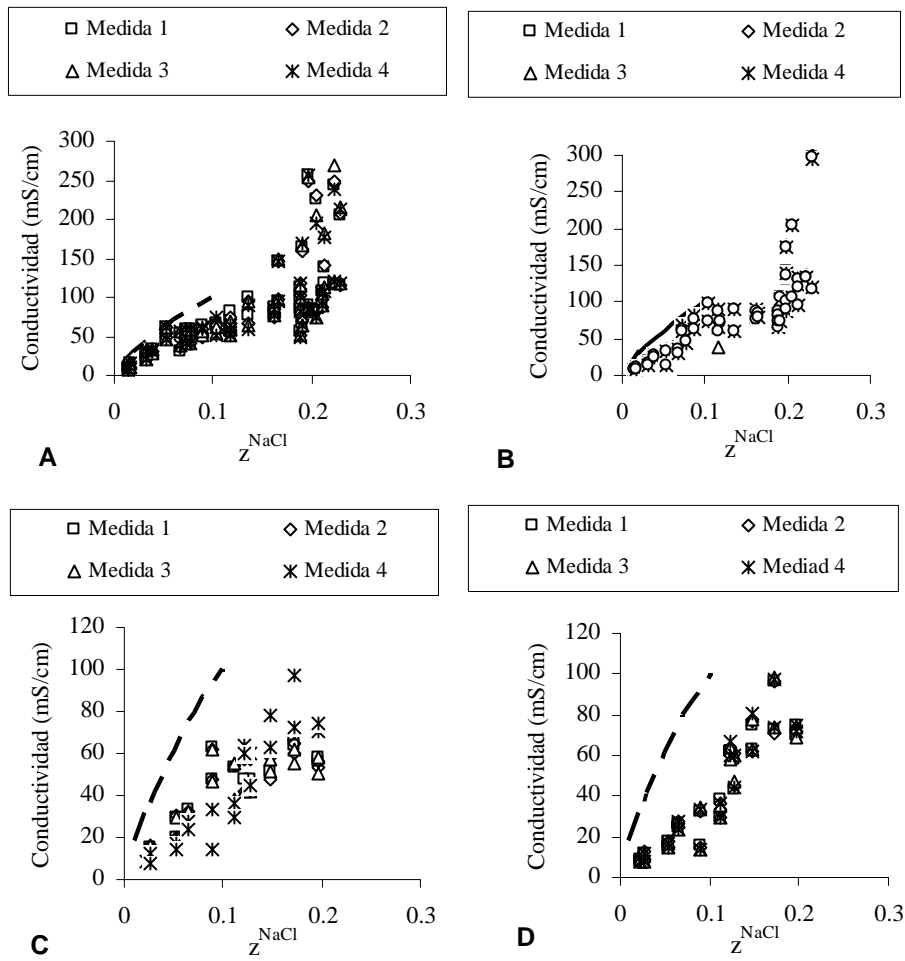


Figura 3.7. Valores de conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y días de pos-salado frente a valores de Z^{NaCl} A) cinco días de post-salado; B) ocho días de post-salado; C) once días de post-salado; D) catorce días de post-salado.

Tras la revisión de los protocolos de medida y el diseño de la primera versión del equipo, se llegó a la conclusión que la descarga paulatina de la batería empleada en la primera versión provocaba la variación de los resultados obtenidos a lo largo del tiempo

3.5.1.3. Medidas de evolución de la composición en carne durante el salado y post-salado.

a. Perfiles de conductividad en muestras de carne.

Los resultados de los perfiles de conductividad en las muestras de carne, se presentan en dos experiencias en las cuales se emplearon diferentes tiempos de salado y post-salado, así como distintos niveles de profundidad. Para todas las muestras se obtuvieron las medias a 0, 0.5, 1, 1.5, 2.0 y 2.5 cm de la superficie. Es importante tener presente que aproximadamente a 2.5 cm de la superficie de entrada de la aguja se encuentra la superficie de salida de la misma, y puesto que el salado de las piezas de carne es por todos los lados, los valores obtenidos deben de ser parecidos a los correspondientes a 0 cm, tal y como se comprueba más adelante.

En la primera experiencia las muestras fueron saladas durante un periodo de 2h y 4h. El seguimiento de las medidas de conductividad se realizó a la carne fresca y cada hora durante las 10 primeras horas de post-salado, como se puede observar en la figura 3.8.

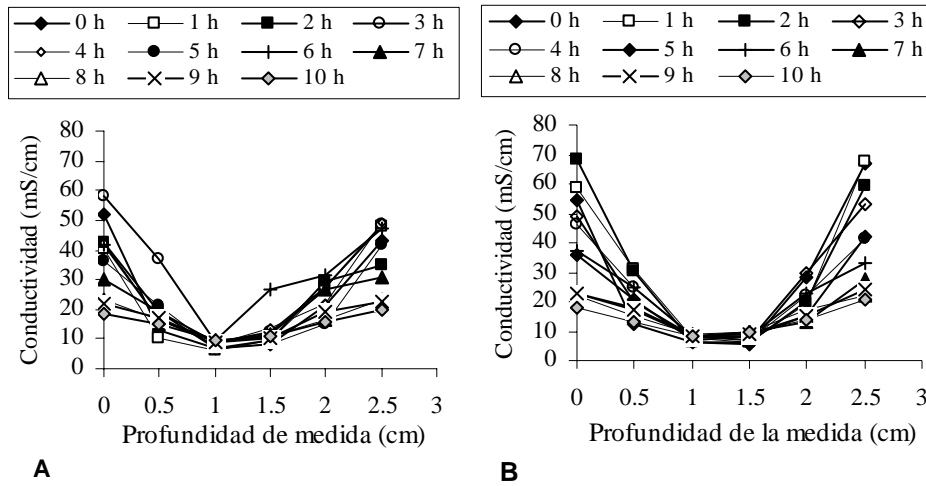


Figura 3.8. Perfiles de conductividad (mS/cm) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y días de post-salado A) 2 horas de salado y B) 4 horas de salado).

En la segunda experiencia las muestras fueron saladas durante un periodo de 2h, 4h y 6h respectivamente. El seguimiento de las medidas de conductividad se realizó a la carne fresca y en los días 0, 1, 2, 3, 4 y 5 de post-salado, como se puede observar en la figura 3.9.

Tal y como se puede observar las curvas obtenidas tienen una forma coherente con la distribución de la sal en las piezas de carne. En los puntos cercanos a la superficie la concentración es mayor, puesto que es la zona de entrada en la pieza de carne, y los valores de conductividad obtenidos también lo fueron. Asimismo, cuando el post-salado avanzó, los perfiles de conductividad tendieron a ser más uniformes, principalmente como consecuencia de la disminución de los valores medidos cerca de las superficies de entrada de la sal.

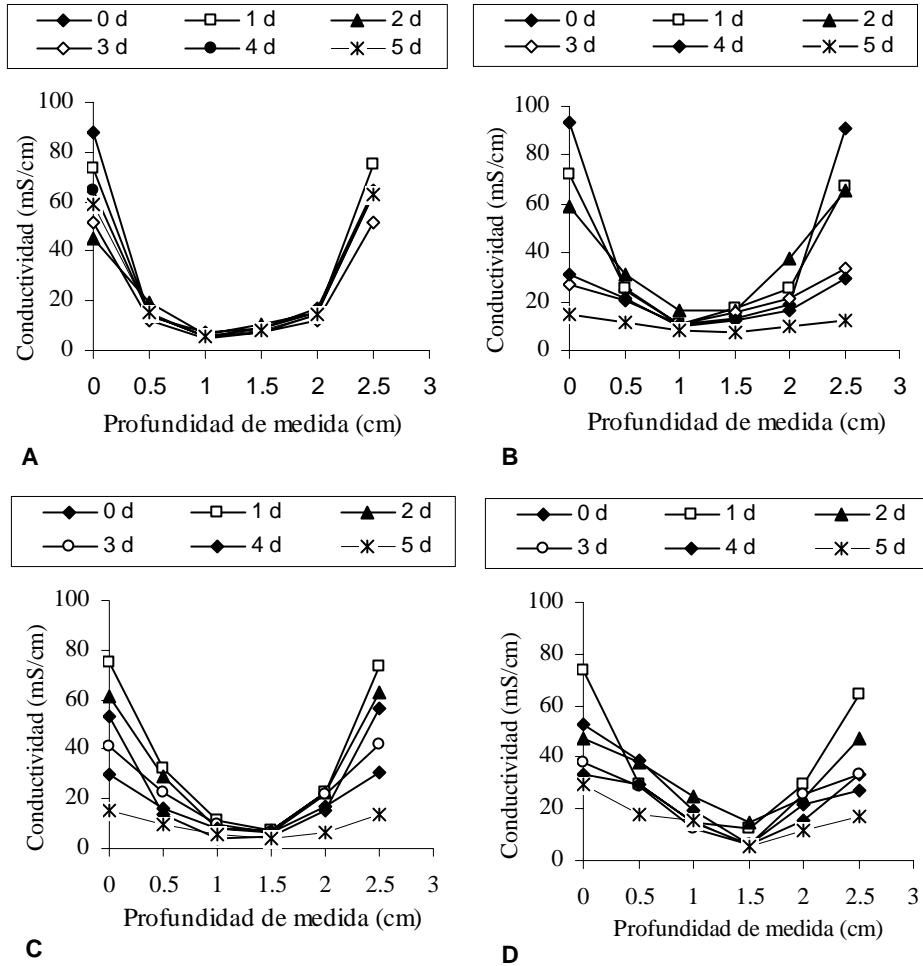


Figura 3.9. Perfiles de conductividad (mS/cm) en muestras de cubos de carne, tomados en diferentes niveles de profundidad y días de post-salado (A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado; D) 8 horas de salado).

El incremento en la conductividad conforme aumentó el tiempo de salado fue más evidente en las zonas interiores de la carne que cerca de la superficie. Este comportamiento es coherente con lo comentado en los apartados anteriores, en los que se observa que las medidas de la conductividad se correlacionan mejor con la concentración de sal para valores pequeños (menores del 6%).

Sin embargo las modificaciones tan pequeñas que el valor de la conductividad tuvo en los puntos centrales a lo largo del tiempo de post-salado demuestra la necesidad de mejorar el sistema de medida, Ese escaso incremento pudo deberse, tal y como se ha comentado al trabajar con carne picada, a la pérdida de carga de la batería.

b. Medidas de conductividad en Jamón Curado.

Para esta experiencia se empleó una loncha de jamón curado comercial. Sobre su superficie se marcó una cuadrícula dividiendo la loncha en 14 cubos de jamón como se muestra en la figura 3.10. Las medidas de conductividad se realizaron sobre estos ejes de división y hacia el interior de los mismos con una distancia y profundidad de (0,0.5, 1.0 y 1.5) cm. Para evitar la posible deriva de las medidas por desgaste de la batería, para este conjunto de medidas se empleó una batería nueva.

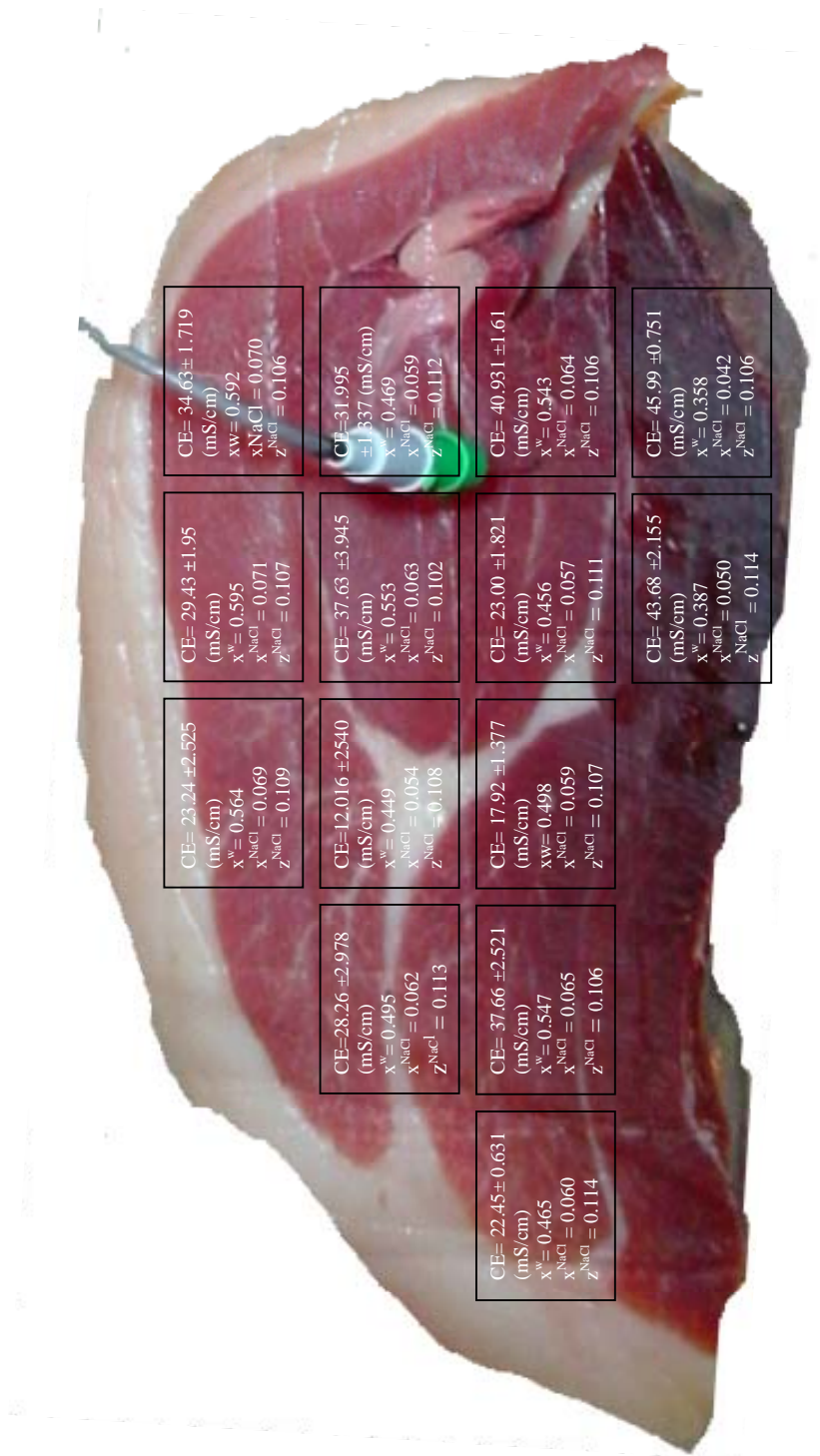


Figura 3.10. Loncha de jamón curado y sus correspondientes medidas de conductividad

La tabla 3.2. Muestra los valores de conductividad eléctrica promedio con sus correspondientes desviaciones estándar y los valores de composición obtenidos para los cubos de jamón analizados sobre la loncha de jamón comercial empleada.

Tabla 3.2. Valores promedios de CE y de composición de los cubos de jamón curado.

Muestras	CE(mS/cm)	DS	x^w	DS	x^{NaCl}	DS	z^{NaCl}	DS
C 1	23.2	2.525	0.46	0.034	0.057	0.003	0.111	0.003
C 2	29.4	1.952	0.47	0.049	0.060	0.003	0.114	0.005
C 3	34.6	1.719	0.54	0.049	0.064	0.003	0.106	0.006
C 4	28.3	2.978	0.49	0.046	0.059	0.004	0.107	0.004
C5	12.0	2.540	0.35	0.051	0.042	0.004	0.106	0.004
C 6	37.6	3.945	0.55	0.064	0.063	0.005	0.102	0.005
C 7	32.0	1.337	0.49	0.074	0.062	0.006	0.113	0.005
C 8	22.5	0.631	0.47	0.074	0.059	0.007	0.112	0.004
C 9	37.7	2.521	0.56	0.066	0.069	0.006	0.109	0.003
C10	17.9	1.377	0.39	0.062	0.050	0.008	0.114	0.002
C 11	23.0	1.821	0.45	0.082	0.054	0.001	0.108	0.001
C 12	40.9	1.610	0.55	0.021	0.065	0.004	0.106	0.004
C 13	43.7	2.155	0.59	0.048	0.070	0.004	0.106	0.004
C 14	46.0	0.751	0.60	0.040	0.071	0.003	0.107	0.004

La figura 3.11 muestra los valores observados frente a los valores predichos para las medidas de conductiva. El análisis estadístico de los resultados obtenidos mostró una clara relación entre los valores de conductividad y de humedad de las muestras de jamón (ecuación. 3.2). Asimismo la figura 3.12 muestra los valores de humedad frente a los de concentración de sal en base húmeda, se puede ver la relación lineal que existe entre ambos valores en el

producto curado, por lo que la relación existente entre conductividad y humedad, implica también una relación entre la conductividad y la concentración de sal. Estos resultados apuntan hacia la utilidad de este Jamonímetro como método de medida de la concentración de sal en productos curados de baja humedad.

$$CE \text{ (mS/cm)} = -35.8 + 133.8 * x^w \quad R^2 = 94.5 \quad (3.2)$$

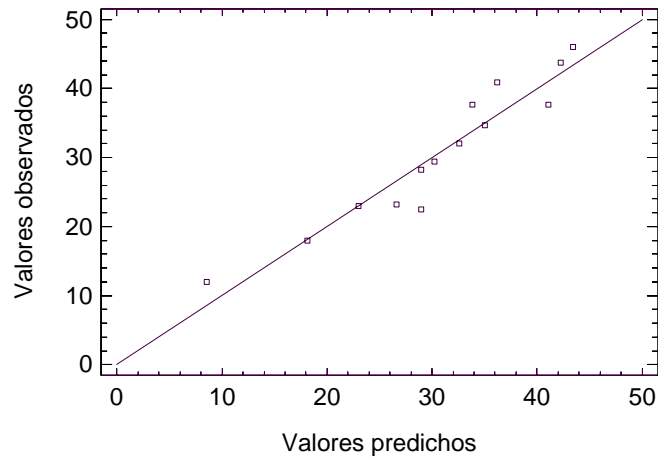


Figura 3.11. Valores de conductividad eléctrica (mS/cm) observados en muestras de jamón curado frente a valores predichos por el modelo ajustado (ecuación 3.2)

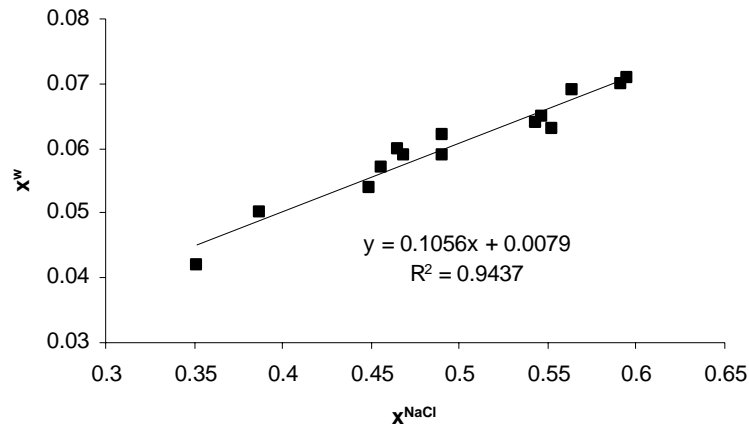


Figura 3.12. Valores de la x^{NaCl} en muestras de jamón curado frente a valores de x^w

3.5.2. Conductímetro Jamonímetro CJ(V.2).

Tal y como se ha indicado en el apartado de materiales y métodos esta versión se caracteriza frente a la CJ (V.1) en que la fuente de alimentación emplea una conexión a la toma de corriente eléctrica a la cual se modificó la escala de medida para que midiese mejor a concentraciones de sal mayores.

