

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS

Departamento de Química



**USO DE RMN DE CAMPO BAJO PARA EL ANÁLISIS DE
PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA.
APLICACIÓN AL SECADO-MADURACIÓN DE QUESO**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

África Castell Palou

Dirigida por:

Dra. Dña. Carmen Rosselló Matas

Dra. Dña. Susana Simal Florindo

Palma de Mallorca, 2014



Universitat de les Illes Balears

Departamento de Química

**DRA. CARMEN ROSSELLÓ MATAS Y DRA. SUSANA SIMAL FLORINDO,
CATEDRÁTICAS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT DE LES
ILLES BALEARS**

CERTIFICAN: que la memoria titulada '*Uso de RMN de campo bajo para el análisis de procesos de transferencia de materia. Aplicación al secado-maduración de queso*', ha sido desarrollada por África Castell Palou, bajo nuestra dirección en el grupo de investigación de Ingeniería Agroalimentaria para optar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología Química por la Universitat de les Illes Balears con mención europea.

Palma de Mallorca, a 2 de junio de 2014.

Fdo. Dra. Carmen Rosselló Matas

Fdo. Dra. Susana Simal Florindo

Agradecimientos

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el grupo de Ingeniería Agroalimentaria del Departamento de Química de la Universidad de las Islas Baleares, gracias al apoyo y financiación de las siguientes instituciones:

Al Gobierno de España, por la concesión de la beca FPU (AP-2005-4847) y por la financiación concedida a través de los proyectos AGL2006-14142-C02-02 y DPI2009 1449C04-02.

Al Govern de les Illes Balears y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) (57/2011). A la Conselleria d'Agricultura i Pesca, a través de la convocatoria de 'Ajudes per a la investigació aplicada en matèria d'agricultura i pesca en l'àmbit de les Illes Balears' (Expediente nº. 1A/2005R), así como a las empresas elaboradoras de queso mallorquín participantes en dicho proyecto.

A la Unión Europea por el apoyo económico recibido a través del programa 'Marie Curie Training Site' (HPMT-CT-2001-00304) para realizar una estancia pre-doctoral en la Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología (NTNU). Al laboratorio *Dewatering and Food Engineering* del *Department of Energy and Process Engineering* de la NTNU, lugar en el que se llevó a cabo parte de la experimentación necesaria para el desarrollo de la tesis.

Al grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA) del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, donde realicé parte de mi formación pre-doctoral, y por su constante apoyo y colaboración.



*A mi padre,
por siempre agradecida*

Llegado este momento, quiero mostrar mi agradecimiento a todas las personas que de un modo u otro han contribuido al desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, a mis directoras de tesis, las doctoras Carmen Rosselló Matas y Susana Simal Florindo, por confiar en mí, transmitirme seguridad y apoyarme en todo momento, y porque su experiencia, dedicación y colaboración han sido imprescindibles para la realización de este trabajo.

Al doctor Antoni Femenia Marroig, y a los doctores Antonio Mulet Pons y José Bon Corbín de la Universidad Politécnica de Valencia, por su apoyo y colaboración. Al doctor Henry Alexander Váquiro, por su valiosa aportación y amistad.

A Carme, Valeria y Reyes, con las que he compartido momentos de alegría y tristeza, por prestarme su ayuda y colaboración cuando las he necesitado. A Tania, con la que compartí mi estancia en Noruega, por hacer que todo pareciera más fácil. A Oscar, Rafa, y a cada uno del resto de compañeros del grupo, por aportar aire fresco y alegría, y hacer que me sintiera en familia.

A Ana Bautista Reyes, por guiarme en los momentos más difíciles... eres una gran maestra.

A mis padres, por su amor, generosidad y esfuerzo, y por dejar que sea libre. A mi hermana, porque siempre ha estado a mi lado, y sé que siempre lo estará. A mis abuelos Alberto y África, por todo el amor que me dieron... sé que estarías orgullosos.

A mi amiga Marimar, porque ha sido un ejemplo de fortaleza, y me enseñó a no perder nunca la esperanza y la sonrisa.

A Sergio, por compartir conmigo este viaje... sin ti la vida no sería lo mismo. Y a nuestra futura hija, porque en estos meses has llenado mi vida de luz y felicidad.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
RESUMEN.....	i
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. CARACTERIZACIÓN	3
1.1.1. Características diferenciales del queso	3
1.1.2. Aplicación de métodos estadísticos a la caracterización	8
1.1.3. El queso mallorquín	13
1.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CAMPO BAJO	16
1.2.1. Fundamentos de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear	16
1.2.2. Aplicaciones de la RMN de campo bajo	21
1.3. PROCESO DE SECADO-MADURACIÓN	34
1.3.1. Mecanismos de transporte.....	35
1.3.2. Resistencia al transporte de materia.....	36
1.3.3. Curva de secado.....	40
1.3.4. Perfil de humedad	44
1.3.5. Actividad de agua	46
1.3.6. Modelización y simulación	51
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	67
3. MATERIALES Y MÉTODOS	71
3.1. MATERIA PRIMA.....	71

3.1.1. Muestras de mercado	71
3.1.2. Elaboraciones controladas de queso mallorquín	72
3.2. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	74
3.2.1. Caracterización fisicoquímica y sensorial del queso mallorquín en función del grado de maduración.....	74
3.2.2. Validación del uso de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en materia grasa y humedad en queso	75
3.2.3. Cinéticas de secado-maduración de queso.....	78
3.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	82
3.3.1. Caracterización del queso mallorquín.....	82
3.3.2. Experimentos de secado	84
3.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	87
3.4.1. Determinaciones químicas	87
3.4.2. Determinaciones físicas	88
3.4.3. Análisis sensorial	92
3.4.4. Análisis calorimétrico	93
3.4.5. Análisis del contenido en materia grasa y humedad mediante RMN de campo bajo	94
3.4.6. Determinación de isotermas de sorción	97
3.4.7. Determinación de curvas de secado	97
3.4.8. Determinación de contracción de volumen.....	98
3.4.9. Determinación de perfiles de humedad	98
3.5. EQUIPOS DE SECADO	102
3.5.1. Secadero de túnel asistido con bomba de calor	102
3.5.2. Estufa de convección.....	103

3.5.3. Secadero de convección	104
3.6. MODELIZACIÓN	106
3.6.1. Isotermas de sorción	106
3.6.2. Cinéticas de secado	106
3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	115
3.7.1. Univariable.....	115
3.7.2. Multivariable.....	115
3.7.3. Validación de modelos matemáticos	116
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	121
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL QUESO MALLORQUÍN	122
4.1.1. Análisis estadístico univariable.....	123
4.1.2. Análisis estadístico multivariable	152
4.2. VALIDACIÓN DEL USO DE RMN DE CAMPO BAJO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN MATERIA GRASA Y HUMEDAD EN QUESO	163
4.2.1. Determinación del contenido en humedad	163
4.2.2. Determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad	172
4.3. SECADO-MADURACIÓN DE QUESO MALLORQUÍN	193
4.3.1. Isotermas de sorción	193
4.3.2. Análisis calorimétrico	196
4.3.3. Curvas de secado	197
4.3.4. Modelización del proceso de secado-maduración de queso	206
5. CONCLUSIONES.....	237
6. RECOMENDACIONES.....	257
7. NOMENCLATURA	261

8. BIBLIOGRAFÍA	269
9. ANEXOS.....	291
Anexo 1. Criterio de Haaland & Thomas (1988)	291
Anexo 2. Cálculo de k_c mediante correlaciones empíricas.....	293
10. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA ASOCIADA AL DESARROLLO DE LA TESIS	297

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Alineamiento de los momentos magnéticos con el campo magnético externo. La suma de todos los componentes individuales da lugar a la magnetización neta de equilibrio M_0 (Wendell & Gibby, 2005).	17
Figura 1.2. Aplicación de pulsos de radiofrecuencia en dirección x. Sistema de referencia rotacional girando en torno al eje z a la frecuencia de Larmor. (A) Pulso de 90° : el vector M_z rotará en torno a dicho eje, trasladando la magnetización neta al plano $x'y'$. (B) Pulso de 180° : el vector M_z rotará desde z hasta $-z$, produciendo una inversión de la magnetización longitudinal (Hornak, 2002).	19
Figura 1.3. Secuencia de pulsos CRelax. Γ : tiempo transcurrido entre pulsos de $180^\circ(\pi)$ y $90^\circ(\pi/2)$; k: número de puntos T_1 adquiridos; p: número de ecos en los ciclos 1 hasta k-1; q: número de ecos del último ciclo; ns: número de escaneos (Guthausen et al., 2008).	31
Figura 1.4. Transferencia de materia entre dos fases. Concepto de doble resistencia.....	36
Figura 1.5. Variación de la velocidad de secado en función del contenido en humedad media del sólido.	42
Figura 1.6. Isotherma de equilibrio (adsorción y desorción). Histéresis.....	49
Figura 3.1. Secado de las muestras cúbicas de 1 cm de arista. (A) Muestras frescas. (B) Interior de la cámara de secado. (C) Medida del peso.	79
Figura 3.2. Secado de muestras cilíndricas con transferencia de materia en dirección axial (\rightarrow , movimiento del aire de secado).	81
Figura 3.3. Esquema de corte del queso para la obtención de las muestras cilíndricas usadas para el análisis del perfil de textura (TPA).....	83
Figura 3.4. Esquema de corte del queso para la obtención de las muestras destinadas al análisis sensorial.	84
Figura 3.5. (A) Esquema de corte de queso para la obtención de cubos de 1 cm de arista. (B) Dispositivo para el corte de queso.....	85
Figura 3.6. Preparación de las muestras para el experimento de secado-maduración con transferencia de materia unidimensional. (A) Muestra cilíndrica. (B) Muestra aislada lateralmente con film plástico.	85
Figura 3.7. Equipo Novasina Lab MASTER-aw utilizado para la medida de la actividad de agua.....	89

Figura 3.8. (A) Colorímetro Minolta CR-300. (B) Zonas de medida de color sobre la superficie de una loncha de queso.....	90
Figura 3.9. Análisis del perfil de textura. (A) Prensa universal de ensayo Zwick Z100. (B) Detalle de la célula de carga.	91
Figura 3.10. Análisis del perfil de textura. Curva fuerza vs. desplazamiento.	92
Figura 3.11. Espectrómetro de RMN de campo bajo minispec mq20. Unidad magnética (izquierda) y electrónica (derecha).....	94
Figura 3.12. Esquema de corte para la obtención de la distribución del contenido en humedad. Transferencia de materia unidimensional.	99
Figura 3.13. Esquema de corte para la obtención de la distribución del contenido en humedad a lo largo de la dirección axial (A), y diagonal (B). Transferencia de materia tridimensional.	100
Figura 3.14. Esquema del secadero convectivo con bomba de calor a escala de laboratorio: 1, sistema de ventilación; 2, cámara de secado; 3, filtro de aire; 4, evaporador; 5, válvula de expansión; 6, compresor; 7, válvula de tres vías; 8, condensador externo; 9, condensador principal; A, aire caliente seco; B, aire húmedo; C, aire frío seco.....	102
Figura 3.15. (A) Estufa de convección. (B) Esquema de la estufa vista desde la parte frontal: 1, regulador de temperatura; 2, semiconductores estáticos radiadores frío-calor; 3, cámara independiente para los elementos de regulación y control; 4, ventilador; 5, cámara de atemperado; 6, bandejas de acero inoxidable; 7, aislante térmico.....	104
Figura 3.16. (A) Secadero convectivo a escala de laboratorio: 1, interior de la cámara frigorífica; 2, soplante; 3, válvula manual; 4, sistema portamuestras; 5, balanza; 6, sistema de registro de datos de humedad relativa y temperatura (Diligence EV N2013, Comark Limited, Reino Unido). (B) Sistema portamuestras.....	105
Figura 3.17. Discretización del dominio en subdominios (elementos) mediante COMSOL Multiphysics®. Detalle de las caras internas (A) y de las caras externas (B) del dominio.	112
Figura 4.1. Análisis de componentes principales. Representación de las variables químicas, físicas y sensoriales en función de los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2).	154

