

MASTER THESIS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Tecnologías Facilitadores para la Industria Alimentaria y los Bioprocesos

Aplicaciones de la Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIR) para predecir el contenido y la actividad de agua del embutido tipo “Fuet”

Autora: BOUHZAM Ibtissam

Supervisores:

IRTA

Dr. Josep Comaposada

Dr. Gamal El masry

UPC

Dr. Eduard Hernández

SEPTIEMBRE 2020

INDICE

AGRADECIMIENTOS	3
Glosario	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABLAS	6
Resumen.....	7
Abstract	9
1. Introducción.....	11
1.1. El mercado Español de productos cárnicos	12
1.2. Los Embutidos Curados	12
1.2.1. El proceso de fabricación	12
1.2.1.1. La fermentación.....	13
1.2.1.2. El secado	13
1.2.2. Seguridad alimentaria de los embutidos y calidad del fuet.....	15
1.3. Mediciones destructivas de los principales parámetros de calidad de la carne.....	16
1.4. Mediciones no destructivas de los principales parámetros de calidad de la carne	17
1.4.1. Espectro electromagnético	17
1.4.2. Interacción de materiales biológicos con la luz.....	18
1.4.3. Espectroscopia de infrarrojo cercano	18
1.4.4. Instrumentación.....	19
1.4.5. Análisis del espectro	20
1.4.5.1. Preprocesamiento de datos espectrales	20
1.4.5.2. Modelos de calibración.....	21
1.4.5.3. Validación de los modelos.....	21
2. Objetivos.....	24
3. Material y métodos.....	25
3.1. Diseño experimental	25
3.2. Espectrofotómetro NIR utilizado para la adquisición de espectros.....	25
3.3. Preparación de las muestras.....	26
3.3.1. Muestreo a superficie	26
3.3.2. Muestreo a centro	26
3.3.3. Muestreo de picado.....	27
3.3.4. Muestreo del fuet picado después de su conservación envasado al vacío y congelado.....	28

3.4.	Análisis físico/químico	28
3.5.	Análisis de datos.....	29
4.	Resultados y discusión	30
4.2.	Caracterización de las muestras del fuet de las tres variantes centro, picado y superficie	30
4.3.	Información espectral de las muestras obtenidas con el equipo SCiO	32
4.4.	Modelos predictivos	33
4.4.1.	Predicción de la a_w y H sin preprocesamiento	33
4.4.2.	Preprocesamiento de los espectros	34
4.4.3.	Modelos predictivos	36
4.4.4.	Predicción de la actividad de agua del centro del fuet a partir de la actividad de agua de su superficie.	38
4.5.	Comparación entre la eficiencia de predicción entre SCiO y HAMAMATSU	39
4.5.1.	Información espectral de las muestras Picado con film utilizando SCiO y HAMAMATSU	39
4.5.2.	Efecto del film sobre los modelos de predicción de las muestras de picado	40
4.5.3.	Modelos predictivos	43
	Conclusiones.....	45
	Perspectivas de futuro	46
	Referencias.....	47

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dar las gracias a todas aquellas personas que han estado a mi lado durante todo este tiempo y han contribuido a la realización de este trabajo.

En primer lugar, tengo que agradecer Al Dr. Josep Comaposada la confianza que desde el primer momento me demostró. Sin su ayuda y orientación, conjuntamente con Dr. El Masry Gamal, no habría sido posible la realización de este trabajo.

Quiero agradecer a IRTA la posibilidad de realizar mi tesis de Master, y particularmente a Pere Gou.

Al Dr. Eduardo Hernández Yáñez, para aceptar ser mi tutor, por toda su ayuda y los consejos que me ha dado durante estos meses, gracias de todo corazón.

A los investigadores, técnicos y demás personal del IRTA Monells, gracias por hacerme sentir una más y ayudarme siempre que lo he necesitado.

A mis compañeros de IRTA, sin excepción, les agradezco la amistad, cordialidad y ayuda en todo momento. Me he encontrado muy bien acompañado.

Dar las gracias a mi familia, por su apoyo incondicional, su comprensión y por apoyarme en todo momento.

Glosario

NIR - Infrarrojo cercano

A_w - Actividad de agua

A_{wC} – Actividad de agua en el centro del fuet

A_{wS} - Actividad de agua en la superficie del fuet

H- Humedad

MSC - Corrección multiplicativa de la dispersión (multiplicative scatter correction)

PCA - Análisis de componentes principales (principal component analysis)

PCR - Regresión de componentes principales (principal component regression)

PLS - Regresión por mínimos cuadrados parciales (partial least squares)

RMSEC - Error estándar de calibración (root mean square error of calibration)

RMSECV - Error estándar de validación cruzada (root mean square error of cross validation)

RMSEP - Error estándar de predicción (root mean square error of prediction)

R^2_C - Coeficiente de determinación en calibración (determination coeficiente in calibration)

R^2_P - Coeficiente de determinación en predicción (determination coeficiente in prediction)

SD - Desviación estándar

SNV - Normalización vectorial (standard normal variate)

LV - Variable latente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de estabilidad de los alimentos en función de la a_w	16
Figura 2: Muestreo a superficie	26
Figura 3: Muestreo a Centro.....	27
Figura 4: Muestreo de Picado.....	27
Figura 5: Sensor HAMAMATSU.....	28
Figura 6: Equipo SCIO	28
Figura 7: Mariz X: espectros de todas las muestras (m_1 , m_2 , m_n). Vector Y: Actividad de agua o humedad en cada muestra	30
Figura 8: Isotermas del fuet para las variantes superficie, centro y picado	31
Figura 9: Evolución de la humedad con el tiempo	32
Figura 10: Evolución de la actividad de agua con el tiempo	32
Figura 11: Espectros de reflectancia del infrarrojo cercano tomados en la superficie	33
Figura 12: a) Datos sin proprocesamiento; b) Proprocesamiento de log10 y primera derivativa; C) Combinación de log10 + primera derivativa y SNV.....	35
Figura 13 : Evolución de RMSECV en función del número de variables latentes para la variante superficie.....	35
Figura 14: Relación entre los valores predichos y los valores analíticos para la humedad (A) y la actividad de agua (B)	37
Figura 15: Relación entre los valores predichos de la actividad de agua y los valores analíticos	39
Figura 16: Comparación entre la reflectancia de Hamamatsu y Scio por muestras de picado	40
Figura 17: Efecto del film sobre la reflectancia por la variante picado.....	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Resultados del análisis químico del fuet.....	31
Tabla 2: Resultados estadísticos obtenidos sin preprocesamiento.....	34
Tabla 3: Resultados estadísticos obtenidos de los mejores modelos predictivos para la determinación de actividad de agua.	36
Tabla 4 : Resultados estadísticos obtenidos de los modelos predictivos para la determinación de humedad.	37
Tabla 5: Coeficientes de ajuste (A_w en el Centro)	38
Tabla 6: Resultados del análisis químico de las muestras utilizadas para los modelos predictivos con film y sin film.....	41
Tabla 7: Parámetros estadísticos de los modelos predictivos para la determinación de actividad de agua para la variante picado con film y sin film.....	42
Tabla 8: Parámetros estadísticos obtenidos de los modelos predictivos para la determinación de humedad para la variante picado con film y sin film.....	42
Tabla 9: Los distintos análisis para evaluar el efecto del film.....	42
Tabla 10: Parámetros estadísticos de los modelos predictivos para la determinación de actividad de agua y humedad para la variante picado con film.	43
Tabla 11: Resultados del análisis químico del fuet.....	43
Tabla 12: Parámetros estadísticos de los modelos predictivos para la determinación de actividad de agua y humedad para la variante picado con film.	44

Resumen

El sector agroalimentario es uno de los principales motores económicos de Europa. Este sector incluye la industria cárnica como la producción de embutidos curados. La industria cárnica apuesta por el desarrollo de nuevos productos y el establecimiento de controles de calidad y seguridad alimentaria para transmitir a los consumidores los beneficios y el valor añadido de sus productos. Por ello, es importante la implantación de técnicas innovadoras de producción integrada y la mejora continua a lo largo de toda la cadena alimentaria. También son importantes los controles de calidad en todos los niveles del proceso de producción. La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) ha demostrado su capacidad para analizar los alimentos sin alterar sus propiedades ni destruir la pieza analizada o parte de ella. Además, se consideran tecnologías limpias, ya que no generan residuos.

El objetivo principal de este trabajo ha sido determinar si la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) es una técnica adecuada para la predicción de la a_w y la humedad en un producto cárnico curado como el fuet en distintas partes: en la superficie del fuet, en el centro del fuet y en el fuet picado. Para conseguir este objetivo, el trabajo se desarrolló en diferentes etapas. Inicialmente se tomaron los espectros NIR de los fuets en sus distintas partes en una fábrica de embutidos mediante el equipo NIR de bolsillo SCiO, seguidamente se realizaron los análisis de a_w y humedad de las muestras y finalmente, con dicha información, se crearon los modelos de predicción. Se evaluó las diferencias espectrales y de composición en las tres áreas analizadas (superficie, centro, y picado). Seguidamente se desarrollaron modelos predictivos para la determinación de la humedad y de la actividad de agua, mediante la aplicación del método de regresión multivariante PLS sin preprocesamiento. También, se aplicaron varios preprocesamientos en los espectros para construir los mejores modelos de calibración y predicción con el mínimo error de predicción. También se estudio el efecto del film de envasado en las muestras del fuet picado conservadas en congelación sobre los resultados de los modelos de predicción. Por ultimo, se comparó el espectrofotómetros NIR SCiO y el sensor NIR Hamamatsu, y se determinaron cuáles son los errores de predicción mediante ambos equipos.

Los resultados obtenidos muestran que el sensor NIR SCiO proporciona una respuesta diferente según el área analizada (superficie, centro o picado), que se atribuye al cambio de matriz, la variación de la composición (NaCl/humedad, grasa) y la estructura de la muestra, comportando una reflexión de la luz distinta. Paralelamente, se han observado diferencias de precisión debido a los pretratamientos espectrales elegidos. Los errores de predicción de la actividad de agua y humedad obtenidos en los modelos de las tres áreas se consideran adecuados, así como el coeficiente de determinación de predicción R_p^2 que está por encima de 0.97 para todos los preprocesamientos. También, se ha demostrado que es factible predecir la a_w y la humedad de las muestras picadas aunque haya film de envasado. Los errores de cross validación de los modelos de predicción desarrollados para la determinación de la actividad de agua, fueron similares, entre 0.0039 con film y 0.0036 sin film. Y fueron distintos para la predicción de la humedad, entre

1.24 % y 1.71 % para las muestras con film y sin film respectivamente. Finalmente, la mejor predicción de la actividad de agua y humedad en el caso de muestras con film se obtuvo con el NIR Scio. El coeficiente de determinación R^2 con SCIO es 0.9932 para la actividad de agua y 0,9925 para la humedad. Con Hamamatsu, el coeficiente ha disminuido por los ambos parámetros (0.9658 y 0.982).

Los resultados creados a partir de la tecnología NIRS han demostrado su viabilidad y podría representar una mejora en el control de los sistemas de secado.

Abstract

The agri-food sector is one of the main economic engines in Europe. This sector includes the meat industry such as the production of cured sausages. The meat industry is committed to the development of new products and the establishment of quality and food safety controls to transfer to consumers the benefits and added value of its products. Therefore, it is important to implement innovative integrated production techniques and continuous improvement throughout the entire food chain. Quality controls at all levels of the production process are also important. Near infrared spectroscopy (NIRS) has demonstrated its ability to analyze food without altering its properties or destroying the analyzed piece or part of it. In addition, they are considered clean technologies, since they do not generate waste.

The main objective of this work was to determine the potential of near infrared spectroscopy (NIRS) technique to be an adequate tool for predicting water activity (a_w) and humidity in a cured meat product such as fuet in different parts: on the surface of the fuet, in the center of the fuet or in the minced fuet. To achieve this objective, the work was developed in different stages. Initially, the NIR spectra of the fuets were taken in different parts in a sausage factory using the SCiO pocket NIR instrument, then the a_w and moisture values of the samples were determined and finally, with both kind of information, the prediction models were created and evaluated. The spectral and composition measurements were evaluated in the three variants (surface, center, and minced). And predictive models were then developed to determine moisture and water activity, by using the multivariate regression method PLS. Also, several data preprocessing protocols were applied in the spectra as a try to obtain the best calibration and prediction models with the minimum prediction error. The effect of the packaging film on the results of the prediction models was also studied. Furthermore, the performance of the NIR SCiO spectrophotometer was compared with that of an- house NIR Hamamatsu sensor, based on the values of coefficient of determination and the prediction errors of both devices.

The obtained results showed that the NIR SCiO sensor provides a different response depending on the area analyzed (surface, center or minced), which is attributed to the change of matrix, the variation of the composition (salt / humidity, fat) and the structure of the sample, involving a different light scattering. At the same time, differences in precision have been observed due to the chosen spectral pretreatments. The prediction errors of the water and moisture activity obtained in the models of the three variants were considered adequate, where the coefficients of determination of prediction R_p^2 were is above 0.97 for all preprocesses. Also, it has been shown that it is feasible to predict the a_w and humidity of the minced samples even with the presence of the packaging film. The cross validation errors of the prediction models developed for the determination of water activity were similar, between 0.0039 with film and 0.0036 without film. But, they were different for the prediction of humidity, between 1.24 % y 1.71 % for the samples with film and without film respectively. Finally, the best prediction models of water and moisture activity in the case of samples with film was obtained with the NIR Scio spectrometer rather than the Hamamatsu

spectrometer. The prediction coefficient with Scio was 0.9932 and 0.9925 for water activity and humidity respectively. With Hamamatsu sensor, the prediction coefficients were a slightly lower has decreased for both parameters of (0.9658 and 0.982, respectively).