3.5.2.1. Calibración con salmueras.

Para la calibración del CJ (V.2) se siguió el mismo procedimiento descrito para la calibración del CJ (V.1). La línea de conductividad del equipo fue obtenida siguiendo el procedimiento de medición en salmueras (1% al 10%). En esta experiencia se realizaron las medidas durante seis días consecutivos en el CC y en el CJ(V.2). Para cada salmuera se realizaron 10 repeticiones, obteniendo valores promedios de conductividad. Los resultados se muestran en tabla 3.3.

La tabla 3.3 muestra los valores de conductividad eléctrica promedios obtenidos con ambos conductímetros, así como la Desviación Standard entre los valores obtenidos para las medidas de conductividad realizadas en cada conductimetro.

Tabla 3.3. Valores de conductividad para salmueras del 1-10% (p/p) que fueron medidas en el CJ (V.2) y el C C.

% salmuera	Cond_Come mS/cm.	Conductimetro Jamonimetro CJ (V.2) mS/cm.							
		día 1	DS	día 2	DS	día 3	DS	día 4	DS
1	17.97	57.71	0.01	62.12	0.01	60.85	0.01	56.34	0.02
2	33.80	92.79	0.01	94.93	0.05	81.25	0.03	81.62	0.01
3	46.40	114.55	0.02	121.95	0.01	92.72	0.02	88.93	0.22
4	64.40	127.23	0.11	135.63	0.02	122.45	0.07	126.24	0.03
5	77.20	138.70	0.10	146.95	0.02	141.99	0.02	158.79	0.05
6	89.70	159.52	0.11	152.47	0.03	157.36	0.01	169.79	0.04
7	103.90	171.39	0.03	168.10	0.02	168.57	0.02	176.87	0.04
8	115.70	183.98	0.02	178.07	0.01	175.44	0.02	190.22	0.04
9	130.40	185.86	0.02	180.92	0.04	182.34	0.03	193.05	0.08
10	143.20	191.73	0.03	188.04	0.03	188.92	0.04	190.40	0.26

Para esta experiencia se obtuvieron errores en la medida de la conductividad eléctrica menores a los observados con el CJ (V.1). Los valores obtenidos para las Desviaciones Standard se presentan homogéneos para las diferentes salmueras y días de almacenamiento. Este comportamiento se puede observar de una forma más clara en la figura 3.12 que muestra la relación existente entre las medidas de conductividad tomadas en el CJ (V.2) y en el CC (Crison GLP31). Se obtuvieron tendencias más claras acerca de la influencia que presenta el aumento del contenido de sal en las salmueras desde (1-10%) y en los valores obtenidos para la conductividad. Inicialmente se observa una

tendencia lineal, que se curva con el aumento de concentración de sal en las salmueras, presentando un mejor ajuste para una ecuación de segundo orden. En este punto se puede observar los efectos de la modificación de la escala de medida del CJ, ya que se obtuvieron buenos valores incluso para las mayores concentraciones de las salmueras empleadas (10%), mientras que con la versión anterior las desviaciones eran evidentes a partir de la concentración del 6%.

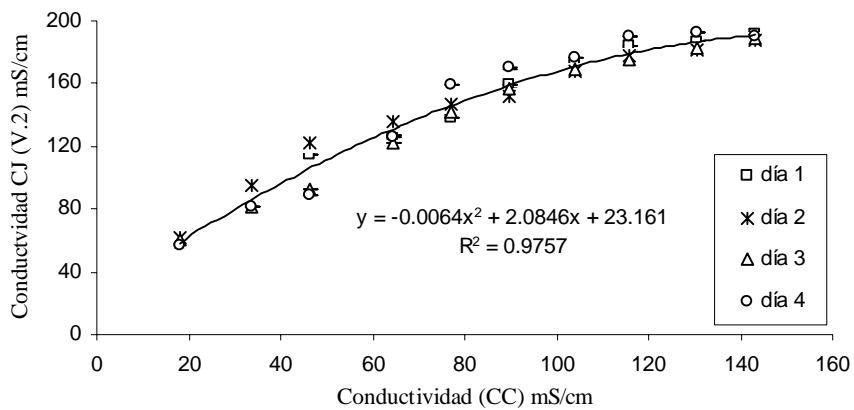


Figura 3.13. Valores de conductividad (mS/cm) medidos en el CJ(V.2) frente a los valores de conductividad medidos en el CC para salmueras del (1-10% p/p).

3.5.2.2. Evolución de la conductividad en carne triturada con adición controlada de sal.

La figura 3.14 muestra los valores de la conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal frente a valores de z^{NaCl} y un periodo de post-salado entre 0-16 días. Se observó como los valores de conductividad aumentan con el aumento de z^{NaCl} , observando tendencias más

definidas para un rango más amplio de concentraciones que con la versión anterior del equipo. Los puntos obtenidos se sitúan muy cerca de la línea de conductividad de una salmuera y a medida que pasan los días de post-salado los valores promedios se aproximan más a los de las salmueras.

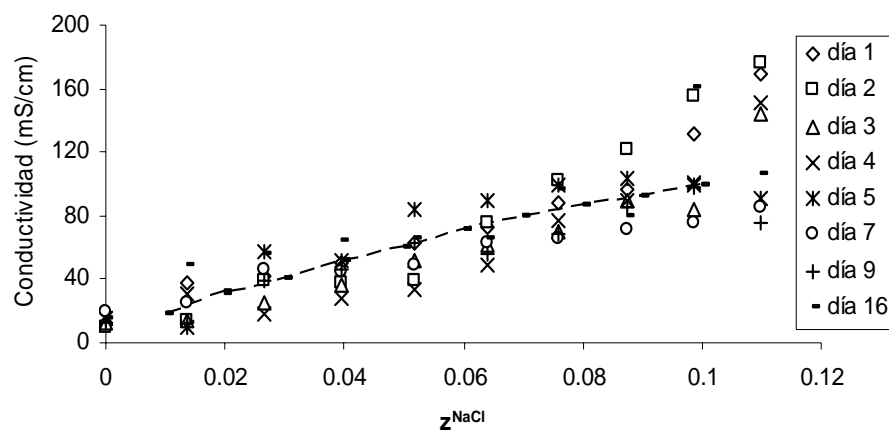


Figura 3.14. Valores de la conductividad (mS/cm) en muestras de carne triturada con diferentes contenidos de sal y 16 días de pos-salado frente a valores de z^{NaCl} .

3.5.2.3. Medidas de evolución de la composición de la carne durante el salado Jamonimetro V.2

a. Perfiles de conductividad en muestras de carne.

Los resultados de los perfiles de conductividad en las muestras de carne, se presentan en dos experiencias en las cuales se emplearon diferentes tiempos de salado y post-salado, así como distintos niveles de profundidad. Para todas las muestras se obtuvieron las medias a 0, 0.5, 1, 1.5, 2.0 y 2.5cm de la superficie.

Al igual que en los perfiles que se obtuvieron con el CJ (V.1) es importante tener presente que aproximadamente a 2.5 cm de la superficie de entrada de la aguja se encuentra la superficie de salida de la misma, y puesto que el salado de las piezas de carne es por todos los lados, los valores obtenidos deben de ser parecidos a los correspondientes a 0 cm, tal y como se comprueba más adelante.

En la primera experiencia las muestras fueron saladas durante un periodo de 2h, 6h y 8h. El seguimiento de las medidas de conductividad se realizó a la carne fresca y en los días 0, 1, 2, 3, 4 y 5 de post-salado, como se puede observar en la figura 3.14 En la segunda experiencia las muestras fueron saladas durante un periodo de 2h, 4h, 6h y 8h respectivamente. El seguimiento de las medidas de conductividad se realizó en carne fresca y en los días 0, 1, 4, 6 y 8 de post-salado como se puede observar en la figura 3.15.

Las curvas obtenidas con el CJ (V.2) permiten observar de una forma más clara la distribución de sal en las piezas de carne. Al igual que en el CJ (V1) se observa que los puntos cercanos a la superficie presentan los mayores valores de conductividad debido a la mayor concentración de sal. Así mismo con el aumento de los días de post-salado podemos observar como los perfiles de conductividad tienden a ser más uniformes, principalmente como consecuencia de la disminución de los valores medidos cerca de las superficies de entrada de la sal.

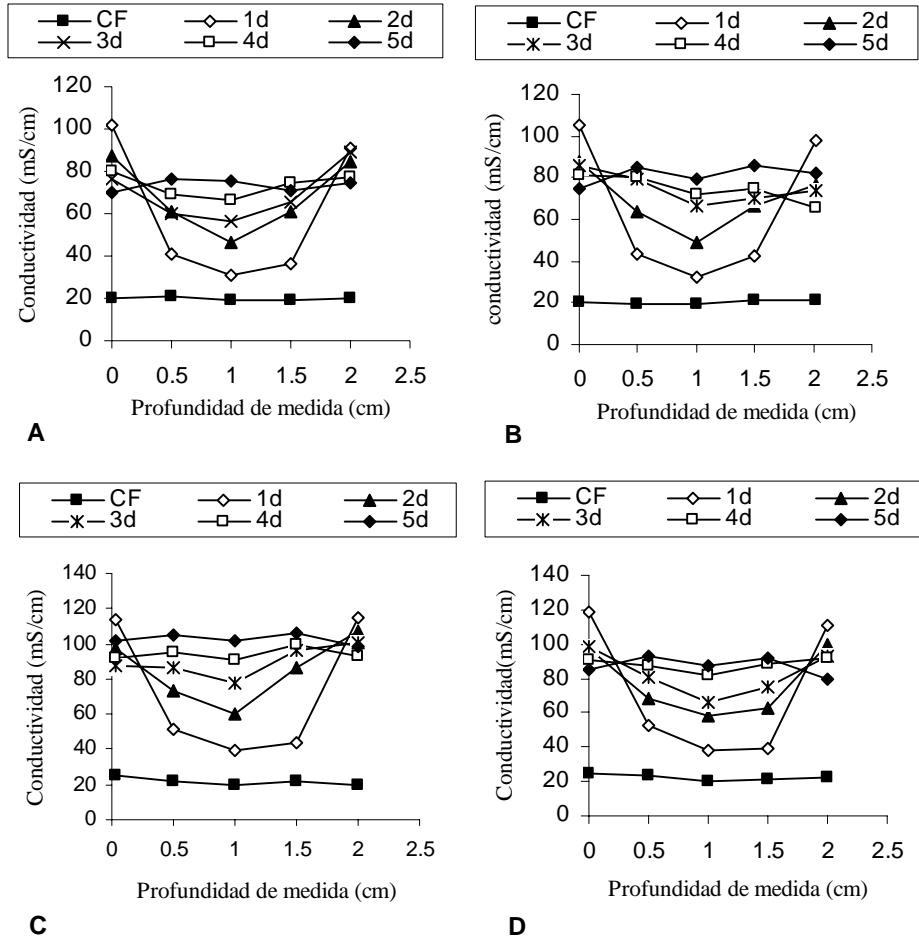


Figura 3.15. Perfiles de conductividad (mS/cm.) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado, D) 8 horas de salado.

El incremento en la conductividad con el tiempo de salado al igual que en el CJ (V1) fue más evidente en las zonas interiores de la carne que cerca de la superficie. El CJ (V2) permite diferenciar de una forma más clara los incrementos que se producen las zonas interiores de la carne y cerca de la

superficie, mostrando perfiles más aceptables que los observados en el CJ (V1). De igual manera se observa que las medidas de la conductividad se correlacionan con concentraciones bajas y altas de sal (mayores del 6%). Este comportamiento es coherente con los resultados esperados después de modificar la fuente de alimentación y ampliar la escala de medida del CJ,

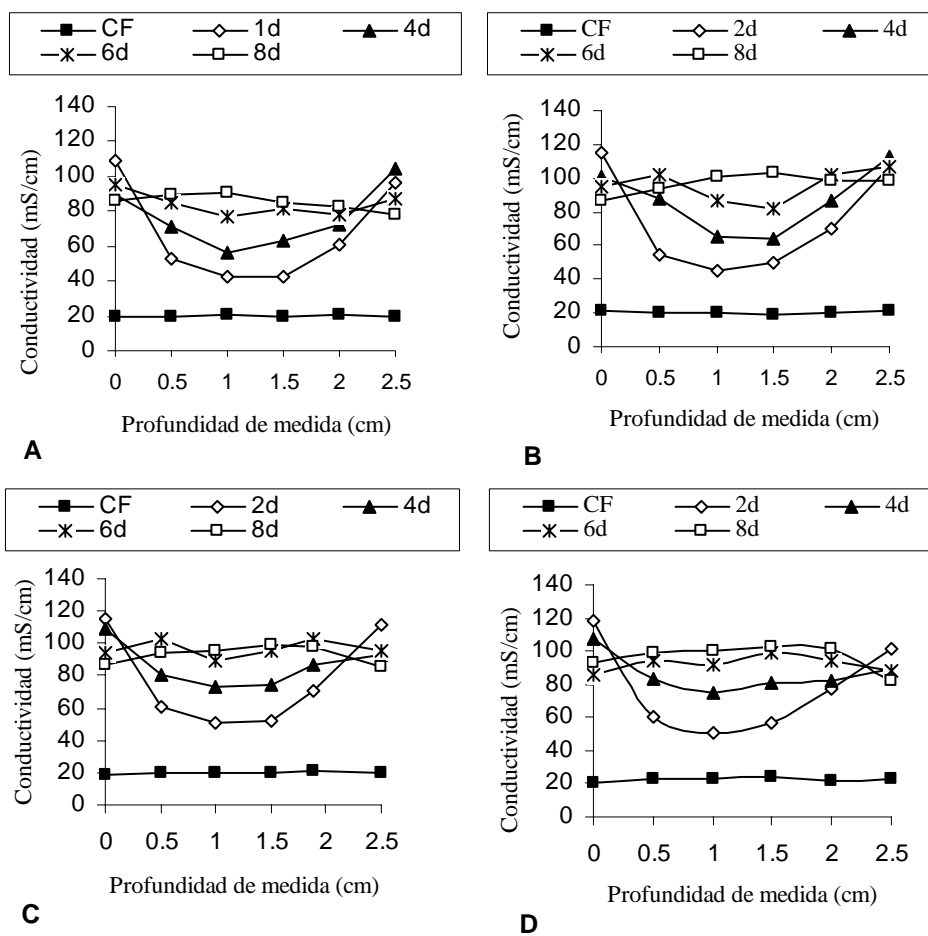


Figura 3.16. Perfiles de conductividad (mS/cm.) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado; D) 8 horas de salado.

b. Medida en continuo de la evolución de los valores de conductividad de carne durante el salado.

Finalmente se muestran los resultados preliminares obtenidos en las medidas en continuo en el centro de lonchas de carne de 2.5 cm de espesor saladas con sal sólida a 4°C.

Tal y como se observa, en la figura 3.17 el comportamiento de las medidas es conforme a lo que cabría esperar. Durante los primeros momentos del salado la conductividad en el centro no se ve modificada, hasta que comienza a llegar la sal procedente de las zonas superficiales. A partir de ese momento se observa un crecimiento lineal del valor de la conductividad.

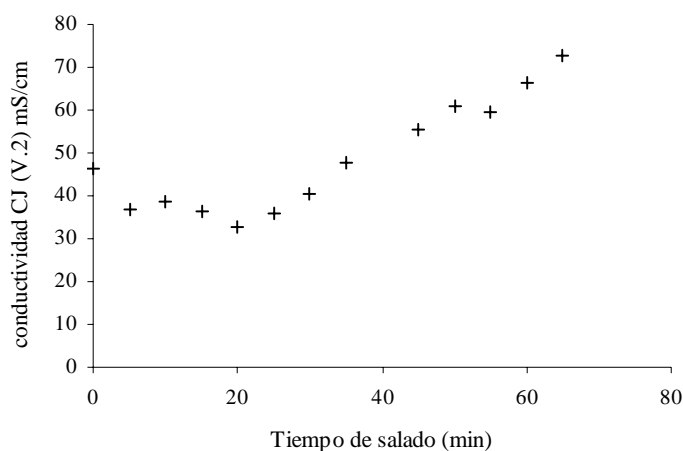


Figura 3.17. Evolución de la conductividad (mS/cm.) tomada cada 5 minutos y un periodo de tiempo de salado continuo.

Sin embargo, se observan diferencias en los valores obtenidos cuando se comparan con las medidas puntuales, por lo que es necesario trabajar sobre el prototipo de que se dispone en estos momentos para mejorar las medidas en continuo.

3.6. Conclusiones.

En la etapa del estudio que se ha mostrado se han desarrollado dos prototipos de conductímetro que permiten medir los valores de conductividad en productos cárnicos crudos ó curados.

El primer prototipo presentaba como inconvenientes la dependencia de las medidas obtenidas con el nivel de carga de la fuente de alimentación del aparato, así como una escala de medida que reduce la concentración máxima de sal para la que podría emplearse. La mejora de ambas características en el diseño del segundo prototipo ha permitido aumentar la estabilidad de las medidas, así como el intervalo de concentraciones de sal para las que se puede emplear (como mínimo hasta un 10% en base húmeda).

En el caso de muestras de carne con elevada humedad se observa una clara relación entre el valor de conductividad y el de la concentración de sal de la carne expresada en fase líquida (asumiendo que toda la sal y el agua de la carne están libres dentro de la matriz proteica de la carne). Sin embargo en el caso de productos secos (jamón curado) se ha observado una clara relación tanto con la humedad como con la concentración de sal, lo que hace necesario obtener otra medida que permita conocer ambos parámetros por separado. Esta medida podría obtenerse modificando la frecuencia de la señal empleada para determinar la conductividad.

Como futuros trabajos se hace necesario comprobar las medidas obtenidas con medidas reales en carne, así como mejorar el sistema de medida para obtener medidas fiables trabajando en continuo.

