

Tècniques no destructives per al control del processament d'aliments

RESUM: *L'ús de tècniques no destructives en el control de qualitat d'aliments es fa cada dia més convenient, especialment si es tracta de tècniques ràpides, no invasives i econòmiques. Per mitjà d'estes mesures no destructives sobre el producte, és possible desenvolupar un control basat no sols en paràmetres del procés —temperatura, pressió, etc.—, sinó també en propietats físicoquímiques del producte, de manera que es poden aconseguir així uns nivells menors de rebuig i una millor qualitat del producte final. L'aplicació d'estes tècniques per al control es realitzarà de manera diferent segons es tracte de processos continus o discontinus. En el primer cas, es necessiten mesures ràpides per a permetre el control en línia; per a processos discontinus, aquest factor és menys determinant. En el present treball es mostren diferents exemples de possibles usos de tècniques no destructives d'anàlisi d'aliments, com ara l'espectroscòpia infraroja, la visió artificial o els ultrasons. Estes tècniques han demostrat la seua utilitat, per exemple, en l'estimació de la qualitat del raïm per a millorar el procés de vinificació, en processos de fregitel·la per a controlar la qualitat de l'oli, en el control de cambres de maduració de formatges i per a estimar les propietats texturals i la composició dels mateixos o en el control de l'assecat.*

PARAULES CLAU: *Control d'aliments, ultrasons, espectroscòpia infraroja.*

ABSTRACT: *The use of non-destructive techniques for quality control is becoming a need, especially if fast, non-invasive and low cost techniques are considered. Throughout these non-destructive measurements carried out on the product, it is possible to develop a quality control based not only on the process parameters —temperature, pressure, etc.—, but also on the product physico-chemical properties, achieving higher quality levels and lower number of defective pieces. The application of these techniques for quality control will be developed in a different way for continuous and discontinuous processes. In the first case fast on-line measurements are required, for discontinuous process this factor is less important. The present work shows examples of non-destructive techniques such as infrared spectroscopy, computer vision or ultrasounds for food analysis. These techniques have proved to be useful, for example, to assess the quality of grapes in winery, in frying processes for oil quality control, to control cheese maturation chambers and to estimate the cheese textural properties or in the control of drying processes.*

KEYWORDS: *Food control, ultrasound, spectroscopy infrared.*

**J. BENEDITO,¹ R. DÍAZ,²
L. CERVERA² i A. MULET¹**

1. Universitat Politècnica de València,
Departament de Tecnologia
d'Aliments, Grup ASPA.
Camí de Vera, s/n. 46022 València.
A. e. amulet@tal.upv.es

2. Ainaia centro tecnológico. Parc
Tecnològic de València. C. de Benjamin
Franklin, 5-11.
46980 Paterna (València)

INTRODUCCIÓ

Els consumidors demanen productes de qualitat i la indústria necessita, en un entorn competitiu, satisfer eixa demanda sense incrementar notablement els costos. Un millor control del procés que inclogui tècniques no destructives d'anàlisi de la qualitat del producte podria ser una de les respostes.

És evident que el processament influeix en la qualitat del producte final i, com que la variabilitat de la matèria primera pot requerir condicions de procés diferents, és pertinent incloure mesures relatives a la matèria primera, al producte semielaborat o al producte final en els bucles de control (Martynenko, 2006). D'esta manera, les variables manipulades en el control es poden ajustar millor, tot obtenint productes d'una major qualitat i evitant rebutjos.

Les tècniques no destructives es basen en mesures de tipus químic o bioquímic —principalment, compostos que es troben en el producte— o de tipus físic.

Dins del primer grup, es podrien citar els immunoassaigs (Indyk, 2009), els biosensors (Patel, 2002; Majer-Baranyi *et al.*, 2008), la mesura per bioluminescència (Cais-Sokolinska i Pikul, 2008) o la citometria de flux (Loesche *et al.*, 2005). Aquests tipus de tècniques són mínimament invasius i requereixen d'un cert temps per a obtenir el resultat.

Quant a les mesures de tipus físic, es podrien agrupar en dos tipus diferents: les que es basen en mesures relacionades amb l'espectre electromagnètic (Butz *et al.*, 2005) i les relacionades amb mesures mecàniques. Les mesures de tipus físic pareixen les més prometedores per al control de processos, perquè són ràpides i no invasives. Les tècniques basades en mesures electromagnètiques són tal vegada les més desenrotllades i algunes d'elles estan en ús en el control de qualitat des de fa diverses dècades. Es podrien citar la visió artificial (Moreda *et al.*, 2009), l'espectroscòpia infraroja (Osborne *et al.*, 2006), la ressonància magnètica

nuclear (Goh *et al.*, 2009), etc. Quant a les mesures mecàniques, cabria citar, pel seu potencial, els mètodes acústics. Pràcticament totes estes tècniques poden ser integrades en el control del processament per a millorar els resultats obtinguts.

Atès que estes tècniques no realitzen una mesura directa de la característica que es desitja avaluar, es requereix un tractament dels senyals. D'altra banda, atès que molts processos són relativament llargs i sovint compten amb una gran inèrcia, el fet de mantindre constants els paràmetres de control i de realitzar mesures al final de la línia pot no resultar adequat en eixos casos. Llavors, per a realitzar les accions correctores en el bucle de control, es pot recórrer a models del procés i realitzar un control predictiu, que pot ser complementat amb mesures no destructives sobre el producte final o intermedi.

A continuació s'examinaran les possibilitats que, des d'eixa perspectiva, ofereixen algunes tècniques no destructives. Sense pretendre ser exhaustius, s'exposaran breument alguns casos que pogueren ser d'interès agrupant-los segons el tipus de fenomen físic en què es basen.

MÈTODES BASATS EN MESURES EN L'ESPECTRE ELECTROMAGNÈTIC

Quan les ones electromagnètiques interaccionen amb la matèria, es produeixen canvis que poden ser analitzats i relacionats amb característiques del mig. Atès que les ones electromagnètiques es propaguen sense suport material, els dispositius empleats no necessiten estar en contacte amb el producte examinat.

La llei de Beer-Lambert descriu la relació existent entre la transmissió de la llum a través d'una substància i la concentració de la mateixa:

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0}$$

essent a l'absorbància I_0 la intensitat de la llum incident i I_1 la inten-

sitat de la llum una vegada ha travessat el mig.