In brief, Tthe results created revelaed that from the NIRS technology have proven its feasibility in accurate estimation of various food quality parameters and could represent an improvement in the control of drying systems of meat industry.

1. Introducción

Los productos cárnicos curados como el fuet son productos que consisten en mezclas de carnes de cerdo y grasa picadas, combinados con especias y aditivos que se someten a un proceso de secado que los estabiliza y les confiere el sabor, textura, y color característicos.

El proceso de secado representa la etapa crítica de la fabricación del fuet. En consecuencia, cualquier variación en los parámetros operativos de esta sección afecta a la calidad del producto final y lo hace inaceptable para el consumidor, como defectos en la textura, cambio de color y sabor. Las temperaturas y la humedad del aire dentro de las cámaras de secado/maduración deben ajustarse para evitar la aparición de problemas a causa de temperaturas y humedades inapropiadas.

En general, los cambios en la textura son causados por la pérdida de humedad o grasa, la formación o descomposición de emulsiones y geles, la hidrólisis de carbohidratos poliméricos y la coagulación o hidrólisis de proteínas. Varios estudios han demostrado la relación entre el cambio de textura de algunas matrices cárnicas y la variación de la actividad de agua (a_w) y el contenido de agua (Arnau, 1998; Gou, Comaposada, Arnau y Pakowski, 2005; Gou, Comaposada, Reichert y Arnau 2004; Ruiz-Ramirez, Arnau, Serra y Gou, 2005; Ruiz-Ramírez, Serra, Arnau y Gou, 2005). Si la humedad ambiental se mantiene demasiado alta, se retiene un exceso de contenido de agua en la superficie, lo que generalmente aumenta el crecimiento de microorganismos no deseables, formando así una capa viscosa no deseada. Si la humedad se reduce demasiado rápido, especialmente en las primeras etapas del proceso, se forma una corteza dura y seca que conduce a rupturas internas. Esto ha llevado a la necesidad de incorporar tecnologías eficientes para evaluar los niveles de calidad del producto.

Para satisfacer esta demanda, se requieren nuevos métodos objetivos de control de calidad, ya que los métodos de análisis tradicionales son largos, requieren solventes y reactivos, y pueden tener altos costos. Por estas razones, el desarrollo de métodos rápidos no invasivos para la predicción de la calidad de la carne se ha convertido en una prioridad en los últimos años. En este sentido, diferentes estudios han demostrado la capacidad del NIR para controlar el contenido de agua que es un factor determinante en la textura de la carne curada (Gou, Comaposada, Reichert y Arnau (2004)).

La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) podría considerarse como una alternativa rápida y rentable. El uso de espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) combinado con métodos quimiométricos como el análisis de componentes principales (PCA) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) han demostrado la capacidad de predecir la composición de embutidos fermentados y carne en general (Gou, Comaposada, Reichert y Arnau (2004)).

1.1. El mercado Español de productos cárnicos

España es uno de los países con mayor tradición en la elaboración y consumo de todos los tipos de embutidos y jamones. La diversidad de esta producción, se extiende a todos los rincones del país, forma parte del patrimonio cultural y gastronómico, y se aprecia en todo el mundo. El año 2018 ha registrado una nueva etapa en la producción de carne de cerdo con 4.5 millones de toneladas, alcanzando la mayor producción registrada históricamente, y un crecimiento del 5.2% en comparación con 2017, y casi el 60% de la producción de la carne de cerdo está destinada al consumo directo y el 40% para consumo industrial. Con estos datos, España es el cuarto mayor productor de carne de cerdo del mundo (3.83%) y el segundo país europeo que representa el 18.2% de la producción total de la Unión Europea (10.5%). Después de china con 48.1% de la producción mundial, y Alemania (4.9 %) (ANICE, 2018).

1.2. Los Embutidos Curados

Los embutidos curados tienen unas cualidades nutricionales y organolépticas especialmente positivas. Existen distintos tipos de embutidos curados que se adaptan a las necesidades y exigencias de los consumidores actuales como el fuet, que tiene un alto contenido de proteínas, minerales como el hierro, el fósforo, el zinc y vitaminas del grupo B (B1, la B3 y la B12).

Los embutidos tipo fuet son productos cárnicos que consisten en mezclas de carnes de cerdo y grasa picadas, combinados con sales, nitrito, azúcares, especias y aditivos que reciben sus propiedades características como el sabor, textura masticable, color a través de complejas transformaciones químicas y enzimáticas (musculares y microbianas) de los hidratos de carbono, proteínas y lípidos de la masa cárnica inicial, y con condiciones físicas concretas en las que se lleva a cabo el proceso, además del efecto de las especias y de los agentes de curado (Ordóñez, 2001).

1.2.1. El proceso de fabricación

Entre las etapas de fabricación de los embutidos, después de la recepción de materias primas y mezclado con los ingredientes, viene la fermentación que se produce por los microorganismos propios de la carne o añadidos por el fabricante que le baja el pH al producto alrededor de 5.0 a 5.5. Además, se puede añadir las esporas de hongos como el *Penicillium* para reducir el riesgo de deterioro del producto. Estos productos se fermentan, secan y maduran en cámaras climatizadas artificialmente y, por lo tanto, también se pueden fabricar durante las estaciones más cálidas e incluso en climas tropicales.

1.2.1.1. La fermentación

La fermentación se refiere a la descomposición de los carbohidratos ("azúcares") presentes en las mezclas de carne, principalmente en ácido láctico. Tradicionalmente, los procesadores de productos fermentados crudos se basaban en la acción de las bacterias de fermentación, presentes naturalmente en la flora contaminante de la carne. Las temperaturas relativamente bajas (entre 12 y 18 °C) son fundamentales para estimular el crecimiento de la flora de fermentación deseada. Las condiciones para el deterioro de las bacterias no deseadas se vuelven gradualmente más desfavorables, ya que las bacterias de fermentación producen ácidos, lo que produce la disminución de los valores de pH en el producto.

La fermentación se puede considerar como un proceso de acidificación lento que promueve una serie de reacciones químicas en la carne. La acidificación directa de la carne no es adecuada para la producción de productos fermentados, y causa desnaturalización de proteínas y coagulación desigual, lo que provoca una textura indeseable en la salchicha.

El desarrollo de la flora de fermentación deseada también contribuye al sabor, apariencia y textura típicos de los productos. Una medida adicional para controlar el deterioro del producto debido a los microorganismos no deseados es la disminución controlada de la humedad (reducción de a_w) durante la fermentación y la maduración. Los microorganismos no deseados suelen necesitar valores de a_w más altos que las bacterias productoras de ácido.

Los embutidos dependen no solo de la fermentación para lograr la textura y el sabor deseados, sino que durante sus largos períodos de maduración, otros factores bioquímicos y físicos se vuelven cada vez más importantes. Alteraciones de la grasa natural tienen lugar y producen sabores fuertes. Esta alteración se puede ralentizar sustancialmente seleccionando grasas adecuadas (preferiblemente grasa de lomo de cerdo fresca) y aplicando parámetros relativamente bajos de maduración y climatización (por ejemplo, 12°C, 60-80% de humedad relativa, y 0.78 m/s de velocidad del aire). La maduración y el secado prolongados también conducen a bajos contenidos de humedad con la consecuencia de un componente de sabor más concentrado y una textura de salchicha más firme. El contenido de agua de los embutidos terminados siempre es inferior al 35%, en muchos casos incluso menos del 30%. Esto corresponde a una a_w de 0.90 o menos y hace que el producto sea estable. Bajo condiciones climáticas moderadas y almacenamiento apropiado los productos tienen una vida útil prolongada de más de un año (Toldrá et al., 2007).

1.2.1.2. El secado

El secado es un método que tiene como objetivo preservar una gran cantidad de productos cárnicos mediante la eliminación de agua. Por lo tanto, reducirá la acción de las enzimas y la posibilidad de su alteración biológica, así como la cinética de otros mecanismos de deterioro. Eliminar el agua contribuye a la reducción del peso y volumen de los productos secos y una importante reducción de los costes de almacenamiento y transporte. Sin embargo, el secado es un proceso que afecta las propiedades sensoriales de los productos, y a veces con alto consumo de energía.

Dos fenómenos separados están involucrados en el secado convectivo. Primero, la humedad debe moverse del interior de un material a la superficie de ese material. En segundo lugar, el agua superficial debe evaporarse en el aire. Estos dos pasos involucran dos fenómenos muy diferentes. El movimiento del agua desde el interior hacia la superficie puede ocurrir de dos maneras: acción capilar o difusión. El movimiento por acción capilar solo ocurre durante las primeras etapas de secado. A medida que continúa el proceso de secado, se produce un movimiento de humedad interna por difusión molecular del vapor de agua dentro del material. La eliminación del agua de la superficie implica la evaporación del agua de la superficie al aire circundante. Un gradiente de presión de vapor de agua se establece a partir de la humedad interior del producto al aire seco. Este gradiente proporciona la "fuerza impulsora" para la eliminación de agua del producto. El vapor de agua sale de la superficie del producto y aumenta la humedad del aire circundante, y causa una reducción en el gradiente de presión de vapor de agua y, por lo tanto, la velocidad de secado. La actividad del agua está relacionada con la distribución del agua y las componentes del producto, lo que influirá en la cinética de secado. Por lo tanto, es interesante conocer la relación entre a_w y el contenido de humedad de equilibrio (isoterma de sorción) (Wilhelm et al., 2004).

Los factores que afectan la velocidad de secado son factores externos e internos. Los factores externos como, temperatura de bulbo seco, humedad relativa, velocidad del aire, y coeficiente de transferencia de calor. Los factores internos pueden ser la temperatura de la superficie, la relación entre la superficie y volumen, pérdida de humedad, y propiedades del producto como la composición, humedad y grasa (Wilhelm et al., 2004).

La evolución de la humedad en un producto tiene tres fases. Período de calentamiento inicial, período de velocidad de secado constante y período de velocidad de secado descendente. En la primera fase, comienza el secado del producto, aumentando la temperatura de la superficie hasta la temperatura del bulbo húmedo. La duración de esta fase es muy corta en comparación con otros períodos. En la segunda fase, el producto tiene una gran cantidad de agua en la superficie, y debido a que la energía proporcionada por el aire calentado se utiliza sólo para la evaporación del agua de la superficie, la velocidad de secado es constante. En esta etapa, pueden ocurrir cambios como la reducción de volumen del producto.

Durante el periodo de velocidad de secado decreciente, empieza la eliminación del agua en el centro pero es más difícil porque se realiza por difusión. La velocidad de secado en este período es muy baja, y la humedad del producto disminuye para alcanzar el equilibrio de actividad del agua con el flujo del aire circundante (Iyes et al., 2017).

Defectos que pueden aparecer durante el proceso de secado:

- Rupturas internas

La eliminación de la humedad puede afectar la forma y la textura del producto. Un secado rápido puede conllevar rupturas internas debido a las tensiones físicas que pueden aparecer.

- Textura dura

Varios estudios han demostrado la relación entre la velocidad del secado y el cambio de la textura (Ordoñez y de la Hoz, 2001; Morales, Arnau, Serra, Guerrero, y Gou, 2008). Si la temperatura del aire es alta, el agua se elimina demasiado rápido, con una distribución inadecuada del agua entre la superficie externa e interna de la salchicha, especialmente con un diámetro grande. Por lo tanto, problemas de encostrado superficial pueden aparecer. Pero si la velocidad de secado en la superficie del producto es baja, la textura puede ser más suave, pero puede conllevar el riesgo de crecimiento de microorganismos (Gou, y Comaposada, 2002). Ruiz-Ramírez et al., (2005) encontraron que la dureza aumenta cuando a_w disminuye de 0.910 a 0.870 en el lomo, y Serra et al., (2005) encontraron que la dureza de las muestras de jamón aumentaba cuando los valores de a_w caían de 0.90 a 0.70. De ahí la importancia de controlar la humedad y la actividad de agua para ofrecer un producto de alta calidad y satisfacer el consumidor.

1.2.2. Seguridad alimentaria de los embutidos y calidad del fuet

La calidad es un factor crucial y decisivo para las transacciones comerciales en todo el mercado mundial. Por lo tanto, las industrias de procesamiento de carne no se detienen para mejorar sus productos, cumplir con las exigentes demandas del mercado y los requisitos legislativos, adaptar sus instalaciones y operativas, y lo más importante satisfacer el consumidor.

La calidad de los embutidos depende de muchos factores, como la calidad de las materias primas, ingredientes y aditivos, las condiciones de fermentación, las condiciones de maduración y envasado, de almacenamiento en la fábrica y durante la distribución comercial. El control de la calidad es esencial para la estandarización de los productos cárnicos fermentados, que es una demanda tradicional de aceptación del consumidor, que básicamente evalúan su apariencia general (tamaño, forma, distribución de grasa, color, sabor, y textura). Esto permite la posibilidad de rastrear para descubrir y verificar si las condiciones utilizadas para el procesamiento son correctas y satisfacen las demandas del consumidor en términos de seguridad, valor nutricional y características sensoriales (Toldrá, 2007)

La fermentación y el secado se consideran generalmente como el punto crítico de control en relación con la seguridad y la calidad sensorial del producto final. Las condiciones de procesamiento a comprobar durante la fermentación y el secado/ maduración son temperatura, tiempo de fermentación, velocidad del aire y humedad relativa, pH, actividad de agua, crecimiento microbiano, metabolitos, pérdida de peso y contenido de humedad.