3.7. Bibliografía.

- Del Valle, F. R. and Nickerson, J. T. R. 1967a. Studies on salting and drying fish. 1. Equilibrium considerations in salting. *Journal of Food Science*, vol. 32, pp.173–179.
- Del Valle, F. R. and Nickerson, J. T. R. 1967b. Studies on salting and drying fish. 2. Dynamic aspects of the salting of fish. *Journal of Food Science*, pp.218–224.
- Dussap, G. and Gros, J. B. 1980. Diffusion sorption model for salt in pork and beef muscle. In P. Linko, Y.; Malkki, J.; Olkku, and J. Laringkari (Eds.), *Food process engineering* pp. 407–411. London: Applied Science Publishers.
- Drury, R. A. B., & Wallington, E. A. 1967. Carleton's histological technique (4th ed.). Oxford: Oxford University Press.
- Feldhusen, F., Neumann, D., & Wenzel, S. 1987. Conductivity as a parameter of meat quality. *Fleischwirtschaft*, vol. 67, pp. 455-460.
- Halden, A. A., de Alwis, A. A. P., & Fryer, P. J. 1990. Changes in the electrical conductivity of foods during ohmic heating. *Journal Food Science and Technology*, vol. 25, pp. 9–25.
- Hamann, C., Hamnett, A., & Vielstich, W. 1998. *Electrochemistry*. New York: Wiley, pp. 1–54.

- Kim, S. H., Kim, G. T., Park, J. Y., Cho, M. G., Han, B. H. 1996. A study on the ohmic heating of viscous food. *Journal Foods and Biotechnolog.*, vol.5. no.4, pp. 274–279.
- Kissinger, P. and Heineman, W. 1996. Laboratory techniques in electroanalytical. chemistry. New York: Marcel Dekker, pp. 83.
- Lee, S. Norman, J.M. Gunasekaran, S. van Laack, R.L.J.M. Kim B.C, Kauffman, R.G. 2000. Use of electrical conductivity to predict water-holding capacity in post-rigor pork. *Meat Science*, vol. 55, pp. 385-389.
- Levitt, B. P. 1954. Conductivity of electrolytes. In Findlays practical physical chemistry. pp. 238–241. Harlow: Longman.
- Liu, H. 1992. A kinetic study of salt diffusion in potato at high temperature. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 27, pp.443–455.
- Mitchell, F. R. G. and de Alwis, A. A. P. 1989. Electrical conductivity meter for food particles. *Journal of Physics E*, vol.22, pp.554–556.
- Mizhari, S.; Kopelman, J; Perlman, J. 1975. Blanching by electroconductive heating. *Journal of Food Technology*, vol.10, p.p 281-288.
- Oehme, F. 1991. Liquid Electrolyte sensors: Potentiometry, Amperometry and Conductometry. *Sensors, Volume 2, Part I, Chemical and Biochemical Sensors Part I*. Cap. W. Göpel; T.A. Jones; M. Kleitz and I. Lundström (Editors).

- Palaniappan, S. and Sastry, S. K. 1991a. Electrical conductivity of selected juices: Influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, vol.14, pp.247–260.
- Palaniappan, S. and Sastry, S. 1991b. Electrical conductivities of selected solid foods during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, vol.14, pp.136–221.
- Palaniappan, S., & Sastry, S. 2002. Ohmic heating. In V. K. Juneja & J. N. Sofos (Eds.), *Control of foodborne microorganisms*. pp. 451–460. New York: Marcel Dekker.
- Palmia, F., Becchi, F., Zanardi, S., Pelagatti, A., & Busolli, C. 1997. Evaluation of salt content in raw hams using selective electrode. *Industria Conserve*, vol.72, no.3, pp.227–238.
- Pfützner, H., Fialik, E., Krause, E., Kleibel, A., & Hopferwieser, W. 1981. Routine detection of PSE muscle by dielectric measurement. of the 27th European meeting of research workers. pp. 50±53. Vienna, Austria.
- Rieger, P. (1994). *Electrochemistry* (2nd ed.). New York: Chapman and Hall, pp. 109–125.
- Ruhlman, K. T., Jin, Z. T., & Zhang, Q. H. 2001. Physical properties of liquid foods for pulsed electric field treatment. In G. V. Barbosa-Canovas & Q. H. Zhang (Eds.), *Pulsed electric fields in food processing*, pp. 45–56. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co.

- Sanjay, Sarang, Sudhir K. Sastry. 2007. Diffusion and equilibrium distribution coefficients of salt within vegetable tissue: Effects of salt concentration and temperature. *Journal of Food Engineering*. vol. 82, p.p 377–382.
- Schmitt, F., Schepers, K. H., & Festerling, A. 1987. Evaluation of meat quality by measurement of electrical conductivity. In P. V. Eikelenboom, G. Eikelenboom, & G. Monin, *Evaluation and control of meat quality in pigs*. pp. 191-200. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
- Schmitt, F., Schepers, K. H., Jungst, H., Reul, U., & Festerling, A. 1984. Meat quality in the pig: experiments in determining it. *Fleischwirtschaft*, vol. 64, pp.1238-1242.
- Shirsat, N.; Lyng J.G.; Brunton, N.P. and McKenna, B. 2004. Ohmic processing. Electrical conductivities of pork cuts. *Meat Science*, vol. 67 pp. 507–514.
- Swatland, H. J. 1980. Postmortem changes in electrical capacitance and resistivity of pork. *Journal of Animal Science*, vol 50, pp.1108-1112.
- Wang, W., & Sastry, S. 1993a. Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating: electrical conductivity profiles and vacuum infusion studies. *Journal of Food Engineering*, vol. 20, pp.299–309.
- Wang, W., & Sastry, S. 1993b. Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating: determination of parameters and mathematical model verification. *Journal of Food Engineering*. vol. 20, pp. 311–323.

- Wang, C. S., Kuo, S. Z., Kuo-Huang, L. L., & Wu, J. 2001. Effect of tissue infrastructure on electric conductance of vegetable stems. *Journal of Food Science*, vol. 66, no.2, pp.284–288.
- Wistreich, H. E.; Morse, R. E. and Kenyon, L. J. 1960. Curing of ham: a study of sodium chloride accumulation. II: Combined effects of time, solution concentration and solution volume. *Food Technology*, vol. 14, pp.549–551.
- Wood, F. W. 1966. The diffusion of salt in pork muscle and fat tissue. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol.17, pp.138–140.

***MEDIDAS DE DENSIDAD EN CARNE FRESCA,
CONGELADA Y SALADA COMO INDICADOR DE SU
COMPOSICION (x^w , x^g , x^{NaCl} , $x^{proteina}$)***

4.1. Introducción.

La densidad es una propiedad física importante en la manipulación, operaciones de proceso, transferencia de masa y calor, predicción de los tiempos de congelación y descongelación de alimentos etc. Su importancia se debe a que es un parámetro de calidad y eficiencia de los productos, en especial durante las etapas de almacenamiento y transporte de los alimentos.

En la mayoría de los casos la variable densidad se relaciona directamente con diferentes propiedades termo-físicas de los alimentos, como sucede con la congelación, es decir la densidad del agua disminuye significativamente durante la fase de cambio de sólido a líquido, esta influencia puede ser notable, aunque la magnitud de los cambios puede ser dependiente de las características del producto congelado. El contenido de agua de los productos es el factor que más influye en los valores de densidad obtenidos, al igual que los efectos de porosidad y de área de superficie.

Existen pocos datos reportados de densidad de alimentos en la literatura, generalmente son calculados a partir de ecuaciones de predicción. Sanz y colaboradores (1987) realizaron una recopilación de datos acerca de propiedades termo físicas de productos cárnicos y concluyeron que es necesario adquirir valores experimentales de densidad. Meffert (1983) mencionó que la incorporación de datos de propiedades físicas sencillas como la densidad y el punto de congelación inicial, en las tablas existentes de propiedades físicas de los alimentos, pueden proporcionar datos significativos para la predicción de otras propiedades físicas como la conductividad, porosidad etc. Lozano y colaboradores (1983) y Zogzas y colaboradores (1994), también mencionan que hay pocos datos publicados acerca de la influencia que presenta el contenido de humedad y los procesos de secado sobre la densidad de los alimentos. Existen

varias compilaciones de las propiedades termofísicas de los alimentos (Woodams y Nowrey 1968; Dickerson, 1968; Polley y col., 1980; Ashrae, 1981; Sanz y col., 1987). Estas recopilaciones han puesto de manifiesto que alguna información acerca de la densidad de la carne se encuentra publicada pero no hace referencia a datos sobre densidad de carne fresca, congelada o salada.

Estudios sobre obtención de valores de densidad aparente a partir de modelos matemáticos en mariscos frescos y congelados han sido realizados por diversos autores (Rahman y col., 1991; Rahman., 1991; Driscoll., 1994; Rahman., 1990; Potluri., 1991). La medición de la densidad de trozos de carne es posible mediante la aplicación del principio de Arquímedes. Éste dice que un cuerpo sumergido en un fluido sufre un empuje que depende del volumen de fluido desplazado y su densidad. De forma que conocido el empuje y la densidad del líquido en el que se sumerge la carne se puede conocer el volumen de la misma, que junto con su peso nos permite conocer su densidad.

La densidad es una magnitud intensiva, en otras palabras, la densidad de un cuerpo solamente depende de su composición. Está relacionado con la cantidad del material acumulado (un cuerpo comprimido está en general más denso que uno disperso), pero también con su peso (Tripler y Mosca, 2003). Puesto que la densidad está relacionada con la composición de un alimento, ésta se podría emplear como una medida indirecta de la composición de carne fresca y/o salada. Usar el peso específico y la medida de densidad como un método para determinar la composición de carne implica tener en cuenta los efectos posibles de la temperatura o el origen de la carne.

En la industria cárnica, durante el salado de piezas de carne o jamones enteros, proceso utilizado en la conservación e inhibición microbiana, existen modificaciones de las densidades debido a la difusión de sales al interior,

independiente del método de industrialización. La industria cárnica tiene una necesidad urgente de implementación de los métodos rápidos, relativamente exactos, y simples para la determinación de humedad y grasa. Entre estos métodos, la medición de peso específico ha sido propuesta para estimar el contenido de grasa en carne. Gibr y Lukashova (1958) propusieron determinar el contenido de grasa midiendo el peso específico de los fragmentos obtenidos de productos cárnicos. La determinación del contenido de grasa en carne por la medición del peso específico de la carne fue iniciada por Whitehead (1970) y el estudio fue terminado por Malanosky y Greenfield (1970) sobre muestras de carne de orígenes variados.

4.1.1. Control de la composición de las piezas de carne antes y después del salado.

La determinación de la densidad de piezas de carne y grasa fresca durante los procesos de congelación y salado con una balanza es posible mediante el principio de Arquímedes. En el presente trabajo se aborda el estudio de un método de análisis no destructivo de la materia prima y de los productos obtenidos del salado, rápido, sencillo y de muy bajo costo a partir de la medida de la densidad basado en el principio de Arquímedes.

Así pues, se propone la medida de la densidad como un instrumento de predicción de la composición de la carne fresca, congelada y salada. Esta herramienta permitirá caracterizar la materia prima, en orden a la clasificación de la materia de partida en el salado en función de su contenido en grasa así como controlar los principales objetivos del proceso como son la concentración de sal alcanzada o la humedad, de manera que se pueda obtener un producto que esté dentro de los parámetros definidos en cada proceso.

4.2. Objetivos.

Estudio de la medida de la densidad de piezas de carne como herramienta para la clasificación de carne fresca y/o congelada, así como con carne salada, mediante la puesta a punto de un método no destructivo de determinación de la humedad, concentración de proteína, grasa y sal de distintos tipos de carne fresca y congelada a partir de la medida de su densidad por el método de Arquímedes.

4.3. Plan de trabajo.

4.3.1. Determinar la relación entre la densidad de muestras de carne fresca, de distinta procedencia y su composición.

Producto empleado en las mediciones: Carne de cerdo, pollo, pavo y ternera con diferentes niveles de contenido en grasa.

Parámetros evaluados:

- Densidad y peso inicial de la carne fresca.
- Humedad, contenido en cloruros proteínas y grasa.

4.3.2. Determinación de la relación entre la composición de muestra de carne fresca y su densidad.

Producto empleado en las mediciones: Magro y grasa de cerdo.

Parámetros evaluados:

- Densidad y peso inicial de la carne fresca.
- Humedad, contenido en cloruros proteínas y grasa.

4.3.3. Cambio de densidad de las muestras debido al proceso de congelación.

Producto empleado en las mediciones: cerdo, pollo, pavo y ternera con diferentes niveles de contenido en grasa.

Parámetros evaluados:

- Densidad y peso inicial de la carne fresca.
- Densidad y peso inicial de la carne congelada.
- Humedad, contenido en cloruros proteínas y grasa.

4.3.4. Determinación de la relación entre la composición de carne de cerdo salada y su densidad.

Parámetros evaluados:

- Densidad y peso inicial de la carne fresca.
- Densidad y peso final de la carne salada,
- Humedad, contenido en cloruros proteínas y grasa.

4.3.5. Herramienta para la predicción de la evolución de la composición de la carne durante el proceso de salado.

Parámetros evaluados:

- ❑ Valores obtenidos de la densidad y peso inicial de la carne fresca.
- ❑ Valores obtenidos de la densidad y peso final de la carne salada,
- ❑ Valores obtenidos de los análisis fisicoquímicos (Humedad, contenido en cloruros proteínas y grasa).

4.4. Materiales y métodos.

4.4.1. Materias Prima

Las materias primas utilizadas en el estudio de densidad de carne congelada y carne fresca fueron: magro de cerdo procedente de su extremidad posterior (músculo Semimembranosos), conocido comúnmente como “tapa”, músculo gran dentado “costilla” y grasa de cerdo, carne de pollo, pavo y ternera (músculo de la región abdominal inferior “falda”, músculo dorsal “costilla”, músculo de la región abdominal inferior “pecho y aleta”).

Para el estudio de las modificaciones durante el salado se empleó magro (Semimembranosos) y grasa fresca de cerdo. Estas fueron mantenidas en refrigeración a 4°C.

Para realizar los ensayos se utilizaron muestras de aproximadamente 20 gramos de peso, cortadas en forma de paralelepípedos de 4x3x1 cm. para la carne fresca y un poco más gruesas para las muestras de grasa pero de igual peso, todo esto con el propósito de facilitar su manipulación.

En la determinación de las densidades se aplicó el principio de Arquímedes empleando agua como líquido de referencia cuando se trabajó con muestras frescas y congeladas, y salmuera saturada para las muestras saladas.

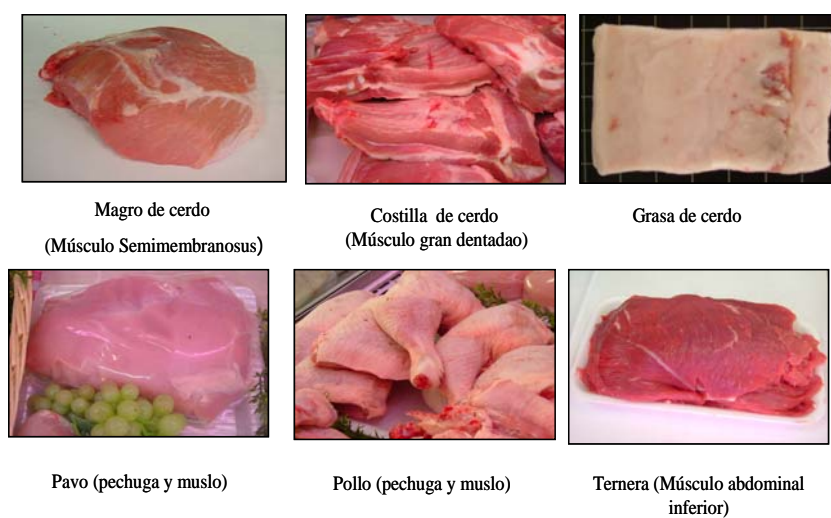


Figura 4.1. Diferentes tipos de carne empleados en el estudio.

4.4.2. Equipos empleados.

- Estufas de temperatura controlada, Selecta
- Ultraturax T 25, IKA-Labortechnik
- Analizador de cloruros Sherwood 926 Chloride Analyser
- Equipo para determinación del contenido en grasa Soxtec™ 2055

4.4.3. Caracterización fisicoquímica de materias primas y productos.

4.4.3.1 Determinación de la densidad mediante el método de Arquímedes.

La primera medida que se realiza es la del peso de cada muestra (M^o). A continuación se registra el incremento de peso (M_E) que sufre un recipiente en el que se sumerge la muestra en el líquido de referencia (figura 4.2). Para poder sumergir la muestra en el líquido de referencia se lastra con una pieza de acero inoxidable de peso volumen conocido (M^a). El peso registrado por la balanza será igual a la suma del peso de la pieza de carne y el sobrepeso de acero inoxidable menos el del líquido desplazado (M^l) (ec. 4.1).

$$M_E = (M^o + M^a) - (M^l) = (M^o + M^a) - (V^l \cdot \rho^l) \quad (4.1)$$

$$V^l = \frac{(M^o + M^a) - (M_E)}{\rho^l} \quad (4.2)$$

$$V^o = V^l - V^a \quad (4.3)$$

$$\rho^o = \frac{M^o}{V^o} \quad (4.4)$$

Donde:

M_E : incremento de peso registrado en la balanza al sumergir la carne con el contrapeso (g).

M^o : peso de la muestra (g).

M^a : peso del contrapeso de acero (g).

M^l : peso del líquido desplazado (g).

V^o : volumen de la muestra (cm^3).

V^a : volumen del contrapeso de acero (cm^3).

V^l : volumen de líquido desplazado (cm^3).

ρ^l : densidad del líquido de referencias (agua o salmuera) (g/cm^3).

ρ^o : densidad de la muestra (g/cm^3).

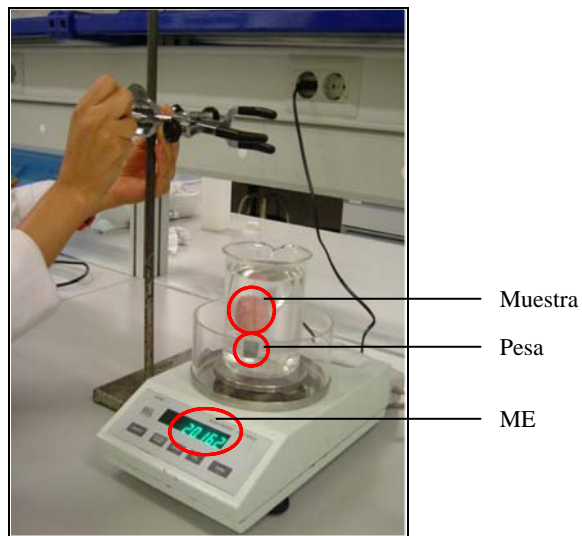


Figura 4.2. Metodología empleada para determinar el empuje de la muestra.

Mediante este procedimiento se determinó la densidad de muestras de carne fresca y congelada (almacenadas durante 7 días a -20°C), así como la de muestras de carne salada a distintos tiempos de proceso. Tras la medida de la densidad de las muestras congeladas y las saladas, éstas se almacenaron en una cámara a 4°C para su posterior análisis fisicoquímico.