Figura 4.2. Análisis de componentes principales. Representación de las puntuaciones de las muestras de queso para los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2) del ACP de las variables químicas, físicas y sensoriales.	155
Figura 4.3. Análisis de componentes principales. Representación de las puntuaciones de las muestras de queso para el primer componente principal (CP) del ACP de las variables químicas.....	156
Figura 4.4. Análisis de componentes principales. Representación de las variables físicas (A) y de las puntuaciones (B) de las muestras para los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2) del ACP de las variables físicas.	157
Figura 4.5. Análisis de componentes principales. Representación de las variables sensoriales (A) y de las puntuaciones (B) de las muestras para los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2) del ACP de las variables sensoriales.....	158
Figura 4.6. Análisis de <i>clusters</i> de variables. Representación de las variables químicas, físicas y sensoriales frente a las distancias relativas entre ellas.	159
Figura 4.7. Análisis discriminante. Representación de las muestras de queso y los grupos centroides mediante las funciones canónicas 1 (FD1) y 2 (FD2).	161
Figura 4.8. Capacidad de predicción del modelo en función del rango. Valores de <i>RMSE</i> obtenidos en el análisis de validación cruzada de los datos de calibración. Conjunto de muestras homogéneas.	165
Figura 4.9. Análisis de regresión lineal del contenido en humedad determinado mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982) y mediante RMN de campo bajo ($N = 17$). Modelo de calibración <i>Ho-R5</i> . Conjunto de muestras homogéneas.....	166
Figura 4.10. Distribución de los residuos respecto a los valores del contenido en humedad determinados mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982). Modelo de calibración <i>Ho-R5</i> . Conjunto de muestras homogéneas.....	167
Figura 4.11. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors. Modelo de calibración <i>Ho-R5</i> . Conjunto de muestras homogéneas.	167
Figura 4.12. Capacidad de predicción del modelo en función del rango. Valores de <i>RMSE</i> obtenidos en el análisis de validación cruzada de los datos de calibración. Conjunto de muestras heterogéneas.....	169

Figura 4.13. Análisis de regresión lineal del contenido en humedad determinado mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982) y mediante RMN de campo bajo ($N = 40$). Modelo de calibración <i>He-R9</i> . Conjunto de muestras heterogéneas.....	171
Figura 4.14. Distribución de los residuos respecto a los valores del contenido en humedad determinados mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982). Modelo de calibración <i>He-R9</i> . Conjunto de muestras heterogéneas.	171
Figura 4.15. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors. Modelo de calibración <i>He-R9</i> . Conjunto de muestras heterogéneas.....	172
Figura 4.16. Dependencia de la señal de RMN con el tiempo, obtenida en el análisis de relajación combinada CRelax. Queso con 44.0 % de materia grasa y 10.3 % de humedad (●); queso con 26.2 % de materia grasa y 45.3 % de humedad (●).....	173
Figura 4.17. Capacidad de predicción del modelo en función del rango. Valores de <i>RMSE</i> obtenidos en el análisis de validación cruzada. Modelo de calibración para el contenido en materia grasa (○) y humedad (●).	177
Figura 4.18. Análisis de regresión lineal para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B) determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN de campo bajo. Conjunto de muestras de calibración.	179
Figura 4.19. Distribución de los residuos respecto a los valores determinados mediante las normas estándar FIL-IDF para para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de calibración.	180
Figura 4.20. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de calibración.....	181
Figura 4.21. Análisis de regresión lineal para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B) determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN de campo bajo. Conjunto de muestras de validación.	185
Figura 4.22. Distribución de los residuos respecto a los valores determinados mediante las normas estándar FIL-IDF para para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de validación.	186
Figura 4.23. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de validación.....	187

Figura 4.24. Isotermas de sorción de queso mallorquín obtenidas a diferentes temperaturas. Valores experimentales y simulados mediante el modelo de Halsey.	194
Figura 4.25. Perfil de fusión de grasa obtenido mediante DSC de una muestra de queso del lote 2 sin deshidratar (A) y deshidratada a 130 °C durante 20 min (B).....	197
Figura 4.26. Curvas de secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Influencia de la temperatura del aire de secado. Experimento I.	198
Figura 4.27. Curva de secado de piezas de queso paralelepípedicas (7.5 cm × 13 cm × 13 cm) a 12 °C. Experimento I.	199
Figura 4.28. Curva de secado de muestras de queso con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.....	200
Figura 4.29. Perfil de humedad. Secado de muestras de queso con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.	201
Figura 4.30. Curvas de secado de cubos de queso de 5 cm de arista. Influencia de la temperatura del aire de secado. Experimento III.	202
Figura 4.31. Perfiles de humedad a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B) obtenidos a diferentes tiempos de secado. Secado de muestras de queso con transferencia de materia tridimensional. Experimento III.....	205
Figura 4.32. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Modelo I. Experimento I.....	210
Figura 4.33. Curvas de secado experimentales y simuladas por el modelo I. Secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Experimento I.....	212
Figura 4.34. Curva de secado experimental y simulada por el modelo I. Secado de piezas de queso enteras a 12 °C. Experimento I.	213
Figura 4.35. Curvas de secado experimentales y simuladas por los modelos I y II. Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.	215
Figura 4.36. Perfiles de humedad experimentales y simulados por los modelos I y II a diferentes tiempos de secado. Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.....	217
Figura 4.37. Distribución de los residuos. Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C (Experimento II). Simulación de perfiles de humedad mediante los modelos I y II.	221

Figura 4.38. Influencia de la temperatura y del contenido en humedad sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Valores estimados a partir del modelo III-D (Ec. 53).	227
Figura 4.39. Curvas de secado experimentales y simuladas por el modelo III-D. Secado de muestras de queso de 5 cm de arista. Experimento III.	228
Figura 4.40. Perfiles de humedad experimentales y simulados por el modelo III-D a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), obtenidos a diferentes tiempos de secado. Secado de muestra de queso con transferencia de materia tridimensional. Experimento III.	229
Figura 4.41. Distribución de los residuos. Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional (Experimento III). Simulación de perfiles de humedad mediante el modelo III-D.	230
Figura 4.42. Coeficientes de difusión efectivos estimados a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), a diferentes temperaturas y tiempos de secado, obtenidos mediante el modelo III-D.	233
Figura 4.43. Simulación de perfiles de humedad a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), a diferentes temperaturas y tiempos de secado, obtenidos mediante el modelo III-D.....	233

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Estudios de caracterización realizados en diferentes variedades de queso. Revisión bibliográfica.	6
Tabla 1.2. Métodos de RMN de campo bajo utilizados con fines cuantitativos (secuencias clásicas en verde, secuencias con gradientes de campo magnético en rojo, y secuencia CRelax en azul). Revisión bibliográfica.....	28
Tabla 3.1. Número de muestras de queso de mercado clasificadas en función del origen, elaborador, tratamiento de la leche y grado de maduración.	72
Tabla 3.2. Conjunto de muestras heterogéneas de calibración. Distribución de las muestras en función del origen, tratamiento de la leche y grado de maduración.	77
Tabla 3.3. Conjunto de muestras para la determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad. Distribución de las muestras utilizadas para la calibración y validación en función del origen, elaborador, tratamiento de la leche y grado de maduración.	78
Tabla 4.1. Composición química del queso mallorquín. Valores medios, desviaciones estándar (DS), intervalos de confianza (ic), ANOVA y test de comparaciones múltiples de Tukey ¹	124
Tabla 4.2. Contenido en extracto seco de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	125
Tabla 4.3. Contenido en materia grasa de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	129
Tabla 4.4. Contenido en proteína de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	132
Tabla 4.5. Contenido en nitrógeno no proteico (NNP) de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	135
Tabla 4.6. Contenido en NaCl de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.	137
Tabla 4.7. Valores de pH de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	139
Tabla 4.8. Características físicas del queso mallorquín. Valores medios, desviaciones estándar (DS), intervalos de confianza (ic), ANOVA y test de comparaciones múltiples de Tukey ¹	141

Tabla 4.9. Valores de actividad de agua (a_w) e índice de amarilleamiento (Z) de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	142
Tabla 4.10. Características de textura determinadas a partir del análisis del perfil de textura (TPA) de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.....	147
Tabla 4.11. Características sensoriales del queso mallorquín. Valores medios, desviaciones estándar (DS), intervalos de confianza (ic), ANOVA y test de comparaciones múltiples de Tukey ¹	148
Tabla 4.12. Análisis discriminante. Coeficientes de las funciones de clasificación. Clasificación de acuerdo con el grado de maduración.....	160
Tabla 4.13. Análisis discriminante. Contribución de las variables en las dos primeras funciones discriminantes.	160
Tabla 4.14. Análisis discriminante. Porcentaje de clasificación de las muestras de queso utilizando los coeficientes de las funciones de clasificación (Tabla 4.12).....	162
Tabla 4.15. Comparación entre los modelos de calibración considerados. Valores de $RMSE$, ERM y r^2 . Conjunto de muestras homogéneas (lote 2).....	164
Tabla 4.16. Comparación entre los modelos de calibración considerados. Valores de $RMSE$, ERM y r^2 . Conjunto de muestras heterogéneas.....	169
Tabla 4.17. Contenido en materia grasa y humedad analizados mediante las normas FIL-IDF (valores medios \pm desviación estándar). Conjunto de muestras de calibración.	175
Tabla 4.18. Valores de los estadísticos $RMSE$ y ERM , obtenidos por comparación entre los contenidos en materia grasa ($N = 53$) y humedad ($N = 57$) determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN; y análisis de regresión lineal, incluyendo intervalos de confianza (ic) al 95 % y r^2 . Conjunto de muestras de calibración.	178
Tabla 4.19. Contenido en materia grasa y humedad analizados según las normas FIL-IDF (valores medios \pm desviación estándar). Conjunto de muestras de validación.....	183
Tabla 4.20. Valores de los estadísticos $RMSE$ y ERM , obtenidos por comparación entre los contenidos en materia grasa y humedad determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN; y análisis de regresión lineal, incluyendo intervalos de confianza (ic) al 95 % y r^2 . Conjunto de muestras de validación ($N = 36$).	184

Tabla 4.21. Valores promedio de desviación estándar (DS) y coeficiente de variación (CV) obtenidos mediante los métodos gravimétricos (FIL-IDF) y de RMN de campo bajo. Entre paréntesis se muestran los valores máximos.....	191
Tabla 4.22. Isotherma de sorción de queso. Modelos de GAB, Henderson, Halsey, Oswin, e Iglesias & Chirife. Parámetros identificados y valores de los estadísticos ERM y VAR	196
Tabla 4.23. Características de los modelos difusivos propuestos, direcciones de transferencia y experimentos a los que han sido aplicados.....	207
Tabla 4.24. Valores de difusividad efectiva identificados, intervalos de confianza (ic) al 95 % y error estándar (ES) asociado. Secado de muestras cúbicas de 1 cm de arista con transferencia de materia tridimensional (Experimento I). Modelo I.....	209
Tabla 4.25. Comparación entre las curvas de secado experimentales y simuladas por el modelo I. Valores de los estadísticos $ERM_{\bar{w}}$ y $VAR_{\bar{w}}$. Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional. Experimento I.	212
Tabla 4.26. Comparación entre los perfiles de humedad experimentales y simulados por el modelo I y II. Valores de los estadísticos ERM_w y VAR_w . Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.....	216
Tabla 4.27. Parámetros identificados y valores promedio de los estadísticos ERM y VAR (\pm desviación estándar). Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional (Experimento III). Resultado del ajuste del modelo II.....	223
Tabla 4.28. Parámetros identificados y valores promedio de los estadísticos ERM y VAR (\pm desviación estándar). Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional (Experimento III). Resultado del ajuste de los diferentes modelos de D_{ef}	225
Tabla 4.29. Comparación entre las curvas de secado y perfiles de humedad experimentales y simulados por el modelo III-D. Valores de los estadísticos $ERM_{\bar{w}}$, $VAR_{\bar{w}}$, ERM_w y VAR_w . Secado de muestra de queso con transferencia de materia tridimensional. Experimento III.....	228

RESUMEN

En los últimos años, se ha detectado un interés creciente por parte de los productores y la administración por impulsar la comercialización de productos tradicionales elaborados en las Islas Baleares, frente a la gran competencia que ejercen los productos importados que se hallan en el mercado como consecuencia de la globalización. Entre los alimentos tradicionales de las Islas Baleares se encuentra el queso mallorquín.

La calidad de los quesos está altamente influenciada por las condiciones del proceso de maduración, ya que es una etapa larga y continua en la que ocurren una gran variedad de procesos bioquímicos que dan lugar al desarrollo de las características organolépticas del producto. La cinética de dichas reacciones está controlada, entre otros factores, por la humedad de la pieza y la distribución del agua en su interior, las cuales van evolucionando con el tiempo. Por lo tanto, las condiciones de maduración del queso condicionarán las características fisicoquímicas y sensoriales del mismo, resultando la humedad media y el conocimiento exhaustivo de la distribución de humedad en el interior de las piezas de queso indicadores adecuados del grado de maduración.