La actividad de agua es el factor más importante a controlar durante la fermentación, que condiciona diferentes procesos y propiedades físico – químicas, como el desarrollo de microorganismos, degradación de vitaminas, oxidación lipídica, reacción enzimática, cambio en la textura, y que influye la calidad final del producto, seguridad y vida útil.

El concepto de actividad de agua expresa como el contenido de agua "libre" en el producto, es por definición el cociente de la presión del vapor presente en la carne y la presión del vapor de saturación del agua pura en condiciones de temperatura idénticas (P_s / P_o).

La Figura 1 muestra la relación entre las tasas de reacción de estos procesos y la actividad de agua (a_w).

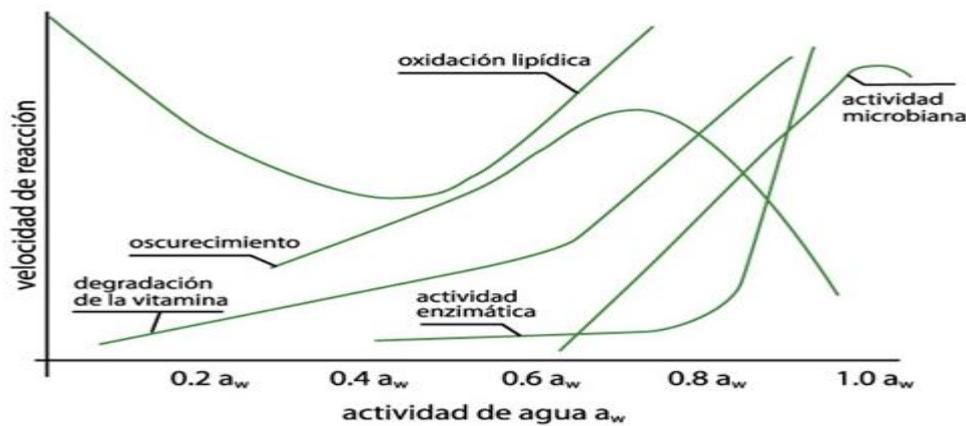


Figura 1: Mapa de estabilidad de los alimentos en función de la a_w

[https:// www.equinlab.com](https://www.equinlab.com)

Conociendo el valor de actividad de agua se consigue a controlar la calidad de los productos fermentados de forma sencilla, rápida, y precisa, puesto que conocer la actividad del agua, permite conocer la cantidad de agua en el producto, pero también la mejora continua de los parámetros del proceso (temperatura, tiempo de velocidad del aire, y humedad relativa)

En este sentido, se han realizado importantes estudios e investigaciones para mejorar la medición de estos parámetros. De esta forma, existen métodos objetivos comúnmente utilizados para evaluar los cambios asociados con la pérdida de calidad de los alimentos cárnicos (Monin, 1998). Estos métodos pueden ser destructivos, pero también se están desarrollando métodos no destructivos que pueden sustituir las mediciones destructivas.

1.3. Mediciones destructivas de los principales parámetros de calidad de la carne

La determinación de la humedad mediante el método gravimétrico puede requerir 24 h o más a 100°C , y también la medición de la actividad de agua necesita tiempo. Asimismo, la mayoría de los métodos químicos y físico-bioquímicos requieren mucho tiempo y son destructivos, comportando una dificultad en manejar una gran cantidad de muestras. A veces requieren de una preparación prolongada de la muestra, y no es posible aplicar dichos análisis en línea durante la manipulación, el procesamiento y el almacenamiento. Esta es la razón principal por la cual en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para mejorar la metodología para la medición de la calidad objetiva de la carne, para encontrar algunos métodos que resuelvan todas estas desventajas en la metodología tradicional y puedan convertirse en suficientemente robusto, rápido y no destructivo o no invasivo para la evaluación de la calidad de los alimentos.

1.4. Mediciones no destructivas de los principales parámetros de calidad de la carne

Los recientes avances tecnológicos han conllevado al desarrollo de sistemas capaces de identificar rápidamente parámetros de calidad en la línea de procesamiento, con el mínimo de intervención humana (El Masry et al., 2010), tales como visión por computadora, espectroscopia, imágenes hiperespectrales.

Recientemente, los esfuerzos se han centrado en la aplicación de la espectroscopia para análisis de carne. Varias revisiones exhaustivas han resumido diferentes estudios que informan de la capacidad de la espectroscopia de infrarrojo cercano en el área de la calidad. Análisis químico y discriminante de carne bovina (Alomar et al., 2003), capacidad de retención de agua y composición de carne porcina (Brondum et al., 2000), predicción de atributos de calidad de la carne de cerdo (Geesink et al., 2003), predicción del color, textura y características sensoriales de los filetes de res (Liu et al., 2003), predicción del contenido de agua, humedad y NaCl de productos cárnicos (Collel et al., 2010).

1.4.1. Espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas están formadas tanto por un campo eléctrico como magnético. Estas son perturbaciones en el campo electromagnético, al igual que el sonido (onda de sonido) que es una perturbación en la presión del aire. Estas dos perturbaciones oscilan al mismo tiempo, pero en dos planos perpendiculares. Por lo tanto, una onda electromagnética puede considerarse como una perturbación eléctrica que se propaga. Estas ondas electromagnéticas se desplazan en el aire y el vacío a la velocidad de la luz, es decir 300,000 kilómetros por segundo (Ventura., 2007).

La radiación electromagnética, de la cual la luz visible representa una porción muy pequeña, tiene la forma de ondas que se propagan desde una fuente y que se mueven en línea recta, a menos que se refractan o reflejan.

La onda se caracteriza por la longitud de onda λ , que es la distancia recorrida por la luz durante un ciclo completo, c , que la velocidad de la onda, y ν , que son los ciclos por segundo, de ahí la siguiente relación:

$$\lambda = c / \nu \quad (1)$$

Dependiendo de la longitud de onda, se pueden definir rangos espectrales, incluyendo rayos X (0.05 - 10 nm), ultravioleta lejano (10 - 200 nm), ultravioleta cercano (200 - 400 nm), luz visible (400 - 800 nm), infrarrojo cercano (800 - 2500 nm), infrarrojo medio (2500 - 25000 nm), microondas (100 μ m - 1cm) y ondas de radio (1 cm-10 m). Cada región corresponde a un tipo específico de transición atómica o molecular que corresponde a diferentes energías (Bertrand, 2006; Burns y Ciurczak, 1992).

1.4.2. Interacción de materiales biológicos con la luz

La interacción de la luz con los materiales biológicos y las muestras de alimentos es muy importante para identificar moléculas basadas en sus propiedades intrínsecas.

Un átomo o una molécula se encuentran en un determinado estado energético y, al interactuar con la radiación electromagnética, el estado de la molécula puede cambiar.

Así pues, podemos expresar la variación de la energía entre dos estados (ΔE) como:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (2)$$

Siendo h la constante de Planck. Esta ecuación nos indica que el cambio de energía se encuentra cuantizado, es decir, que sólo son posibles unos determinados valores de energía.

La energía total de una molécula se define como la suma de las energías de los diferentes niveles energéticos posibles:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Electrónica}} + E_{\text{Vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{Traslacional}} \quad (3)$$

Cada uno de los términos energéticos se corresponde a transiciones de niveles de energía en los que están implicados los electrones y las vibraciones, rotaciones y traslaciones de la molécula.

Cuando la radiación electromagnética se encuentra con un material (varios objetos, cuerpo humano), varios fenómenos pueden ocurrir. Parte de la radiación será reflejada por el material mientras que la otra parte será absorbida. En general, la parte de la radiación que se absorbe modifica la energía interna del objeto y produce calor. La radiación absorbida, posiblemente, puede someterse a un cambio en la dirección de propagación debido a la refracción. La refracción se explica por el paso de radiación de un medio a otro que no tiene el mismo índice de refracción según la ley de Descartes. Si el objeto es más o menos transparente, una parte de la radiación puede ser transmitida. Todos los objetos o materiales se caracterizarán por un coeficiente de reflexión, un coeficiente de absorción, y un coeficiente de transmisión, que expresan respectivamente la proporción de energía reflejada, absorbida y transmitida. Pueden aparecer casos especiales, por ejemplo, si el objeto es completamente transparente, la radiación no se refleja, pero es parcialmente absorbida y transmitida, o si el objeto, por el contrario, es perfectamente opaco, la radiación no se transmite, sino que se absorbe y se refleja en parte (Bonn et al., 1992).

1.4.3. Espectroscopia de infrarrojo cercano

La espectroscopia es una técnica utilizada para determinar los componentes químicos en los productos alimentarios. La radiación infrarroja es una radiación electromagnética con una longitud de onda mayor que la de la luz visible y más corta que la de las microondas. Esta radiación es un tipo de energía que se propaga a través del espacio y la materia, y sus propiedades se pueden describir utilizando un modelo en el que se asimila a una onda

sinusoidal. El principio de infrarrojo cercano se basa en la absorción, reflexión, transmisión y/o dispersión de la luz en el material de muestra siguiendo la ley de Lambert-Beer, permitiendo de establecer una relación lineal entre la respuesta de la muestra a esta radiación y las características de la muestra a estudiar. La técnica consiste en exponer una muestra a una fuente de luz que contenga también radiación infrarroja para proceder a escanear la muestra. Para cada longitud de onda, la proporción de radiación reflejada (reflectancia R) por la muestra se mide usando detectores y se convierte en absorbancia ($\text{Log } 1/R$). Todas estas absorbancias constituyen el espectro que puede considerarse como una impresión global, que refleja la composición química del objeto analizado. Cuando una radiación alcanza una la superficie de la matriz a escanear, algunas de sus frecuencias pueden ser absorbidas selectivamente, la energía electromagnética correspondiente se transfiere a los átomos, iones o moléculas que forman la materia. Esta transferencia de energía se logra mediante la absorción de fotones y los átomos o moléculas que pasan de un estado fundamental a un estado de energía superior llamado estado excitado.

Cualquiera que sea su frecuencia, la radiación de infrarrojo cercano no es suficientemente energética para provocar cambios en los estados de energía de los electrones y partículas. Solo induce cambios en el estado de energía vibratorio o rotativo. La información se puede obtener a través de armónicos moleculares y combinaciones de vibraciones. Los armónicos son bandas con valores de frecuencia correspondientes a múltiplos enteros de los modos normales de vibraciones, mientras que las combinaciones de vibraciones se refieren a las combinaciones lineales de frecuencias normales o sus múltiplos enteros. El grado y la intensidad de las bandas NIR se deben a las interacciones entre átomos de diferentes biomoléculas en función de sus características estructurales, geométricas y simétricas. Las regiones analíticas del NIR se clasifican en tres regiones según el rango de números de onda, de 800 a 1176.47 nm, de 1176.47 a 1818.18 nm y de 1818.18 a 2500 nm para las regiones I, II y III, respectivamente. La Región II se caracteriza por bandas anchas principalmente debidas a armónicos moleculares y vibraciones asociadas con enlaces químicos como (CH), (OH), (NH), (SH) que generalmente se encuentran en sistemas bioquímicos como los alimentos. Los principales armónicos y vibraciones de O-H, C-H y N-H son los principales fenómenos observables (Hafizu Ibrahim Kademi, 2018), debido a que todas las sustancias biológicas contienen miles de estos enlaces moleculares.

1.4.4. Instrumentación

Un espectrómetro NIR típico consiste en una fuente de radiación, un dispositivo de selección de longitud de onda (por ejemplo, un monocromador), un soporte de muestra, un detector fotoeléctrico para medir la intensidad de la luz detectada y la conversión en señales eléctricas, y un sistema informático para la adquisición de datos espectrales y procesamiento (García-Olmo., 2002).

Diferentes geometrías ópticas son disponibles para espectroscopia NIR. Los modos de presentación de muestra predominantes que se distinguen son "transmisión", "reflexión", "translación" e "interacción" Según la geometría óptica de reflexión y transmisión utilizada,

la atenuación de la luz de la muestra, en relación con la referencia, se denomina reflectancia (R) y transmitancia (T), respectivamente. La mayoría de los estudios utilizan los valores $\log 1/T$ o $\log 1/R$ para realizar análisis quimiométricos.

1.4.5. Análisis del espectro

El interés de un espectrómetro de infrarrojo cercano no es medir solo el perfil espectral de una muestra, si no determinar sus componentes principales. Los espectros contienen informaciones relevantes sobre las características físicas y bioquímicas de las muestras medidas. Sin embargo, estas informaciones son difíciles de interpretar debido a la complejidad de los espectros y requiere cierto esfuerzo para extraerse correctamente. Las herramientas estadísticas para los análisis multivariados o quimiométricos se desarrollan para progresar en la explotación de espectros de infrarrojo cercano (Valérie et al., 2014). La quimiometría se define como el conjunto de métodos gráficos, estadísticos o simbólicos que permiten la comprensión y extracción de información para determinar los componentes de una muestra.

1.4.5.1. Preprocesamiento de datos espectrales

Los datos espectrales se someten a un preprocesamiento fundamental que sirve para atenuar o eliminar la no linealidad presente entre las variables dependientes y explicativas, las interferencias, atenuar el ruido aleatorio relacionado con las condiciones experimentales y el ruido electrónico del dispositivo de medición, reducir las correlaciones entre las variables explicativas para permitir la aplicación de múltiples técnicas de regresión lineal.

La estrategia más común es someter los datos a una o más transformaciones matemáticas destinadas para que sea adecuado al modelado lineal (Prévot, 2004).

La corrección multiplicativa de la dispersión (multiplicative scatter corrección, MSC), la normalización vectorial (standard normal variate, SNV o VN), la derivada, son métodos muy utilizados para reducir el efecto de la dispersión de los espectros.