La interacció de la radiació lluminosa amb la matèria es pot estudiar de diferents modes. Si s'analiza la diferent absorció de la llum en diferents punts de la mostra en una única longitud d'ona, s'obté una imatge (figura 1a); aplicant tècniques d'anàlisi d'imatge, és possible mesurar paràmetres que estiguen relacionats amb l'absorció a eixa longitud d'ona—color en l'espectre visible—, amb la forma o inclús amb la textura superficial. En canvi, si s'estudia la interacció entre la llum i la matèria en una zona concreta, tot analitzant l'absorció en diferents longituds d'ona, el que s'obté és un espectre d'absorcions (figura 1b). En aquest cas, l'aplicació de tècniques estadístiques multivariants a una sèrie d'espectres de mostres caracteritzades per mitjà de mètodes analítics de referència possibilita la construcció de models predictius.

La instrumentació emprada pot ser de tres tipus: basada en filtres d'interferència que seleccionen la longitud d'ona d'interès, en xarxes de difracció que permeten prendre espectres en un interval de longituds d'ona ampli i en un interferòmetre de Michelson, que és un dispositiu òptic que modula el feix de llum i que permet efectuar un agranat espectral en pocs segons amb una excel·lent relació senyal a soroll aplicant la transformada de Fourier per a demodular el senyal (FT-IR). Quant als sensors que transformen els fotons en corrent elèctric, hi ha els dispositius discrets, que consten d'una única cèl·lula de mesura, o els matricials, que contenen nombroses cèl·lules de mesura. En aquest últim cas, les tecnologies més difoses són CCD (Charge Coupled Device), CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) i PDA (Photo Diode Array). La representació de la intensitat segons diferents longituds d'ona constitueix l'espectre.

Per a realitzar les mesures, hi ha tres tècniques diferents: la reflexió, la interactància i la transmissió. En el primer cas, la llum que es projecta sobre el material és

reflectida en les seues capes més externes i és arreplegada i traslladada a un espectrofotòmetre per mitjà de fibres òptiques. En el cas de la interactància, es tracta de mesurar la radiació absorbida després de travessar parcialment la mostra, per a la qual cosa se sol emprar una configuració en què el feix de llum irradia i el feix de llum mesura després de travessar la mostra formen 90°. En el cas de la transmitància, el camí òptic recorregut és encara major, ja que la radiació ha de travessar totalment la mostra mesurant l'absorció del feix de llum ixent.

MÈTODES BASATS EN L'ESPECTROSCÒPIA DE L'INFRAROIG

Els compostos químics, en funció de la seua estructura —enllaços covalents—, absorbeixen selectivament la radiació a determinades longituds d'ona. D'esta manera, tot analitzant la intensitat i les longituds d'ona en què es produeixen estes absorcions, es pot arribar a determinar l'existència i inclús a quantificar la presència de determinats compostos. Així, és possible determinar la quantitat de substàncies —com ara greixos, carbohidrats, fibra, proteïnes o humitat—, totes elles d'una gran importància per a caracteritzar els aliments (Sorensen, 2009). Per exemple, per a la mesura de la humitat, es mesura l'absorció de llum per part dels enllaços específics OH de l'aigua al voltant dels 1.450 i 1.940 nm (Downey, 2005).

Per a establir la correlació entre les absorcions produïdes en l'espectre i la concentració de les substàncies d'interès, s'apliquen tècniques estadístiques multivariants, principalment PLS (Partial Least Squares), als espectres d'un conjunt de mostres de característiques conegudes, amb la finalitat d'obtenir un model predictiu que permetja caracteritzar una mostra problema a partir del seu espectre.

Com a exemple de possible ús de l'espectroscòpia de l'infraroig, es presentaran alguns resultats rela-

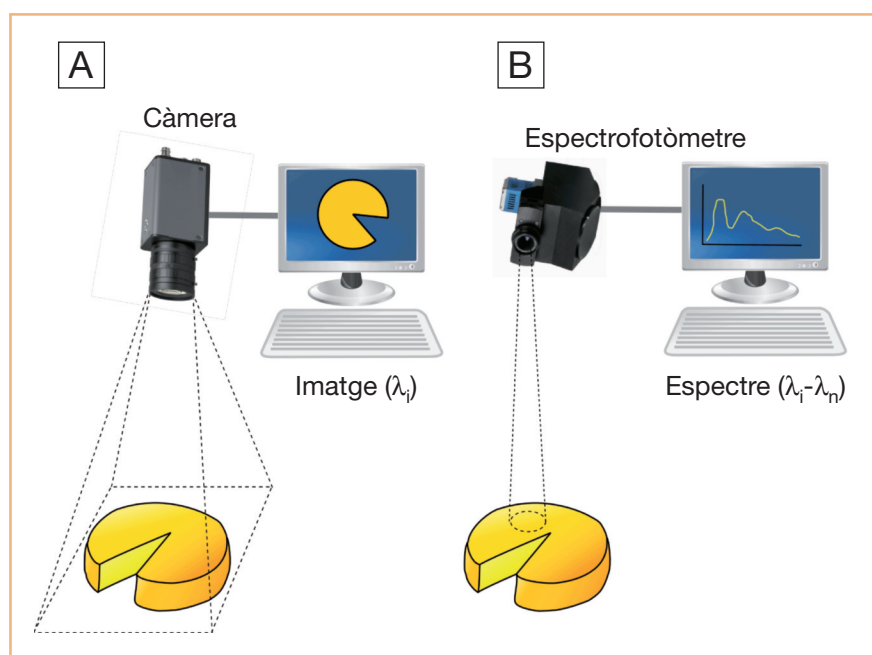


FIGURA 1a. Imatge captada per una càmera amb sensor matricial en què cada punt de la imatge es correspon amb un punt diferent de la mostra per a la mateixa longitud d'ona (λ_j).

FIGURA 1b. Espectre captat per un sensor lineal en què cada punt de l'espectre es correspon amb el mateix punt de la mostra a diferents longituds d'ona (λ_1 - λ_n), i en què una xarxa de difracció ha obert el feix de llum que es projecta sobre el sensor.

cionats amb el formatge, el raïm de vinificació i la qualitat interna de fruita.

Maduració del formatge

Les diferències en la matèria primera i en les condicions de processament fan que la producció de formatge pugui ser heterogènia (Beuving *et al.*, 1997; Ordóñez *et al.*, 1998). El control de qualitat tradicional involucra la destrucció de la mostra, la qual cosa limita la seua aplicació i representativitat. A més, tot analit-

zant l'evolució del formatge en les diferents zones de la cambra, seria possible optimitzar el procés de maduració.

L'espectroscòpia de l'infraroig pròxim pot ser emprada per a determinar d'una manera ràpida, econòmica i no destructiva la composició del formatge (Cervera *et al.*, 2006; González-Martín *et al.*, 2009).