4.4.3.2. Medidas de propiedades fisicoquímicas.

4.4.3.2.1. Determinación de proteínas.

La determinación de proteínas se realizó mediante el método ISO R-937, más conocido como el método de kjeldahl. Es un método indirecto dado que lo que se determina es el contenido en nitrógeno total de la muestra. Se basa en la destrucción de la materia orgánica de la muestra con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y catalizada por sulfato de cobre y selenio, dando lugar a la transformación del nitrógeno orgánico a iones amonio, que en medio fuertemente básico, permite la destilación del amoniaco, que es recogido sobre el ácido bórico. La posterior valoración con ácido sulfúrico permite el cálculo de la cantidad de nitrógeno total presente en la muestra.

Para pasar los valores de nitrógeno total en la muestra, a los de proteína, se acepta en general, el factor 6.25 ya que se considera que la mayor parte de las proteínas y entre ellas las de la carne, tienen un 16% de nitrógeno ($100:16=6.25$). La fracción másica de proteínas (x^p) viene dada por la ecuación (4.5).

$$x^p = \frac{V * N * Pm(N)}{P_{muestra}} * 6.25 \quad (4.5)$$

Donde:

V = volumen de H_2SO_4 en L resultado de la valoración.

N = normalidad del H_2SO_4 (0.3 número de equivalentes gramo por litro de disolución).

$P_m (N)$ = peso molecular del nitrógeno (14 g/mol).

$P_{muestra}$ = Peso de la muestra analizada (g).

La determinación de humedad, concentración del sal y grasas se efectuó en muestras frescas, descongeladas y saladas, como se describe en el capítulo 1 (apartados 1.5.7.1 pág. 23, 1.5.7.2 pág. 24, 1.5.7.3 pág. 25).

4.4.3.3. Análisis estadístico.

Para el análisis estadístico se empleó el programa informático STATHGRAPHICS® Plus versión 5.1 (Numagistics Ltd). Mediante un análisis de regresión múltiple se evaluó la influencia de la composición (contenido en agua, grasa, proteínas y sal) y del tipo de carne sobre la densidad de la carne fresca, congelada y salada.

4.5. Resultados y discusión.

4.5.1. Relación entre la densidad de muestras de carne fresca, de distinta procedencia y su composición.

La medida de la densidad en fresco y el posterior análisis de la composición de los distintos tipos de carne se realizaron con el fin de establecer un modelo de predicción de la composición de la carne a partir de su densidad constituyendo así un método no destructivo de análisis muy útil para la industria cárnica.

Se obtuvo una ecuación ajustada a partir del análisis estadístico (ecuación 4.6), con un coeficiente de correlación $R^2 = 86\%$. El modelo estadístico obtenido mostró cómo las variables más influyentes en la densidad fueron la fracción másica de grasa (x^g), así como la interacción de ésta con la variable tipo de carne (cuando la carne era de pollo –valor 1 en para el término [pollo] de la ecuación de regresión–para un mismo contenido de grasa la densidad era menor que para el resto de carnes). Siendo éstas significativas con un nivel de confianza del 99% al resultar sus valores de p-value (significancia) inferiores a 0.01.

$$\rho_0 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.07 - 0.30 \cdot x^g - 0.57 \cdot [\text{Pollo}] \cdot x^g + 0.22 \cdot x^g{}^2 \quad R^2 = 0.86 \quad (4.6)$$

Para poder interpretar correctamente el efecto de la variable grasa se determinó el valor resultante de la suma de todos los términos en los que se incluye la fracción másica de grasa ($-0.304 \cdot x^g + 0,227 \cdot (x^g)^2$), representándose dicho valor frente a la fracción másica de grasa (x^g).

En la Figura 4.3 se observa cómo la suma de los términos anteriores disminuye conforme aumenta la fracción másica de grasa. Este comportamiento es lógico, dado que la grasa es el componente menos denso de la carne con una densidad de 916.4 Kg/m^3 a 20°C (Choi y Okos, 1986). La gráfica muestra una evolución lineal con x^g excepto para concentraciones muy elevadas de grasa, para las cuales el comportamiento se desvía, disminuyendo menos el valor de la densidad total para un mismo incremento de la fracción másica de grasa. Así pues el modelo obtenido confirma que a mayor cantidad de grasa la densidad de la carne disminuye y que para un mismo contenido en grasa la densidad de la carne es menor si se trata de pollo.

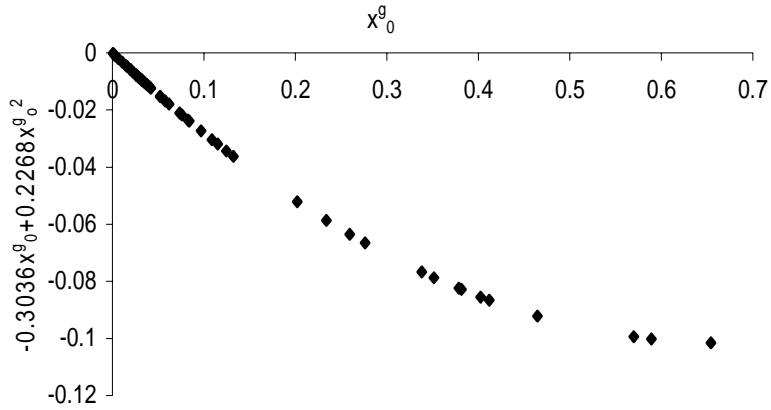


Figura 4.3 Efecto de la variable grasa en la densidad en fresco.

La Figura 4.4 representa los valores observados frente a los valores predichos para ρ_0 (g/cm^3), el grafico incluye en su diagonal principal una recta de pendiente igual a la unidad, alrededor de la cual se distribuyen a ambos lados, los puntos representados, lo cual confirma el buen resultado del modelo estadístico obtenido.

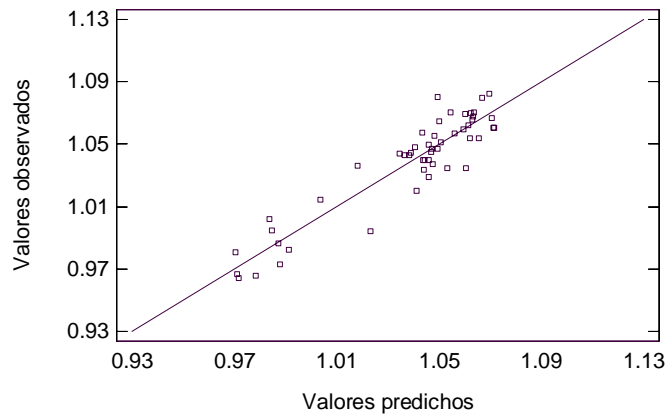


Figura 4.4. Valores de observados frente a los predichos por el modelo ajustado (ecuación 4.5).

El efecto de la variable "pollo.x⁸" tiene su explicación en la composición de la grasa de este tipo de carne. En la tabla 4.1 se presentan los porcentajes de grasas saturadas, mono-insaturadas y poli-insaturadas en carne de pollo, ternera y cerdo calculados a partir de datos de la USDA (Fuente:<http://www.nal.usda.gov/fnic/foüdcomp/>, fecha de consulta: 06/05/2005). En ella se observan diferencias en cuanto a la composición de la fase lipídica de la carne de pollo con respecto a la de cerdo y ternera. En efecto, la grasa de pollo contiene un porcentaje mucho más elevado de ácidos grasos poli-insaturados que la grasa de cerdo y ternera siendo éstos menos densos que los saturados y que los mono-insaturados al ocupar un mayor volumen para una misma masa debido a su disposición en el espacio. Esto explica que para un mismo porcentaje de grasa, la carne de pollo tenga una densidad menor. Si bien la composición de la grasa de pavo es más próxima a la de pollo que a la de ternera y cerdo, no se observó este mismo efecto por el hecho de que la carne de pavo contiene un porcentaje tan pequeño de grasa que podría considerarse despreciable a efectos de la técnica empleada.

Tabla 4.1 Composición de la fase lipídica de la carne de pollo, cerdo y ternera.

Tipo de Grasa	Pollo	Cerdo	Ternera
Saturada (%)	31	39	46
Mono-insaturada (%)	47	49	50
Poli-insaturada (%)	22	12	4
Σ Mono y Poli-insaturados (%)	69	61	54

4.5.2. Relación entre la composición de muestras de carne de cerdo fresca y su densidad.

Para el análisis de los datos se tomaron todos aquellos correspondientes a carne de cerdo fresca, incluyendo las muestras de grasa. El análisis estadístico indicó que el valor de la densidad de las muestras estuvo relacionado con el valor de la fracción másica de agua de las mismas al cuadrado (ec. 4.7).

$$\rho_0 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0.93 + 0.25 \cdot (x^w)^2 \quad R^2 = 0.99 \quad (4.7)$$

Esta relación observada es lógica, puesto que se puede considerar que la relación proteína/agua se mantiene dentro de un margen bastante estrecho entre piezas de carne. Así, mientras mayor es el valor de humedad de una pieza de carne, menor es su contenido en grasa, y viceversa, como se observa en la figura 4.5.

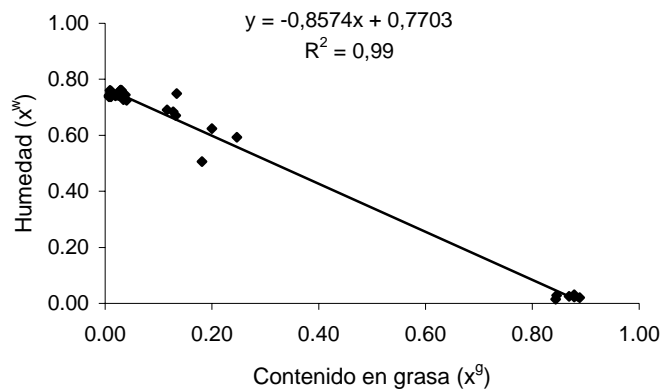


Figura 4.5. Relación entre la humedad (x^w) y el contenido en grasa (x^g).

La Figura 4.6 muestra el comportamiento de los datos después de aplicar el análisis estadístico. Los valores observados frente a valores predichos nos

muestran como los puntos se ajustan a la diagonal, confirmando la bondad del modelo.

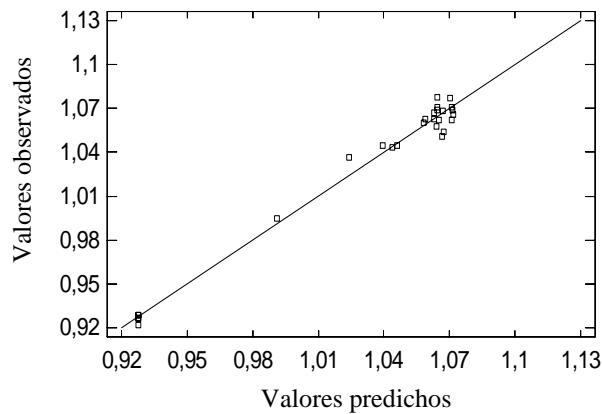


Figura 4.6. Valores de ρ_0 observados y predichos por el modelo ajustado (Ec. 4.6).

4.5.3. Cambio en la densidad de las muestras debido al proceso de congelación.

4.5.3.1. Densidad absoluta de la muestra congelada.

La Figura 4.7 muestra la relación entre la densidad de las muestras frescas y la densidad de las muestras congeladas. Se observa como el proceso de congelación de las muestras implicó un descenso en su densidad como consecuencia de la menor densidad del hielo (0.92 g/cm^3 aprox.) en comparación con el agua líquida (aproximadamente 1 g/cm^3).

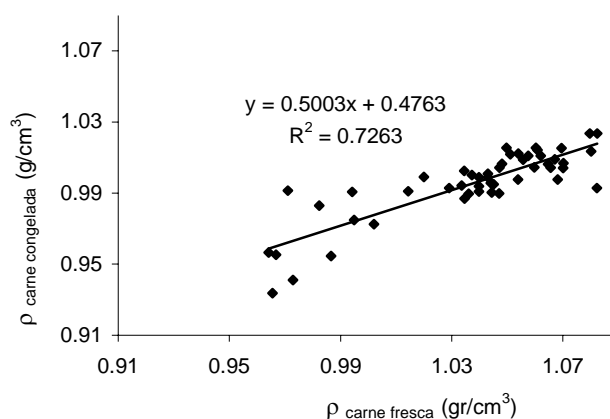


Figura 4.7. Densidad de la carne fresca (gr/cm^3) frente a la densidad de la carne congelada.

Al igual que para la densidad de la carne fresca, se planteó un análisis estadístico de regresión lineal múltiple para determinar la influencias de la composición y del tipo de carne en la densidad de la muestra congelada obteniéndose el modelo definido por la ecuación (4.8) con una correlación del 81% y unas variables significativas al 99%.

$$\rho_{\text{m-congelada}} (\text{g}/\text{cm}^3) = 1.01 - 0.12 \cdot x_0^g - 0.37 \cdot \text{Pollo} \cdot x_0^{\text{NaCl}} \quad R^2 = 0.81 \quad (4.8)$$

La Figura 4.8 muestra el efecto de la fracción másica de grasa sobre la densidad de la muestra congelada. Se observa claramente cómo la densidad de la muestra congelada disminuía al aumentar el contenido en grasa. Esto es lógico pues, como se ha citado anteriormente, la grasa es de los componentes menos densos de la carne.

En cuanto al efecto de la variable interacción entre pollo y fracción másica de cloruro de sodio ($\text{pollo} \cdot x_0^{\text{NaCl}}$), no tiene una explicación física clara, más aún si

se tiene en cuenta que su cantidad en las muestras de carne fresca es muy pequeña. En cualquier caso, introduce una variación de la densidad poco significativa. El hecho de que el efecto de x^{NaCl} sólo se dé en la carne de pollo probablemente se deba a que este tipo de carne registra una menor densidad para un mismo contenido en grasa como se ha visto anteriormente.

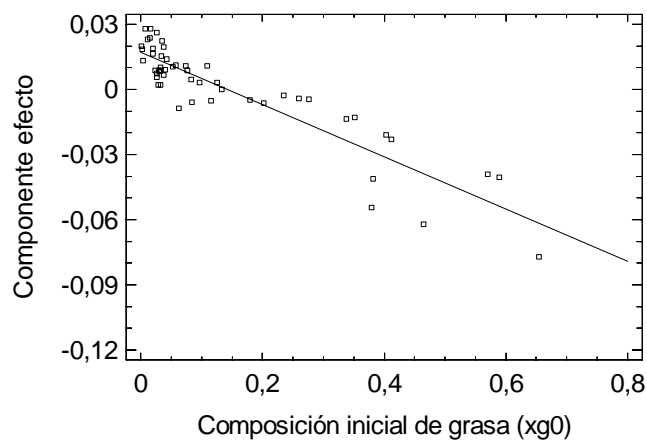


Figura 4.8. Efecto de la fracción másica de grasa en la densidad congelada. (Ec. 4.8)).

La Figura 4.9 representa los valores observados frente a los valores predichos para la densidad en muestras congeladas. Se observa un buen ajuste de sus puntos a la diagonal que confirma la linealidad del modelo.

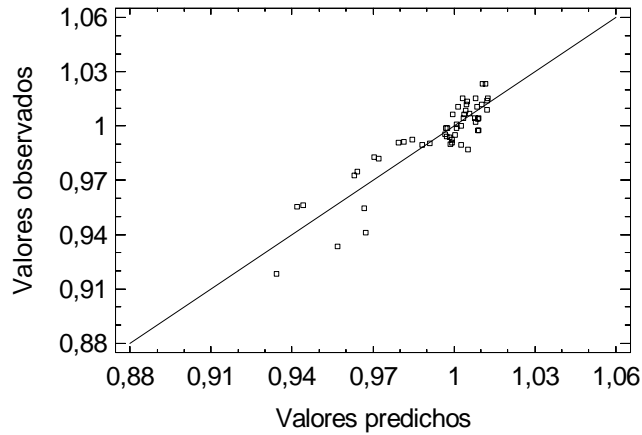


Figura 4.9. Valores de ρ_{cong} observados frente a los predichos por el modelo ajustado (Ec 4.8).

4.5.3.2. Variación relativa de la densidad tras la congelación.

Bajo el análisis de las variables tipo de carne, composición, densidad en fresco y su efecto en la variación relativa de la densidad con el proceso de congelación, se obtuvo el modelo estadístico presentado en la ecuación 4.9. Este modelo presentó una correlación con un $R^2 = 79.20\%$. Las variables densidad de la carne fresca ρ_0 y la fracción másica de grasa x^g resultaron estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 99%. La representación gráfica de los valores observados frente a los valores predichos con el modelo hallado se muestra en la Figura 4.10 los puntos se ajustan bien a una diagonal lo que corrobora la inexistencia de problemas de falta de linealidad.

$$\Delta\rho = (\rho_t - \rho_0)/\rho_0 = 0.750 - 0.756 \cdot \rho_0 - 0.140 (x^g)^2 \quad R^2 = 0.79. \quad (4.9)$$

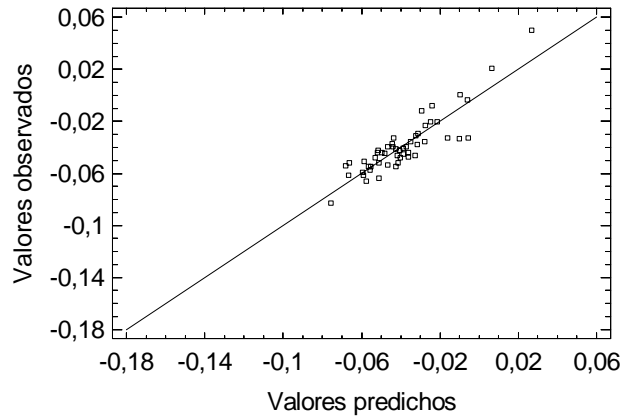


Figura 4.10. Valores de $\Delta\rho$ observados frente a los predichos por el modelo ajustado (Ec 4.9).

El modelo obtenido mostró cómo al aumentar la densidad de la muestra fresca aumentó el descenso que se produjo en la densidad de la muestra tras la congelación. Una mayor densidad de la carne fresca implica un menor contenido en grasa y por lo tanto un mayor contenido de agua. Como se ha mencionado anteriormente, el agua es la responsable de la variación de la densidad en la congelación por su cambio de estado líquido a sólido, por tanto es lógico que un mayor contenido de agua suponga una mayor variación relativa de la densidad. Sin embargo, la siguiente variable significativa, fracción másica de grasa contradice esta relación pues su coeficiente es negativo, por ello, se estudió el efecto conjunto de las dos variables respecto a la fracción másica de grasa (fig. 4.11). Tal y como se observa la resultante de sumar los efectos de ambos parámetros en la ecuación resulta en una menor disminución de la densidad cuando aumenta el contenido en grasa de la misma, tal y como cabría esperar.