El SNV centra y escala cada espectro de forma individual para hacer que cada uno tenga el promedio igual a 0 y la desviación estándar igual a 1. Mientras que el SNV trata los espectros independientemente, el MSC es más complejo y depende del conjunto de los espectros (Agelet et al., 2010). Al aplicar MSC, primero se hace un espectro promedio y posteriormente se hace una regresión por mínimos cuadrados parciales de cada espectro individual sobre el espectro medio. En general, ambos métodos proporcionan los mismos resultados para la mayoría de los casos (Danoa et al., 1994) como normalmente ocurre con todos los métodos de pre-procesado que pertenecen a la misma categoría.

La derivada permite corregir el efecto de la superposición de los picos y eliminar el desplazamiento de la línea de base de los espectros y de la pendiente. Se suelen utilizar la primera y la segunda derivada. La primera minimiza o elimina los desplazamientos de la

línea de base y la segunda minimiza o elimina los desplazamientos del espectro que varían con la longitud de onda (Agelet y Hurburgh, 2010).

1.4.5.2. Modelos de calibración

Los modelos de calibración correlacionan los espectros (originales o pre-procesados) con una o varias propiedades fisicoquímicas de la muestra.

Los investigadores han desarrollado formas de tratamiento de datos en un intento por superar la falta de selectividad de la técnica espectral emergente, como el análisis de componentes principales (PCA), la regresión de componentes principales (PCR), la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), la regresión lineal múltiple (MLR), y otros métodos. PLS y sus variantes continúan siendo la técnica de regresión multivariada favorita empleada por la gran mayoría de los métodos analíticos informados en la literatura basados en NIRS.

El método MLR es una extensión de la regresión de dos variables cuando hay más de dos variables, pero está limitada por el hecho de que no tiene en cuenta el efecto de la colinealidad y la co-dependencia de las variables correlacionadas. El PCR y PLS solucionan este problema. PCR es una aplicación directa del análisis de componentes principales (PCA), mientras que el PLS es una alternativa mejorada del PCR desarrollada por Wold et al 1975 (Wold, 1975). El PLS hace la regresión de los datos proyectadas sobre una nueva dimensión espacial pero, a diferencia del PCR, lo hace teniendo en cuenta la información de la matriz de valores de referencia. La nueva variable creada recibe el nombre de variable latente (LV) (en PCR recibe el nombre de componente principal (PC)). El método PLS utiliza un número reducido de información, ya que cuando ésta se extrae en variables latentes lo hace siguiendo la dirección de más a menos variabilidad de la información de manera que las primeras LV contienen la mayor parte de la información relevante, y las últimas contienen únicamente ruido de fondo.

El método PLS es el más usado por el hecho de que el algoritmo es más rápido y los modelos tienen una mayor precisión (Agelet y Hurburgh, 2010). Hay varios métodos basados en PLS (modified PLS, hybrid PLS, robusto PLS) que pueden mejorar la precisión en conjuntos de datos con características específicas, por ejemplo muy ruidosas. Estos métodos, sin embargo, no suelen estar incluidos en los softwares quimiométricos comerciales

1.4.5.3. Validación de los modelos

El último paso para determinar la validez del modelo de calibración desarrollado es su validación. Debe hacerse con muestras bien distribuidas en todo el rango químico y espectral, y que no hayan sido usadas en el proceso de calibración. Muchas veces no es

posible hacer estas validaciones independientes. Es por eso que a menudo se utiliza la validación cruzada para tener una evaluación básica del modelo de calibración. El funcionamiento del método de validación cruzada es mantener una muestra o un grupo de muestras fuera del proceso de calibración y validar la calibración desarrollada con las muestras excluidas. Este procedimiento se realiza varias veces hasta que todas las muestras han sido usadas una vez para testar el modelo.

Es esencial tener parámetros para validar el ajuste de un modelo y / o comparar varios modelos para elegir el que ofrezca los mejores resultados en términos de predicción. Como R^2 , RMSEP o RMSECV y RPD.

R^2

El R^2 corresponde al coeficiente de determinación entre la variable dependiente y la estimación de esta variable \hat{y} por el modelo. Un valor de R^2 mayor que 0.9 indica una buena respuesta. Entre 0.9 y 0.7, la respuesta es promedio y debe mejorarse agregando muestras o modificando ciertos parámetros del modelo. La notación general para R^2 se da en la ecuación (4) con valores de referencia, valores predichos, y el valor medio de los valores de referencia (Herold et al., 2009, Workman, 2008)

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$

RMSEC

El error cuadrático medio es una medida de las diferencias entre los valores predichos por el modelo de calibración y los valores observados. El RMSEC se utiliza para estimar empíricamente el error de predicción de los valores de referencia en el conjunto de calibración. El término se refiere a la raíz cuadrada del cuadrado medio para los residuos. En esta ecuación, el residuo para cada muestra es igual al valor de referencia para todas las muestras en el conjunto de calibración restado del valor predicho por NIR dividido por el número de muestras (n) o los grados de libertad (n-A -1) (E. (5)).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n-A-1}} \quad (5)$$

RMSECV

RMSECV es el parámetro más utilizado para validar un modelo El error cuadrático medio de la validación cruzada (MSECV) consiste en la eliminación sucesiva de una muestra o un lote de muestras para obtener un nuevo lote independiente de los datos a los que se puede aplicar el modelo. La raíz cuadrada corresponde a RMSECV. RMSECV se calcula a partir de la

diferencia de los valores de referencia y el valor predicho respectivo dividido por el número de muestras (n) (E. (6)). (Naes et al., 2002, Workman, 2008).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (6)$$

RMSEP

El error cuadrático medio de predicción (RMSEP) es una estimación de la variación de los valores de referencia y predichos de un conjunto de validación independiente que no está incluido en el conjunto de calibración. Las pruebas de predicción se basan en dividir el conjunto total de datos en dos subconjuntos, uno de los cuales se usa para calibración y el otro solo para validación. RMSEP se calcula como la raíz cuadrada del cuadrado medio de los residuos para un número de muestras n_{val} en el conjunto de validación, donde el residuo es igual a los valores predichos menos los valores de referencia (y_i) para muestras fuera del conjunto de calibración (E. (7)) (Næs et al., 2002, Workman, 2008)

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{val}} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_{val}}} \quad (7)$$

RPD

El estadístico RPD (residual predictive deviation) también se utilizó como técnica adicional para evaluar la capacidad predictiva de los modelos. El RPD es la relación entre la desviación estándar (DE) de los valores de referencia y el error de predicción de la validación. Esta es una medida cualitativa para la evaluación de los resultados de la validación. Cuanto menor es el error de predicción, en comparación con la varianza de los valores de referencia, mayor es el valor de RPD y, por tanto, mejor es el modelo. Conzen (2006) consideró un modelo bueno para una aproximación más afinada con $RPD > 3$, bueno para control de calidad con $RPD > 5$ y excelente para todas las tareas analíticas con $RPD > 8$.

$$RPD = \frac{SD}{RMSEP} \quad (8)$$

2. Objetivos

La humedad y la actividad de agua se consideran dos factores esenciales que actúan sobre la calidad del producto. Por lo tanto, existe una gran preocupación por analizar y evaluar los atributos de calidad y seguridad de los productos alimenticios en todos los procesos de la industria alimentaria.

El objetivo principal de este trabajo es determinar si la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) es una técnica adecuada para poder desarrollar un nuevo sistema de control del secado, mediante la predicción de la a_w y la humedad en diferentes partes del producto, para poder mejorar la calidad del producto corrigiendo las condiciones de trabajo de los secadores industriales para evitar un secado defectuoso o una pérdida de calidad del producto.

Para conseguir este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

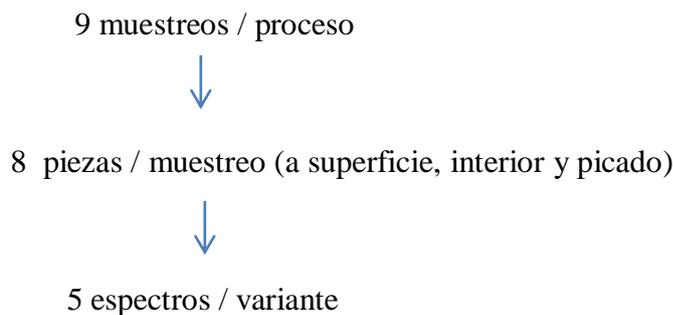
- ✓ Evaluar la capacidad de la espectroscopia NIR para predecir el contenido de agua y la actividad de agua en la superficie del fuet, en el centro del fuet y en muestras picadas del fuet.
- ✓ Comparar el dispositivo SCiO y el sensor NIR Hamamatsu en la predicción de la actividad de agua y el contenido de agua en muestras picadas de fuet.
- ✓ Evaluar el impacto del film de envasado en las muestras picadas de fuet sobre la predicción de la a_w utilizando el equipo SCiO.

3. Material y métodos

3.1. Diseño experimental

Las muestras de fuet utilizadas en este proyecto procedían de una empresa alimentaria dedicada a la producción y elaboración de productos cárnicos. Se prepararon 252 muestras procedentes de distintas partes del fuet (superficie, centro y picado). El total de las muestras preparadas fue 86. Se tomaron 5 espectros de cada muestra, con un total de 1290 espectros.

Para obtener un rango de humedad y actividad de agua lo más amplio posible, se realizaron 9 muestreos distribuidos a lo largo del proceso de secado, desde inició hasta final del proceso. En cada muestreo se tomaron 8 piezas, de las cuales 4 se escogieron de una zona del secadero con mayor merma, y 4 de otra zona del secadero con menor merma.



3.2. Espectrofotómetro NIR utilizado para la adquisición de espectros.

Para poder obtener los espectros NIR de las diferentes muestras del fuet, se utilizó un espectrofotómetro NIR de bajo coste, desarrollado por Consumer Physics SCIO 1.0 (Consumer Physics, Hod HaSharon, Israel).

La empresa utiliza tecnología microóptica y transforma el espectrómetro de infrarrojo cercano tradicional en dispositivos de pequeño tamaño. El cabezal óptico patentado puede medir solo unos pocos milímetros, con alta precisión, bajo consumo de energía y con una pequeña batería recargable. El equipo puede adquirir un espectro de hasta 331 puntos en longitudes de onda desde los 740 nm hasta los 1070 nm. Para controlar el sensor NIR se utilizó un teléfono Samsung Galaxy Core Prime con un sistema operativo Android 5.1.1.

La plataforma en línea permite crear modelos de predicción, generar algoritmos que se pueden utilizar para analizar los espectros y convertirlos en datos útiles.

También se utilizó el sensor Hamamatsu en el rango entre 600 nm y 1162 nm para poder comparar los espectros de diferentes muestras de fuet picado (después de su conservación envasado al vacío y congelado), respecto el SCIO. La fuente de luz utilizada para la toma de los espectros con el Hamamatsu fue con una lámpara halógena, y con un potenciómetro que proporciona 100 W.

3.3. Preparación de las muestras

3.3.1. Muestreo a superficie

Las muestras de fuet se sacaban del secadero para proceder a la toma de los espectros. En primer lugar se limpiaban la superficie para eliminar la presencia de hongo en caso de ser necesario. Seguidamente se pesaban las muestras y se tomaba la temperatura mediante un termómetro infrarrojo (Raytek, Berlin, Alemania). Se tomaba el espectro en 5 puntos distintos de la superficie y se extraía muestra de carne de 2 mm de grosor de dicha superficie mediante una loncheadora (Figura 2). La muestra de carne extraída se envasaba al vacío y se mantenía en frío hasta su análisis físico/químico.



Eliminar hongo superficial

Tomar temperatura y peso

Toma del espectro a la superficie

Cortar 2 mm de la superficie

Figura 2: Muestreo a superficie

3.3.2. Muestreo a centro

Para preparar la muestra del centro se cortó la misma pieza de la que se extrajo los 2 mm superficiales en un mínimo de 3 porciones de 8 cm y se tomó el espectro en el centro de 5 de las caras cortadas. Asimismo, también tomaba la temperatura.



Cortado del fuet

Tomar temperatura
y peso

Toma del espectro a
Centro

Envasado al vacío

Figura 3: Muestreo a Centro

3.3.3. Muestreo de picado

Para obtener los espectros de las muestras picadas, se tomó otra pieza de fuet y se picó mediante una picadora Moulinex de cocina (150 g). Se tomó 5 espectros de la masa picada. La muestra picada se envasó al vacío y se mantuvo en frío hasta su análisis físico/químico.



Picado del fuet
(superficie e interior)

Tomar temperatura
y peso

Toma del espectro

Envasado al vacío

Figura 4: Muestreo de Picado

3.3.4. Muestreo del fuet picado después de su conservación envasado al vacío y congelado

Las 86 muestras utilizadas en este estudio son de la variante picado. Las muestras envasadas al vacío y conservadas en congelación a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utilizaron para comparar el equipo SCiO y el sensor HAMAMATSU. Los espectros de las muestras se tomaron a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin sacarlas del envase, con presencia del film (Poliamida/Polietileno 20/70 de 90 micrómetros de grosor total), aunque previamente se realizó un estudio preliminar con 22 muestras con y sin la presencia del film para valorar el efecto del film.



Figura 5: Sensor HAMAMATSU



Figura 6: Equipo SCiO

3.4. Análisis físico/químico

Los parámetros físico/químicos analizados de las muestras fueron la actividad de agua y la humedad.

El contenido de humedad de las muestras de fuet se determinó por gravimetría, mediante la desecación de las muestras en una estufa a $103 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta pérdida de peso según asociación de químicos analíticos oficiales AOAC (1990). El error estándar del método de referencia oscila alrededor del 0,287%. Se realizaron dos repeticiones de cada muestra.