En el cas del formatge manxec, s'han realitzat assajos utilitzant un llum infraroig —il·luminador halogen MR-1100 i llum halògena MR-11,

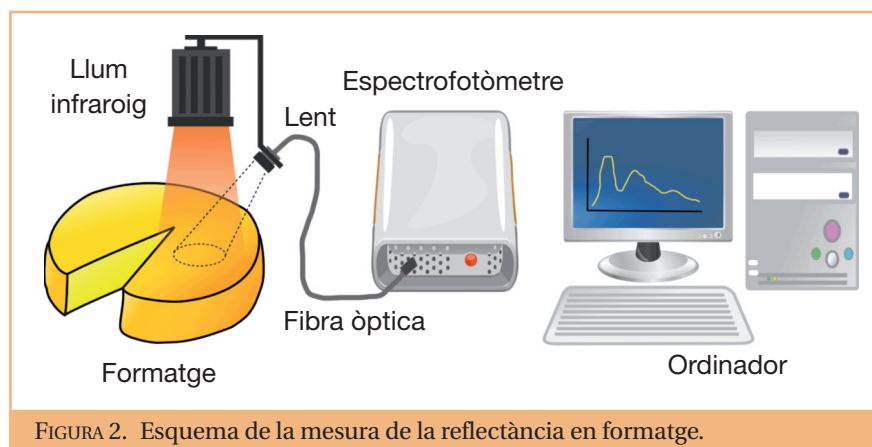


FIGURA 2. Esquema de la mesura de la reflectància en formatge.

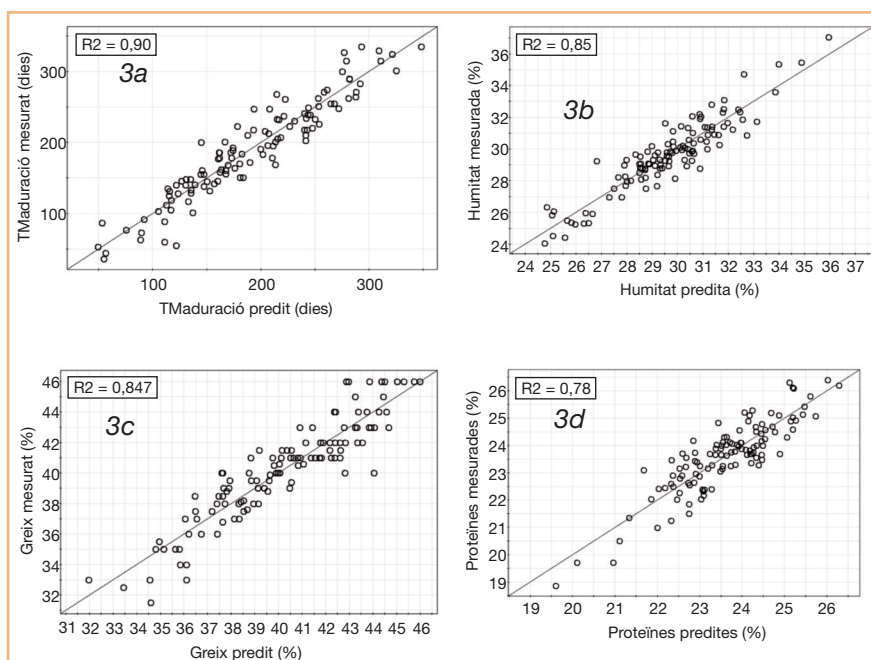


FIGURA 3. Valors mesurats enfront dels predits per al temps de maduració (3a), el contingut en humitat (3b), el contingut en greix (3c) i el contingut en proteïnes (3d) del formatge.

Gilway, EUA— col·locat zenitalment respecte al formatge i una òptica —lent col·limadora per a fibra òptica, Control Development, EUA— orientada 45° respecte a l'horitzontal per a arreplegar la llum reflectida a la superfície del formatge (fig. 2). Esta òptica col·limadora es va connectar a l'espectrofotòmetre basat en CCD —NIR 256L-2.2T2, Sentronic, Alemanya—, capaç de mesurar entre els 1.100 i els 2.200 nm. Els espectres d'absorbància van ser obtinguts sobre les mostres per mitjà d'una configuració de reflexió, tal com s'observa a la figura 2, sense cap tipus de preparació especial.

El pretractament dels espectres va consistir en una correcció ortogonal del senyal (OSC) tot centrant-se en la matriu d'absorbàncies i escalant en la matriu d'observacions. Posteriorment, es va generar un model de calibratge per mitjà de PLS. A la figura 3 es mostren els resultats dels models obtinguts i es comparen els valors mesurats del temps de maduració, la humitat, el greix i la proteïna enfront dels valors predits.

A partir d'aixos resultats, cal assenyalar que l'aplicació de tècniques espectroscòpiques pot permetre a les empreses productores de for-

matge el fet de controlar el procés de maduració basant-se en mesures objectives i no destructives que els permeten optimitzar el procés d'elaboració.

Vinificació

Durant la verema, a un celler arriben diferents varietats de raïm amb diferents qualitats i és fonamental seleccionar la descàrrega i el depòsit de maceració destí en funció de les característiques de la matèria primera (Díaz *et al.*, 2004). A més, els cellers necessitarien conèixer les característiques del raïm entrant per a decidir el tipus de vinificació que s'ha de realitzar amb eixe raïm i per a ajustar els paràmetres del procés de vinificació, com ara el temps de maceració, la freqüència de la remunta, etc. (Dubernet, 2001).

Encara que els paràmetres de control mesurats tradicionalment són el contingut en sucres, el pH o l'acidesa total (Cozzolino *et al.*, 2006), les mesures més importants per a ajustar el procés de vinificació quan es pretenen obtenir vins de qualitat tenen a veure també amb el contingut en compostos polifenòlics —antocians, tanins i catequines—, la maduresa —sucres reductors i con-

tingut en àcid tartàric i màlic— i l'estat sanitari —separació de raïm amb *Botrytis Cinerea* per mitjà de la detecció de glicerina o d'àcid glucònic— (Larrain *et al.*, 2008).

Com a aproximació a aquest problema a partir de tècniques ràpides i no destructives, es van realitzar assajos amb raïm de les varietats Bobal i Cencibel procedents de la comarca d'Utiel-Requena. Es van realitzar mesures amb un espectròmetre FT-IR —Interspec 3020, Interspectrum, Estònia— amb una resolució d'1 cm⁻¹ a la banda de 400 a 7.000 cm⁻¹. La sonda de mesura per transmissió ha consistit en una cubeta de 0,2 mm a la qual se li ha adaptat una bomba peristàltica juntament amb una unitat de filtrat de cartutx amb un filtre d'1,2 µm —MFV-3, Filter-Lab, Espanya.