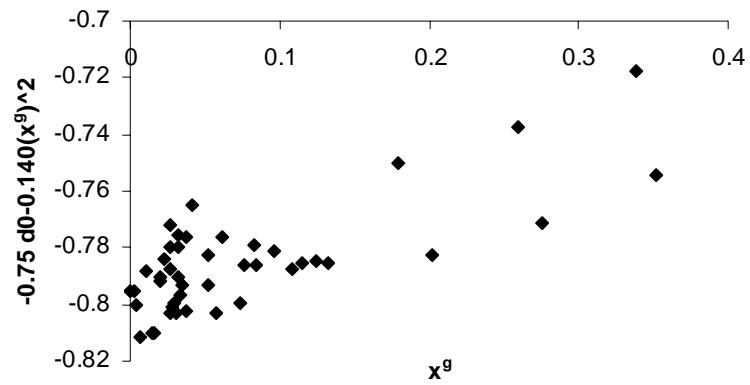


Figura 4.11. Efecto conjunto de las dos variables significativas en función de la fracción másica de la grasa (x^g)

4.5.4. Densidad de la carne salada.



Figura 4.12 Muestras de carne de cerdo (magro) saladas en sal sólida

El proceso de preparación y salado de muestras de carne de cerdo (magro y grasa) se realizó de la misma forma que se ha explicado en los capítulos

anteriores para muestras saladas en sal sólida. Los tiempos de salado empleado fueron 2, 4, 6 y 8 horas.

La figura 4.13 muestra la evolución de densidad de las muestras saladas durante (2, 4, 6 y 8 horas), los resultados son el promedio de media de tres muestras analizadas para cada tiempo de salado. Se observa una marcada diferencia entre el valor de densidad de las muestras fresca y las muestras saladas. Este valor aumenta con el tiempo de salado de las mismas, como consecuencia del aumento de la concentración de la fase líquida y el aumento de la fracción másica de las proteínas, dada la mayor deshidratación de las muestras frente a la entrada de sal durante el proceso. Puesto que la concentración de grasa en las muestras de magro fue muy pequeña, el aumento de su fracción másica como consecuencia de la deshidratación no afectó de forma importante a la variación de la densidad de las muestras de carne.

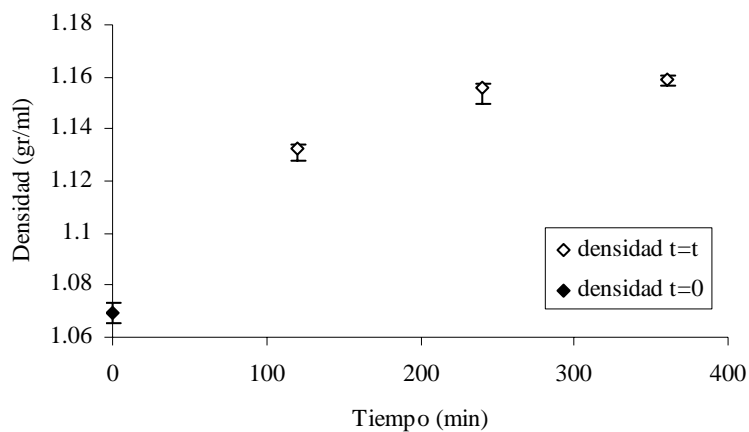


Figura 4.13 Evolución de la densidad de las muestras a lo largo del tiempo de salado.



Figura 4.14. Evolución del contenido de sal en muestras de carne de cerdo

Las siguientes ecuaciones definen las relaciones existentes en las concentraciones de cada uno de los componentes para un tiempo dado. La representación de los resultados experimentales de acuerdo con las ecuaciones (4.9) y (4.10) pueden ser usadas para verificar las diferentes determinaciones experimentales (Barat *et al*, 1998).

$$\Delta M_t^o = (M_t^o - M_0^o) / M_0^o \quad (4.10)$$

$$\Delta M_t^w = (M_t^o \cdot x_t^w - M_0^o \cdot x_0^w) / M_0^o \quad (4.11)$$

$$\Delta M_t^{\text{NaCl}} = (M_t^o \cdot x_t^{\text{NaCl}} - M_0^o \cdot x_0^{\text{NaCl}}) / M_0^o \quad (4.12)$$

$$\Delta M_t^o = \Delta M_t^w + \Delta M_t^{\text{NaCl}} \quad (4.13)$$

Donde:

ΔM_t^o : variación de masa total a tiempo t, ΔM_t^w : variación de masa de agua a tiempo t, ΔM_t^{NaCl} : variación de masa de NaCl a tiempo t; M_t^o : masa de la muestra a tiempo t de tratamiento (g); M_0^o : masa inicial de la muestra (g); x_0^w :

fracción másica de agua de la muestra a tiempo 0; x_t^w fracción másica de agua en la muestra a tiempo t; x_0^{NaCl} : fracción másica de sal en la muestra a tiempo 0, y x_t^{NaCl} : fracción másica de sal en la muestra a tiempo t.

Para verificar el ajuste de los balances de materia en los ensayos se han representado los términos de ΔM_t^w y ΔM_t^{NaCl} de las ecuaciones 4.11 y 4.12 frente a la variación de la masa total ΔM_t^0 . La figura 4.15 muestra los balances de materia para el salado de muestras de carne en sal sólida durante 2, 4, 6 y 8 horas. Si consideráramos que todos los cambios en la masa son debidos a la pérdida de agua y la ganancia de sal, los puntos deberían situarse sobre una línea recta de pendiente 1 y ordenada en el origen 0. Como podemos observar en la figura los puntos se sitúan muy próximos a la diagonal, confirmando la coherencia de los resultados obtenidos en los análisis.

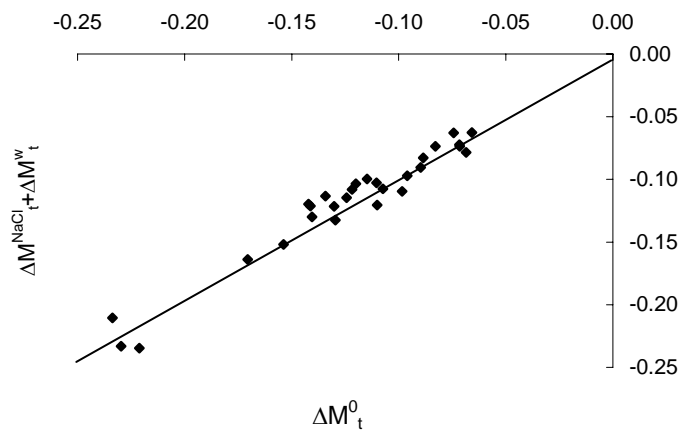


Figura 4.15. Comprobación del balance de materia durante el salado.

La figura 4.16 muestra la evolución de los valores promedios de variación de masa total (ΔM^o), agua (ΔM^w) y sal (ΔM^{NaCl}) frente a la raíz cuadrada del tiempo junto con las barras de valor equivalente a la desviación estándar. Se observó como los valores obtenidos para la variación de masa calculada según la ecuación 4.10 muestran un descenso frente al tiempo de salado debido a la deshidratación de las muestras. Durante las primeras horas de salado las proteínas muestras un incremento en la solubilidad (salting-in). Sin embargo a mayor incremento de concentración de sal, la solubilidad de las proteínas decrece (salting-out) debido principalmente a la desnaturalización proteica (Hernández- Herrero y col., 2000; Sigurgisladottir y col., 2000). Las variaciones de agua y de sal durante el salado se calcularon según las ecuaciones 4.10 y 4.11 se observa como mediante el salado en sal sólida las muestras presentan una pérdida de agua debida a los gradientes de concentración en la interface y los gradientes de presión que producen flujos de salida de agua en las primeras horas de salado. Cabe notar que las muestras no alcanzaron el equilibrio de z^{NaCl} para los tiempos de salado empleados durante esta experiencia.

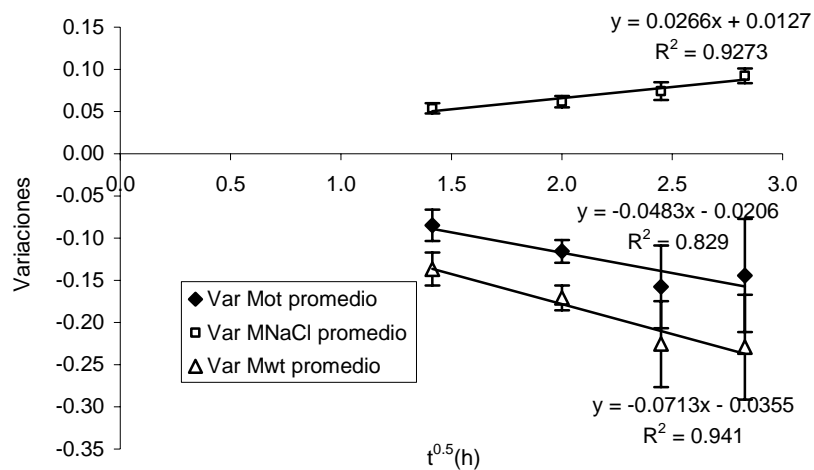


Figura 4.16. Variación de la masa total (ΔM^o), agua (ΔM^w) y sal (ΔM^{NaCl}) de las muestras de carne frente a la raíz cuadrada del tiempo.

La figura 4.17 muestra la evolución de los valores promedios de fracción másica de agua, sal y concentración de sal en la fase líquida $z^{NaCl} = x^{NaCl} / (x^{NaCl} + x^w)$ frente a la raíz cuadrada del tiempo. Se observa un comportamiento lineal de los valores mostrados frente a la raíz cuadrada del tiempo, lo que manifiesta el importante papel jugado por los procesos difusionales durante el salado (Andrés et al., 2002). Asimismo, se observa que aunque los valores de z^{NaCl} frente al tiempo no alcanzan la concentración de una salmuera saturada para el tiempo final de salado empleado durante esta experiencia, éstos presentan un comportamiento que permite pensar que al aumentar el tiempo de salado se alcanzaría el valor de equilibrio. ($y = 0.25$ concentración indicada con la línea horizontal en la figura).

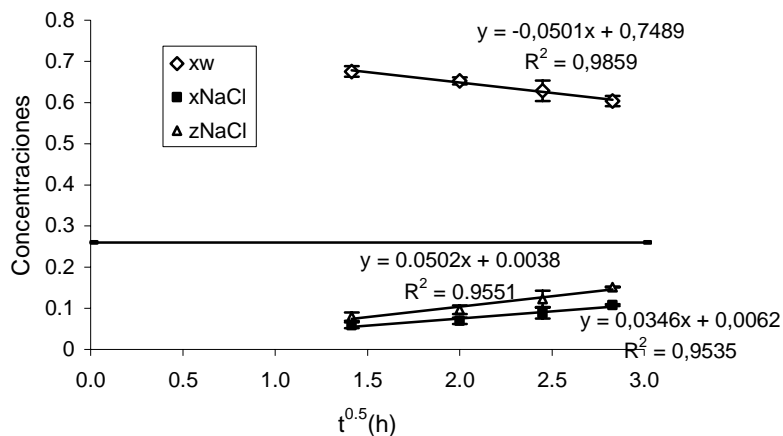


Figura 4.17. Evolución de la concentración de sal en fase líquida (z^{NaCl}), fracción másica de cloruro sódico (x^{NaCl}) y agua (x^w) en las muestras de magro frente a la raíz cuadrada del tiempo.

Para determinar la dependencia de las piezas de carne en cada momento en función de su densidad se realizó un análisis estadístico. Como resultado de

dicho análisis se obtuvo que para piezas de carne con bajo contenido en grasa, el valor de la densidad en cada momento depende de la raíz cuadrada de la concentración de sal en la fase líquida de la carne (z^{NaCl}), como se muestra en la ecuación 4.14, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.70. Igualmente, se observa un comportamiento lógico en la ecuación obtenida, ya que conforme aumenta la concentración de sal en la fase líquida de la muestra, aumenta la densidad de la misma, no sólo por el hecho de que a mayor concentración de sal en la fase líquida es mayor la densidad de dicha fase, sino también por el hecho de que conforme aumenta el valor de z^{NaCl} también avanza la deshidratación de las muestras (ya que la salida de agua es mayor que la entrada de sal), y por lo tanto aumenta la proporción de la fase proteica de las muestras.

$$\rho_t \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.05 + 0.31 \cdot (z^{\text{NaCl}})^{0.5} \quad R^2 = 0.70 \quad (4.14)$$

La figura 4.18 muestra los valores observados para ρ_t frente a valores predichos, podemos observar como el conjunto de puntos se ajustan a la diagonal, aunque se observa una dispersión de los valores excesiva, por lo que convendría trabajar sobre la técnica para obtener mejores ajustes.

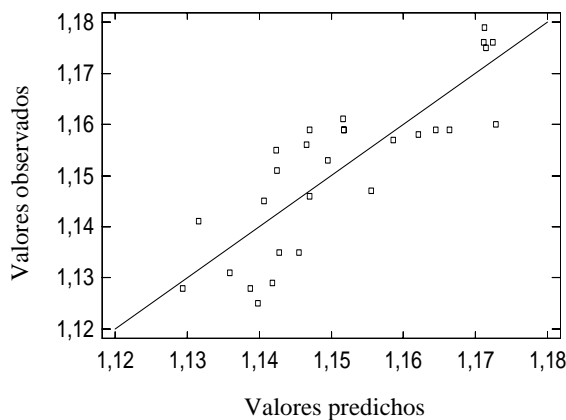


Figura 4.18. Valores de ρ_t observados y predichos por el modelo ajustado (Ec.4.14).

4.5.5. Estudio de la bondad de los ajustes obtenidos como herramienta para la predicción de la evolución de la composición de la carne durante el proceso de salado.

Para comprobar el ajuste de las ecuaciones de predicción se presentan a continuación dos sistemas de ecuaciones en función de la densidad y composición fisicoquímica de las muestras.

4.5.5.1. Estimar las fracciones másicas de agua y sal en función de la densidad.

En primer lugar, y con base a la ecuación (4.7) que muestra la dependencia de la densidad de la carne fresca con su contenido en agua $(x^w)^2$, y suponiendo para la carne fresca una relación agua/proteína constante e igual a 3.65, se estimó para cada muestra de carne de cerdo empleada en el estudio de salado su composición inicial, mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones.

$$\rho_0 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0.93 + 0.25 \cdot (x^w)^2 \quad (4.7)$$

$$\frac{x^w}{x^p} = 3.65 \quad (4.15)$$

$$x^w + x^p + x^g = 1 \quad (4.16)$$

A continuación se procedió a estimar para cada muestra de carne, con base a su variación de densidad en el tiempo, su concentración de sal en la fase líquida. Una vez estimado dicho valor, y empleando las ecuaciones que se muestran a continuación, se procedió a estimar la fracción másica de cada uno de los componentes de la carne (agua, sal, grasa y proteínas) para cada tiempo de salado.

$$\rho_t (\text{g/cm}^3) = 1.05 + 0.31 \cdot (z^{\text{NaCl}})^{0.5} \quad (4.14)$$

$$z^{\text{NaCl}} = \frac{x^{\text{NaCl}}}{x^w + x^{\text{NaCl}}} \quad (4.17)$$

$$x_t^w + x_t^p + x_t^g + x_t^{\text{NaCl}} = 1 \quad (4.18)$$

$$M_0^o \cdot x_0^g = M_t^o \cdot x_t^g \quad (4.19)$$

$$M_0^o \cdot x_0^p = M_t^o \cdot x_t^p \quad (4.20)$$

En la figura 4.19 se muestra los valores predichos de las fracciones másicas de agua y sal, tanto en base seca como en base húmeda, frente a los valores experimentales. Tal y como se observa la relación es relativamente adecuada en el intervalo de valores en los que se producen los cambios en la composición de las muestras, por lo que el método parece adecuado para predecir la evolución de la composición de la carne durante el salado.

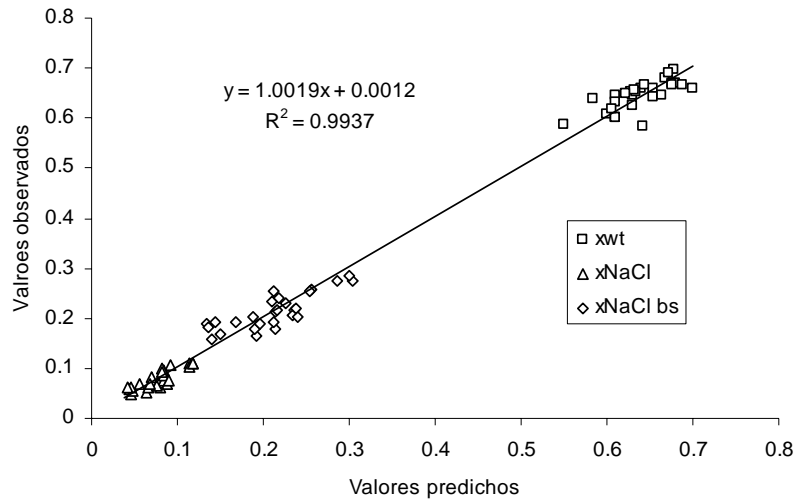


Figura 4.19. Valores predichos de las fracciones másicas de agua y sal, tanto en base seca como en base húmeda, frente a los experimentales

4.5.5.2. Estimación de las variaciones de masa de sal y agua en función del análisis estadístico de los valores de densidad.

Siguiendo la metodología anterior y empleando las ecuaciones que se presentan a continuación se obtuvo mediante el análisis estadístico una ecuación para el modelo que relaciona la variación de la masa de sal y de agua de las muestras en el tiempo frente a la variación de la densidad de las muestras en el tiempo. La figura 4.20 muestra los valores observados frente a valores predichos confirmando la aceptación del modelo estadístico obtenido.

$$\rho_0 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0,93 + 0,25 \cdot (x^w)^2 \tag{4.7}$$

$$\frac{x^w}{x^p} = 3.65 \tag{4.15}$$

$$x_t^w + x_t^p + x_t^e + x_t^{NaCl} = 1 \tag{4.21}$$

$$\Delta M_t^{NaCl} = 27.61 - 49.3 \cdot \rho_t + 22.07 \cdot (\rho_t)^2 - 0.72 \cdot \Delta \rho \quad R^2 = 0.84 \quad (4.22)$$

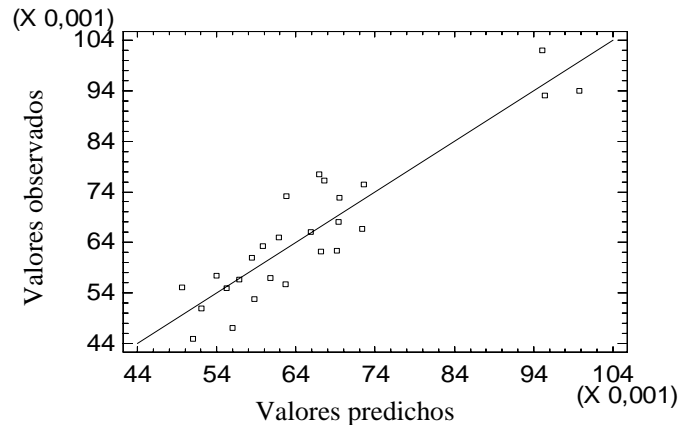


Figura 4.20. Valores de ΔM_t^{NaCl} observados y predichos por el modelo ajustado (Ec 4.22).

$$\Delta M_t^w = 4.67 - 4.31 \cdot \rho_t + 20.275 \cdot (\Delta \rho_t)^2 \quad R^2 = 0.64 \quad (4.23)$$

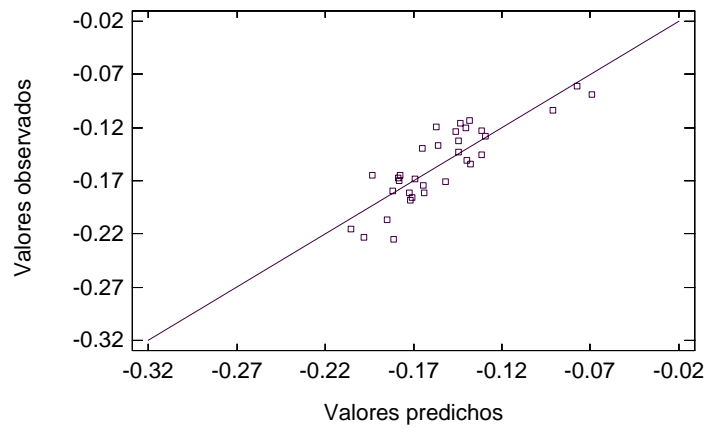


Figura 4.21. Valores de ΔM_t^w observados y predichos por el modelo ajustado (Ec.4.22).