La actividad de agua se midió con Aqua Lab series 3 TE 10079770B (Decagon Devises, Inc. Pullman, Washington 99163) a $25 \pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. El error estándar del método de referencia oscila alrededor del 0.003.

3.5. Análisis de datos

Para desarrollar un modelo predictivo y estimar la humedad y la actividad de agua, se realizó un análisis de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R) con validación cruzada mediante el PLS Toolbox de Matlab. Los resultados se expresaron mediante diferentes parámetros: RMSEC error de calibración, RMSECV error estándar de validación cruzada, RMSEP error estándar de predicción, R_p^2 coeficiente de determinación de predicción, R^2_{Cal} coeficiente de determinación de calibración, R^2_{CV} coeficiente de determinación de validación cruzada.

El error de calibración (RMSEC), el error de validación cruzada (RMSECV) y el error de predicción (RMSEP) deben ser lo más pequeños posible y tener valores similares entre ellos.

A la hora de desarrollar un modelo es muy importante escoger el grupo de calibración adecuado. el número de muestras a escoger pueden ser unas 20 muestras para hacer estudios de viabilidad y calibraciones iniciales (Williams, 2001), mientras que para conseguir modelos más robustos pueden ser necesarias unos cuantos cientos de muestras. Asimismo cuanto más complejas y heterogéneas son las muestras más muestras se requerirán.

En nuestro caso los datos se dividieron en una matriz y un vector: una matriz de calibración con el 70% de los datos iniciales promediados y un vector de predicción con el 30% de los datos iniciales promediados. La matriz X (Figura 7) representa los espectros de las muestras y el vector Y representa la humedad o la actividad del agua de las muestras. Por lo general, se usa una validación cruzada al construir los modelos para determinar el número óptimo de componentes.

Si los datos se compone de un número de muestras que es suficientemente pequeño, se puede usar la validación cruzada para construir diferentes modelos para predecir cada una de las muestras. Mientras que si el numero de los datos es mayor, se divide en segmentos que incluyen la predicción de varias muestras al mismo tiempo.

Es importante elegir el número correcto de variables latentes. El modelo sobreajusta los datos en caso de utilizar un número superior al necesario, lo que puede incluir ruido y otras variaciones de datos en la calibración. Por otro lado, si el número de componentes elegidos es menor de lo que debería, el modelo no usa suficientes datos para predecir correctamente los parámetros necesarios. Para validar el modelo de calibración, se utiliza un conjunto de datos de predicción.

Después de la elaboración de la matriz correcta de calibración (matriz X), se puede generar el modelo PLS. El modelo relacionará los espectros de las muestras con la variable humedad o actividad de agua. Casi siempre el conjunto de datos requiere un paso de preprocesamiento antes de la generación del modelo, destinado a eliminar las fuentes anormales de variación.

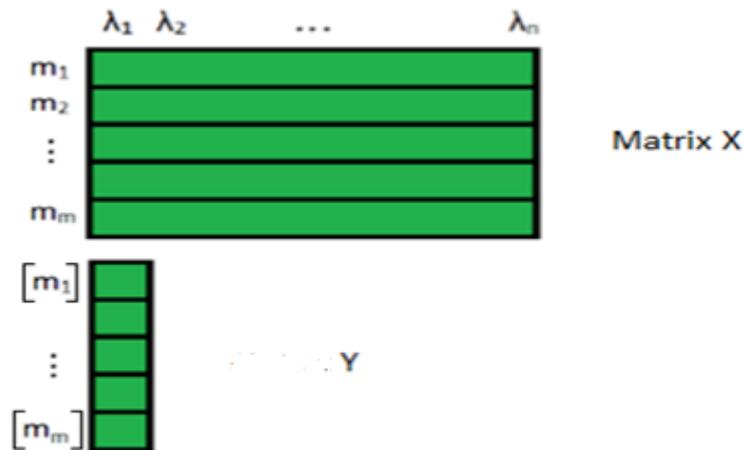


Figura 7: Matriz X: espectros de todas las muestras (m_1, m_2, m_m). Vector Y: Actividad de agua o humedad en cada muestra

4. Resultados y discusión

4.2. Caracterización de las muestras del fuet de las tres variantes centro, picado y superficie

En la Tabla 1 se presentan los valores máximos y mínimos del contenido de humedad y la actividad de agua de todas las muestras del fuet que se han utilizado para el desarrollo de los modelos predictivos.

Además, en la Figura 8 se muestra la evolución de humedad de cada variante (centro, picado y superficie) en función de la actividad de agua. Según la representación se observan diferencias en las isothermas del fuet. Así, las muestras de superficie muestran una humedad inferior que las muestras de centro y picado. En la superficie, la eliminación de agua se realiza por evaporación, mientras que en el centro, la eliminación de agua se realiza por difusión. La humedad del producto disminuye para alcanzar el equilibrio con el flujo del aire circundante. Por lo tanto, en la superficie se establece el equilibrio con el aire circundante más rápido que en el centro. La humedad de la superficie es menor que la humedad al centro a igual nivel de actividad de agua. Esto se atribuye a que posiblemente la composición

(NaCl/humedad) de la superficie ha cambiado durante el secado al movilizarse el NaCl hacia el centro donde la humedad es superior. Ruiz-Ramírez et al., 2005, observó diferencias de NaCl entre la superficie y el centro, comportando diferencias entre las isotermas en la superficie y el centro del jamón. La isoterma del producto picado se encuentra entre la isoterma de superficie y de centro, pues esta matriz contiene tanto la parte superficial como la del centro del fuet.

Las Figura 9 y 10 muestran la evolución de la humedad y la actividad de agua con el tiempo en la superficie del producto (en contacto con el aire secante) y en el interior. A día 0 de proceso de secado no hay diferencias de humedad entre la superficie y el centro. Por el contrario, a día 7 se ha establecido un gradiente de Humedad a_w entre la superficie y el centro.

Tabla 1: Resultados del análisis químico del fuet

Área de medida	Parámetro	N	Promedio	Min	Max	SD
Superficie	a_w	86	0.897	0.812	0.972	0.046
	Humedad (%)	86	29.131	18.400	58.614	11.322
Centro	a_w	86	0.932	0.872	0.972	0.026
	Humedad (%)	86	45.007	31.279	58.614	7.854
Picado	a_w	86	0.924	0.861	0.972	0.030
	Humedad (%)	86	39.793	27.672	58.614	8.855

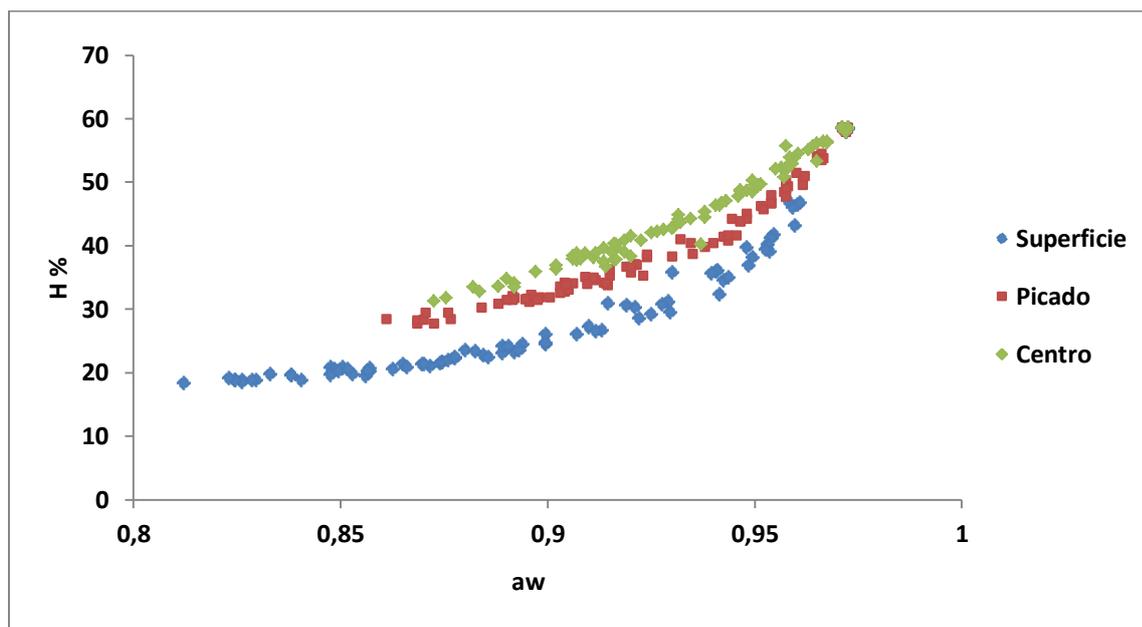


Figura 8: Isotermas del fuet para las variantes superficie, centro y picado

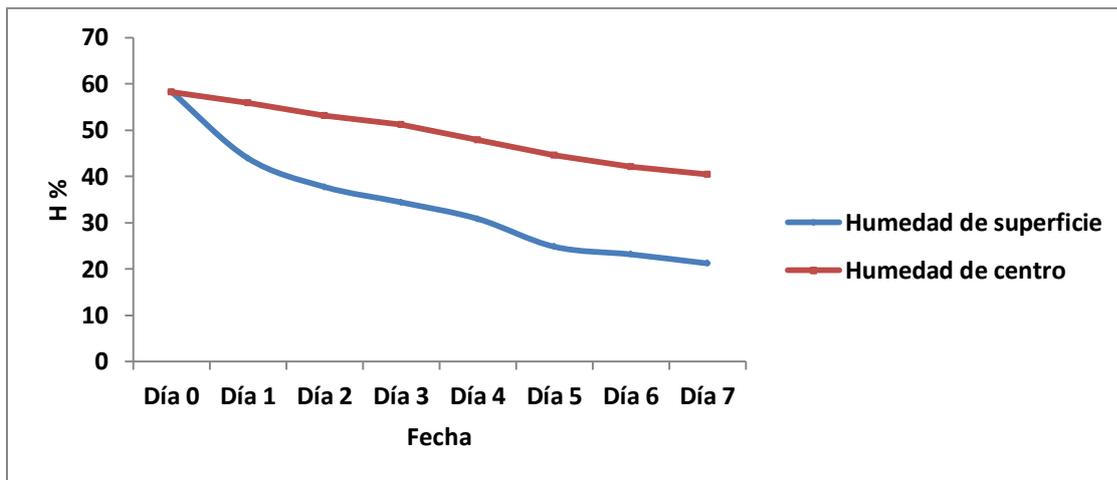


Figura 9: Evolución de la humedad con el tiempo

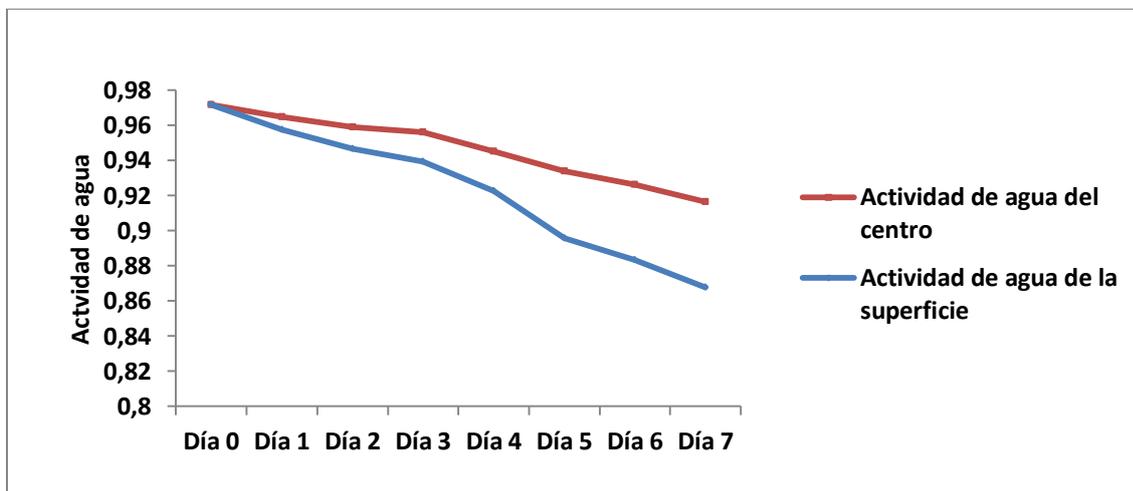


Figura 10: Evolución de la actividad de agua con el tiempo

4.3. Información espectral de las muestras obtenidas con el equipo SCiO

Los espectros NIR de las muestras en la superficie utilizados en el estudio se presentan en la Figura 11. Tal como se puede observar, la actividad de agua tiene un efecto sobre la intensidad de la señal del espectro adquirido. A valores mayores, la reflectancia difusa es mayor, ya que hay una menor absorción de la luz. Se ha observado también que la zona alrededor de 949 nm tiene una alta absorción de radiación que de forma general se relaciona con el grupo OH (según estudios realizados por Ellis (1928), Kaye (1954), Goddu et al., (1960), Weyer et al., (2002) et Workman (2000)). Además, una banda de reflexión apareció a valores menores de actividad de agua del proceso de secado, debido a los cambios físico-químicos durante al secado del producto, y que podría estar relacionado también con la grasa

(CH₂) en la zona alrededor de 935 nm (según estudios realizados por Ellis (1928), Kaye (1954), Goddu et al., (1960), Weyer et al., (2002) et Workman (2000)).