A partir dels espectres obtinguts, es va desenvolupar un model per al tractament dels senyals i els resultats obtinguts van ser satisfactoris, tal com s'observa a la taula 1. Es va generar un model PLS per a cada un dels paràmetres, tot aplicant OSC. La bondat del model ve reflectida pel baix nombre de components principals emprats en el model (CP), l'alt coeficient de correlació del model (R²_Y), l'alt coeficient de correlació després de realitzar la validació encreuada (R²_{CV}) i el baix valor de l'arrel de l'error quadràtic mitjà d'estimació (E_{RMSEE}).

L'ús de tècniques espectroscòpiques pot permetre un millor control del procés d'elaboració del vi en dirigir la matèria primera a diferents tipus de vinificació en funció de la qualitat del raïm, així com ajustar paràmetres del procés durant el mateix. Es podria determinar el temps de maceració, la freqüència de les remuntes, etc., tot seguint l'evolució dels compostos fenòlics, monitoritzant la conversió dels sucres reductors en alcohol durant la fermentació alcohòlica i supervisant la fermentació malolàctica per mitjà de la mesura de l'àcid màlic.

Elaboració de sucres

Per a l'elaboració de sucres sense sucre afegit, és necessari realitzar un con-

trol del procés en continu seleccionant la fruita amb un major índex de maduresa —sucres/acidesa— per mitjà de mètodes ràpids, entre ells, l'espectroscòpia de l'infraroig (McGlone i Martinsen, 2004; Liu *et al.*, 2008).

Per a les mesures, s'han emprat dos instruments diferents: un espectrofotòmetre dispersiu basat en CCD —NIR-256L-2.2T2, Sentronic, Alemanya— que mesura a la banda compresa entre els 1.100 i els 2.200 nm i un altre basat en PDA —Avaspec-102, Avantès, Holanda— que mesura entre els 700 i els 1.100 nm. El muntatge és semblant al que s'havia utilitzat per al formatge (figura 2).

Els espectres d'absorbància van ser analitzats per mitjà de programari estadístic multivariant. Els resultats obtinguts (taula 2) reflecteixen que cada una de les tècniques mencionades pareix millor adaptada a una anàlisi en particular dels paràmetres considerats: contingut en sucres mesurat en graus Brix i acidesa mesurada en concentració d'àcid cítric en % pes/volum.

Eixos resultats mostren la viabilitat d'esta tècnica no destructiva per al control en línia de la matèria primera a fi i efecte de dirigir-la a diferents línies de producció, així com per a controlar automàticament la dosificació de correctors d'acidesa o l'addició de sucre exogen.

Mètodes basats en l'anàlisi d'imatge

En el camp de la visió, dins de la banda del que és visible, són molt importants els paràmetres de color i de forma. L'anàlisi d'imatge permet abordar el control de paràmetres que defineixen l'aparença dels objectes tal com els percep el consumidor i que no són abordables per mitjà d'altres tècniques (Da-Wen Sun, 2004).

D'esta manera, es pot, per exemple, controlar automàticament el procés de selecció de pernils segons quin sigui el seu ús posterior (figura 1a), tot estimant, a més dels paràmetres conformacionals, d'altres com ara el pH i el percentatge de

TAULA 1. Resultats de l'anàlisi de most de raïm a partir d'espectroscòpia d'infrarojos

	CP	R ² _Y	R ² _{CV}	E _{RMSEE}
Acidesa total	1	0,987	0,987	0,21
Graus Brix	1	0,999	0,999	0,13
Gluc + Fruc	1	0,997	0,997	2,4
pH	1	0,987	0,987	0,035
Àcid màlic	2	0,975	0,973	0,165
Àcid tartàric	1	0,961	0,960	0,2
Àcid glucònic	1	0,982	0,981	210
Glicerina	1	0,990	0,990	0,128
Polifenols	1	0,983	0,982	46,5
Antocians	1	0,984	0,984	7,08
Catequines	1	0,966	0,965	0,965

TAULA 2. Resultats de l'anàlisi no destructiva de la mostra d'albercoc a partir d'espectroscòpia d'infrarojos

Espectre	Graus Brix			Acidesa		
	R ²	R ² _{CV}	E _{RMSEE}	R ²	R ² _{CV}	E _{RMSEE}
1.100-2.200 nm	0,998	0,994	0,087	0,731	0,717	0,0110
700-1.100 nm	0,890	0,870	0,579	0,957	0,952	0,0049

greix. Per a examinar els pernils (figura 5), es van utilitzar tres cambres: superior, lateral i frontal (Mulet i López, 1997).

En els processos de fregit-la i d'assecat, una mesura en línia del color i de la forma proporciona un instrument per a controlar les condicions de processament en funció

de les característiques desitjades del producte.

Per a l'estudi de la forma i de l'engonament, es mesura un nombre determinat de radis a angles iguals (figura 6), tot establint el que es coneix com a *signatura*; a partir de l'anàlisi d'aquesta, s'estableixen les funcions que poden servir per al

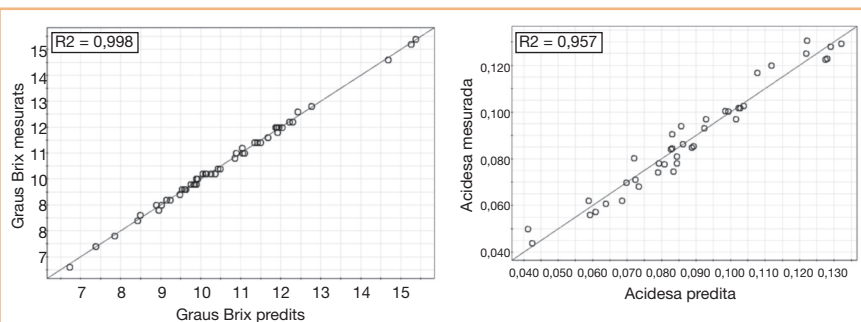


FIGURA 4. Valors mesurats enfront dels predits per als graus Brix –NIR, 1.100-2.200 nm– i per a l'acidesa –NIR, 700-1.100 nm– en l'albercoc per mitjà de mesures per reflexió.