Empleando la ecuación 4.22 obtenemos el valor de la masa de sal en el tiempo ΔM_t^{NaCl} y de la ecuación 4.23 tenemos los valores de la variación de la masa en el tiempo (ΔM_t^w), replazándolos en las ecuaciones 4.12 y 4.11, considerando $x^{\text{NaCl}}_0 = 0$ y empleando el valor obtenido para x^w_0 de la ecuación 4.15 obtenemos los valores supuestos de x_t^{NaCl} y x_t^w para cada pieza de carne.

La figura 4.22 muestra los valores predichos de las fracciones másicas de agua y sal, tanto en base seca como en base húmeda, de muestras de carne de cerdo salada. Se observa una relación adecuada en el intervalo de valores en los que se producen los cambios en la composición de las muestras, por lo que el método parece adecuado para predecir la evolución de la composición de la carne durante el salado.

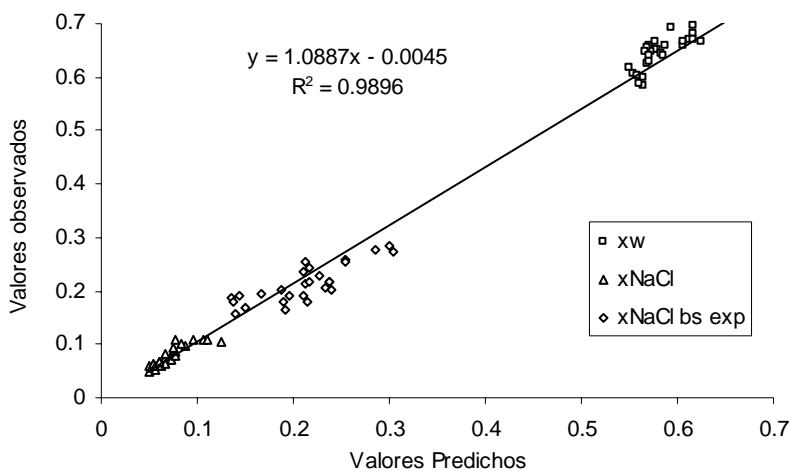


Figura 4.22. Valores predichos de las fracciones másicas de agua en carne de tapa y lomos de cerdo, en base seca y húmeda.

Empleando la ecuación estadísticas de predicción que relaciona los valores de x^{NaCl} y x^w de las muestras saladas con los valores de densidad medidos, obtenemos las siguientes ecuaciones.

$$x_t^w = -24.3 + 44.77\rho_t - 20.03*(\rho_t)^2 \quad R^2=0.81 \quad (4.24)$$

$$x_t^{\text{NaCl}} = 37.5 - 67.21\rho_t + 30.19*(\rho_t)^2 - 9.01*(\Delta\rho_t)^2 \quad R^2=0.88 \quad (4.25)$$

La figura 4.23 muestra los valores predichos de las de las fracciones másicas de agua y sal, tanto en base seca como en base húmeda, que se obtuvieron empleando las ecuaciones 4.24 y 4.25 (obtenidas del análisis estadístico) frente a los valores experimentales podemos observar al igual que en los casos anteriores una relación adecuada en el intervalo de valores en los que se producen los cambios en la composición de las muestras, por lo que el método parece adecuado para predecir la evolución de la composición de la carne de cerdo durante el proceso de salado.

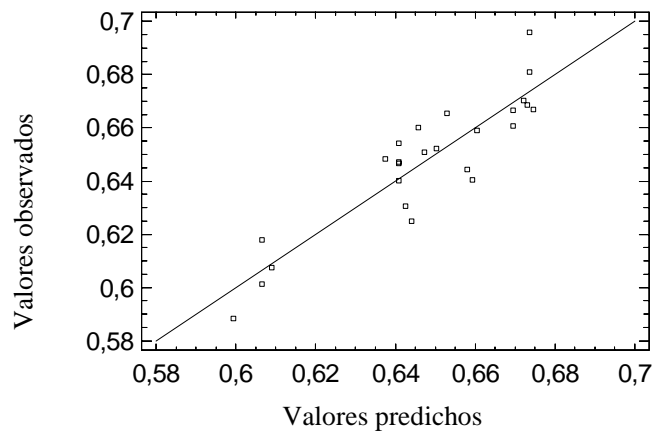


Figura 4.23. Valores de x_t^w , observados y predichos por el modelo ajustado (Ec.4.24 y 4.25).

La figura 4.24 y 4.25 muestran los valores predichos de las fracciones másicas de agua y sal, tanto en base seca como en base húmeda, de muestras de carne y lomos de cerdo salados. Se observa una relación adecuada en el intervalo de valores en los que se producen los cambios en la composición de las muestras, por lo que el método parece adecuado para predecir la evolución de la composición de la carne durante el salado

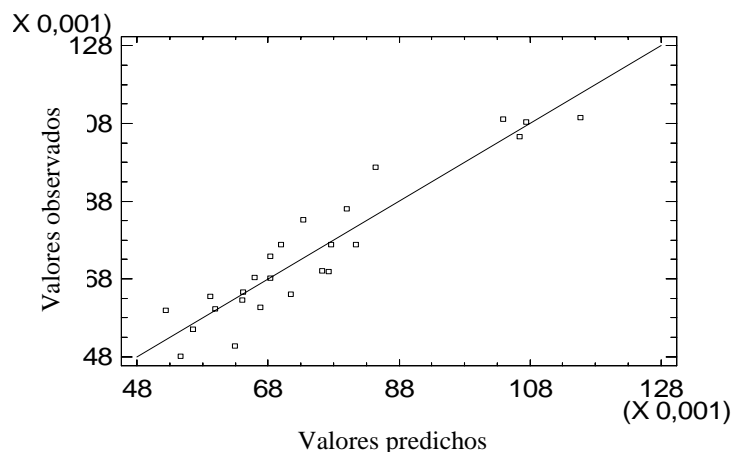


Figura 4.24. Valores de x^{NaCl}_t observados y predichos por el modelo ajustado

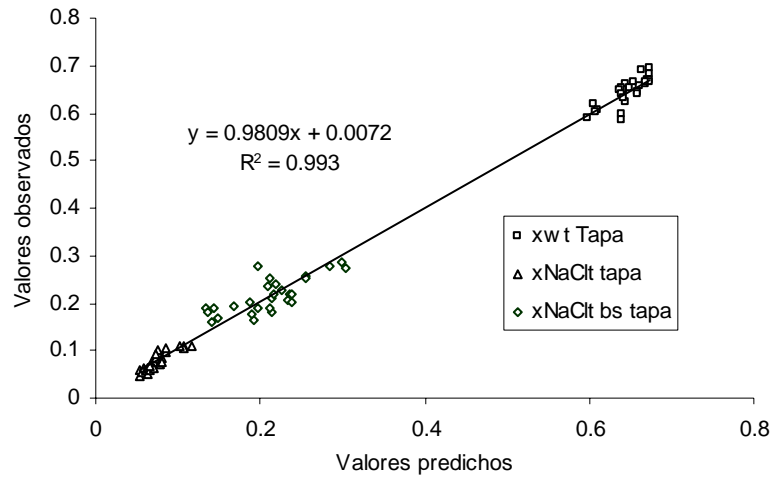


Figura 4.25. Valores predichos de las fracciones másicas de agua en carne de tapa y lomos de cerdo, en base seca y húmeda.

4.6. Conclusiones.

Los resultados obtenidos del estudio de densidad en diferentes tipos de carnes permitieron desarrollar un método de predicción de la composición de diferentes tipos de carne fresca y congelada a través de las medidas de densidad por el método de Arquímedes.

Existe una relación estadísticamente significativa entre el valor de la densidad medida en las muestras de magro basado en el principio de Arquímedes y su composición, tanto en fresco, congelado como a lo largo del proceso de salado.

Los resultados obtenidos, junto con los análisis realizados indican que la medida de la densidad contribuye a la caracterización de muestras de magro y grasa, tanto en su estado fresco inicial, como en sus cambios a lo largo del proceso de salado, por lo que pueden representar un método de medida y control no destructivos de fácil aplicación y de muy bajo coste.

Los modelos de predicción obtenidos a través de las medidas de densidad de tapa y lomos de cerdo salados nos permiten conocer la concentración de cloruros en ese momento, por lo tanto podría pensarse en la utilización de esta técnica a nivel industrial.

4.8. Bibliografía.

- Ashrae. 1981. Thermal properties of foods. In *Fundamentals Handbook. American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers*, New York.
- Choi, Y. and Okos, M. R. 1985. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In *Food Engineering and Process Applications*, Vol. 1, Transport Phenomena, eds Le Maguer, M. & Jelen, P. Elsevier Applied Science, London.
- Deumier, F.; Mensa, F.; Heriard-Dubreuf, B. and Collignan, A. 1997. Control of Immersion Processes: A Novel System for Monitoring Mass Transfers Tested with Herring Brining. *Journal of food Engineering*, vol. 32, pp. 293-311.
- Del Valle, F. R. and Nickerson, J. T. R. 1967. Studies on salting and drying fish. I. Equilibrium considerations in salting. *Journal of Food Science*, vol. 32, pp. 173-179.
- Lozano, J. E.; Rotstein, E. and Urbicain, M. J. 1983. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. *Journal of Food Science*, vol. 48, pp. 1497-1553.
- Mannapperuma, J. D. and Singh, R. P. 1989. A computer-aided method for the prediction of properties and freezing/thawing times of foods. *Journal of Food Engineering*, vol. 9, no.4, pp. 275-304.

- Marousis, S. N. and Saravacos, G. D. 1990. Density and porosity in drying starch materials. *J. Food Science*, vol. 55, no.5, pp.1367-1371.
- Meffert, H. F. T. 1983. History, aims, results and future of thermophysical properties work within COST 90. In *Thermophysical Properties of Foods*, eds Jowitt, R.; Escher, F.; Hall-Strom, B.; Meffert, H.F.T.; Spiess, W. E. L. and Vos, G. Applied Science Publishers, London, pp. 229-61.
- Rahman. M. S. and Driscoll. R. H. 1994. Thermal conductivity of seafoods: calamari, octopus and prawn. *Food Australia*, vol. 43, pp.356-360.
- Rahman. M. S. and Driscoll. R. H. 1994. Density of fresh and frozen seafood. *J. Food Process Engng*, vol. 17, pp. 121-140.
- Rahman, M. S. and Potluri. P. L. 1990. Shrinkage and density of squid flesh during air drying. *J. Food Engng*, vol. 12, pp. 133-143.
- Rahman, M. S.; Perera, C.O.; Dong Chen, X.; Driscoll, R. H. and Potluri, R.P. 1996. Density, Shrinkage and Porosity of Calamari Mantle Meat during Air Drying in a Cabinet Dryer as a Function of Water Content. *Journal of Food Engineering*, vol.30, pp. 135-145.
- Sanz, P. D.; Alonso, M. D. and Mascheroni, R. H. 1987. Thermophysical properties of meat products: General bibliography and experimental values. *Trans. ASAE*, vol. 30, no, 1, pp. 283.

CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

El estudio de la transferencia de materia y modificación de la estructura de la carne durante el salado, revela el importante papel de la misma en los procesos de salado de productos cárnicos. Los fenómenos de “salting in” y “salting out” de las proteínas dependientes de la concentración de sal de la salmuera provocan la aparición de discontinuidades en el comportamiento de la carne. Todos los análisis de la estructura asociados al nivel de salado reflejan profundas modificaciones como consecuencia de éste.

Los resultados obtenidos al estudiar la relación entre las propiedades dieléctricas con el nivel de salado de la carne, muestran una clara dependencia entre dichos valores. En general el valor de la ϵ' es más dependiente de humedad mientras que el de ϵ'' , el cual tiene una relación más clara con la concentración de sal. La utilización de ambas relaciones permitiría obtener un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas a partir del cual se podría determinar la concentración de sal y la humedad de las muestras. El inconveniente que presenta este sistema de medida es que debe ser empleado con muestras de composición uniforme, puesto que el resultado está relacionado con el valor conjunto de una amplia zona del producto. Otro inconveniente es que la medida debe realizarse a nivel superficial.

El equipo desarrollado para realizar medidas de conductividad eléctrica de productos cárnicos ha permitido obtener unos resultados preliminares muy interesantes. Las principales ventajas del sistema de medida son la posibilidad de desarrollar equipos de muy bajo coste, la obtención de medidas de conductividad puntuales, rápidas y a la profundidad deseada. Sin embargo, el prototipo desarrollado hasta ahora necesita de una serie de mejoras hasta llegar a la versión final.

Los estudios realizados para relacionar los valores de densidad de carne fresca congelada y salada (medida siguiendo el principio de Arquímedes) con la composición del producto analizado, han permitido obtener una serie de correlaciones razonables. La principal ventaja de este sistema es su sencillez y economía, mientras que los principales inconvenientes son la generación de efluentes, obtención de medidas globales y en algunos casos falta de precisión de las medidas.

BIBLIOGRAFIA

- Andrés, A. I.; Ruiz, j (2001). “Tecnología del salazonado del jamón ibérico.”
En: Ventanas, J., Tecnología del jamón ibérico: de los sistemas tradicionales a la explotación racional del sabor y el aroma. Editorial Mundiprensa. pp. 231-253.
- Bacus, J.N., (1986) “Fermented meat and poultry products.” *Adv-Meat-Res.*, v. 2, pp. 123-164.
- Huang, Y., Cavinato, A. G., Mayes, D. M., Bledsoe, G. E., & Rasco,
- Ik, S. C., Jin, H. K., Hyeon, W. K., Hyung, C. K., Yoon, K. L., Ki, M.P., et al. (1996). Measurement of mayonnaise salt content by nearinfrared reflectance spectroscopy. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 28(1), 40–43.
- Lantry, B. F., Stewart, D. J., Rand, P. S., & Mills, E. L. (1999). Evaluation of total-body electrical conductivity to estimate wholebody water content of yellow perch, *Perca flavescens*, and alewife,
- L. Gallart-Jornet, J. M. Barat, T. Rustad, U. Erikson, I. Escriche, P. Fito (2007) A comparative study of brine salting of Atlantic cod (*Gadus morhua*) and Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Journal of Food Engineering*, 79(1): 261-270.
- Lin, M., Cavinato, A. G., Huang, Y., & Rasco, B. A. (2003). Predicting sodium chloride content in commercial king (*Oncorhynchus tshawytscha*) and chum (*O. keta*) hot smoked salmon fillet portions by short-wavelength near-infrared (SW-NIR) spectroscopy. *Food Research International*, 36(8), 761–766.

- Marchello, M. J., McLennan, J. E., Dhuyvetter, D. V., & Slinger, W. D. (1999). Determination of saleable product in finished cattle and beef carcasses utilizing bioelectrical impedance technology. *American Society of Animal Science*, 77(11), 2965–2970.
- Palmia, F., Becchi, F., Zanardi, S., Pelagatti, A., & Busolli, C. (1997). Evaluation of salt content in raw hams using selective electrode. *Industria Conserve*, 72(3), 227–238.
- Prändl, O., 1994. “Tecnología e higiene de la carne.” Editorial Acribia.
- Sarosi, E., Polak, A., Vamos, D., & Kardos, E. (1989). Methode zur Schnellbestimmung des salzgehaltes in einigen fleischerzeugnissen. *Fleisch*, 43(11), 217–218.
- Sayas, M. E. (1997). “Contribuciones al proceso tecnológico de elaboración del jamón curado: aspectos físicos, fisicoquímicos y ultraestructurales en los procesos de curado tradicional y rápido.” Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Shiinoki, Y., Motouri, Y., & Ito, K. 1998. On-line monitoring of moisture and salt contents by the microwave transmission method in a continuous salted butter-making process. *Journal of Food Engineering*, 38(2), 153–167.
- T.T. Haseth, B. Egeland, F. Bjerke, O. Sorheim (2007) Computed tomography for quantitative determination of sodium chloride in ground pork and dry-cured hams. *Journal of Food Science*, 72(8): E420-E427.

Visier, A., (1980). "Industria de la carne: salazones y chacinería." Editorial Aedos.

Whitaker, J.R., (1978). "Biochemical changes occurring during fermentation of high-protein food." *Food technology*, 32 (5), pp. 175-180.