El presente trabajo tiene como objetivo general el contribuir al conocimiento del queso elaborado en la isla de Mallorca mediante la caracterización del mismo y el estudio de su proceso de secado-maduración. Para ello, se validó una metodología basada en técnicas de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en materia grasa y humedad, y su aplicación en la determinación de la evolución de los perfiles de humedad durante la maduración del queso.

Para la consecución de este objetivo se plantearon tres líneas de trabajo. En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización del queso mallorquín, y se analizó la relación entre el grado de maduración y sus características fisicoquímicas y

sensoriales. En segundo lugar, se puso a punto un método de RMN de campo bajo para cuantificar agua y grasa en queso, que fuera aplicable a muestras de queso heterogéneas respecto a su origen, proceso de elaboración, composición y grado de maduración. En tercer lugar, una vez caracterizado el producto, se procedió al desarrollo de una metodología que permitiera la modelización y simulación del proceso de secado-maduración de queso mallorquín en base a su contenido en humedad y a la distribución del agua en su interior.

Para la caracterización del queso mallorquín, se utilizaron piezas de queso comerciales elaboradas a partir de leche pasteurizada de vaca, sobre las que se llevó a cabo la determinación de una serie de parámetros fisicoquímicos y de textura, así como una evaluación sensorial olfato-gustativa y de textura. A partir de los análisis realizados, se evaluó el efecto del grado de maduración sobre las características fisicoquímicas y sensoriales del queso mallorquín, se determinaron para cada tipo de queso (semicurado, curado y añejo) los valores medios de cada uno de los parámetros estudiados y los intervalos de confianza al 95 %.

Se establecieron los parámetros que permitieron una mejor diferenciación entre los diferentes tipos de queso mallorquín en función del grado de maduración, mediante la aplicación de técnicas de análisis multivariable. La aplicación del análisis de componentes principales (ACP) sobre cada grupo de variables individualmente (químicas, físicas y sensoriales), dio como resultado que las variables físicas fueron las que mostraron la mayor capacidad para diferenciar los quesos de acuerdo con su grado de maduración, computando los dos primeros componentes principales el 89.7 % de la variabilidad de los datos. La aplicación del ACP sobre el conjunto de variables químicas, físicas y sensoriales seleccionadas permitió explicar el 85.6 % de la variabilidad de los datos a partir de los tres primeros componentes principales, y permitió detectar los factores de variabilidad más importantes de los diferentes quesos de acuerdo con su estado de maduración, siendo el primer componente principal representativo del grado de

maduración. Por otro lado, a partir del análisis discriminante se obtuvieron las funciones de clasificación, que incluyeron las variables Z, dureza, elasticidad instrumental, cohesividad, friabilidad e intensidad de aroma, y clasificaron correctamente el 93.5 % de las muestras de queso en función del grado de maduración.

El diseño de un modelo de calibración robusto para determinar tanto el contenido en materia grasa como en humedad en muestras de queso de manera precisa, se llevó a cabo en tres fases. En primer lugar, se desarrolló un modelo de calibración que permitió determinar el contenido en humedad, a partir de muestras de queso mallorquín homogéneas (de un mismo lote de producción) con un contenido en humedad comprendido entre 5.7 y 42.6 %. Los valores obtenidos para la raíz cuadrada del error cuadrático medio (*RMSE*) y el error relativo medio (*ERM*) fueron: *RMSE* = 0.387 % y *ERM* = 2.06 %, para el análisis de validación cruzada (*N* = 17); y *RMSE* = 0.434 % y *ERM* = 0.91 %, para el análisis de validación externa (*N* = 10)).

En segundo lugar, y con la finalidad de extender el campo de aplicación de esta técnica para determinar perfiles de humedad en queso mallorquín y queso Mahón-Menorca, se diseñó un modelo de calibración aplicable a muestras de queso heterogéneas respecto a su origen, método de producción, composición y grado de maduración, en un intervalo de humedad comprendido entre 5.7 y 50.5 %. El modelo se diseñó a partir de muestras comerciales de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca (elaborados a partir de leche cruda o pasteurizada), así como muestras de queso mallorquín de elaboración controlada saladas y sin salar. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios (*RMSE* = 1.116 % y *ERM* = 4.40 %, para el análisis de validación cruzada (*N* = 40); y *RMSE* = 0.708 % y *ERM* = 1.77 %, para el análisis de validación externa (*N* = 23)).

Finalmente, se estableció un método para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en queso mallorquín y queso Mahón-Menorca comerciales, independientemente del grado de maduración y del tratamiento de la leche (cruda o pasteurizada). Para ello, se diseñó y validó un modelo de calibración para cada uno de los componentes, en un intervalo de composición comprendido entre 27.2–44.9 % de materia grasa, y 10.3–45.3 % de humedad. Los valores obtenidos para los indicadores de predicción fueron, para el análisis de validación cruzada: $RMSE = 0.341\%$ y $ERM = 0.81\%$ para materia grasa ($N = 53$), y $RMSE = 0.606\%$ y $ERM = 1.99\%$ para humedad ($N = 57$); y para el análisis de validación externa ($N = 36$): $RMSE = 0.638\%$ y $ERM = 1.45\%$ para materia grasa, y $RMSE = 1.017\%$ y $ERM = 2.42\%$ para humedad).

En la tercera línea de investigación del presente trabajo, se puso a punto la metodología que permitió la modelización y simulación del proceso de secado-maduración de queso, para la cual se dispuso de muestras de queso mallorquín de elaboración controlada. El estudio experimental del proceso de secado-maduración del queso mallorquín incluyó la determinación de las curvas de secado y perfiles de humedad de muestras de queso con diferentes geometrías, con transferencia de materia unidimensional y tridimensional, a diferentes temperaturas (0–18 °C), y en diferentes condiciones de humedad relativa (50–90 %) y velocidad de aire (0.2–1 m s⁻¹); así como la determinación de la isoterma de equilibrio entre 6 y 18 °C, y el análisis calorimétrico de queso para determinar el intervalo de fusión de la grasa. Los modelos matemáticos se adaptaron a diferentes formas geométricas, y se consideró el nivel de complejidad más adecuado para la correcta modelización del proceso.

El modelo de Halsey permitió representar adecuadamente las isotermas de sorción de queso mallorquín en un intervalo de humedad y temperatura comprendidos entre 0.047 y 0.447 kg kg ss⁻¹, y 6.3 y 18.2 °C, respectivamente

($ERM = 8.8 \%$ y porcentaje de varianza explicada ($VAR = 98.3 \%$). No se detectó efecto de la temperatura dentro del intervalo objeto de estudio.

El aumento de la velocidad de secado con la temperatura del aire en los experimentos llevados a cabo en condiciones de baja humedad relativa (50 %), entre 0 y 12 °C, fue superior al observado en los experimentos llevados a cabo a una humedad relativa intermedia (71 %). Asimismo, la diferencia de pérdida de humedad disminuyó dentro del intervalo de temperaturas donde se produce una importante fusión de la grasa del queso (entre 9–20 °C, de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis calorimétrico de muestras de queso mallorquín).

Los perfiles de humedad determinados a diferentes temperaturas (entre 6.3 y 18.2 °C) mostraron una ligera influencia de la temperatura de secado sobre el desarrollo de los mismos. La forma de los perfiles de humedad y su evolución con el tiempo de secado mostraron indicios de que ambas resistencias (interna y externa) contribuyeron significativamente a controlar el proceso de transferencia de materia.

Se desarrolló un modelo difusivo sencillo (Modelo I) sin considerar el efecto de la resistencia externa al transporte de materia, y considerando un coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) únicamente dependiente de la temperatura del aire de secado. Dicho modelo fue aplicado a experimentos de secado en condiciones de baja humedad relativa (50 %), una velocidad de aire de 1 m s^{-1} , y temperaturas comprendidas entre 0 y 12 °C. El modelo se ajustó adecuadamente a las curvas de secado de muestras cúbicas de 1 cm de arista (transferencia tridimensional) ($ERM_{\bar{w}} = 2.99 \pm 0.79 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.5 \pm 0.1 \%$), y simuló satisfactoriamente las curvas de secado de piezas enteras ($7.5 \text{ cm} \times 13 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$) a 12 °C ($ERM_{\bar{w}} = 0.42 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.8 \%$), secadas bajo las mismas condiciones de

operación. El coeficiente de difusión efectivo varió con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius ($E_a = 34.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Un segundo modelo (Modelo II) fue utilizado para simular la curva de secado y perfiles de humedad a $16 \text{ }^\circ\text{C}$ de muestras de queso con transferencia de materia unidimensional, en condiciones de elevada humedad relativa (90 %) y baja velocidad de aire ($0.2\text{--}0.5 \text{ m s}^{-1}$). En este caso, únicamente se obtuvieron resultados satisfactorios introduciendo en la formulación del modelo el efecto de la resistencia externa ($ERM_{\bar{w}} = 0.44 \%$ y $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \%$ para la curva de secado; $ERM_w = 4.42 \pm 1.49 \%$ y $VAR_w = 94.5 \pm 2.2 \%$ para los perfiles de humedad).

El modelo II propuesto considerando el efecto de la resistencia externa y un coeficiente de difusión efectivo únicamente dependiente de la temperatura del aire de secado representó adecuadamente las cinéticas de secado de cubos de queso de 5 cm de arista (transferencia tridimensional) entre 6.3 y $18.2 \text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de aire de 0.9 m s^{-1} y una humedad relativa intermedia (71 %) ($ERM_{\bar{w}} = 3.24 \pm 0.96 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 98.9 \pm 0.7 \%$). Sin embargo no simuló adecuadamente los perfiles de humedad ($ERM_w = 13.53 \pm 1.24 \%$; $VAR_w = 87.2 \pm 1.3 \%$).

Con la finalidad de hallar un modelo matemático que permitiera la correcta simulación de los perfiles de humedad que se desarrollan en el interior de las piezas de queso, se propuso un tercer modelo difusivo (Modelo III) en el cual se introdujo el efecto de la humedad local sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) mediante una serie de ecuaciones derivadas de una transformación de la ecuación de Arrhenius, considerando el factor pre-exponencial o el término de la energía de activación como funciones empíricas dependientes del contenido en humedad local. El modelo de difusividad efectiva que mejor se ajustó a los perfiles de humedad experimentales fue aquél en el que se consideró que el factor pre-

exponencial era función del contenido en humedad local ($ERM_w = 5.36 \pm 0.10 \%$; $VAR_w = 97.7 \pm 0.3 \%$). Asimismo, el modelo también permitió una adecuada simulación de las curvas de secado ($ERM_{\bar{w}} = 1.70 \pm 0.80 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \pm 0.2 \%$). Dicho modelo mostró una disminución del coeficiente de difusión efectivo a medida que disminuye el contenido en humedad local, así como un aumento del mismo con la temperatura del aire de secado.

Los resultados obtenidos en la simulación de las curvas de secado y perfiles de humedad mediante los modelos propuestos, considerando y sin considerar el efecto de la humedad local sobre el coeficiente de difusión efectivo, confirmaron la importancia de conocer los perfiles de humedad para obtener una descripción adecuada del proceso de secado-maduración de queso.

Para obtener un modelo matemático representativo de la evolución de los perfiles de humedad durante el proceso de secado-maduración de queso es indispensable tener en cuenta el efecto de la humedad local en el sólido sobre el coeficiente de difusión efectivo, así como considerar el efecto de la resistencia externa, sobretodo en condiciones de baja velocidad de aire y elevada humedad relativa.

Globalmente, a partir del trabajo realizado se ha contribuido al conocimiento de las características fisicoquímicas y sensoriales del queso mallorquín, se ha evaluado el efecto del grado de maduración sobre las mismas, y se han establecido las variables que posibilitan una mejor diferenciación y clasificación de los diferentes tipos de queso mallorquín en función del grado de maduración. Asimismo, la realización del presente trabajo ha permitido disponer de una herramienta de análisis rápida y precisa para determinar tanto el contenido en materia grasa como en humedad en muestras de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca, aplicable al estudio de la evolución de los perfiles de humedad durante el proceso de secado-maduración de queso, mediante un equipo de RMN

de campo bajo sencillo, y utilizando un análisis de relajación combinada. Finalmente, se ha desarrollado una metodología que permite la modelización y simulación del proceso de secado-maduración de queso mallorquín en base a su contenido en humedad y a la distribución del agua en su interior.