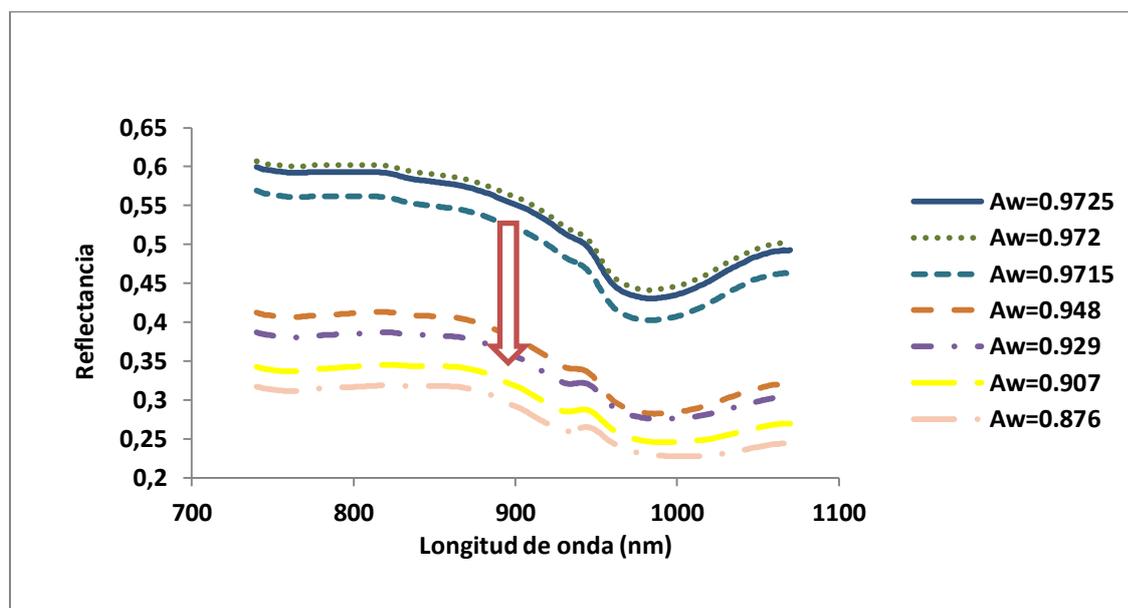


Figura 11: Espectros de reflectancia del infrarrojo cercano tomados en la superficie

Una vez obtenidos los resultados de los análisis físico químicos (humedad y a_w) de las muestras, se relacionaron con los espectros adquiridos mediante el método de regresión lineal multivariante PLS para obtener los modelos predictivos. Se desarrollaron modelos sin preprocesar los espectros y se compararon con modelos después de aplicar distintos preprocesados (para reducir el ruido instrumental).

4.4. Modelos predictivos

4.4.1. Predicción de la a_w y H sin preprocesamiento

En la Tabla 2 se presentan los valores estadísticos de los modelos predictivos obtenidos mediante la aplicación del método de regresión multivariante PLS. Dichos resultados se han obtenido de los espectros brutos sin preprocesamiento considerando todo el rango de longitud de onda, entre 740 nm y 1070 nm. Como era de esperar, existen diferencias entre las variantes (superficie, centro, picado) debido al cambio de matriz. Por un lado puede variar la composición (NaCl/humedad, grasa), y por otro la estructura de la muestra, comportando una reflexión de la luz distinta. En el picado, que contiene tanto superficie como centro, no se compactó la masa picada.

Los coeficientes de determinación (R^2_p) obtenidos en los modelos para la predicción de humedad y la actividad de agua están cerca de 1 y se consideran adecuados. Sin embargo, es bastante común utilizar rutinas de preprocesamiento para mejorar los errores de predicción del modelo (RMSEP).

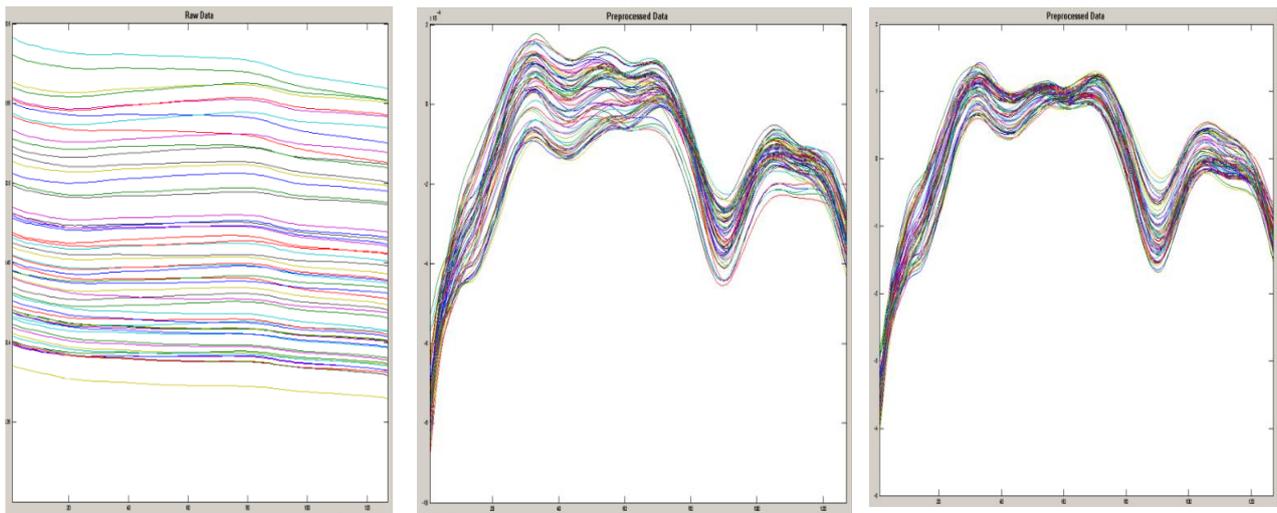
Tabla 2: Resultados estadísticos obtenidos sin preprocesamiento

Área	Parámetro	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² pred	LV
Superficie	a _w	0.0088	0.0077	0.9737	0.9647	0.9715	6
	Humedad (%)	1.6606	1.3332	0.9857	0.9790	0.9852	7
Centro	a _w	0.0047	0.0057	0.9737	0.9683	0.9526	7
	Humedad (%)	2.4285	1.9438	0.9507	0.9113	0.9439	7
Picado	a _w	0.0098	0.0103	0.9658	0.9552	0.9524	6
	Humedad (%)	1.7692	2.1315	0.9817	0.9756	0.9673	6

4.4.2. Preprocesamiento de los espectros

En este estudio, varios métodos de preprocesamiento como corrección de dispersión multiplicativa (MSC), normalización (standard normal variate transformacion SNV), autoscalado, segunda y primera derivada, logaritmo decimal y la combinación de dichas técnicas de preprocesamiento se aplicaron en los espectros para construir modelos de calibración y predicción. El preprocesamiento de la primera derivada se utilizó para minimizar o eliminar los desplazamientos de la línea de base y la segunda minimiza o elimina los desplazamientos del espectro que varían con la longitud de onda. El SNV elimina las desviaciones causadas por el tamaño de partícula y el efecto de la dispersión. El MSC es más complejo y consume más memoria que SNV y depende de todo el conjunto de espectros. Autoscalado, se utiliza para eliminar la influencia de las variables medidas en diferentes escalas, que hacen que los datos sean más adecuados para el análisis de datos.

En la Figura 12 se muestra los espectros NIR adquiridos después de aplicar un preprocesado espectral (log10, primera derivativa y SNV) en muestras de humedad de la variante centro. Los espectros muestran también el efecto de la primera derivativa y el SNV sobre los datos brutos. El coeficiente de predicción ha mejorado aplicando el logaritmo decimal con la primera derivada y standard normal variate (R²_p es 0.9911), mientras que sin preprocesamiento el coeficiente es 0.9439.



a)

b)

c)

Figura 12: a) Datos sin proprocesamiento; b) Proprocesamiento de log10 y primera derivativa; C) Combinación de log10 + primera derivativa y SNV

Es importante seleccionar un número de LV lo más bajo posible con el menor error de validación cruzada (RMSECV) sin que se elimine información relevante del modelo, mientras que un gran número de LV puede generar modelos sobreestimados. En la Figura 13, se puede observar que fueron necesarios cuatro LV para describir el modelo, lo que conduce a errores menores en la fase de calibración. Además, es de destacar que 4 LV son responsables de la representación del 99,06 % de la varianza de los datos de actividad de agua.

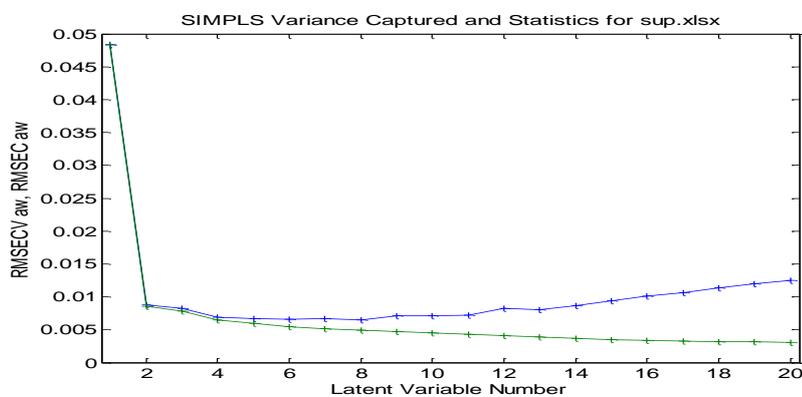


Figura 13 : Evolución de RMSECV en función del número de variables latentes para la variante superficie

4.4.3. Modelos predictivos

La Tabla 3 muestra los mejores resultados estadísticos de los modelos predictivos obtenidos para la humedad y la actividad de agua en las diferentes variantes, que son los modelos que tienen el menor error de validación cruzada (RMSEP) y el máximo coeficiente de determinación de predicción obtenidos.

Los errores de predicción de la actividad de agua y humedad obtenidos en los modelos de las tres variantes se consideran adecuados. El coeficiente de determinación de predicción R^2_p para todos los preprocesamientos está por encima de 0.97. Además, el RPD es superior a 5, lo que significa que nuestro modelo de PSLR podría ser preciso para el control de calidad de la actividad de agua y la humedad (Conzen, 2006).

Por otro lado, el coeficiente de predicción y el error de predicción de la actividad de agua de las muestras picadas ($R^2_p = 0.9859$, $RMSEP = 0.0036$), son casi igual a los obtenidos en los estudios realizados por Carles et al., (2010) sobre el jamón ($R^2_p=0.985$, $RMSEP=0.006$), pero con el doble del error de predicción. En la superficie, en jamón curado los mejores modelos obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0.97, pero con errores de validación (RMSECV) mayores (de 1,93% para la humedad, y 0,00843 para la a_w). Esto se atribuye a las diferencias en el rango de longitud de onda, la resolución, y la configuración de cada equipo.

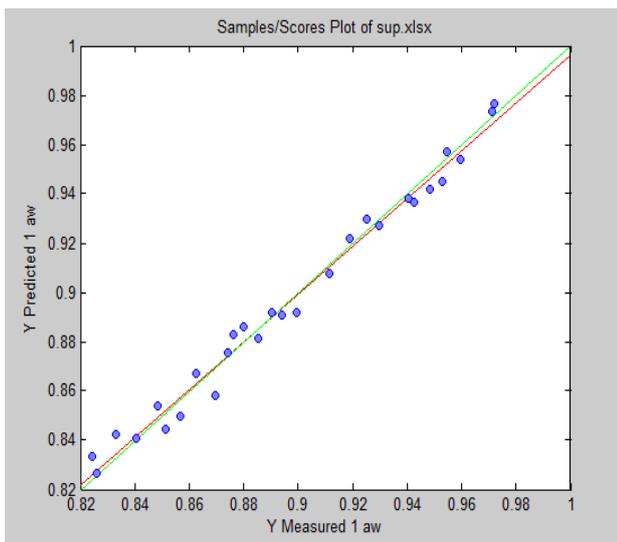
Tabla 3: Resultados estadísticos obtenidos de los mejores modelos predictivos para la determinación de actividad de agua.

Área	Preprocesamiento	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R^2 Cal	R^2 CV	R^2 pred	LV	RPD
Superficie	SNV	0.00645	0.0068	0.00558	0.9810	0.9784	0.9852	4	8.24
Centro	log10 + Segunda derivada + mean	0.00264	0.0033	0.0039	0.9901	0.9840	0.9788	5	6.66
Picado sin film fresco	log10 + primera derivada+snv	0.0029	0.0043	0.0036	0.9908	0.9805	0.9859	6	8.33

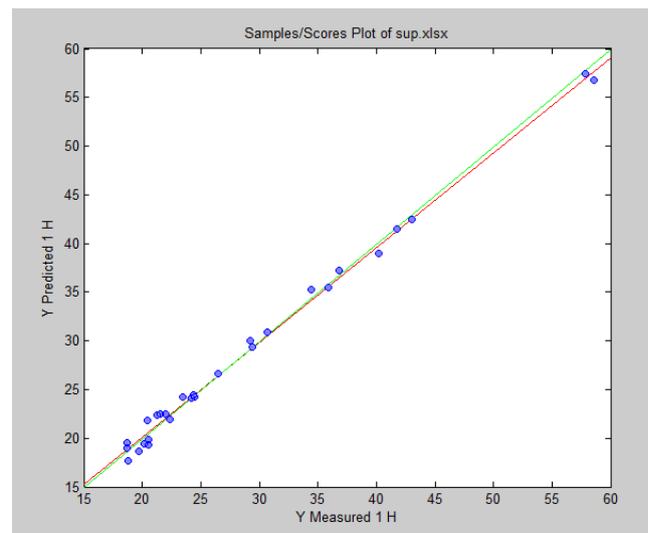
Tabla 4 : Resultados estadísticos obtenidos de los modelos predictivos para la determinación de humedad.