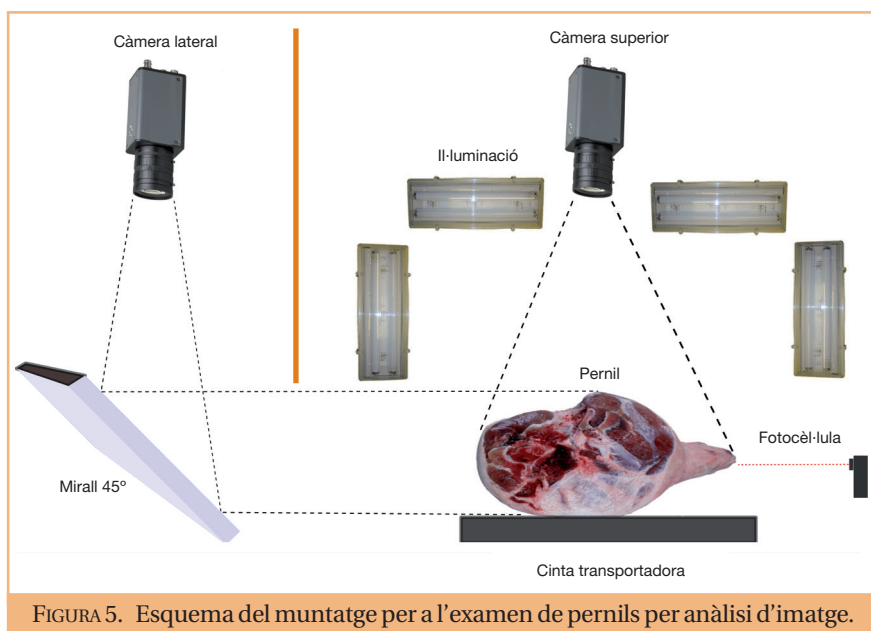


FIGURA 5. Esquema del muntatge per a l'examen de pernells per anàlisi d'imatge.

control del procés (Fernández *et al.*, 2005; Martynenko, 2006).

Encara que l'anàlisi d'imatge està estesa en el control de qualitat (Díaz *et al.*, 2004), el seu ús en el control de processos és molt limitat; no obstant això, el seu potencial pareix molt elevat (Martynenko, 2006), ja que pot integrar en el processament la consideració de factors de qualitat fàcilment perceptibles per part del consumidor.

Mètodes basats en mesures mecàniques

Els mètodes no destructius basats en propietats mecàniques bàsicament es podrien agrupar en aquells que utilitzen sensors de força i els que utilitzen ones de pressió o ones elàstiques. Pel seu interès per al control de processos, s'abordarà el segon tipus, particularment, les tècniques d'ultrasons. Les tècniques ultrasòniques

presenten dos avantatges sobre altres tècniques no destructives d'anàlisi: poden travessar materials opacs i presenten un cost reduït.

Per mitjà dels ultrasons de senyal, es pretenen relacionar les propietats fisicoquímiques dels materials analitzats amb paràmetres ultrasònics com ara la velocitat i l'atenuació (McClements, 1997).

Les mesures d'ultrasons es poden realitzar utilitzant tècniques de transmissió o de pols-eco. En els mètodes de transmissió, es col·loquen dos transductors sobre les cares oposades del material sobre el qual es pretén fer l'anàlisi (McClements, 1997). Un transductor actua com a emissor, mentre que l'altre rep l'energia transmesa a través de la regió d'interès (Niñoles *et al.*, 2008). En els mètodes de pols-eco, l'emissor i el receptor se situen a la mateixa cara de la mostra.

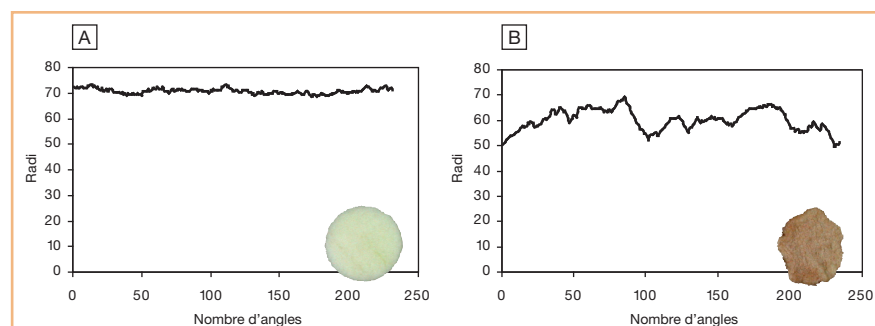


FIGURA 6. Signatura de la forma de discos de la poma: mostra fresca (A) i mostra deshidratada (B) (619 minuts, 50° C).

Els ultrasons han estat emprats en nombroses aplicacions per a estimar la composició, la textura, la temperatura i la presència de defectes en aliments (McClements, 1997). Aquest tipus de mesures pot ser també d'un gran interès per al control del processament. L'ús dels ultrasons de senyal permet establir una metodologia ràpida i precisa que es pot automatitzar i col·locar a la mateixa línia de procés.

Esta tècnica també pot resultar útil per al control de processos en què es produeix algun tipus de canvi físic o químic que afecte les característiques «sòniques» del mig (Benedito *et al.*, 2000; Benedito *et al.*, 2001; Benedito *et al.*, 2006a).

A continuació es descriu sucintament l'aplicació de tècniques d'ultrasons en el control de qualitat d'oli de fregitel·la i en el control del procés de maduració del formatge.

Fregitel·la

Les altes temperatures que s'aconsegueixen durant la fregitel·la d'aliments porten a complexes reaccions que resulten en una hidròlisi, una oxidació i una polimerització de l'oli (Benedito *et al.*, 2007). Atès que no resulta operatiu l'ús d'anàlisis convencionals per a seguir l'evolució de l'oli, són necessàries noves tècniques de mesura ràpida, com la viscositat, el color o els ultrasons (Innawong *et al.*, 2004a; Innawong *et al.*, 2004b; Benedito *et al.*, 2007).

L'equip experimental d'ultrasons (figura 7) va consistir en dos transductors —1MHz, 0.75", A314S-SU, Panametrics, EUA— entre els quals es va situar l'oli. La temperatura de mesura es va fixar amb un bany termostatat.

Les mesures d'ultrasons es van realitzar durant el refredament, entre els 45 i els 25° C. Els transductors estaven connectats a un emissor-receptor —PR5000-HP, Matec Instruments, EUA— que enviava el senyal elèctric a un oscil·loscopi digital —Tektronix™ TDS 420, Tektronix, Inc., EUA. Sobre els senyals d'ultrasons es va mesurar la velocitat i l'atenuació de l'ona.

La figura 8 mostra que tant la velocitat com l'atenuació en l'oli

d'oliva i en el de gira-sol augmenten amb el temps de fregitel·la, tot mostrant com les mesures d'ultrasons són sensibles als canvis fisicoquímics produïts pel calfament a altes temperatures en ambdós tipus d'olis.

La relació entre els paràmetres ultrasònics—com la velocitat—i els compostos l'aparició dels quals s'ha de seguir i controlar (figura 9) mostra l'interès de l'ús d'esta tècnica per al control de processos de fregitel·la (Benedito *et al.*, 2002).