ABSTRACT

In recent years, there has been a growing interest from both producers and the administration in promoting the traditional food products of the Balearic Islands to protect them from the effects of globalization. The cheese of Mallorca is one of these traditionally produced foodstuffs.

Cheese quality is highly influenced by its ripening conditions. During this long and continuous process, many complex biochemical reactions take place, leading to the development of the organoleptic characteristics of the product. The kinetic of these reactions is controlled, among other things, by the moisture content of the cheese and also by its interior water distribution, both of which vary during the ripening time. Thus, as the ripening conditions affect the physico-chemical and sensory characteristics of cheese, both the average moisture content and the moisture distribution inside the cheese are important and accurate indicators of the degree of cheese ripening.

The main objective of this work is to contribute to the knowledge of the cheese produced in Mallorca through its physico-chemical and sensory characterization and the study of its drying-ripening process. For this purpose, a low-field NMR methodology for the simultaneous determination of both the fat and moisture content was validated, as well as its usefulness to experimentally determine the evolution of the moisture profiles inside the cheese during ripening.

To achieve this goal, three lines of research were proposed. First, the physico-chemical and sensory characterization of the Majorcan cheese was carried out, and the relationship between the ripening degree and these characteristics of the cheese were analysed. Secondly, a low-field NMR method to simultaneously quantify both fat and water content in cheese was proposed and validated, which was applicable to heterogeneous cheese samples, regardless of their origin,

elaboration process, composition and ripening degree. Thirdly, once the Majorcan cheese was characterized, a methodology to mathematically model and simulate the drying-ripening process was developed, on the basis of both its average moisture content and its interior water distribution

In order to characterize the Majorcan cheese, different physico-chemical parameters, along with sensory flavour and texture were evaluated using commercial pieces of Majorcan cheese. These were made from pasteurized cow's milk and belonged to three different ripening stages (half-ripened, ripened and old-ripened). The average values of the studied parameters for each type of cheese (half-ripened, ripened and old-ripened) together with the confidence intervals at 95 % were determined, and the effect of the ripening degree on the physico-chemical and sensory characteristics was evaluated.

The parameters which better differentiated among the different types of Majorcan cheese according to their ripening stage, were identified by means of the application of multivariate statistical techniques. Principal component analysis (PCA) applied on each group of variables individually (chemical, physical and sensory) showed that the physical variables were those which exhibited the greatest ability to differentiate among cheeses according to their ripening stage, the first two principal components accounting for 89.7 % of the total data variance. PCA applied on the data set, including chemical, physical and sensory variables explained 85.6 % of the data variability by the first three principal components. This multivariate statistical technique helped to detect the most important variability factors among the different cheeses according to their ripening stage, the first principal component being considered as representative of the ripening degree. On the other hand, by using stepwise discriminant analysis, the classification functions were obtained. These included the variables *Z*, hardness, springiness, cohesiveness, friability and intensity of aroma, and correctly classified 93.5 % of the cheese samples according to their ripening stage.

The design of a robust calibration model to accurately determine both the fat and the moisture content in cheese samples was carried out in three steps. Firstly, a calibration model which allowed for the determination of the moisture content was developed, using homogeneous samples of Majorcan cheese (from the same production batch) within a moisture content range between 5.7 and 42.6 %. The values obtained for the root mean square error (*RMSE*) and the mean relative error (*MRE*) were: *RMSE* = 0.387 % and *MRE* = 2.06 %, for the cross validation (*N* = 17); and *RMSE* = 0.434 % and *MRE* = 0.91 %, for the test set validation (*N* = 10)).

Secondly, with the purpose of extending the usefulness of this technique to determine the moisture content of other Majorcan and Mahón-Menorca cheeses, a second calibration model was designed by using heterogeneous (with regard to its origin, its production process, composition and ripening degree) samples of cheese within a moisture range between 5.7 and 50.5 %. This model was developed by using commercial samples of Majorcan and Mahón-Menorca cheeses (made from raw or pasteurized milk), as well as salted and unsalted Majorcan cheese samples from controlled production. The results were highly satisfactory (*RMSE* = 1.116 % and *MRE* = 4.40 %, for the cross validation (*N* = 40); and *RMSE* = 0.708 % and *MRE* = 1.77 %, for the test set validation (*N* = 23)).

Finally, a method for the simultaneous quantification of both fat and water content in commercial Majorcan and Mahón-Menorca cheeses, regardless of the ripening degree and the milk treatment (raw or pasteurized), was established. For this purpose, a calibration model for each component (fat and water) was designed and validated, for contents which ranged between 27.2–44.9 % and 10.3–45.3 %, respectively. The values obtained for the prediction indicators in the cross validation were of: *RMSE* = 0.341 % and *MRE* = 0.81 % for fat (*N* = 53), and *RMSE* = 0.606 % and *MRE* = 1.99 % for water (*N* = 57); and in the test set validation

($N = 36$): $RMSE = 0.638\%$ and $MRE = 1.45\%$ for fat, and $RMSE = 1.017\%$ and $MRE = 2.42\%$ for water).

In the third line of research in this work, an experimental study of the drying-ripening process of Majorcan cheese was carried out. This included the determination of the drying curves and the moisture profiles of cheese samples with different geometries (leading to one-dimensional or three-dimensional mass transfer directions), at different temperatures (0–18 °C), and under different conditions of relative humidity (50–90 %) and air velocity (0.2–1 m s⁻¹). It further included the determination of the equilibrium moisture isotherm between 6 and 18 °C, and the calorimetric cheese analysis to determine the fat melting temperature range. Moreover, a methodology for the mathematical modelling and simulation of the drying-ripening process of the cheese was also proposed. Mathematical models were adapted to different shapes, and the most appropriate level of complexity for the correct modelling of the process was considered.

The Halsey model provided a suitable description of the water sorption isotherms of Majorcan cheese in a range of moisture and temperature between 0.047 and 0.447 kg kg ss⁻¹, and 6.3 and 18.2 °C, respectively ($MRE = 8.8\%$ and percentage of explained variance (VAR) = 98.3 %). No significant effect of temperature on the sorption isotherm was detected within the range under consideration.

The increase of the drying rate by increasing the air temperature in the experiments carried out under conditions of low relative humidity (50 %), between 0 and 12 °C, was higher than that observed in the experiments carried out at an intermediate relative humidity (71 %). Additionally, the moisture loss rate decreased within the drying temperature range where a major melting of cheese fat was produced (between 9–20 °C, according to the results obtained in the calorimetric analysis of Majorcan cheese samples).

Moisture profiles determined at different temperatures (between 6.3 and 18.2 °C) showed a small influence of the drying air temperature on the moisture profile development. The shape and evolution of the moisture profiles during drying showed evidence that both resistances (internal and external) contributed significantly to controlling the mass transfer process.

A first simple diffusion model (Model I) considering the external resistance to mass transfer to be negligible, and an effective diffusion coefficient (D_{ef}) only dependent on the drying air temperature, was developed. The model was applied to the drying experiments carried out under low relative humidity (50 %), air velocity of 1 m s^{-1} , and temperatures between 0 and 12 °C. The model allowed the accurate simulation of the drying curves of 1 cm side cubic samples (three-dimensional mass transfer) ($MRE_{\bar{w}} = 2.99 \pm 0.79 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.5 \pm 0.1 \%$), and also successfully simulated the drying curves of larger pieces ($7.5 \text{ cm} \times 13 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$) at 12 °C ($MRE_{\bar{w}} = 0.42 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.8 \%$), dried under the same operating conditions. The effective diffusion coefficient varied with the temperature according to the Arrhenius equation ($E_a = 34.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A second model (Model II) was used to simulate the drying curve and moisture profiles at 16 °C of cheese samples with one-dimensional mass transfer, under conditions of high relative humidity (90 %) and low air velocity ($0.2\text{--}0.5 \text{ m s}^{-1}$). In this case, satisfactory results were only obtained by including the effect of the external resistance to mass transfer in the model formulation ($MRE_{\bar{w}} = 0.44 \%$ and $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \%$ for the drying curve; $MRE_w = 4.42 \pm 1.49 \%$ and $VAR_w = 94.5 \pm 2.2 \%$ for the moisture profiles).

The proposed model II considering the effect of the external resistance to mass transfer, and an effective diffusion coefficient only dependent on the drying air temperature, was able to properly simulate the drying kinetics of 5 cm side cheese cubes (three-dimensional mass transfer) between 6.3 and 18.2 °C, an air

velocity of 0.9 m s^{-1} , and an intermediate relative humidity (71%) ($MRE_{\bar{w}} = 3.24 \pm 0.96 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 98.9 \pm 0.7 \%$). However, this model did not provide an appropriate simulation of the moisture profiles ($MRE_w = 13.53 \pm 1.24 \%$; $VAR_w = 87.2 \pm 1.3 \%$).

In order to establish a mathematical model which suitably simulated the moisture profiles inside the cheese pieces, a third diffusion model (Model III) was proposed, where the effective diffusion coefficient (D_{ef}) dependence on the local moisture content was taken into account by using different functions. These were derived from the Arrhenius equation, by either considering the pre-exponential factor or the activation energy as empirical functions of the local moisture content. The effective diffusivity model that best fitted the moisture profiles was that in which the pre-exponential factor was considered to be a function of the local moisture content ($MRE_w = 5.36 \pm 0.10 \%$; $VAR_w = 97.7 \pm 0.3 \%$). Furthermore, the model also allowed an accurate simulation of the drying curves ($MRE_{\bar{w}} = 1.70 \pm 0.80 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \pm 0.2 \%$). This model exhibited a decrease of the moisture diffusivity when the local moisture content decreased, as well as an increase in D_{ef} with the drying air temperature increase.

The results obtained in the simulation of both the drying curves and the moisture profiles, with and without considering the effect of the local moisture content on the effective diffusion coefficient, confirmed the importance of knowing the moisture profiles in order to better obtain an adequate description of the drying-ripening process of cheese.

To obtain a mathematical model representative of the evolution of the moisture profiles during cheese drying-ripening, it is advisable to take into account the effect of the local moisture content within the product, on the effective diffusion coefficient, as well as to consider the effect of the external resistance to

mass transfer, especially under low air velocity and high relative humidity conditions.

To sum up, this work has contributed to the knowledge of the physico-chemical and sensory characteristics of Majorcan cheese; the effect of the ripening degree on the different variables has been evaluated; and the variables that best distinguished and classified the three types of Majorcan cheeses according to their ripening stage, were established. Furthermore, a tool for a fast and accurate quantification of both the fat and the moisture content in samples of Majorcan and Mahón-Menorca cheeses, by means of a combined relaxation analysis and using a low-field NMR spectrometer, has been developed. The proposed quantification method was also applicable to the study of the evolution of the moisture profiles during the drying-ripening process of cheese. Finally, a methodology for modelling and accurately simulating the drying-ripening process of Majorcan cheese, based on the average moisture content and the water distribution inside the cheese pieces has been developed.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La gran oferta de productos que hay en el mercado hoy en día ha dotado de mayor libertad a los consumidores a la hora de seleccionar el producto que desean consumir. Conocer y mantener las características de calidad de un determinado producto, en un mercado tan competitivo, es imprescindible para satisfacer las exigencias de calidad de los consumidores.

A nivel tecnológico, la caracterización de un alimento es necesaria para estandarizar el proceso de elaboración así como para mantener y, si es posible, mejorar la calidad del producto final, sobretodo en el caso de productos tradicionales.

En el caso concreto de productos sometidos a una etapa de secado-maduración, el conocimiento y control de los cambios que ocurren durante el proceso permitirá mejorar la calidad del producto, mediante la selección de las condiciones y del tiempo de maduración más adecuados.

1.1. CARACTERIZACIÓN

La caracterización de un producto consiste en definir sus cualidades, de manera que pueda ser diferenciado de otros productos similares que se encuentran en el mercado, incluso de los de naturaleza más próxima, posibilitando definir, proteger y promocionar sus atributos de calidad; suele realizarse en base a la determinación de parámetros químicos, físicos y/o sensoriales (Gimeno et al., 2000; Le Quéré et al., 2006; Voon et al., 2007).

1.1.1. Características diferenciales del queso

Las características diferenciales de un queso pueden ser de distinto origen: la especie, raza y alimentación del ganado productor de la leche; las condiciones climáticas y geográficas; las condiciones de ordeño, conservación y transporte de

la leche; los métodos de pasteurización, homogeneización y otros tratamientos de la leche; las condiciones de elaboración del queso; tiempo y condiciones de maduración; etc. Los factores anteriores y su interacción determinan las características fisicoquímicas, bioquímicas, microbiológicas y sensoriales de un queso (Suhaj & Korenovská, 2010; Cevoli et al., 2011; López et al., 2012; Nega & Moatsou, 2012; Boutoial et al., 2013).