Área	Preprocesamiento	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² pred	LV	RPD
Superficie	Segunda derivada+mean center	0.79073	1.1101	0.79842	0.99519	0.99054	0.9951	5	14.18
Centro	Log10+primera derivada+SNV	0.8103	1.2519	0.7287	0.9895	0.9749	0.9911	8	10.77
Picado sin film fresco	Log10+ Segunda derivada +SNV	0.9027	1.3139	1.2432	0.9893	0.9773	0.9807	6	7.12

La Figura 14 muestra la relación entre los valores predichos y los determinados analíticamente para la humedad (H) y la actividad de agua (a_w). Como se puede observar, en los dos parámetros los valores predichos se ajustan bien con los valores de referencia (el R^2_p en la actividad de agua es 0.98 y 0.99 en la humedad).



A)



B)

Figura 14: Relación entre los valores predichos y los valores analíticos para la humedad (A) y la actividad de agua (B).

Los modelos obtenidos para la determinación de dichos parámetros en la superficie se podrían utilizar para controlar el proceso de secado y evitar defectos de encortezado en la superficie. De hecho, otros autores han relacionado la actividad de agua y el contenido de agua con la dureza de algunas matrices cárnicas, en concreto, Ruiz-Ramírez et al. (2005) reportaron un aumento de dureza al disminuir la a_w de 0.910 a 0.870 en el lomo con una disminución en el contenido de agua a alrededor de 0.55 g H₂O / g de materia seca (37.5% de humedad), y Serra

et al. (2005) también reportaron que la dureza de las muestras de jamón aumentaba cuando los valores de a_w caían de 0.90 a 0.70.

Los modelos obtenidos para la determinación de dichos parámetros en el centro se podrían también utilizar para controlar la seguridad alimentaria del producto antes de su comercialización. La normativa de productos ready to eat como el fuet permite la comercialización de estos productos cuando la a_w es inferior a 0.92 y, por tanto prohibiendo el crecimiento de la listeria monocytogenes (Reglamento relativo a los criterios microbiológicos aplicables a los productos alimenticios (2005)).

4.4.4. Predicción de la actividad de agua del centro del fuet a partir de la actividad de agua de su superficie.

La determinación de la actividad de agua en la superficie permite realizarse sin destruir la muestra, mientras que la determinación de la actividad de agua en el centro implica cortar la muestra y por tanto no poder comercializar la pieza muestreada. Por ello es de interés predecir la a_w del centro de la pieza a partir de la a_w de su superficie sin tener que destruir la muestra. Se ha relacionado los valores de a_w del centro de las 86 muestras con las a_w de su superficie y se ha obtenido una recta de ajuste (Ecuación 9) (Figura 15) con un coeficiente de determinación R^2 de 0.98 y un error (RMSE) de 0.003 (Tabla 5). Los resultados obtenidos son de interés, aunque hay que tener en cuenta que la relación obtenida es válida solo para los fuets elaborados siguiendo la misma formulación y procedimiento. Cualquier alteración en la composición y proceso podría comportar un gradiente de humedades y actividades de agua entre la superficie y centro distinta, conllevando una relación entre a_w de superficie y centro distinta a la Ecuación 9.

$$A_{wC} = 0,4279 + 0,5622 \times A_{wS} \quad (9)$$

Tabla 5: Coeficientes de ajuste (A_w en el Centro)

N	86
R^2	0.983
RMSE	0.003

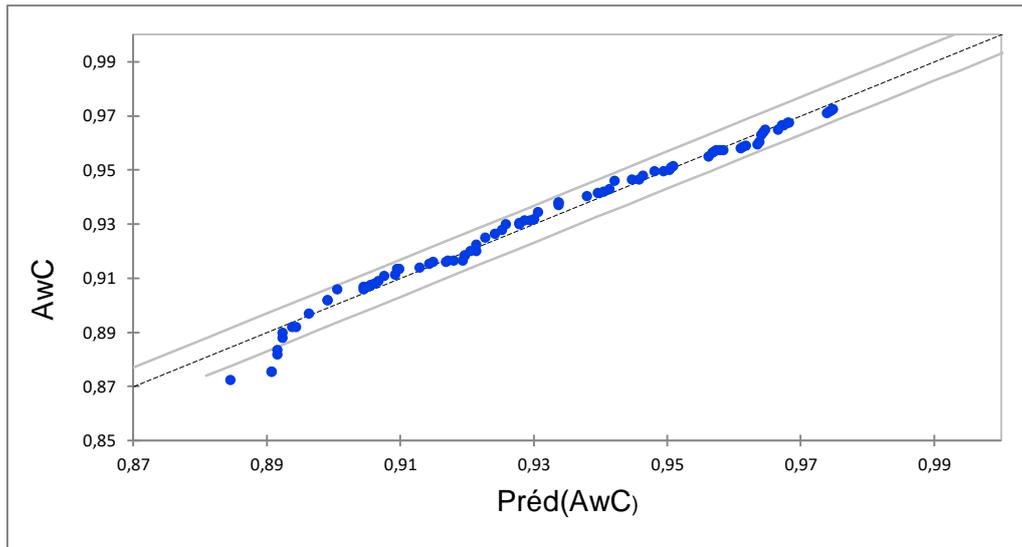


Figura 15: Relación entre los valores predichos de la actividad de agua y los valores analíticos

4.5. Comparación entre la eficiencia de predicción entre SCIO y HAMAMATSU

4.5.1. Información espectral de las muestras Picado con film utilizando SCIO y HAMAMATSU

Los espectros NIR de las muestras picado se presentan en la Figura 16 por diferentes valores de actividad de agua utilizando el equipo SCIO y un sensor NIR HAMAMATSU en un prototipo de laboratorio. Los espectros logrados con el HAMAMATSU mostraron una gran señal de reflexión en comparación con el Scio. El equipo SCiO tienen un rango espectral menor que el sensor HAMAMATSU (740 a 1070 nm en SCiO respecto de 600 a 1162 nm en el sensor HAMAMATSU).

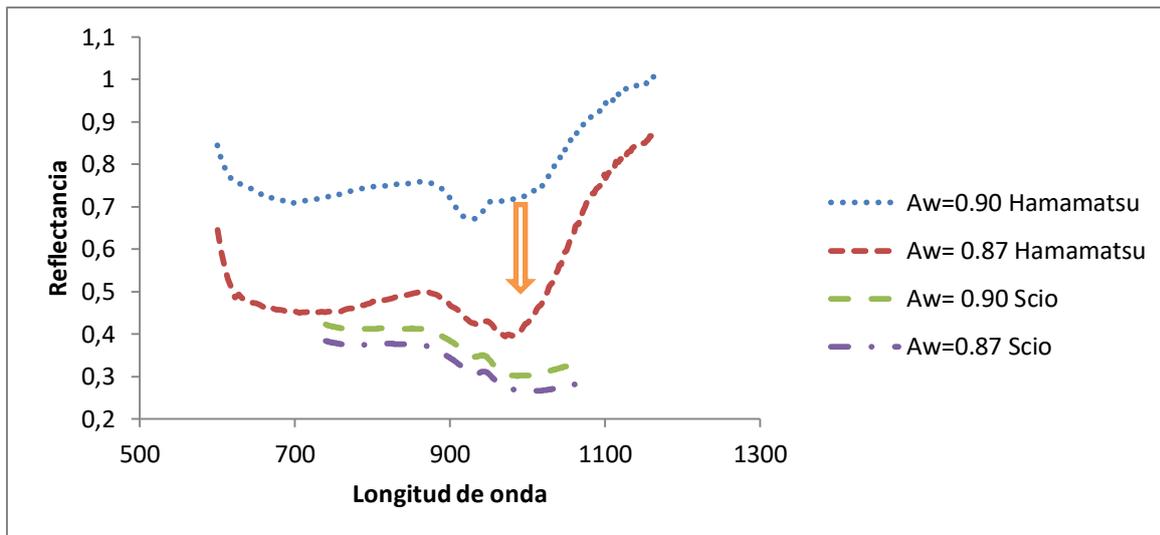


Figura 16: Comparación entre la reflectancia de Hamamatsu y Scio por muestras de picado

4.5.2. Efecto del film sobre los modelos de predicción de las muestras de picado

Antes de iniciar el estudio de comparación entre el equipo SCiO y el sensor HAMAMATSU con las muestras picadas y conservadas al vacío en congelación a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, se realizó un estudio preliminar para evaluar el efecto del film sobre los espectros de las muestras adquiridos con el equipo SCiO. El objetivo fue verificar que la presencia del film de envase en las muestras no alterase el espectro NIR y fuese posible el correcto desarrollo de modelos de predicción.

Para visualizar el efecto del film, se presentan en la Figura 17 los espectros NIR tomados a $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las muestras de la variante picado después de su conservación al vacío en congelado a diferentes valores de actividad de agua con film y sin film. Tal como se puede observar, el film tiene un efecto sobre la intensidad de la señal del espectro adquirido. Las muestras con film tienen una reflectancia ligeramente mayor que de las muestras sin film.

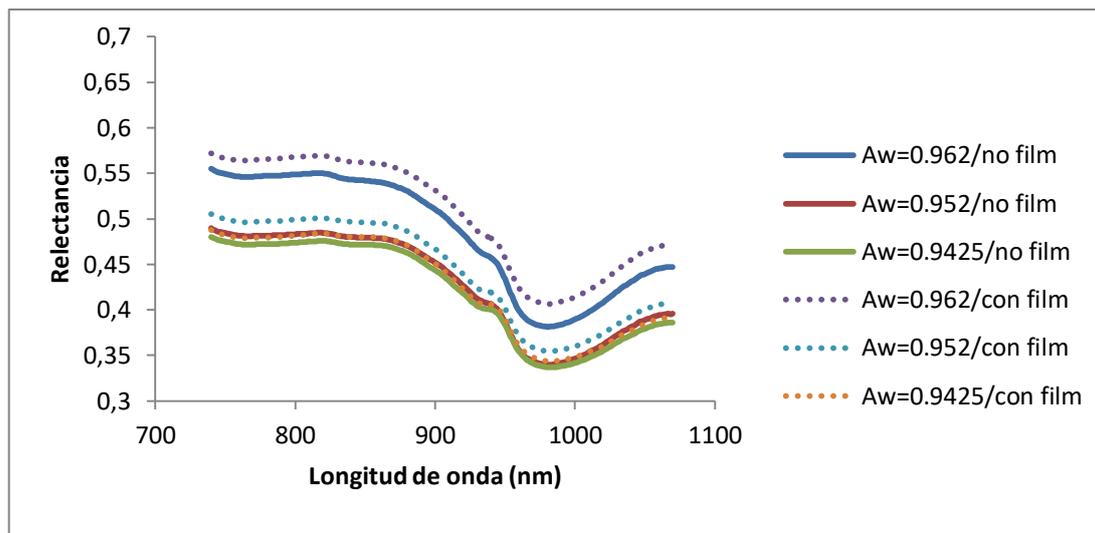


Figura 17: Efecto del film sobre la reflectancia por la variante picado

En la Tabla 6 se presentan los valores máximos y mínimos del contenido de humedad y la actividad de agua de las muestras que se han utilizado para el desarrollo de los modelos predictivos con film y sin film para la variante picado después de unos días de conservación en congelación a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 6: Resultados del análisis químico de las muestras utilizadas para los modelos predictivos con film y sin film

Parámetro	N	Min	Max	Promedio	SD
a_w Picado	22	0.884	0.966	0.932	0.024
Humedad Picado	22	30.175	53.778	40.233	6.867

Para el desarrollo de los modelos predictivos se probaron diferentes pre-procesados matemáticos y, finalmente, se seleccionaron los que dieron mejores resultados. Las Tablas 7 y 8 muestra los resultados estadísticos de los modelos predictivos obtenidos por la humedad y la actividad de agua con film y sin film.

Tabla 7: Parámetros estadísticos de los modelos predictivos para la determinación de actividad de agua para la variante picado con film y sin film

	Preprocesamiento	RMSEC	RMSECV	R ² Cal	R ² CV	LV
Picado con film	SNV	0.0032	0.0039	0.9815	0.9735	3
Picado sin film.	log10+primera derivada+SNV/mean	0.0012	0.0036	0.9974	0.9762	7

Tabla 8: Parámetros estadísticos obtenidos de los modelos predictivos para la determinación de humedad para la variante picado con film y sin film

	Preprocesamiento	RMSEC	RMSECV	R ² Cal	R ² CV	LV
Picado con film	SNV	0.65444	1.2374	0.990	0.966	6
Picado sin film	Sin	1.3850	1.7121	0.9496	0.9245	5

El error de validación cruzada obtenido en los modelos de predicción de las muestras con y sin film para el parámetro de actividad de agua son muy similares, y por tanto se considera que la presencia de film en la muestra no empeora la predicción de dicho parámetro. Para el parámetro de humedad, el error es superior para las muestras sin film. No obstante se debería de aumentar el número de muestras en el modelo para confirmar que la presencia de film en las muestras comporta un error menor.

Se han realizado distintos tipos de análisis para valorar el efecto del film en los modelos de predicción (Tabla 9). En el análisis 1 se ha valorado el error en la predicción de la a_w y humedad de muestras con film cuando el modelo de calibración se ha desarrollado con muestras sin film. En el análisis 2 se valorado el error en la predicción de la a_w y humedad de muestras sin film cuando el modelo de calibración se ha desarrollado con muestras con film. En el análisis 3 se ha realizado un modelo de calibración que contienen tanto muestras con film, como muestras sin film. Se ha valorado el error en la predicción de la a_w y humedad de muestras con film y sin film cuando el modelo de calibración se ha desarrollado con muestras con film y sin film. Los análisis 4 y 5 complementan el análisis 3 cuando las muestras contienen o no el film.