Evidentment, és necessari el fet d'establir els canvis en les característiques sòniques per a cada tipus d'oli i també determinar l'efecte que tenen sobre les mesures d'ultrasons els components que des de cada tipus d'aliment puguen migrar cap a l'oli.

Maduració del formatge

A més de l'espectroscòpia abans mencionada, l'ús d'ultrasons també pot contribuir a millorar el control del procés de maduració del formatge.

Durant la maduració dels formatges de pasta dura, es produeixen una sèrie de canvis texturals que en els formatges que maduren sense cap recobriment, com el maó i el manxec, van acompanyats d'una pèrdua d'aigua. Els canvis en les propietats texturals durant la maduració dels formatges de pasta dura, com el maó o el manxec, han demostrat ser un indicador de l'estat de maduresa de les peces (Benedito *et al.*, 2000; Benedito *et al.*, 2006a).

A més, durant el procés de maduració, poden tindre lloc fermentacions anòmales que acaben amb un unflat de les peces i amb l'aparició de clavilles que són difícils de detectar.

Els assajos s'han realitzat amb cheddar, maó i manxec amb diferents temps de maduració. La grossària de les mostres es va mesurar per mitjà d'un calibre digital—Electronic Height Gage, Model 752A, EUA. D'altra banda, el muntatge experimental va ser semblant al de la figura 7.

Ateses les diferents condicions, especialment la temperatura, en què

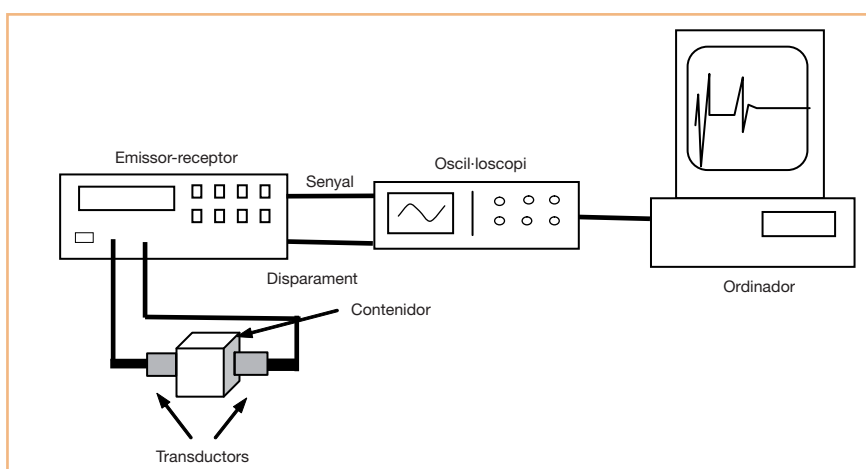


FIGURA 7. Equip d'ultrasons emprat per a les mesures en líquids.

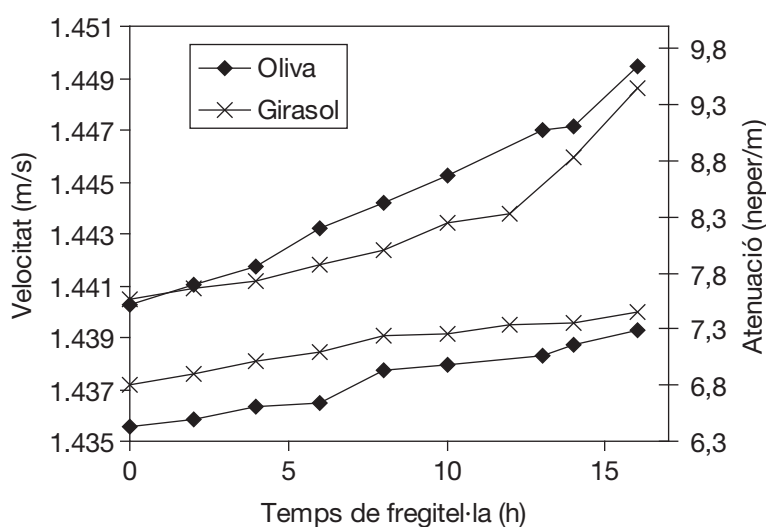


FIGURA 8. Evolució dels paràmetres ultrasònics—mesurats a 28°C—durant el procés de fregitel·la a 200°C.

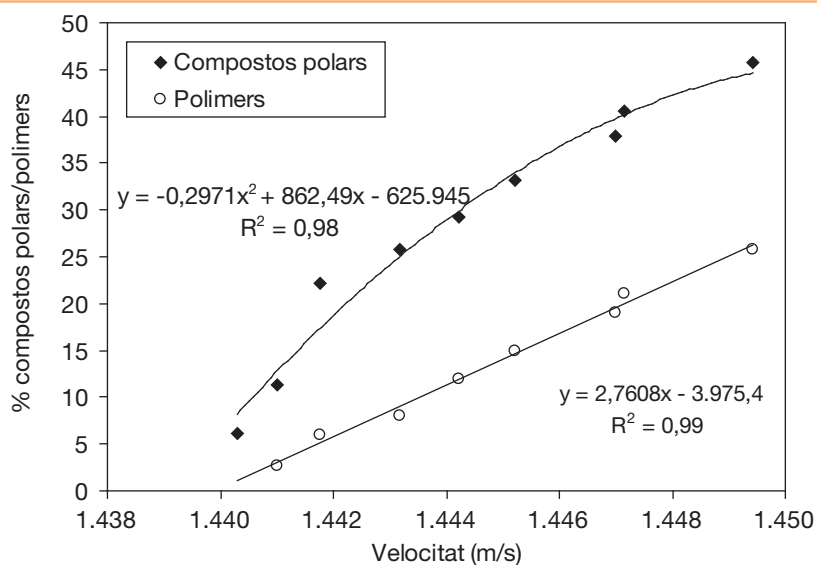


FIGURA 9. Relació entre la velocitat dels ultrasons—mesurada a 28°C—i el percentatge de compostos polars i polimers.