La clasificación de los quesos puede realizarse en función de diferentes criterios, como por ejemplo, su composición, características del proceso de elaboración, origen geográfico, especie de procedencia de la leche, grado de maduración, etc., obteniendo un gran número de clasificaciones diferentes (Scott et al., 2002).

Los alimentos sometidos a un proceso de secado-maduración presentan especiales dificultades para mantener unos atributos propios ya que, durante este proceso, sufren una serie de cambios en sus características que son los que acaban definiendo en gran medida la calidad o estado final del producto.

La maduración es un proceso continuo durante el cual se van desarrollando las características organolépticas más importantes del queso, debido tanto a la pérdida de agua, como a la gran variedad de procesos bioquímicos que tienen lugar –como la glicólisis, lipólisis y proteólisis–, cuyos respectivos productos ejercen una influencia considerable sobre las características sensoriales del queso, como la textura, el sabor y el aroma (Collins et al., 2003; McSweeney et al., 2006).

Los cambios que se producen en la textura y propiedades físicas del queso durante la maduración dependen de su composición y de la extensión de los procesos bioquímicos, siendo la proteólisis el factor que más influye en la textura, debido a la hidrólisis de las caseínas y al aumento la capacidad de retención de agua de la cuajada. Por otro lado, la evolución del flavor durante la maduración del queso ha sido atribuida, principalmente, a la formación de compuestos volátiles

generados en la lipólisis (ácidos grasos de cadena corta y sus subproductos) (Awad, 2006; McSweeney et al., 2006; Poveda & Cabezas, 2006; Hernández et al., 2009).

Son numerosos los trabajos en los que se ha estudiado la proteólisis y lipólisis durante el proceso de maduración, relacionando dichos procesos con los cambios observados en la textura y en el aroma del queso. Sin embargo, la mayoría de trabajos de caracterización se han basado en la determinación de parámetros fisicoquímicos (composición química general, pH, color y actividad de agua), parámetros de textura (determinados instrumentalmente o mediante evaluación sensorial), y evaluación olfato-gustativa realizada mediante análisis sensorial. En la tabla 1.1 se muestra una revisión bibliográfica realizada sobre caracterización de queso, indicándose la variedad y los diferentes parámetros utilizados.

En diferentes trabajos de investigación se ha intentado relacionar los atributos sensoriales con parámetros determinados instrumentalmente (Lebecque et al., 2001; Poveda & Cabezas, 2006; Drake et al., 2007; Hernández et al., 2009; Sihufe et al., 2010). Sin embargo, la gran cantidad de compuestos que influyen simultáneamente en los receptores olfativos, gustativos y táctiles humanos, hace que la respuesta fisiológica sea difícil de reproducir mediante técnicas instrumentales, ya que dicha respuesta no se corresponde a la suma de las señales individuales de cada estímulo. Por ello, el análisis sensorial sigue siendo ampliamente utilizado para evaluar la calidad de los quesos, y para predecir la aceptabilidad de los consumidores, además de ser el método más fiable para determinar las características organolépticas de los mismos (Biasioli et al., 2006; Poveda et al., 2008).

Tabla 1.1. Estudios de caracterización realizados en diferentes variedades de queso. Revisión bibliográfica.

Queso (tipo de leche y pasta)	Caracterización	Observaciones /Factores de variabilidad	Referencia bibliográfica
Cheddar (vaca; pasta prensada)	Sensorial (olfato-gustativa y textura)	Seguimiento durante la maduración	Muir et al. (1996)
Mahón-Menorca (vaca; pasta prensada)	Química	Diferente grado de maduración. Variedades industrial (leche pasteurizada) y artesano (leche cruda)	Frau et al. (1997b)
Idiazabal (oveja; pasta prensada)	Sensorial (olfato-gustativa y textura)	Caracterización general de quesos con un mismo grado de maduración. Diferentes elaboradores y mes de elaboración	Ordóñez et al. (1998)
Mahón-Menorca (vaca; pasta prensada)	Física y textura instrumental	Diferente grado de maduración. Variedades industrial (leche pasteurizada) y artesano (leche cruda)	Frau et al. (1999)
Salers (vaca; pasta prensada)	Textura (sensorial e instrumental) y química	Quesos comerciales con mismo grado de maduración	Lebecque et al. (2001)
Prato (vaca; pasta prensada)	Fisicoquímica y mineral	Seguimiento durante la maduración	Cichoscki et al. (2002)
Caciocavallo Pugliese (vaca; pasta hilada)	Microbiológica, química, bioquímica y textura instrumental	Seguimiento durante la maduración	Gobbetti et al. (2002)
Mahón-Menorca (vaca; pasta prensada)	Sensorial (textura)	Diferente grado de maduración. Variedades industrial (leche pasteurizada) y artesano (leche cruda)	Frau et al. (2003)

Tabla 1.1. (continuación) Estudios de caracterización realizados en diferentes variedades de queso. Revisión bibliográfica.

Queso (tipo de leche y pasta)	Caracterización	Observaciones /Factores de variabilidad	Referencia bibliográfica
Halloumi (vaca, oveja, cabra o mezcla cabra/oveja; pasta hilada)	Química, microbiológica y sensorial (olfato-gustativa y textura)	Tipo de leche. Seguimiento durante la maduración	Milici et al. (2005)
Cabrales (vaca o mezcla con cabra y oveja; pasta blanda enmohecida)	Microbiológica	Seguimiento durante la maduración	Flórez et al. (2006)
Halloumi (vaca, oveja, cabra o mezcla cabra/oveja; pasta hilada)	Fisicoquímica, sensorial (olfato-gustativa y textura) y textura instrumental	Tipo de leche y nivel de grasa	Lteif et al. (2009)
Ibores (cabra; pasta prensada)	Fisicoquímica y textura (instrumental)	Seguimiento durante la maduración	Delgado et al. (2011)
Majorero (cabra; pasta prensada)	Química, sensorial (olfato-gustativa y textura) y textura instrumental	Seguimiento durante la maduración	Fresno & Álvarez (2012)
Murcia al Vino (cabra; pasta prensada)	Fisicoquímica	Diferentes elaboradores y estacionalidad	López et al. (2012)
Murcia al Vino (cabra; pasta prensada)	Fisicoquímica	Diferentes elaboradores y grado de maduración	Boutoal et al. (2013)
Emmental (vaca; pasta prensada)	Fisicoquímica y espectroscópica (infrarrojo medio y fluorescencia)	Diferentes regiones de elaboración y metodologías (tratamiento de la leche y grado de maduración)	Botosoa & Karoui (2013)

En la bibliografía se pueden encontrar algunas referencias de protocolos para llevar a cabo el entrenamiento de jurados de cata y la evaluación sensorial de algunos tipos de queso. Cabe destacar los trabajos desarrollados por Lavanchy et al. (1993) y Bérodiér et al. (1997) en los que, en el marco de los programas FLAIR (COST902) y AIR-CT-94-2039, respectivamente, armonizaron el método de entrenamiento de los jurados de cata, y propusieron una metodología común para caracterizar la textura (Lavanchy et al., 1993), y el aroma, olor y sabor (Bérodiér et al., 1997) de los quesos de pasta dura y semidura, mediante las respectivas guías para la evaluación sensorial de la textura, y la evaluación olfato-gustativa de los mismos. Dicha metodología ha sido utilizada en diferentes tipos de queso, como por ejemplo, en los quesos Emmental, Salers, Mahón-Menorca y Majorero (Bachmann et al., 1999; Lebecque et al., 2001; Frau et al., 2003; Fresno & Álvarez, 2012).

1.1.2. Aplicación de métodos estadísticos a la caracterización

El gran número de datos que se suele obtener en la caracterización de un determinado alimento hace necesaria la aplicación de técnicas estadísticas interpretativas con objeto de extraer información representativa sobre las propiedades del mismo. Cuando se manejan masas considerables de datos la correlación entre distintos parámetros es inevitable, así como la existencia de información redundante y superflua (Coker et al., 2005; Hannon et al., 2005; Casiraghi et al., 2007).

Los métodos estadísticos multivariable son herramientas ampliamente utilizadas que proporcionan una manera eficiente de tratar y evaluar grandes volúmenes de datos, obtenidos mediante técnicas espectroscópicas, cromatográficas, y/o a partir de análisis fisicoquímico y sensorial (Suhaj & Korenovská, 2010; Cevoli et al., 2011; Gori et al., 2012; Aquilanti et al., 2013; Solís-Méndez et al., 2013). Entre las técnicas multivariable más utilizadas se encuentran:

el análisis de componentes principales, el análisis de conglomerados (o *clusters*), y el análisis discriminante.

- Análisis de componentes principales (ACP)

Se trata de una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión, mediante la cual un conjunto de variables más o menos correlacionadas se transforma en otro conjunto de variables no correlacionadas, denominadas factores o componentes. Las nuevas variables, o componentes principales, son combinaciones lineales de las variables originales, y son ortogonales entre sí (Ceruti et al., 2012). Los componentes principales se enumeran en función del porcentaje de varianza del conjunto de datos originales que son capaces de explicar. Así, el primer componente principal (CP1) que se extrae es el que resume mejor la información contenida en la matriz de datos original. El segundo componente principal (CP2) es el que mejor resume la información restante, es decir, el que siendo independiente del CP1 aporta un porcentaje elevado de la varianza residual resultante. La secuencia puede continuar extrayendo factores hasta explicar la varianza total (Verdini et al., 2007).

Un aspecto clave de este análisis es la interpretación de los factores, ya que ésta no viene dada *a priori*, sino que debe ser deducida tras observar la relación de los factores con las variables que los integran. De este modo se puede establecer la relación entre variables y muestras, y detectar los factores de variabilidad más importantes en base a una variable independiente (Gori et al., 2012; Guerreiro et al., 2013).

- Análisis de clusters de variables (ACV)

Se trata de un método exploratorio, cuyo objetivo es clasificar o agrupar variables buscando la formación de grupos de variables similares en cuanto a su comportamiento en un colectivo de elementos. Mediante la aplicación del ACV se

pueden detectar interrelaciones dentro de un conjunto de variables. Se trata de una agrupación jerárquica, ya que inicialmente considera cada variable separadamente, y a continuación une las dos variables más parecidas utilizando el valor absoluto de la correlación para formar un grupo (o *cluster*). El proceso de combinación continúa uniendo variables o *clusters* de variables hasta formar un único *cluster* que contiene todas las variables. Además, el ACV proporciona medidas de similitud para las variables que se agrupan (Bisquerra Alzina, 1989; Frau et al., 1998).

- Análisis discriminante (AD)

Es una técnica de clasificación cuya finalidad es analizar si existen diferencias significativas entre grupos de muestras respecto a un conjunto de variables medidas sobre las mismas para, en el caso que existan, explicar en qué sentido se dan y facilitar procedimientos de clasificación sistemática de nuevas muestras de origen desconocido en uno de los grupos analizados, mediante las denominadas funciones de clasificación (Powers & Glenn, 1986; Coker et al., 2005). Por otro lado, el AD es considerado un método explicativo ya que su objetivo primario consiste en explicar los factores que mejor diferencian las muestras, es decir, qué variables contribuyen al agrupamiento natural de las mismas (Corbella & Cozzolino, 2006; Casiraghi et al., 2007). Por aplicación del AD se obtienen funciones discriminantes canónicas, que son combinación lineal de las variables, interviniendo cada una de ellas con un peso diferente, de forma que estos pesos indican cuales son las que mejor discriminan y en qué medida lo hacen. La primera función discriminante es la combinación lineal que mejor distingue entre los grupos, la segunda función discriminante es la siguiente combinación lineal que mejor distingue entre dichos grupos, y es ortogonal a la primera, etc. Las funciones canónicas permiten representar las muestras y los centroides de los grupos, y calcular para cada elemento su valor en cada una de ellas. A partir de estos

valores, se asignan las muestras a uno u otro grupo, según la distancia que haya entre los valores de la muestra y los valores medios de cada grupo (Solís-Méndez et al., 2013).

En la mayor parte de estudios de caracterización que se encuentran en la bibliografía se han aplicado una o varias técnicas de análisis multivariable sobre el conjunto de atributos sensoriales, o sobre las características fisicoquímicas, o los parámetros de textura determinados instrumentalmente.