Tabla 9: Los distintos análisis para evaluar el efecto del film

Análisis	N	Calibración	N	Predicción
1	22	Sin film	22	Con film
2	22	Con film	22	Sin film
3	28	Con y sin film	16	Con y sin film
4	28	Con y sin film	8	Con film
5	28	Con y sin film	8	Sin film

Los resultados obtenidos (Tabla 10) muestran que la presencia del film utilizado afecta poco al error de predicción independientemente del modelo utilizado. Se debería de confirmar dichos datos con mayor número de muestras.

Tabla 10: Parámetros estadísticos de los modelos predictivos para la determinación de actividad de agua y humedad para la variante picado con film.

Análisis	Preprocesamiento	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² pred	LV
1	SNV	0.0036	0.0041	0.0040	0.9764	0.9687	0.9734	3
2	SNV	0.0032	0.0039	0.0040	0.9815	0.9735	0.9754	3
3	SNV	0.0017	0.0026	0.0073	0.9743	0.9462	0.9126	6
4	SNV	0.0016	0.0024	0.0081	0.9785	0.9523	0.9083	7
5	SNV	0.0016	0.0024	0.0070	0.9785	0.9523	0.94605	7

4.5.3. Modelos predictivos

La comparación entre el equipo SCiO y el sensor HAMAMATSU se hizo mediante 86 muestras con film, pues se observó en la prueba preliminar (apartado 3.4.1) que era factible la creación de modelos de predicción de las muestras, aunque contuviesen el film del plástico de envasado.

Todas las muestras se escanearon a 20 ± 2 °C, primero utilizando el equipo SCiO y luego el sensor HAMAMATSU en los mismos puntos.

En la Tabla 11 se presentan los valores de las muestras que se han utilizado para el desarrollo de los modelos predictivos.

Tabla 11: Resultados del análisis químico del fuet

Parámetro	N	Min	Max	Promedio	SD
A _w con film	86	0.861	0.972	0.924	0.03
Humedad con film	86	27.672	58.614	39.794	8.685

Para el desarrollo de los modelos predictivos se probaron diferentes pre-procesados matemáticos y, finalmente, se seleccionaron los que dieron mejores resultados. La Tabla 12 muestra los resultados estadísticos de los modelos predictivos obtenidos por la humedad y la actividad de agua de ambos equipos, SCiO y HAMAMATSU.

Tabla 12: Parámetros estadísticos de los modelos predictivos para la determinación de actividad de agua y humedad para la variante picado con film.

Equipo	Parámetro	Preprocesamiento	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² pred	LV	RPD
Scio	a _w	SNV	0.0044	0.0025	0.9822	0.9789	0.9932	4	12
	Humedad (%)	SNV	1.8748	0.866	0.9849	0.9544	0.9925	9	10.02
Hamamatsu	a _w	Log10+mean center	0.0065	0.0056	0.9700	0.9542	0.9658	7	5.35
	Humedad (%)	Log10+segunda derivada +SNV	1.3439	1.297	0.9878	0.9764	0.982	7	6.69

Los errores obtenidos en los modelos de predicción de actividad de agua y humedad de muestras con film se consideran aceptables para el equipo SCiO y el sensor HAMAMATSU. Dichos resultados se encuentran en el mismo orden de magnitud que los obtenidos previamente con las variantes superficie, centro y picado sin film fresco (apartado 3.3.3). No obstante, los errores son menores en los modelos obtenidos mediante el equipo comercial SCiO. Las diferencias obtenidas con dichos equipos se deberían de confirmar utilizando un sensor HAMAMATSU en un equipo con una configuración definitiva en lugar de utilizar un prototipo de laboratorio donde la robustez en la toma de espectros es menor.

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados en esta tesis y con los trabajos que la componen se puede concluir que :

La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) es una técnica adecuada para controlar el proceso de secado basado en las predicciones de diferentes parámetros (a_w y contenido de agua). Los modelos obtenidos en los diferentes trabajos permiten determinar estos parámetros relacionados con el proceso de secado con suficiente precisión (el coeficiente de predicción está por encima de 0.97 para todos los modelos de las variantes del superficie, centro, y picado) para poder ser usados en todo el rango de variación química del producto que se produce durante el secado.

Se ha demostrado también, que fue factible predecir la a_w y la humedad de las muestras picadas aunque haya el film de envasado (Poliamida/Polietileno 20/70 de 90 micrómetros de grosor total), con un coeficiente R^2 de predicción de 0.97 para la actividad de agua y 0.96 para la humedad.

La predicción mediante NIRS con ambos equipos (SCIO y Hamamatsu) dan una aproximación rápida, fiable y de precisión aceptable del contenido de humedad (el R_p^2 es 0.99 para SCIO y 0.98 para Hamamatsu) y a_w (el R_p^2 es 0.99 para SCIO y 0.96 para Hamamatsu) en un producto del fuet picado, y en todo el rango espectral, de 740 a 1070 nm para SCiO y de 600 a 1162 nm para el sensor HAMAMATSU. Esto nos permite concluir que se podría trabajar con un rango espectral más ancho sin perder información relevante ni condicionar la robustez de los modelos.

Perspectivas de futuro

Este proyecto tiene una vertiente de aplicabilidad importante, ya que los instrumentos miniaturizados basados en la espectroscopia NIR son de especial interés para las empresas agroalimentarias gracias a su bajo coste. Estos instrumentos abren posibilidades para el control de calidad y de proceso en todo tipo de materias primas, que son accesibles a todas las empresas.

En este contexto, se ha extraído las siguientes futuras líneas de investigación respecto a las conclusiones de este estudio :

- 1) Desarrollar una configuración fija y robusta para sensores NIR como Hamamatsu que permitan realizar las predicciones de parámetros para el control en línea.
- 2) Crear relaciones matemáticas que permitan el traspaso de modelos de calibración de un sensor NIR a otro, cuando los rangos espectrales de ambos sensores son similares.
- 3) Implementar la tecnología NIR para control de proceso y calidad en la fabricación de productos cárnicos curados, así como en la fabricación de otros alimentos.

Referencias

Agelet, L.E. & Hurburgh Jr., C.R. (2010). A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and its Calibration, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40, 246-260.

Alomar, D., Gallo, C., Castaneda, M. & Fuchslocher, R. (2003). Chemical and discriminant analysis of bovine meat by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Meat Science*, 63, 441-450.

AOAC (1990). Official methods of analysis of the AOAC, 15 th Edition. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA, USA.

ANICE (2018). Asociación nacional de industrias de la carne de España. Accesible a : https://www.anice.es/industrias/el-sector/el-sector-carnico_171_1_ap.html

Bennamoun, L., & Li, J. (2018). Drying Process of Food: Fundamental Aspects and Mathematical Modeling. In *Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes*, 29-82

Bertrand, D. (2006). Les méthodes d'analyse rapide dans les industries agroalimentaires. A: D. Bertrand & E. Dufour (Eds.) *La spectroscopie infrarouge*, 32-75.

Bonn, F., Rochon, G. Précis de télédétection. Volume 1 : Principes et méthodes. AUPELF-UREF, 1992. coll. Presses Universitaires du Québec, Montréal.

Brøndum, J., Munck, L., Henckel, P., Karlsson, A., Tornberg, E., & Engelsen, S. B. (2000). Prediction of water-holding capacity and composition of porcine meat by comparative spectroscopy. *Meat Science*, 55(2), 177-185.

Burns, D.A. & Ciurczak, E.W. (1992). Handbook of near infrared analysis. D.A. Burns & E.W.Ciurczak (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA.

Collrell, C., Gou, P., Picouet, P., Arnau, J., & Comaposada, J. (2010). Feasibility of near-infrared spectroscopy to predict a_w and moisture and NaCl contents of fermented pork sausages. *Meat Science*, 85(2), 325-330.

Danoa, M. S., Lister, S. J., Sanderson, R. & Barnes, R. J. (1994). The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2, 43-47.

Ellis J.W., (1928). Molecular absorption spectra of liquids below 3 m. *Trans. Faraday Soc.*, 25, 888-898.

ElMasry, G., D.-W. Sun (2010). Principles of hyperspectral imaging technology D.-W. Sun (Ed.), *Hyperspectral imaging for food quality analysis and control*, Academic Press/Elsevier, London, Burlington, San Diego, 3- 43

Fidel Toldrá , Y. H. Hui, Joseph Sebranek, Iciar Astiasaran, Regine Talon. (2007). *Handbook of Fermented Meat and Poultry*

Geesinka, G.H., F.H. Schreutelkamp, R. Frankhuizen , H.W. Vedderb, N.M. Faberb, R.W. Kranena , M.A. Gerritzena (2003). Prediction of pork quality attributes from near infrared reflectance spectra *Meat Science*, 65,661- 668

Genot.V., L.Bock , P.Dardenne, G. Colinet. (2014). L'intérêt de la spectroscopie proche infrarouge en analyse de terre (synthèse bibliographique) *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18 (2), 247-261

Goddu R.F. & Delker D.A., (1960). Spectra-structure correlations for the near-infrared region. *Anal. Chem.*, 32(1), 140-141.

Gou, P., Comaposada, J., Reichert, J.C. & Arnau, J. (2004). Relationship between on-line infrared measurements at the surface of meat cured products and drying process. *International Congress on Engineering and Food (ICEF9)*, Montpellier, França.

Gou, P., Comaposada, J., Arnau, J., & Pakowski, Z. (2005). On-line determination of water activity at the lean surface of meat products during drying and its relationship with the crusting development. *Drying Technology*, 23(8), 1641-1652.

Jacint Arnau Arboix.(1998). El jamón curado : tecnología y análisis de consumo. *Simposio especial, 44th ICOMST, 44th COMST*, 10- 21.

Kademi, H. I., Ulusoy, B. H., & Hecer, C. (2019). Applications of miniaturized and portable near infrared spectroscopy (NIRS) for inspection and control of meat and meat products. In *Food Reviews International* (Vol. 35, Issue 3, 201–220). Taylor and Francis Inc.

Kaye W., (1954). Near-infrared spectroscopy. I. Spectral identification and analytical applications. *Spectrochim. Acta*, 6, 257-287.

Liu, Y., Lyon, B. G., Windham, W. R., Realini, C. E., Dean, T., Pringle, D., & Duckett, S. (n.d.).(2003). Prediction of color, texture, and sensory characteristics of beef steaks by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Meat Science*, 65, 1107-1115

Morales, R., Arnau, J., Serra, X., Guerrero, L., & Gou, P. (2008). Texture changes in dry-cured ham pieces by mild thermal treatments at the end of the drying process. *Meat Science*, 80(2), 231-238.

Næs, T., T. Isaksson, T. Fearn, T. Davies. (2002). A user-friendly guide to multivariate calibration and classification NIR Publications, Chichester

Ordóñez, J. A., & de la Hoz, L. (2001). Embutidos crudos curados. Tipos. Fenómenos madurativos. Alteraciones. In S. Martín Bejarano (Ed.), *Enciclopedia de la carne y de los productos cárnicos* (Vol. II, 1063-1090). Cáceres: Ediciones Martín and Macías

Prévot H., 2004. Comparaison de méthodes statistiques et neuronales pour l'établissement d'équations de calibrage en spectrométrie de réflexion diffuse dans le proche infrarouge. Thèse de doctorat : Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux (Belgique).

Ruiz-Ramírez, J., Arnau, J., Serra, X., & Gou, P. (2005). Relationship between water content, NaCl content, pH and texture parameters in dry-cured muscles. *Meat Science*, 70, 579-587.

Santé, V., Fernandez, X., Monin, G. & Renou, J.P. (2001). Nouvelles méthodes mesure de la qualité des viandes de volaille. *INRA Prod Anim.*, 14, 247-254.

Serra, X., Ruiz-Ramírez, J., Arnau, J., & Gou, P. (2005). Texture parameters of drycured ham m. Biceps femoris samples dried at different levels as a function of water activity and water content. *Meat Science*, 69, 249-254.

Ventura, J.F. (2007). Desarrollo de métodos analíticos medioambientalmente sostenibles por espectrometría FTIR. Tesis doctoral. Universitat de València.

Weyer L. & Lo S.-C., (2002). Spectra-structure correlations in the near-infrared. In: Chalmers J. & Griffiths P., eds. *Handbook of vibrational spectroscopy*. Vol. 3. Chichester, UK: Wiley, 1817-1837.

Wilhelm, Luther R., Dwayne A. Suter, & Gerald H. Brusewitz. (2004). Drying and Dehydration. Chapter 10 in *FOOD and Process Engineering Technology*, 259-284. St. Joseph, Michigan : ASAE.

Williams, P.C. (2001). Implementation of Near Infrared technology. A: P.C.Williams i K. Norris (Eds.) *Near infrared technology in the agricultural and food industries* (2^a ed.) (145-170). American Association of Cereal Chemists, St Paul, Minnesota, USA.

Wold, S. (1975). Soft modeling by latent variables; the non-linear iterative partial least squares approach. A: J. Gani (Ed.) *Perspectives in probability and statistics. Papers in honour of M.S. Barlett*. Academic Press, Londres, Anglaterra.

Workman J., (2000). Handbook of organic compounds: NIR, IR, Raman, and UV-Vis spectra, featuring polymers and surfactants. Vol. 1. Academic Press, 77-197.

Workman Jr. (2008). NIR spectroscopy calibration basics. D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.), Handbook of near-infrared analysis, CRC, Boca Raton, 123-150