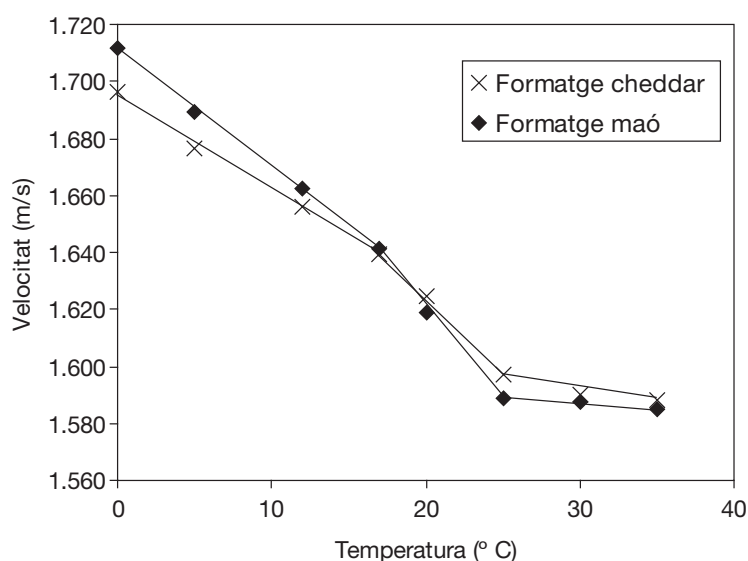


FIGURA 10. Influència de la temperatura sobre la velocitat dels ultrasons en formatge cheddar i maó.

es poden dur a terme les mesures, és imprescindible conèixer el seu efecte en les mesures ultrasòniques (Mulet *et al.*, 1999).

La figura 10 mostra la gran influència que té la temperatura a la qual es realitzen les mesures d'ultrasons sobre dos tipus de formatge diferents com són el formatge cheddar i el maó. La velocitat dels ultrasons disminueix en augmentar la temperatura com a conseqüència de la fusió dels greixos i del coeficient de variació de la velocitat negatiu tant per al greix sòlid com per al líquid (Benedito *et al.*, 2000). Els canvis de pendent trobats a la corba velocitat-temperatura corresponen als màxims de fusió de greix observats per mitjà de calorimetria diferencial (Mulet *et al.*, 1999; Benedito *et al.*, 2000).

Tant per al formatge cheddar com per al maó, la velocitat dels ultrasons va augmentar amb el temps de maduració a causa dels diferents canvis fisicoquímics patits en el formatge (Benedito *et al.*, 2000; Benedito *et al.*, 2006a). Estos canvis estaven lligats a l'increment de la duresa de les peces de formatge durant la maduració. En aquest sentit, es va trobar una bona relació entre la textura del formatge i la velocitat dels ultrasons, la qual cosa permetria una estimació de la mateixa a partir de tècniques no destructives d'anàlisi (Benedito *et al.*, 2000).

D'esta manera, els ultrasons podrien permetre el fet de monitoritzar els canvis que es produeixen durant la permanència dels formatges en les cambres de maduració i controlar estes per a optimitzar la gestió del procés de maduració.

En el cas dels formatges amb nombrosos ulls —o discontinuïtats—, la dispersió dels ultrasons fa problemàtic el seu ús, de manera que és aconsellable l'ús de tècniques sòniques d'impacte (Benedito *et al.*, 2006b). En el cas del formatge manxec, amb esta tècnica d'impacte es va observar com la freqüència central de l'espectre augmentava a mesura que el formatge es feia més ferm (Benedito *et al.*, 2006b).

D'altra banda, amb els ultrasons es pot detectar l'aparició de defectes durant la maduració a partir principalment de tècniques de pols-eco (Benedito *et al.*, 2001). La detecció precoç d'eixos problemes durant el processament pot resultar d'un gran interès per a la gestió del procés.

CONCLUSIONS

L'ús de tècniques no destructives permet incloure en el processament informació directa sobre el producte. Açò permetria adequar els punts de consigna dels controladors

locals en cada moment particular, tot obtenint així productes d'una millor qualitat. Per a cada cas concret, en funció del procés i del producte, és necessari acudir a tècniques diferents. Per a totes elles i per a cada cas concret, és necessari realitzar un estudi estadístic a fi i efecte d'establir els models més adequats per a dur a terme les estimacions de les característiques a partir de les mesures realitzades. S'ha de tindre una atenció especial quan estes mesures puguen veure's influenciades per variables com ara la temperatura, i en aquest cas, esta influència ha de ser quantificada.

En qualsevol cas, la introducció d'informació del producte en el sistema de gestió del procés permetria un millor control del procés i una optimització del mateix. D'esta manera es podrien abordar, tal com s'ha vist, tipus de processos diversos en indústries de diferents rams, com ara les làcties, les càrnies o les hortofructícoles, entre d'altres.

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen el suport econòmic prestat pel Ministeri d'Educació i Ciència d'Espanya —projecte AGL 2007-65923-646-C02-02— per a la realització del present treball.

REFERÈNCIES

- BENEDITO, J.; CARCEL, J.; CLEMENTE, G.; MULET A. (2000). «Cheese maturity assessment using ultrasonics». *J. Dairy Sci.*, 83: 248-254.
- BENEDITO, J.; CARCEL, J.; GISBERT, M.; MULET, A. (2001). «Quality control of cheese maturation and defects using ultrasonics». *Journal of Food Science*, 66: 100-104.
- BENEDITO, J.; GARCÍA-PÉREZ, J. V.; DOBARGANES, M. C.; MULET, A. (2007). «Rapid evaluation of frying oil degradation using ultrasonic technology». *Food Research International*, 40: 406-414.
- BENEDITO, J.; MULET, A.; VELASCO, J.; DOBARGANES, M. C. (2002). «Ultrasonic assessment of oil quality during frying». *J. Agric. Food Chem.*, 50: 4531-4536.
- BENEDITO, J.; SIMAL, S.; CLEMENTE, G.; MULET, A. (2006a). «Manchego cheese texture