Mediante la aplicación del ACP al conjunto de atributos sensoriales de textura y olfato-gustativos obtenidos en la caracterización sensorial del queso, Muir et al. (1996) identificaron los principales factores de variabilidad respecto al tiempo de maduración del queso Cheddar, y Ordóñez et al. (1998) evaluaron qué características contribuyeron más a la diferenciación del queso Idiazábal, y aplicaron el AD para tratar de evaluar el efecto de la estacionalidad sobre los atributos sensoriales del mismo, sin obtener resultados concluyentes, probablemente debido a la interacción entre los factores elaborador y mes de elaboración. Asimismo, Leift et al. (2009) utilizaron el ACP para extraer los principales factores que resumían los atributos sensoriales del queso Halloumi, pudiendo diferenciar entre quesos según su contenido en materia grasa (normal, reducido o bajo en grasa) y la especie de procedencia de la leche (ovina o bovina).

En otros trabajos publicados se han utilizado las características de textura sensoriales, en combinación con las instrumentales y la espectroscopia de fluorescencia para caracterizar la textura del queso. Por ejemplo, Lebecque et al. (2001) investigaron la diversidad de las características de textura del queso Salers mediante el ACP aplicado, individualmente, a las propiedades de textura reológicas y sensoriales, y a los cambios moleculares determinados mediante espectroscopia de fluorescencia de triptófano y vitamina A; Karoui et al. (2007) caracterizaron distintos tipos de quesos de pasta blanda mediante espectroscopia de

fluorescencia de vitamina A, triptófano y riovflavina, y diferenciaron quesos elaborados con diferente proceso de fabricación a partir de la aplicación del ACP al espectro de fluorescencia de la vitamina A; y Botosoa y Kaorui (2013) utilizaron el ACP sobre parámetros fisicoquímicos y espectroscópicos para diferenciar quesos Emmental producidos en dos regiones de Francia, por cuatro elaboradores diferentes, y observaron que la mejor discriminación de acuerdo al origen geográfico y al proceso de elaboración se produjo utilizando el ACP sobre el espectro de fluorescencia de la vitamina A.

Otros autores determinaron los atributos sensoriales junto a las características fisicoquímicas del queso, y aplicaron técnicas de análisis multivariable sobre un grupo de atributos individualmente. Frau et al. (1997b; 1999) utilizaron el ACP para evaluar la capacidad de las características químicas y físicas (respectivamente) para diferenciar el queso Mahón-Menorca en función de su grado de maduración y variedad según el tipo de leche utilizada: artesano (leche cruda) o industrial (leche pasteurizada); y estimaron la utilidad de las determinaciones químicas para la caracterización y diferenciación de los distintos tipos de queso Mahón-Menorca mediante aplicación de técnicas de ACV y AD (Frau et al., 1998). En un estudio posterior, estos autores evaluaron el uso de variables sensoriales de textura para la caracterización de los distintos tipos de queso Mahón-Menorca, mediante uso de ACP y AD (Frau et al., 2003). Por otro lado, Fresno y Álvarez (2012) llevaron a cabo la caracterización fisicoquímica y sensorial del queso Majorero, aplicando técnicas de ACP y AD únicamente sobre los atributos sensoriales (olfato-gustativos y de textura) del queso, observando una moderada diferenciación entre quesos con diferente grado de maduración. Sin embargo, Delgado et al. (2011) aplicaron el ACP sobre el conjunto de características fisicoquímicas y texturales (determinadas mediante análisis de perfil de textura) del queso Ibores, observando que los parámetros de textura fueron los que permitieron una mejor diferenciación de las muestras en función del tiempo

de maduración, y concluyendo que la combinación entre parámetros químicos y texturales es una herramienta útil para determinar el grado de maduración.

Las técnicas de análisis multivariable también han sido utilizadas para clasificar y diferenciar quesos en base al origen geográfico, especie productora de la leche, o diferencias en el proceso de elaboración, generalmente a partir del estudio de los productos derivados de las reacciones bioquímicas (Pinho et al., 2004; Nega & Moatsou, 2012; Guerreiro et al., 2013) o en base a las características de textura (Solís-Méndez et al. 2013). Asimismo, las técnicas multivariable se han utilizado para evaluar el efecto que ejerce la modificación de una o varias variables del proceso de elaboración o de las condiciones de maduración sobre el desarrollo de las características del queso durante la maduración. Por ejemplo, mediante la aplicación del ACP algunos autores han evaluado el efecto de la temperatura sobre la evolución de la proteólisis y lipólisis, y/o las características fisicoquímicas y sensoriales de algunos tipos de queso (Hannon et al., 2005; Sihufe et al., 2010; Ceruti et al., 2012); así como el efecto que ejerce la adición cultivos iniciadores y enzimas sobre la evolución del aroma y propiedades químicas y de textura (Kanawjia et al., 1995); o la influencia de la adición de lipasas (Hernández et al., 2009) o de diferentes cepas de clostridios (Le Bourhis et al., 2007) sobre la proteólisis, lipólisis y propiedades sensoriales del queso; o para diferenciar quesos elaborados con diferentes tipos de coagulante en base a la evolución de la proteólisis (O'Sullivan et al., 2005).

1.1.3. El queso mallorquín

La conservación de los nutrientes de la leche en forma de queso es uno de los procesos tecnológicos más antiguos utilizados por la Humanidad. Con el transcurso del tiempo, el queso se ha convertido en el derivado lácteo de mayor importancia en la alimentación humana, tanto por su condición de alimento de larga

conservación como por su alto valor nutritivo, su equilibrada composición química y sus excelentes cualidades organolépticas (Scott et al., 2002).

De acuerdo con el RD 1113/2006, por el que se aprueban las normas de calidad para quesos y quesos fundidos, se entiende por queso el producto fresco o madurado, sólido o semisólido, obtenido de la leche total o parcialmente desnatada, de la nata, del suero de mantequilla o de una mezcla de algunos o de todos estos productos, coagulados total o parcialmente por la acción del cuajo u otros coagulantes apropiados, antes del desuerado o después de la eliminación parcial de la parte acuosa, con o sin hidrólisis previa de la lactosa, siempre que la relación entre la caseína y las proteínas séricas sea igual o superior a la de la leche.

La primera información fidedigna acerca del queso elaborado en la isla de Mallorca data del siglo XIII. En ella consta que el queso mallorquín era un producto elaborado con leche de oveja; sin embargo, a lo largo de los siglos se ha ido introduciendo la leche de vaca en su fabricación. En las últimas décadas se ha elaborado queso tanto de leche de vaca, como queso con una proporción relativamente importante de leche de oveja, e incluso de cabra (Rosselló et al., 2002). Hoy en día, el queso mallorquín se obtiene fundamentalmente a partir de leche de vaca, a pesar de que existen pequeños productores que utilizan leche de cabra y mezcla de leche de cabra y oveja. En todos los casos, se utiliza leche pasteurizada.

El queso mallorquín elaborado a partir de leche de vaca presenta una forma paralelepípedica con cantos redondeados. Se trata de un queso de pasta prensada, no cocida, de coagulación enzimática, y salado por inmersión en salmuera. Es sometido a un proceso de maduración en unas condiciones de temperatura que pueden oscilar entre los 12 y 16 °C, y una humedad relativa comprendida entre el 80 y el 90 %. Durante la maduración, el queso sufre una importante pérdida de

agua, pasando de un 45–50 % de humedad inicial, a un 25–30 % de humedad a los 180 días de afinado.

Su corteza es semidura o dura, dependiendo del tiempo de maduración y, opcionalmente, puede estar cubierta de pintura, aceite de oliva o una mezcla de pimentón/aceite de oliva. El color interior puede variar desde blanquecino hasta amarillento dependiendo del fabricante y del tiempo de maduración, y puede presentar pequeños agujeros no homogéneos en su interior (de 1 a 5 mm de diámetro).

El queso mallorquín ha sido clasificado tradicionalmente de acuerdo con su grado de maduración en queso semicurado (hasta 2 meses de maduración), queso curado (de 2 a 6 meses de maduración) y queso reserva o añejo (a partir del sexto mes de maduración). Debido a los procesos que ocurren durante la maduración, es de esperar que los quesos con diferente grado de maduración presenten atributos y propiedades diferenciadas.

A parte del queso mallorquín, en las Islas Baleares se elaboran otros tipos de queso, siendo el más importante el queso Mahón-Menorca, con denominación de origen protegida desde el año 1985. Se trata de un queso de pasta prensada no cocida, elaborado exclusivamente con leche de vaca de las razas frisona, mahonesa o menorquina y/o parda alpina, admitiéndose de forma eventual la adición de leche de oveja de raza menorquina en un porcentaje máximo del 5 % sobre el total. Su forma es paralelepípedica de aristas y cantos redondeados, y la corteza lisa y compacta de color variable entre amarillo y pardo-amarillento. Se elabora y madura exclusivamente en la isla de Menorca según la tradición y la normativa recogida en el reglamento de la denominación de origen (Decreto 42/1985).

1.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CAMPO BAJO

La resonancia magnética nuclear (RMN) de campo bajo es una técnica con un gran potencial tanto en el campo de la ciencia de materiales como en la de los alimentos. Ha sido utilizada para obtener información cualitativa a cerca de especies con protones móviles, así como para cuantificar constituyentes mayoritarios en diversos productos (Rutledge, 2001; Andrade et al., 2007). Las posibilidades de esta técnica han sido ampliamente desarrolladas en estudios en cereales, carnes y productos lácteos (Shao & Li, 2011). La RMN de campo bajo ha sido utilizada como alternativa a los métodos oficiales clásicos para cuantificar grasa, proteína y/o agua en diferentes alimentos (Sørland et al., 2004; Cartwright et al., 2005; Petrov et al., 2008; Rudi et al., 2008; Hansen et al., 2010; Horn et al., 2011). Una de las mayores ventajas de esta técnica es que las medidas se llevan a cabo bajo fuerzas de campo magnético débiles, como las que se aplican en la imagen por resonancia magnética clínica, pero utilizando un equipo de laboratorio pequeño y de bajo coste (Dalitz et al., 2012).

1.2.1. Fundamentos de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear

De la misma manera que todas las partículas que poseen masa están influenciadas por un campo gravitacional, algunas sustancias se ven afectadas por la presencia de un campo magnético. La resonancia magnética nuclear es un fenómeno físico que tiene lugar cuando los núcleos de ciertos átomos que están sometidos a un campo magnético estático, son expuestos a un segundo campo magnético oscilante (onda de radiofrecuencia). Todos los núcleos que poseen un número impar de protones o neutrones tienen un momento magnético y un momento angular intrínseco (espín). Por lo tanto, el espín podría imaginarse como si fuera un pequeño imán, y es este imán el que hará que el núcleo produzca la señal de RMN (Hornak, 2002).

Casi todos los elementos de la tabla periódica poseen un isótopo cuyo núcleo posee un espín no nulo. Sin embargo, la RMN sólo puede llevarse a cabo en isótopos cuya abundancia natural sea lo suficientemente elevada como para ser detectados. El isótopo más común en la naturaleza, y el más sensible a la RMN después del tritio, es el protón (^1H) (Haynes, 2014).

Los protones sometidos a un campo magnético obedecen las leyes de la mecánica cuántica, por lo que su eje de rotación describe un doble cono de precesión alrededor del campo magnético. La frecuencia a la que precesan se denomina *frecuencia de precesión* o *frecuencia de Larmor*. Cuando se colocan los protones bajo un campo magnético estático fijo (B_0) sus momentos magnéticos tienden a orientarse en la dirección del campo magnético (Fig. 1.1).

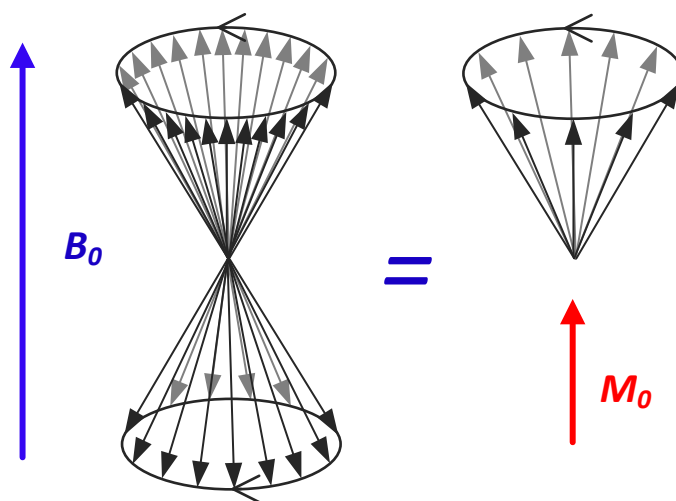


Figura 1.1. Alineamiento de los momentos magnéticos con el campo magnético externo. La suma de todos los componentes individuales da lugar a la magnetización neta de equilibrio M_0 (Wendell & Gibby, 2005).