ANEXOS

*Tabla A.1.1.
Experiencias para el estudio de la cinética de salado
Valores de composición de las muestras de carne de cerdo saladas en salmueras del 5, 15 y 25%.*

t(horas)	salmuera 5%			salmuera 15%			salmuera 25%		
	w_x	x_g	$\frac{NaCl}{x}$	w_x	x_g	$\frac{NaCl}{x}$	w_x	x_g	$\frac{NaCl}{x}$
0	0.717	0.035	0.004	0.706	0.049	0.005	0.667	0.037	0.005
0	0.725	0.024	0.004	0.715	0.047	0.007	0.715	0.008	0.005
0	0.706	0.025	0.004	0.729	0.055	0.006	0.709	0.036	0.005
96	0.843	0.029	0.033	0.742	0.047	0.127	0.584	0.021	0.165
96	0.832	0.002	0.033	0.735	0.060	0.119	0.582	0.011	0.174
96	0.826	0.008	0.035	0.728	0.006	0.113	0.580	0.011	0.170
192	0.852	0.005	0.040	0.743	0.033	0.125	0.591	0.039	0.174
192	0.854	0.020	0.036	0.776	0.023	0.122	0.591	0.037	0.172
192	0.847	0.015	0.042	0.761	0.022	0.115	0.582	0.022	0.176
288	0.864	0.008	0.028	0.851	0.006	0.060	0.611	0.010	0.171
288	0.842	0.021	0.032	0.844	0.003	0.059	0.620	0.011	0.183
288	0.862	0.006	0.028	0.844	0.005	0.058	0.605	0.017	0.156
384	0.825	0.005	0.027	0.835	0.012	0.055	0.597	0.007	0.178
384	0.859	0.007	0.027	0.846	0.003	0.053	0.601	0.003	0.191
384	0.859	0.010	0.030	0.856	0.005	0.057	0.646	0.003	0.191

*Tabla A.1.2
Experiencias para el estudio de la cinética de las muestras tras distintos tratamientos de Salado-Rehidratación-DSC
Valores de composición de las muestras de carne de cerdo saladas en salmueras del 5, 15 y 25%*

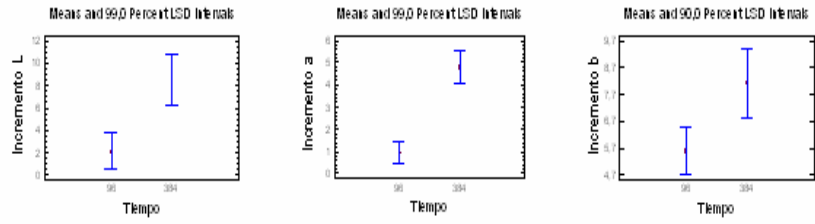
t(horas)	Salmuera 5%			Salmuera 15%			Salmuera 25%		
	x^w	x^s	x^{NaCl}	x^w	x^s	x^{NaCl}	x^w	x^s	x^{NaCl}
0	0.753	0.026	0.002	0.753	0.026	0.002	0.753	0.026	0.002
0	0.750	0.029	0.002	0.750	0.029	0.002	0.750	0.029	0.002
0	0.742	0.049	0.002	0.742	0.049	0.002	0.742	0.049	0.002
96	0.814	0.008	0.051	0.734	0.016	0.093	0.600	0.014	0.184
96	0.810	0.008	0.051	0.735	0.013	0.090	0.589	0.013	0.173
96	0.807	0.013	0.051	0.735	0.013	0.093	0.580	0.024	0.175
384	0.851	0.200	0.025	0.770	0.008	0.123	0.593	0.029	0.200
384	0.853	0.008	0.026	0.763	0.013	0.122	0.601	0.011	0.191
384	0.854	0.005	0.025	0.766	0.010	0.124	0.602	0.011	0.200

Tabla A.1.3. Temperaturas de desnaturalización proteica. M.F. Muestra fresca S.4. Salado 4 días H. Rehidratación.

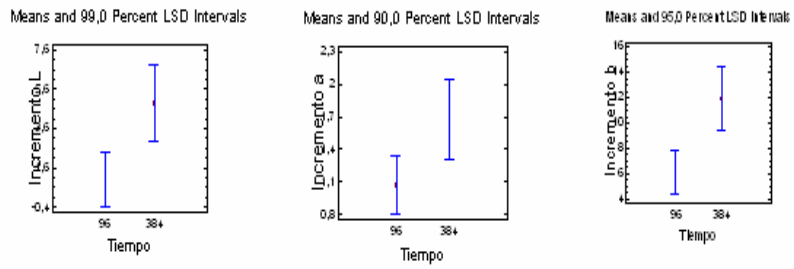
Salmuera	Miosina						Actina					
	DH _f (mJ/mg)	T _d ^o	T _d ^{min}	T _d ^f	DH _f (mJ/mg)	T _d ^o	T _d ^{min}	T _d ^f	DH _f (mJ/mg)	T _d ^o	T _d ^{min}	T _d ^f
	1.9306	52.4	61.9	76.9					0.3078	71.3	81.2	89.7
	0.4344	50.1	60.4	67.1	0.1712	67.1	72.0	78.3	0.0649	79.0	81.0	87.0
	1.1349	49.8	67.7	74.1					0.2215	78.2	81.9	87.1
	0.6956	53.1	62.3	68.1	1.2616	54.2	72.7	76.4	0.1491	75.9	80.2	82.9
5	0.1600	54.1	58.9	62.0	0.0312	61.3	64.7	67.3	0.2163	68.0	71.8	79.1
5	0.0984	51.1	56.6	62.2					0.3000	65.0	70.1	77.7
5	0.1884	53.0	59.7	64.4	0.0331	64.9	68.0	70.6	0.0700	71.6	73.0	78.8
15	0.0317	53.9	56.8	60.0	0.0164	61.1	65.0	67.4	0.0747	68.3	71.1	75.0
15	0.0519	60.2	63.6	68.7					0.2238	69.4	72.9	80.3
25	0.0415	64.5	68.9	72.7					0.0553	73.1	76.5	79.6
25	0.0760	53.3	59.0	65.8					0.4027	66.8	75.6	82.7
5	0.0108	59.0	60.9	62.3					0.0051	63.9	65.2	65.8
15	0.1303	53.3	59.6	67.0	0.0240	68.6	73.7	76.1	0.0274	78.0	81.5	83.6
15	0.0409	65.0	66.0	69.2					0.0554	69.4	75.2	79.2
25	0.5399	59.6	64.3	68.9					0.2105	69.8	73.9	81.0
5	0.2310	52.2	62.0	65.1	0.0337	66.8	71.0	72.9	0.0507	72.5	75.7	79.0
5	0.4633	57.5	64.7	71.5					0.0806	74.0	77.9	80.3
15	0.1577	55.5	63.4	65.9					0.1706	66.7	73.2	78.3
15	0.1783	57.7	62.8	68.4					0.1185	72.3	76.6	78.4
25	0.0612	58.5	62.3	66.4					0.0253	70.0	77.3	80.3

Figuras A.1.4
 Estadística del cambio relativo de color (Respecto a la muestra fresca)
 Influencia del tiempo de proceso:

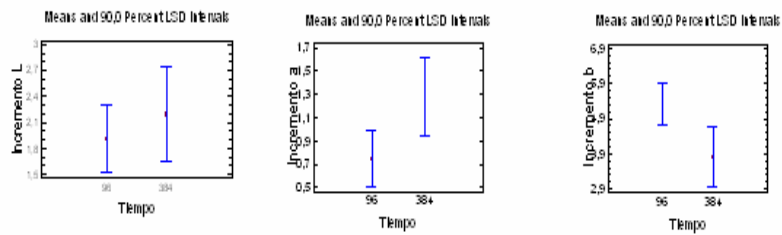
Salmuera 5%



Salmuera del 15%



Salmuera del 25%



A.2.1 Valores de propiedades dieléctricas y composición de las muestras de carne salada.

Tabla A.2.1 Valores de ϵ' y ϵ'' frente a conductividad eléctrica (CE), x^w , x^{NaCl} y z^{NaCl} , en muestras de carne saladas con salmueras de 5, 15 y 25% y sal sólida.

		tiempo	muestra	x^w	x^{NaCl}	z^{NaCl}	CE	ϵ' 2.45GHz d2	ϵ'' 2.45GHz d2	ϵ' 0.915GHz d2	ϵ'' 0.915GHz d2
Sal Sólida	2h	M1	0.675	0.066	0.089	0.315	43.761	46.029	50.385	99.170	
	2h	M2	0.685	0.064	0.086	0.358	45.128	50.078	51.718	109.364	
	4h	M3	0.657	0.065	0.090	0.357	42.223	51.699	49.135	114.172	
	4h	M4	0.672	0.067	0.091	0.366	42.351	46.557	49.183	100.648	
	6h	M5	0.638	0.079	0.110	0.421	42.273	53.624	49.536	118.695	
	6h	M6	0.657	0.078	0.107	0.421	40.478	46.363	47.442	100.318	
	8h	M7	0.623	0.082	0.117	0.466	39.129	53.104	46.451	117.961	
	8h	M8	0.624	0.084	0.118	0.469	38.692	58.474	46.032	132.112	
Salmuera 25%	2h	M9	0.681	0.070	0.094	0.423	45.478	57.665	52.386	129.323	
	2h	M10	0.697	0.071	0.092	0.419	44.768	52.890	51.557	117.145	
	4h	M11	0.663	0.082	0.110	0.531	43.439	64.066	50.543	146.491	
	4h	M12	0.678	0.084	0.110	0.480	44.444	63.256	51.586	144.086	
	6h	M13	0.642	0.095	0.129	0.518	42.773	69.791	50.143	161.415	
	6h	M14	0.664	0.094	0.124	0.506	43.178	69.929	50.547	161.673	
	8h	M15	0.643	0.096	0.130	0.515	43.116	74.119	50.593	172.786	
	8h	M16	0.642	0.096	0.130	0.526	40.330	73.911	48.120	172.502	
Salmuera 15%	2h	M17	0.723	0.038	0.050	0.368	51.467	44.323	57.207	93.753	
	2h	M18	0.722	0.039	0.052	0.389	49.598	48.008	55.498	104.072	
	4h	M19	0.702	0.055	0.072	0.368	49.387	53.619	55.047	119.256	
	4h	M20	0.737	0.052	0.066	0.401	49.666	52.181	55.797	114.883	
	6h	M21	0.737	0.062	0.078	0.466	48.399	59.319	54.574	134.131	
	6h	M22	0.720	0.062	0.080	0.471	50.490	60.158	56.634	135.808	
	8h	M23	0.690	0.071	0.093	0.513	48.480	64.494	54.694	147.723	
	8h	M24	0.703	0.072	0.093	0.535	46.946	66.493	53.306	153.282	
Salmuera 5%	2h	M25	0.752	0.025	0.033	0.222	53.663	34.689	58.450	69.198	
	2h	M26	0.760	0.027	0.034	0.228	54.340	34.905	59.222	69.403	
	4h	M27	0.747	0.032	0.042	0.242	55.173	38.212	59.953	78.355	
	4h	M28	0.758	0.033	0.041	0.246	53.029	38.452	58.088	79.496	
	6h	M29	0.751	0.031	0.040	0.261	54.234	38.939	59.263	80.289	
	6h	M30	0.762	0.035	0.044	0.270	55.106	42.030	60.031	88.534	
	8h	M31	0.758	0.039	0.049	0.318	54.023	43.803	58.877	93.681	
	8h	M32	0.760	0.038	0.048	0.296	53.916	43.621	59.060	92.858	

A.2.2. Graficas del análisis estadístico.

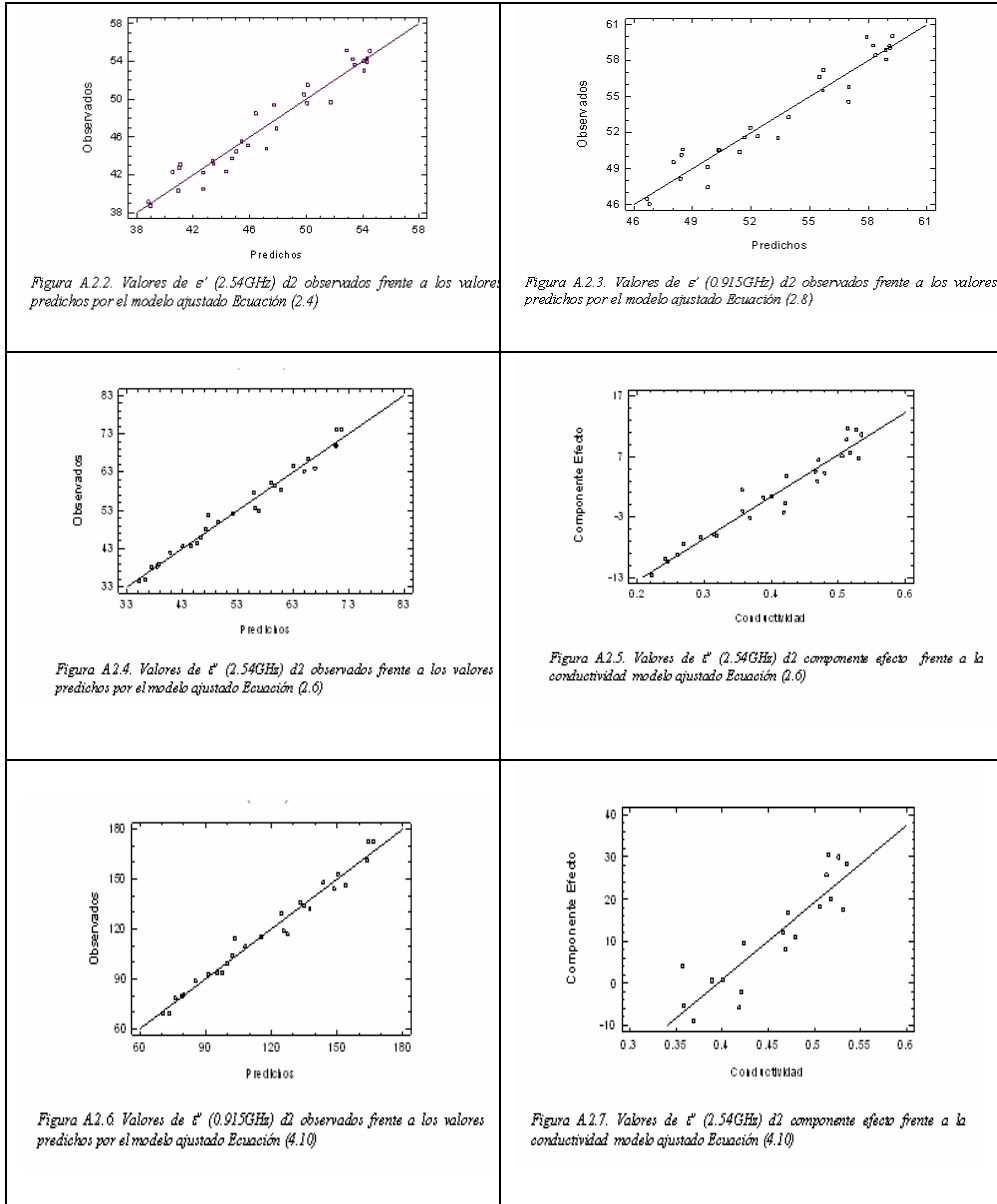


Tabla A 3.1. Valores de conductividad promedio (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de carne triturada con diferentes niveles de sal y días de post-salado. (Figura 3.6)

% sal	Muestra	1 día		2 días		6 días		8 días		9 días		11 días	
		Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS
0.00	M1	17.252	0.260	23.313	0.241	27.855	0.458	21.981	0.432	24.643	0.430	22.038	0.063
1.00	M2	24.250	3.784	24.944	0.420	24.876	0.636	27.240	1.005	23.346	0.144	24.531	0.697
1.00	M3	12.099	0.238	17.211	3.211	25.942	0.090	27.406	0.701	23.575	0.354	24.045	0.332
1.00	M4	27.350	2.529	33.339	0.404	39.214	1.023	33.556	1.211	32.916	1.244	34.962	0.257
2.00	M5	38.255	3.252	32.164	1.377	47.991	2.946	35.672	1.570	37.168	0.948	36.908	0.025
2.00	M6	22.433	1.571	38.843	1.604	41.427	0.067	37.635	2.391	35.195	0.762	37.046	0.776
2.00	M7	37.134	0.440	41.739	2.068	45.445	0.355	50.660	2.008	49.920	1.385	52.474	1.398
3.00	M8	36.915	0.845	44.093	0.631	41.670	4.224	46.718	0.285	51.958	1.504	48.296	0.622
3.00	M9	43.276	1.321	49.726	1.125	55.673	0.847	48.465	4.356	51.179	2.105	56.956	1.023
3.00	M10	38.527	0.686	57.345	0.289	59.380	0.875	53.733	0.779	52.225	0.971	54.482	1.087
4.00	M11	65.193	1.518	58.318	0.578	63.746	0.733	61.266	0.858	61.816	0.925	61.857	0.712
4.00	M12	35.536	0.271	51.367	0.251	56.046	0.907	58.115	1.977	54.550	1.580	57.470	0.296
4.00	M13	47.483	0.750	61.509	1.771	69.532	1.779	63.920	1.533	66.480	2.300	64.724	0.697
5.00	M14	71.165	6.497	72.206	1.599	65.726	1.244	64.715	3.435	61.586	2.587	62.149	2.400
5.00	M15	51.685	0.543	54.298	2.769	78.294	4.134	74.218	2.016	68.833	4.211	66.953	1.022
5.00	M16	41.954	1.714	66.948	3.170	53.595	4.848	74.543	1.505	76.905	2.995	72.473	2.841

Tabla A 3.1. Valores de conductividad promedio (mSc/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de carne triturada con diferentes niveles de sal y días de post-salado. (Figura 3.6)

Días de post-salado	1 día		2 días		6 días		8 días		9 días		11 días		
	Muestra	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS
6.00	M17	64.283	2.034	60.254	0.122	62.115	1.253	67.835	2.558	70.261	1.975	73.377	4.361
6.00	M18	45.321	1.132	68.030	1.830	66.216	1.469	82.315	2.861	81.673	1.761	79.636	1.744
6.00	M19	72.245	9.825	75.794	4.786	81.856	2.143	81.998	2.120	83.259	4.434	84.776	6.813
7.00	M20	76.677	12.083	73.337	0.940	77.256	3.103	83.555	3.219	82.704	4.642	76.761	4.945
7.00	M21	70.908	4.770	82.652	3.378	76.399	2.364	72.402	3.768	75.878	5.289	76.633	4.741
7.00	M22	69.557	8.315	76.302	1.502	75.566	2.274	89.051	3.828	91.392	4.183	90.584	2.028
8.00	M23	55.681	0.737	102.845	3.108	75.024	7.980	76.216	1.041	79.415	1.087	81.993	3.977
8.00	M24	46.351	6.987	102.754	0.811	93.531	1.094	90.728	3.254	82.720	5.315	86.491	6.758
8.00	M25	62.310	4.856	84.224	0.849	83.737	2.572	84.718	1.756	82.354	3.095	88.890	7.421
9.00	M26	71.402	12.636	77.959	0.336	81.617	2.264	81.616	4.348	79.377	3.069	84.349	2.745
9.00	M27	81.180	8.705	57.571	4.701	85.259	3.048	75.432	19.494	84.593	3.242	86.585	3.656
9.00	M28	97.841	7.417	100.685	0.818	83.799	7.640	86.133	0.806	90.969	2.025	86.263	4.343
10.00	M29	67.200	5.819	73.349	6.329	89.853	5.619	82.470	1.357	85.040	2.806	89.359	2.677
10.00	M30	70.480	13.336	86.365	4.971	88.659	2.341	82.829	0.575	84.871	1.938	86.226	2.613
10.00	M31	109.320	8.258	99.577	3.646	94.497	3.466	91.978	1.550	89.394	3.515	89.118	4.522
11.00	M32	70.142	5.474	100.503	2.639	90.337	0.450	84.559	2.590	84.948	3.021	91.536	4.887
11.00	M33	83.783	6.011	82.689	1.888	69.906	1.409	73.534	4.287	77.138	1.566	78.534	2.988
11.00	M34	63.013	10.120	81.691	1.561	93.405	1.392	88.295	1.531	86.197	2.199	90.216	2.385
12.00	M35	83.542	4.206	107.383	11.829	99.214	3.460	88.458	4.673	86.414	1.751	95.056	1.235
12.00	M36	84.820	6.629	99.126	3.120	101.851	3.165	89.768	6.628	84.019	4.265	84.206	1.855