- evaluation by ultrasonics and surface probes». *International Dairy Journal*, 16: 431-438.
- (2006b). «Use of the acoustic impulse-response technique for the non-destructive assessment of Manchego cheese texture». *J. Dairy Sci.*, 89: 4490-4502.
- BENIGUI, L.; EMERY, J.; DURAND, D.; BUSNEL, J. P. (1994). «Ultrasonic study of milk clotting». *Lait*, 74: 197-206.
- BEUVIER, E.; BERTHAUD, K.; CEGARRA, S.; DASEN, A.; POCHE, S.; BUCHIN, S.; DUBOZ, G. (1997). «Ripening and quality of Swiss-type cheese made from raw, pasteurized or microfiltered milk». *Int. Dairy J.*, 7 (5): 311-323.
- BUTZ, P.; HOFMANN, C.; TAUSCHER, B. (2005). «Recent developments in non-invasive techniques for fresh fruit and vegetable internal quality analysis». *J. Food Sci.*, 70 (9): 131-141.
- CAIS-SOKOLINSKA, D.; PIKUL, J. (2008). «Using the bioluminescence and microbiological contact methods in sustaining a proper hygienic level in food processing plants». *Acta Scientiarum Polonorum – Technologia Alimentaria*, 7 (4): 53-60.
- CERVERA, L.; DÍAZ, R.; BENEDITO, J. (2006). «Classification of Manchego cheese into maturity categories by means of NIR spectroscopy and texture measurements». VI International Symposium on Future of Food Engineering (Warsaw, Poland). CIGR Section.
- CHENG, Y.; HAUGH, C. G. (1994). «Detecting hollow heart in potatoes using ultrasound». *Trans. ASAE*, 37: 217-222.
- COZZOLINO, D.; DAMBERGS, R. G.; JANIK, L.; CYNKAR, W. U. (2006). «Analysis of grapes and wine by near infrared spectroscopy». *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14 (5): 279-289.
- DA-WEN SUN (2004). «An objective, rapid and non-contact quality evaluation tool for the food industry». *J. Food Eng.*, 61 (1): 1-2.
- DÍAZ, R.; BLASCO, M.; BLASCO, J.; MOLTÓ, E. (2004). «Comparison of three algorithms in the classification of table olives by means of computer vision». *J. Food Eng.*, 61: 101-107.
- DÍAZ, R.; CERVERA, L.; PERIS, M. J.; SERRANO, S. (2004). «Desarrollo de un método rápido para evaluar la calidad de la uva». CESIA 2004. III Congreso Español de Ingeniería de Alimentos (Pamplona, España).
- DOWNEY, G. (2005). «What's inside cheese?». *New Food Mag.*, 1: 19-23.
- DUBERNET, M. (2001). «Method and analytical technique for objective determination of quality of grape musts and/or wines by wide-band IR spectroscopy». French-Patent-Application FR 2 797 688 A1 (FR2797688A1).
- FERNÁNDEZ, L.; CASTILLERO, C.; AGUILERA, J. M. (2005). «An application of image analysis to dehydration of apple discs». *J. Food Eng.*, 67 (1-2): 185-193.
- GOH, K. S.; RAJEEV BHAT; KARIM, A. A. (2009). «Probing the sol-gel transition of egg white proteins by pulsed-NMR method». *European Food Research & Technology*, 228 (3): 367-371.
- GONZÁLEZ-MARTÍN, I.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M.; VIVAR-QUINTANA, A.; REVILLA I.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. (2009). «The application of near infrared spectroscopy technology and a remote reflectance fibre-optic probe for the determination of peptides in cheeses (cow's, ewe's and goat's) with different ripening times». *Food Chemistry*, 114 (4): 1564-1569.
- GUNASEKARAN S.; AY, C. (1996). «Milk coagulation cut-time determination using ultrasonics». *J. Food Process Eng.*, 19: 63-73.
- INDYK, H. E. (2009). «Development and application of an optical biosensor immunoassay for alpha-lactalbumin in bovine milk». *International Dairy Journal*, 19 (1): 36-42.
- INNAWONG, B.; PARAMESWARAKUMAR, M.; IRUDAYARAJ, J.; MARCY, J. E. (2004a). «The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance». *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 37: 23-28.
- INNAWONG, B.; PARAMESWARAKUMAR, M.; MARCY, J. E. (2004b). «The determination of frying oil quality using a chemosensory system». *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 37: 35-41.
- LARRAIN, M.; GUESALAGA, A. R.; AGOSIN, E. (2008). «A multipurpose portable instrument for determining ripeness in wine grapes using NIR spectroscopy». *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 57 (2): 294-301.
- LIU, F.; WANG, L. I.; HE, Y. (2008). «Determination of acetic acid of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and least squares-support vector machine». A: *Proceedings of the Seventh International Conference on Machine Learning and Cybernetics*. Los Alamitos: Institute of Electrical and Electronic Engineers, p. 1232-1237.
- LOESCHE, A.; BARON, C.; MUELLER, S. (2005). «Process optimization by means of flow cytometry». *Brauwelt*, 145 (6): 138-142.
- MAJER-BARANYI, K.; ADANYI, N.; VARADI, M. (2008). «Investigation of a multienzyme based amperometric biosensor for determination of sucrose in fruit juices». *European Food Research & Technology*, 228 (1): 139-144.
- MARTYNENKO, A. I. (2006). «Computer-vision system for control of drying processes». *Drying Technology*, 24: 879-888.
- MCCLEMENTS, D. J. (1997). «Ultrasonic characterization of food and drinks: Principles, methods and applications». *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37: 1-46.
- MCGLONE, V. A.; MARTINSEN, P. J. (2004). «Transmission measurements on intact apples moving at high speed». *J. Near Infrared Spectrosc.*, 12: 37-43.
- MOREDA, G. P.; ORTIZ-CANAVATE, J.; GARCÍA-RAMOS, F. J.; RUIZ-ALTISENT, M. (2009). «Non-destructive technologies for fruit and vegetable size determination: A review». *Journal of Food Engineering*, 92 (2): 119-136.
- MULET, A.; BENEDITO, J.; BON, J.; SANJUAN, N. (1999). «Low intensity ultrasonics in food technology». *Food Sci. Technol. Int.*, 5: 285-297.
- MULET, A.; LÓPEZ, N. (1997). «Vision and knowledge-based techniques in raw meat classification for cooked ham production». A: FITO, P.; ORTEGA-RODRÍGUEZ, E.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. [ed.]. *Food engineering 2000*. Nova York: Chapman & Hall, p. 309-323.
- NIÑOLES, L.; SANJUAN, N.; VENTANAS, S.; BENEDITO, J. (2008). «Ultrasonic and sensory characterization of dry-cured ham fat from Iberian pigs with different genetics and feeding backgrounds». *Meat Sci.*, 80: 896-902.
- ORDÓÑEZ, A. I.; IBÁÑEZ, F. C.; TORRE, P.; BARCINA, Y.; PÉREZ-ELORTONDO, F. J. (1998). «Application of multivariate analysis to sensory characterization of ewes' milk cheese». *J. Sens. Stud.*, 13 (1): 45-55.
- OSBORNE, B. [et al.] (2006). «Applications to food stuffs». A: OZAKI, Y.; CHRISTY, A. A.; MCCLURE, W. F. [ed.]. *Near infrared spectroscopy in food science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- PATEL, P. D. (2002). «(Bio)sensors for measurement of analytes implicated in food safety: A review». *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2): 96-115.
- RODRÍGUEZ-OTERO, J. L.; HERMIDA, M.; CEPEDA, A. (1995). «Determination of fat, protein and total solids in cheese by near-infrared spectroscopy». *J. AOAC Int.*, 78: 802-806.
- ROSSELL, J. B. (2001). *Frying. Improving quality*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- SORENSEN, L. K. (2009). «Application of reflectance near infrared spectroscopy for bread analices». *Food Chemistry*, 113 (4): 1318-1322.