En estado de equilibrio, dichos protones se encuentran desfasados, es decir, habrá espines en la configuración o estado de baja energía y otros en el estado de mayor energía, pero su proyección sobre el eje vertical da como resultado un componente longitudinal de magnetización (M_z), denominada magnetización de

equilibrio (M_0), generando la polarización de la muestra. La intensidad de la polarización, o de M_0 , depende directamente del número de protones presentes en la muestra, de la intensidad del campo magnético B_0 y del inverso de la temperatura (Wendell & Gibby, 2005; Rink, 2013).

Al aplicar un pulso de radiofrecuencia, los protones captarán energía pasando a un estado excitado, para luego liberarla al medio. No obstante, para que los protones capten la energía del pulso de radiofrecuencia deben estar en resonancia, es decir, la frecuencia de rotación del campo magnético oscilante (B_1) debe ser igual a la frecuencia de Larmor. La frecuencia a la que resuena un núcleo (ω) es directamente proporcional a la fuerza del campo magnético ejercido (B_1) (Ec. 1), y depende del radio giromagnético (γ , que para el protón es $42.58 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$) (Hornak, 2002).

$$\omega = \gamma B_1 \quad (1)$$

La energía absorbida (E) está relacionada con la frecuencia de Larmor mediante la constante de Plank (h):

$$E = h\omega \quad (2)$$

En RMN la diferencia de energía entre los niveles de equilibrio y excitado es proporcional a la fuerza del campo: a mayor campo magnético mayor diferencia en la distribución de los núcleos en los distintos niveles y, por tanto, mayor diferencia de energía. Dado que la intensidad de la señal de RMN es directamente proporcional a la diferencia de "población" entre los dos estados de energía, la señal también se incrementará.

La absorción de dicha energía conlleva que el vector de magnetización neto rote lejos de su posición de equilibrio, y en torno a la dirección de B_1 . El ángulo de rotación (θ ; Ec. 3) dependerá de la duración del pulso de radiofrecuencia

empleado (Fig. 1.2) (Hickey et al., 2006). Tras la excitación, la muestra regresa gradualmente al estado de equilibrio inicial mediante varios procesos. Este retorno se denomina *relajación*. La respuesta de los núcleos a la excitación es lo que da lugar a la señal de RMN.

$$\theta = 2\pi\gamma t B_1 \quad (3)$$

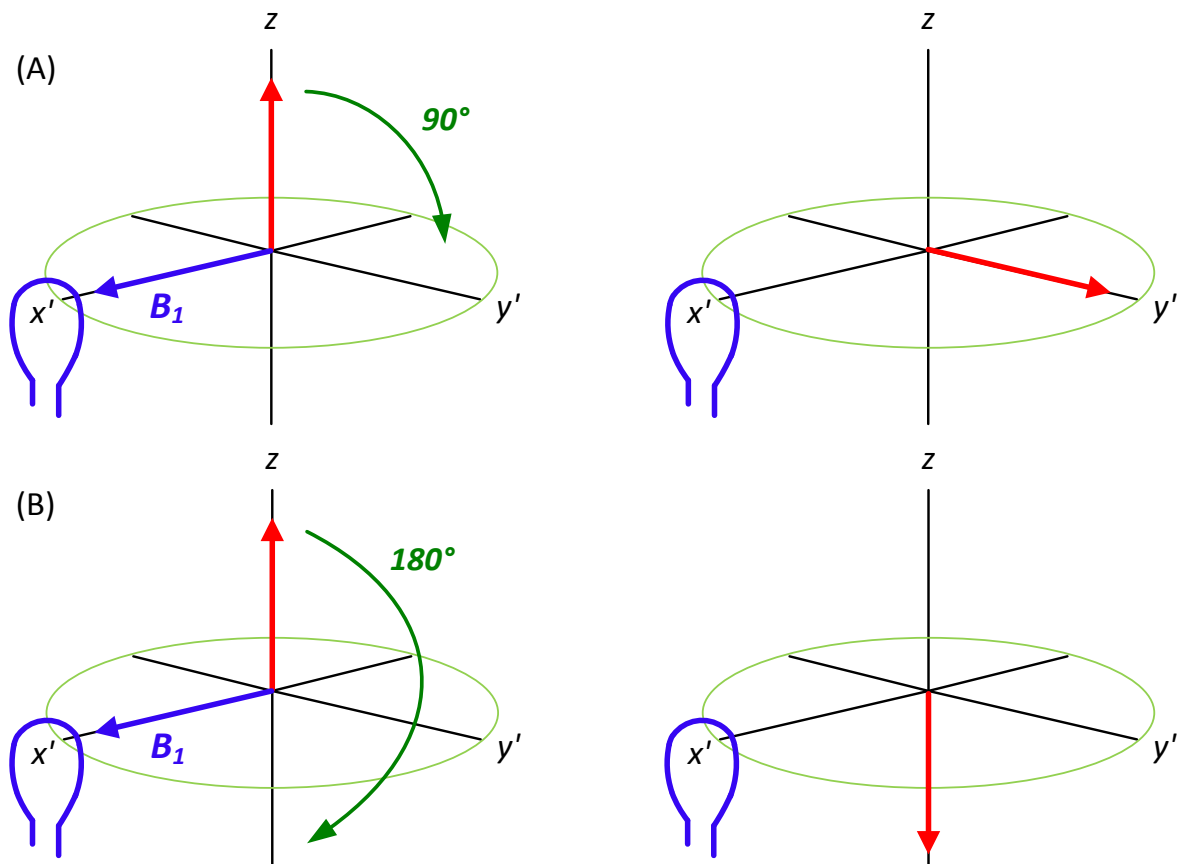


Figura 1.2. Aplicación de pulsos de radiofrecuencia en dirección x . Sistema de referencia rotacional girando en torno al eje z a la frecuencia de Larmor. (A) Pulso de 90° : el vector M_z rotará en torno a dicho eje, trasladando la magnetización neta al plano $x'y'$. (B) Pulso de 180° : el vector M_z rotará desde z hasta $-z$, produciendo una inversión de la magnetización longitudinal (Hornak, 2002).

Por lo tanto, la aplicación de un pulso de campo magnético transversal a la frecuencia de Larmor hace disminuir la magnetización longitudinal (M_z) desde su

valor de equilibrio y, simultáneamente, produce una magnetización transversal (M_{xy}). Tras el pulso, ambas magnetizaciones se aproximan exponencialmente a sus respectivos valores de equilibrio ($M_z = M_0$ y $M_{xy} = 0$) con unas constantes de tiempo T_1 y T_2 .

Los procesos de relajación más importantes son (Woessner, 1990; Knicker & Nanny, 1997):

- La recuperación de la magnetización longitudinal en la dirección de B_0 debido al retorno de los espines a su posición de equilibrio térmico. Durante la relajación longitudinal (o espín-red, del inglés *spin-lattice*) la energía se transfiere desde el sistema de espines excitados a los núcleos circundantes. Este proceso está gobernado por la constante de tiempo de relajación longitudinal T_1 .
- La disminución de la magnetización transversal debido a la pérdida de fase de los espines nucleares generada inmediatamente después de la aplicación del pulso. Este proceso de relajación, denominado también relajación espín-espín (del inglés *spin-spin relaxation*), es un proceso entrópico, durante el cual la coherencia de fase de los espines excitados se distribuye aleatoriamente en el plano $x'y'$ a una velocidad gobernada por la constante de tiempo de relajación transversal T_2 . Este proceso se produce como consecuencia de interacciones moleculares y variaciones de B_0 .

El tiempo que tarda el vector de magnetización en regresar a su posición de equilibrio varía considerablemente según las propiedades fisicoquímicas del producto, tales como la viscosidad, el contenido en humedad o el estado de hidratación de la muestra (Ritota et al., 2008; Rudi et al., 2008).

1.2.2. Aplicaciones de la RMN de campo bajo

1.2.2.1. Uso de secuencias de pulsos

En la aplicación de la técnica de RMN de campo bajo es posible generar un amplio rango de respuestas mediante la utilización de diversas secuencias de pulsos para provocar la excitación de los núcleos. Se basa en la diferencia de los tiempos de relajación de los átomos de hidrógeno que se encuentran en diferentes moléculas y entornos dentro de una determinada muestra, de manera que la señal de RMN será función del entorno químico y dinámico experimentado por los núcleos. Proteínas e hidratos de carbono son los que muestran los tiempos de relajación más cortos, mientras que los lípidos presentan tiempos de relajación del orden de unas 100 veces superiores (Han et al., 2011). Por otro lado, en sistemas complejos, como son la mayoría de los alimentos, las moléculas de agua se hallan inmersas dentro de una matriz compuesta por una variedad de sustancias diferentes, donde cada protón se verá fuertemente influenciado por su entorno (Pearce et al., 2011). De este modo, se pueden obtener diferentes tiempos de relajación para proteínas e hidratos de carbono, lípidos, y moléculas de agua que presenten diferencias en su movilidad, dando lugar a espectros de carácter multi-exponencial (o multi-componente) (Karoui et al., 2003; Hinrichs et al., 2004; Wang et al., 2004; Assifaoui et al., 2006; Hickey et al., 2006).

Por lo tanto, la aplicación de una secuencia de pulsos específica permite caracterizar la movilidad de las moléculas o fragmentos moleculares a los cuales los protones están ligados, y proporciona información de la relación entre las fases líquida y sólida de la muestra; de esta manera, se pueden identificar los estados dinámicos del agua y del resto de componentes (Budiman et al., 2002; Andrade et al., 2007).

Las secuencias de pulsos básicas más utilizadas en la bibliografía son (Rutledge, 2001; Todt et al., 2001; Todt et al., 2006):

- Secuencia 90 °–FID (free induction decay)

Es la secuencia más sencilla. Consiste en la aplicación de un pulso de 90 ° tras el cual se procede a la detección del decaimiento inductivo libre (FID), es decir, de la disminución de la magnetización transversal a medida que el vector magnetización retorna a su posición de equilibrio. Este tiempo de relajación transversal es superior en los protones que se encuentran en la fase líquida, frente a los que se encuentran en la fase sólida, por lo que esta señal se puede utilizar para determinar el contenido en aceite o agua cuando la muestra contiene un contenido significativo de uno de los dos componentes líquidos.

- Secuencia eco de espín (spin-echo o Hahn-echo)

Consiste en la aplicación de un pulso inicial de 90 ° seguido, tras un tiempo de retardo Γ , de un pulso de 180 °. La aplicación de este segundo pulso vuelve a colocar en fase a los espines que se estaban desfasando, por lo que los espines más rápidos se sitúan por detrás de los más lentos, alcanzándolos y produciendo una recuperación de la señal o eco transcurrido un tiempo de eco igual a 2Γ . La amplitud de la señal del eco de espín será representativa de los componentes con mayores tiempos de relajación (líquidos), mientras que el FID detectado tras el primer pulso representará la suma de todos los componentes (sólidos y líquidos).

- Secuencia CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill)

Esta secuencia produce una disminución exponencial de la señal proporcionando información del proceso de relajación transversal. Al igual que la secuencia eco de espín, la secuencia CPMG empieza con un pulso de excitación de 90 °, seguido de un tiempo de retardo Γ durante el cual los espines evolucionan. A continuación se aplica una secuencia de pulsos de 180 ° espaciados 2Γ , de manera que se produce una sucesión de ecos de espín, haciendo posible la medida de

diferentes valores de magnetización transversal durante un mismo proceso de relajación.

- Secuencia de inversión-recuperación o IR (Inversion recovery)

A diferencia de las secuencias anteriores, la secuencia IR se utiliza para determinar el tiempo de relajación longitudinal (T_1). Consiste en la aplicación de un pulso inicial de 180° que invierte la magnetización de equilibrio. Durante un intervalo de tiempo Γ se produce la relajación longitudinal, cuya magnitud dependerá de Γ . A continuación, y antes de que M_z alcance su valor de equilibrio, se aplica un pulso de 90° , de manera que rota la magnetización en la dirección de la bobina de detección (en el plano xy), permitiendo detectar el FID para determinar el grado de recuperación del equilibrio térmico por parte del sistema. Variando el valor de Γ se consigue que la detección del FID tenga lugar en otro punto de la relajación longitudinal, por lo que la señal obtenida será diferente. De este modo, se puede estudiar en detalle la variación de la magnetización en función del tiempo y, por tanto, del tiempo de inversión de la señal.