Tabla A.3.2. Valores de conductividad promedio (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de carne triturada con diferentes niveles de sal y días de post-salado. (Figura 3.7)

%sal	Día 5 post-salado		Día 11 post-salado		composiciones	
	Promedio	DS	Promedio	DS	z^{NaCl}	x^{NaCl}
0	7.509	0.185	7.719	0.022	0.014	0.010
0	8.912	0.074	8.657	0.505	0.014	0.010
1	11.230	0.127	12.159	0.196	0.016	0.012
1	16.050	0.544	7.879	0.372	0.016	0.012
2	30.216	0.604	17.367	0.644	0.032	0.024
2	19.719	0.179	14.484	0.131	0.032	0.024
3	29.834	0.276	27.435	0.720	0.039	0.029
3	32.657	0.375	24.019	0.441	0.039	0.029
4	46.735	0.810	14.646	0.818	0.053	0.040
4	62.328	0.423	33.276	0.718	0.053	0.040
5	36.269	2.895	36.603	1.323	0.067	0.051
5	54.677	0.786	29.455	0.320	0.067	0.051
6	43.061	2.512	45.153	1.364	0.077	0.059
6	58.451	0.713	59.720	1.479	0.077	0.059
7	43.061	2.512	63.569	2.637	0.073	0.055
7	58.860	0.784	60.010	1.575	0.073	0.055
8	52.330	3.725	77.623	2.531	0.088	0.067
8	59.725	2.552	62.653	0.388	0.088	0.067
9	58.733	5.871	97.037	0.977	0.104	0.079
9	66.636	5.149	72.761	1.321	0.104	0.079
10	52.871	2.342	70.582	1.592	0.118	0.092
10	57.855	0.969	74.306	0.840	0.118	0.092
11	64.507	5.175	59.287	14.787	0.117	0.087
11	72.418	6.706	88.134	0.943	0.117	0.087
12	66.391	7.173	59.770	0.189	0.136	0.100
12	94.329	3.890	90.356	0.385	0.136	0.100
13	76.122	0.926	76.919	1.028	0.162	0.121
13	86.784	0.824	88.392	0.998	0.162	0.121
14	95.837	1.242	84.743	1.080	0.166	0.123
14	146.709	0.857	78.776	0.492	0.166	0.123
15	101.386	1.079	66.612	1.049	0.189	0.141
15	115.760	2.136	88.346	1.250	0.189	0.141
16	52.085	3.015	82.665	1.467	0.189	0.141
16	84.361	0.886	73.415	0.254	0.189	0.141
17	66.225	1.457	73.948	0.569	0.191	0.142
17	164.767	3.218	105.182	1.562	0.191	0.142
18	86.929	1.994	100.798	2.029	0.197	0.144
18	254.104	3.784	174.055	3.299	0.197	0.144
19	81.156	0.237	89.632	1.452	0.198	0.144
19	83.531	0.553	137.461	3.473	0.198	0.144
20	111.819	3.087	130.958	1.601	0.214	0.157
20	159.311	19.629	130.689	2.021	0.214	0.157
21	80.215	4.786	105.043	0.852	0.205	0.151
21	213.743	15.276	205.600	0.176	0.205	0.151
22	105.859	1.067	120.996	3.135	0.212	0.151
22	88.423	1.435	95.194	0.669	0.212	0.151
23	118.655	1.186	132.728	1.200	0.223	0.162
23	249.820	11.562	133.310	1.650	0.223	0.162
24	117.215	1.330	117.842	1.157	0.229	0.162
24	210.862	4.165	297.179	2.461	0.229	0.162

Tabla A.3.3. Perfiles de conductividad (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad. (Figura 3.8)

a) 2 horas de salado.

T. salado	Profundidad de medida	0h		1h post-salado		2h post-salado		3h post-salado		4h post-salado		5h post-salado	
		Promedi	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
2 horas	0	51.996	2.202	40.392	2.689	42.705	16.460	58.350	3.703	42.474	0.324	36.198	0.505
	0.5	12.871	1.678	10.228	1.151	18.964	0.864	37.131	0.950	16.728	0.638	20.968	0.533
	1	6.525	0.105	5.937	0.191	6.926	0.285	9.231	0.078	8.390	0.105	7.082	0.221
	1.5	8.369	0.166	9.682	0.113	9.431	0.095	12.013	0.306	13.637	0.236	8.351	0.335
	2	20.895	1.288	27.181	0.821	29.104	0.713	27.681	2.369	21.609	1.200	15.364	0.322
	2.5	43.357	3.375	47.668	0.665	35.055	0.578	48.582	1.108	49.519	1.601	41.769	0.303

T. salado	Profundidad de medida	6h post-salado		7h post-salado		8h post-salado		9h post-salado		10h post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
2 horas	0	41.914	0.275	30.291	0.468	23.342	0.886	21.691	1.057	18.537	0.237
	0.5	16.488	0.411	19.204	0.253	16.722	0.416	17.326	0.227	15.270	0.101
	1	9.602	0.158	8.617	0.050	8.569	0.122	9.037	0.241	9.385	0.356
	1.5	26.940	0.228	11.776	0.207	11.068	0.257	10.586	0.242	10.738	0.107
	2	31.726	1.214	26.524	0.222	16.262	0.258	18.906	0.467	15.580	0.264
	2.5	46.877	0.498	30.869	0.679	23.366	0.137	22.502	0.140	19.698	0.370

Tabla A.3.4. Perfiles de conductividad (ms/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad. (Figura 3.8)

b) 4 horas de salado.

T. salado	Profundidad de medida	0h		1h post-salado		2h post-salado		3h post-salado		4h post-salado		5h post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
4 horas	0	54.199	1.186	58.628	1.242	68.450	0.450	49.030	0.882	46.422	0.418	36.198	0.592
	0.5	12.101	0.437	30.881	0.995	30.247	0.860	20.108	0.791	24.553	0.231	20.968	0.716
	1	6.129	0.070	7.415	0.216	6.133	0.072	8.435	0.214	8.254	0.264	7.082	0.262
	1.5	5.626	0.123	6.206	0.143	6.380	0.200	6.695	0.110	6.742	0.076	8.351	0.291
	2	28.418	1.555	19.041	0.454	20.106	0.202	29.532	0.328	22.394	0.219	15.364	0.282
	2.5	66.871	1.156	67.469	1.225	59.034	1.652	53.198	0.994	41.329	0.181	41.769	0.368

T. salado	Profundidad de medida	6h post-salado		7h post-salado		8h post-salado		9h post-salado		10h post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
4 horas	0	37.026	0.999	22.712	0.471	21.933	0.704	22.655	0.241	17.730	0.625
	0.5	24.728	0.555	17.749	0.268	15.512	0.218	17.510	0.329	13.414	0.247
	1	8.336	0.293	8.356	0.261	8.727	0.091	8.468	0.134	8.264	0.117
	1.5	8.497	0.113	9.324	0.128	9.539	0.086	9.070	0.048	9.458	0.161
	2	22.791	0.563	13.120	0.322	17.509	0.341	15.279	1.034	13.932	0.638
	2.5	32.973	1.152	27.399	0.871	21.955	0.432	24.173	0.658	20.527	0.392

Figura A.3.5. Perfiles de conductividad (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado, D) 8 horas de salado. (Figura 3.15).

T. salado	Profundidad de medida	1d post-salado		2d post-salado		3d post-salado		4d post-salado		5d post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
2 horas	0	101.461	0.817	87.445	1.495	76.360	0.619	81.063	1.097	70.366	1.184
	0.5	41.075	0.065	60.496	1.666	59.946	2.056	68.211	0.641	87.253	2.818
	1	30.725	2.129	46.112	1.749	56.425	1.217	70.484	0.385	84.878	0.684
	1.5	36.526	1.549	61.151	1.652	65.659	2.564	74.531	2.050	84.337	0.724
	2	90.617	0.914	84.947	1.130	88.756	1.715	77.652	0.619	74.722	2.172
4 horas	0	114.432	1.249	87.387	1.427	85.806	0.957	74.364	1.010	81.993	1.886
	0.5	43.175	2.354	64.490	1.884	79.038	1.169	84.573	1.193	80.994	1.087
	1	32.380	0.102	48.848	1.772	66.554	1.169	79.775	1.781	72.188	1.897
	1.5	41.658	0.795	71.639	1.130	67.701	1.763	85.917	1.844	72.266	1.493
	2	97.391	1.517	76.097	1.002	108.048	1.650	86.850	1.299	64.972	0.823
6 horas	0	120.556	2.116	97.541	0.843	111.159	1.116	102.260	0.808	98.296	0.620
	0.5	51.495	0.798	73.129	0.977	86.998	1.435	104.289	1.123	95.487	1.041
	1	39.248	2.189	60.031	1.572	78.296	1.672	102.582	0.653	90.646	0.270
	1.5	43.189	0.674	86.481	1.373	96.177	1.080	106.302	1.024	99.908	0.232
	2	115.787	0.578	107.059	1.255	100.449	0.921	98.351	1.366	93.429	0.628

Figura A.3.5. Perfiles de conductividad (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado, D) 8 horas de salado. (Figura 3.15).

T. salado	Profundidad de medida	1d post-salado		2d post-salado		3d post-salado		4d post-salado		5d post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
8 horas	0	118.122	1.111	97.702	1.002	98.273	0.977	90.852	0.897	90.518	7.316
	0.5	52.025	0.776	68.486	1.352	83.918	0.729	95.442	0.631	100.792	0.146
	1	38.445	1.377	58.416	1.130	77.648	0.564	88.302	0.693	97.253	0.518
	1.5	39.672	1.030	62.110	1.003	86.776	1.152	100.345	1.260	104.171	0.998
	2	100.780	0.375	99.626	0.770	92.193	1.070	91.175	0.947	80.842	1.519

Figura A.3.6. Perfiles de conductividad (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado, D) 8 horas de salado. (Figura 3.16)

T. salado	Profundidad de medida	2d post-salado		4d post-salado		6d post-salado		8d post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
2horas	0	108.332	1.077	89.379	1.184	94.886	0.994	86.179	0.921
	0.5	53.016	0.654	71.092	2.562	84.622	0.942	89.872	0.962
	1	42.383	2.043	56.351	2.218	77.020	1.615	91.136	0.563
	1.5	49.600	0.562	63.420	2.053	81.691	1.903	85.964	1.162
	2	61.334	1.709	72.508	1.753	78.604	1.023	82.568	1.891
4horas	2.5	93.687	0.622	104.220	1.540	87.124	1.221	78.115	1.508
	0	114.821	1.245	100.459	0.050	94.804	0.604	86.752	0.679
	0.5	54.337	1.302	88.756	2.110	102.436	1.500	93.470	1.057
	1	45.659	1.077	64.464	0.935	86.690	0.934	100.596	0.039
	1.5	49.895	1.250	63.605	1.197	81.666	1.697	103.546	1.057
6horas	2	69.736	1.003	87.633	1.448	102.348	1.639	98.503	1.053
	2.5	106.274	1.244	113.250	1.552	106.323	0.722	98.449	1.053
	0	115.054	0.768	108.351	0.563	94.343	1.029	86.358	0.941
	0.5	60.675	0.011	80.981	1.770	102.339	1.675	93.597	1.801
	1	50.697	0.986	72.469	1.242	88.660	1.952	94.032	1.161
8horas	1.5	52.378	1.439	74.445	1.210	94.318	1.891	98.617	1.050
	2	70.995	0.563	87.658	1.375	102.279	1.627	98.624	1.032
	2.5	111.236	1.107	92.088	0.513	94.131	1.344	85.591	1.100

Figura A.3.6. Perfiles de conductividad (mS/cm) y desviaciones estándar (DS) en muestras de cubos de carne, tomados con diferentes niveles de profundidad y diferente tiempo de salado: A) 2 horas de salado; B) 4 horas de salado; C) 6 horas de salado; D) 8 horas de salado. (Figura 3.16)

T. salado	Profundidad de medida	2d post-salado		4d post-salado		6d post-salado		8d post-salado	
		Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE	Promedio	DE
8horas	0	115.054	0.768	108.351	0.563	94.343	1.029	86.358	0.941
	0.5	60.675	0.011	80.981	1.770	102.339	1.675	93.597	1.801
	1	50.697	0.986	72.469	1.242	88.660	1.952	94.032	1.161
	1.5	52.378	1.439	74.445	1.210	94.318	1.891	98.617	1.050
	2	70.995	0.563	87.658	1.375	102.279	1.627	98.624	1.032
	2.5	111.236	1.107	92.088	0.513	94.131	1.344	85.591	1.100

Tabla A.4.1.
Valores de densidad fresca y congelada de la carne y su composición.

Tipo de carne	M (g)	ρ^f (g/cm ³)	M (g)	ρ^c (g/cm ³)	$\Delta\rho$	x^f	x^c	x^*	x^{NaCl}	
cerdo	Tapa	33.880	1.062	33.250	1.01091	-0.0481	0.7364	0.2301	0.0335	
		39.542	1.035	39.345	1.00244	-0.0310	0.6710	0.2917	0.0373	
		33.417	1.060	33.568	1.00454	-0.0320	0.7274	0.2323	0.0403	
		32.384	1.068	32.186	0.99772	-0.0659	0.7661	0.2061	0.0278	
	Costilla	28.978	1.070	28.835	1.00414	-0.0617	0.7634	0.2060	0.0306	
		32.089	1.066	32.011	1.00434	-0.0374	0.7670	0.2088	0.0291	
		27.379	0.994	27.050	0.99060	-0.0036	0.5152	0.3058	0.1791	
		26.414	1.036	26.670	0.98951	-0.0449	0.6284	0.1745	0.2021	
	Temera	Pecho	35.904	1.082	33.645	0.99279	-0.0826	0.6169	0.1491	0.2340
			38.239	1.044	38.160	0.99567	-0.0464	0.6750	0.1928	0.1323
			30.224	1.043	29.479	0.98688	-0.0423	0.6944	0.1810	0.1246
			21.645	1.044	21.477	0.99026	-0.0518	0.6982	0.1866	0.1152
Falda		21.946	1.014	22.148	0.99098	-0.0281	0.5852	0.1387	0.2761	
		26.133	0.935	26.362	0.98207	0.0301	0.5269	0.1350	0.3381	
		27.019	0.982	27.326	0.98289	0.0005	0.5198	0.1287	0.3515	
		25.628	0.971	26.053	0.99132	0.0209	0.6028	0.1376	0.2996	
Aleta	Pecho	26.777	0.987	27.023	0.95447	-0.0326	0.4987	0.1198	0.3815	
		20.188	0.973	20.594	0.94112	-0.0326	0.5170	0.1043	0.3787	
		18.107	0.967	18.143	0.95532	-0.0118	0.3742	0.0365	0.5893	
		16.98	0.981	17.030	0.91838	-0.0635	0.3171	0.0288	0.6541	
	Falda	13.413	0.966	13.426	0.93362	-0.0331	0.4452	0.0901	0.4647	
		14.777	0.964	14.851	0.95645	-0.0080	0.3792	0.0309	0.5698	
		22.626	0.995	22.657	0.97488	-0.0201	0.4949	0.1026	0.4025	
		21.489	1.002	21.307	0.97239	-0.0293	0.4879	0.1003	0.4118	
Aleta	14.693	1.080	14.603	1.02353	-0.0320	0.7205	0.2634	0.0160		
	16.457	1.070	14.361	0.88501	-0.1751	0.7750	0.1987	0.0263		
	18.447	1.054	18.245	1.01217	-0.0397	0.7518	0.2280	0.0202		
	18.032	1.040	18.032	0.98687	-0.0394	0.7288	0.1743	0.0969		
16.141	1.035	16.187	0.98693	-0.0461	0.6722	0.2658	0.0620			
18.516	1.037	17.903	0.96235	-0.0894	0.7352	0.1946	0.0522			

Tipo de carne	Mf (g)	P ^o (g/cm ³)	Mf (g)	P ^o (g/cm ³)	Δp	x ^c	x ^c	x ^c	x ^{total}
Pollo	Pecho	1.080	23.736	1.01353	-0.0616	0.7681	0.2169	0.0149	0.0156
		1.051	22.547	1.01183	-0.0374	0.7766	0.2126	0.0108	0.0179
		1.090	29.058	1.01549	-0.0326	0.7746	0.1991	0.0263	0.0169
		1.057	25.901	1.01091	-0.0440	0.8002	0.1647	0.0352	0.0187
		1.056	26.832	1.00880	-0.0444	0.7711	0.2094	0.0195	0.0155
	Muslo	1.043	21.184	1.00086	-0.0404	0.7756	0.1719	0.0525	0.0144
		1.029	16.408	0.99276	-0.0353	0.8069	0.1669	0.0262	0.0273
		1.020	14.730	0.99009	-0.0204	0.8176	0.1402	0.0421	0.0281
		1.040	19.346	0.99385	-0.0442	0.8142	0.1538	0.0320	0.0282
		1.045	21.062	0.99498	-0.0479	0.8000	0.1773	0.0228	0.0256
Pavo	Pecho	1.040	24.357	0.99085	-0.0471	0.8125	0.1614	0.0261	0.0276
		1.034	23.879	0.99431	-0.0380	0.8079	0.1598	0.0323	0.0308
		1.082	23.294	1.02357	-0.0542	0.7757	0.2196	0.0067	0.0323
		1.070	21.466	1.00684	-0.0592	0.7667	0.1756	0.0377	0.0223
		1.061	22.789	1.01427	-0.0439	0.9969	0.0009	0.0022	0.0057
	Muslo	1.060	21.442	1.01545	-0.0423	0.7518	0.2476	0.0006	0.0090
		1.067	26.988	1.00893	-0.0545	0.7487	0.2477	0.0036	0.0066
		1.070	25.274	1.01532	-0.0507	0.7547	0.2076	0.0378	0.0082
		1.065	25.342	1.00638	-0.0547	0.7693	0.1571	0.0735	0.0084
		1.037	21.879	1.00011	-0.0338	0.7627	0.1549	0.0824	0.0080
Pavo	Muslo	1.047	17.434	0.98970	-0.0548	0.7681	0.1480	0.0839	0.0083
		1.047	25.509	1.00426	-0.0410	0.7686	0.1556	0.0759	0.0160
		1.054	20.200	0.99775	-0.0533	0.7797	0.1882	0.0521	0.0112
		1.048	24.567	1.00654	-0.0396	0.7908	0.1003	0.1089	0.0145