En la bibliografía son numerosos los estudios en los que se ha hecho uso de diferentes secuencias de pulsos o combinación de varias secuencias para estudiar el estado físico, el entorno químico y, por lo tanto, la movilidad y distribución de la grasa y el agua en diferentes tipos de alimentos. A modo de ejemplo, Assifaoui et al. (2006) estudiaron la movilidad de las moléculas de agua en masa de galletas mediante la aplicación de un FID y la secuencia CPMG; Acevedo et al. (2008) utilizaron el FID y la secuencia eco de espín para evaluar las interacciones del agua con la matriz sólida en polvos de patata; Gudjónsdóttir et al. (2011) estudiaron la distribución del agua en bacalao mediante la combinación de las secuencias IR y CPMG; Shao y Li (2011) utilizaron la secuencia CPMG para analizar las características del agua en muestras de maíz dulce; entre otros.

En el caso de los productos lácteos, los componentes mayoritarios son el agua, las caseínas y la grasa, siendo el primero y el último los principales responsables de la señal de relajación en RMN de campo bajo. En este tipo de productos, la relajación de las moléculas de agua que interaccionan con las caseínas es más rápida que la relajación de las moléculas de agua “libres”, o que las moléculas de grasa (Budiman et al., 2002). Estas características han sido utilizadas para estudiar la movilidad de las moléculas de agua, así como de las moléculas de grasa, en queso y productos lácteos (Brosio et al., 1983; Callaghan et al., 1983; Schlessler et al., 1992; Chaland et al., 2000; Kuo et al., 2001; Hinrichs et al., 2004; Gianferri et al., 2007a).

1.2.2.2. Uso de RMN de campo bajo con fines cuantitativos

A pesar de que los tiempos de relajación transversal y longitudinal de las moléculas de agua y grasa son diferentes, no es posible establecer una buena correlación con las propiedades de una muestra utilizando la determinación común de T_1 y T_2 mediante las secuencias de pulsos básicas, ya que dichos parámetros no son sustancialmente diferentes, y la relajación de la magnetización depende también de otros parámetros, como la temperatura y el entorno en el que se encuentran las moléculas (MacMillan et al., 2008). Por ello, habitualmente el uso de esta técnica se ha destinado a productos que contenían una proporción mucho mayor de uno de los dos componentes, generalmente de materia grasa, de manera que sólo se analizaba la amplitud de las señales a un tiempo determinado (Kenar, 2007).

Cuando el contenido en humedad de un alimento se encuentra por debajo del 10–15 %, la secuencia eco de espín se puede utilizar para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y agua: la señal obtenida tras la aplicación del primer pulso (90°) representará la suma de ambos componentes: agua (o protones asociados a la fase sólida) y grasa (protones de la fase líquida, por

tanto, con mayor movilidad); mientras que la señal obtenida tras el pulso de 180° corresponderá únicamente a la parte grasa. De este modo, por diferencia entre las amplitudes de ambas señales se puede determinar el contenido en humedad (Todt et al., 2006). Esta secuencia ha sido ampliamente utilizada para determinar el contenido en materia grasa y humedad de diversos productos. De hecho, el análisis del contenido en materia grasa y humedad en semillas y sus residuos mediante la secuencia eco de espín se ha convertido en un método estándar internacional de la American Oil Chemist Society (AOCS Ak 4–95) (Todt et al., 2006).

Por otro lado, en algunos trabajos se ha utilizado la secuencia CPMG para determinar la proporción entre las fracciones lipídica y acuosa en alimentos con un contenido en humedad superior al 15 %; sin embargo, cuando ambos componentes están en fase líquida, a partir de cierto contenido en humedad, el valor de T_2 correspondiente a los protones del agua se aproxima a los de la fase lipídica, dando lugar al solapamiento de ambos picos (Hickey et al., 2006). Para tratar de mejorar la resolución de ambos picos, algunos autores han llevado a cabo determinaciones a temperaturas a las cuales uno de los dos componentes se encontraba solidificado (Gianferri et al., 2007a; Gianferri et al., 2007b; MacMillan et al., 2008). No obstante, cabe destacar que en ninguno de estos estudios se establecieron modelos de calibración que permitieran cuantificar directamente dichos componentes. Además, para trabajar a temperaturas inferiores a 40°C (temperatura de trabajo de la unidad magnética) se requiere de una sonda de medida de RMN de temperatura variable (adaptada a un controlador y unida a un termostato externo) la cual, debido su menor tamaño, dificulta la manipulación de la muestra.

Debido a que en alimentos con contenidos en humedad superiores al 10–15 %, a parte de las moléculas de agua asociadas a la matriz sólida hay moléculas de agua “libres” que interfieren en la determinación del contenido en

materia grasa, se han desarrollado diferentes metodologías para poder determinar el contenido en materia grasa (o materia grasa y humedad) en este tipo de productos, siendo las más utilizadas: la deshidratación de la muestra y posterior determinación del contenido en materia grasa mediante RMN de campo bajo, y la supresión de la señal de las moléculas de agua mediante la aplicación de gradientes de campo magnético.

En el caso de productos con elevado contenido en humedad habitualmente se ha utilizado una aproximación en dos pasos, consistente en la **deshidratación de la muestra** previamente a la determinación del contenido en materia grasa mediante RMN, de manera que todos los protones presentes en la muestra se encuentren localizados en el componente lipídico. De este modo, el contenido en humedad se puede determinar mediante la pérdida de peso tras el proceso de deshidratación, mientras que la cuantificación de la materia grasa se lleva a cabo mediante RMN de campo bajo. Esta técnica ha sido ampliamente desarrollada en productos cárnicos (Renou et al., 1985; Keeton et al., 2003; Nagy & Körmendy, 2003; Leffler et al., 2008). Asimismo, se han encontrado algunas referencias en las que esta metodología se ha utilizado en quesos para determinar el contenido en materia grasa, o en ambos componentes, mediante deshidratación por microondas (Moisio et al., 1972) o por desecación al vacío (Kern et al., 1974).

En la última década, la rapidez de este método se ha mejorado mediante la implantación de un sistema (denominado CEM Smart Trac® System) que consiste en la deshidratación de la muestra mediante microondas y subsiguiente medida de la grasa mediante RMN de campo bajo, en un tiempo inferior a 5 min (Korpi-Steiner et al., 2009). Éste ha demostrado ser un método rápido, fiable, preciso y seguro para determinar el contenido en materia grasa y humedad tanto en carnes y productos cárnicos (Keeton et al., 2003; Leffler et al., 2008), como en productos lácteos, queso inclusive (Cartwright et al., 2005).

En la tabla 1.2 se muestra una relación de trabajos publicados en los que se han utilizado diferentes métodos de RMN de campo bajo para determinar el contenido en materia grasa y/o humedad en diferentes tipos de alimentos.

Como puede observarse en dicha tabla, la secuencia eco de espín ha sido utilizada para determinar tanto el contenido en materia grasa como en humedad siempre y cuando uno de los dos componentes estuviera en una proporción minoritaria. Para ello, es necesario ajustar el tiempo de retardo (Γ) de tal forma que la intensidad del eco corresponda únicamente a la del componente mayoritario, y que éste se encuentre en fase líquida. La calibración del equipo se puede llevar a cabo con pocas muestras, obteniéndose un modelo de regresión lineal, ya que la amplitud de la señal es directamente proporcional al número de protones de la fase lipídica en la muestra. Para ello es preciso disponer de una muestra de referencia que contenga el mismo tipo de materia grasa que contienen las muestras a analizar, siendo necesario realizar una calibración para cada tipo de compuesto.

A parte de la secuencia eco de espín, en la bibliografía se encuentran trabajos en los que se han utilizado otras secuencias con fines cuantitativos, como la secuencia 90° -FID (Hester & Quine, 1976) o la CPMG (Hansen et al., 2010) (Tabla 1.2). Sin embargo, Hester y Quine (1976) observaron que la adición de pequeñas cantidades del componente minoritario dio lugar a peores resultados como consecuencia de la interferencia creada por dicho componente. Estudios más recientes, como el realizado por Kenar (2007), muestran mejores resultados, posiblemente debido a la mejora tecnológica de los equipos; no obstante, a pesar del bajo contenido en humedad de las muestras, este autor obtuvo peores resultados en la determinación del contenido en humedad que para el contenido en materia grasa.

Tabla 1.2. Métodos de RMN de campo bajo utilizados con fines cuantitativos (secuencias clásicas en verde, secuencias con gradientes de campo magnético en rojo, y secuencia CRelax en azul). Revisión bibliográfica.

Método de RMN	Producto (características de composición)	Calibración, intervalo de composición y número de muestras (N)	Referencia bibliográfica
Eco-espín	Cuajada (materia grasa < 1 %)	Humedad: 77–81 % (N = 29)	Hester & Quine (1976)
90 ° – FID	Leche en polvo desnatada (materia grasa < 1 %)	Humedad: 1–5 % (N = 21)	Hester & Quine (1976)
Eco-espín	Leche en polvo (humedad ~ 5 %)	Materia grasa: 5–25 % (N = 5)	Hester & Quine (1977)
G-Eco-espín G-Eco-espín + CPMG (MF)	Carne de vacuno (humedad: 62.4–76.0 %)	Materia grasa: 1.2–15.0 % (N = 47)	Pedersen et al. (2001)
G-Eco-espín	Carne de vacuno (materia grasa = 1–14 %)	Materia grasa: calibración con muestra de referencia (mantequilla refinada)	Sørland et al. (2004)
G-Eco-espín + CPMG (MF)	Carne de cerdo (materia grasa = 5–26 %) (humedad = 56–72 %)	Humedad: sin calibración. Cuantificación por diferencia de amplitudes: CPMG – G-Eco-espín	Sørland et al. (2004)
Eco-espín	Almidón-lípidos (aceite de soja o grasa de mantequilla)	Humedad: 0.9–6.0 % (N = 6) Aceite soja: 0.5–38.0 % (N = 11) Grasa mantequilla: 2.0–39.0 % (N = 5)	Kenar (2007)
CRelax (PLSR)	Masa de caramelo	Materia grasa: 11.5–16.5 % Humedad: 4.5–28.0 %	Rudi et al. (2008)
CPMG (PLSR)	Patatas	Humedad: 72–84 % (N = 178)	Hansen et al. (2010)
CRelax modificada (PLSR)	Semillas de algodón	Aceite: 14.7–22.3 % Proteína: 17.8–28.4 %	Horn et al. (2011)

G, aplicación de gradientes de campo magnético sobre la secuencia a la que precede; MF, ajuste multiexponencial de las curvas obtenidas mediante la secuencia que le precede; PLSR, regresión de mínimos cuadrados parciales de las curvas obtenidas mediante la secuencia que le precede; CPMG, secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill; CRelax, análisis de relajación combinada.

Una alternativa a la deshidratación previa de la muestra, es la aplicación de **gradientes de campo magnético**. Los pulsos de gradiente de campo magnético se utilizan para separar las señales individuales de componentes que presentan tiempos de relajación similares pero diferentes coeficientes de difusión. Esta técnica se basa en la diferencia en las propiedades de difusión de las moléculas de grasa y agua (que difieren en un factor de 100) para separar la contribución de la señal de ambas.

Los gradientes de campo magnético se utilizan en combinación con las secuencias de pulsos conocidas, como el eco de espín, o la secuencia CPMG. El tiempo de retardo (Γ) debe estar cuidadosamente seleccionado, y la fuerza y duración de los gradientes de campo magnético deben ajustarse cuidadosamente para suprimir la señal del componente que no interesa a un nivel insignificante en el momento de producirse el eco. En la mayoría de casos, se produce una excitación selectiva de la señal de la grasa, al mismo tiempo que se suprime la señal del agua, con la finalidad de determinar el contenido en materia grasa (Pedersen et al., 2001; Sørland et al., 2004; Petrov et al., 2008). Sin embargo, cuando el componente de interés es el agua, la señal suprimida es la correspondiente a la fase lipídica (Métais & Mariette, 2003).

La mayor ventaja de esta técnica es que no precisa deshidratación previa de la muestra y, cuando se utiliza en combinación con la secuencia eco de espín, la calibración del equipo puede ser muy sencilla, siendo únicamente necesario un pequeño número de muestras de referencia para cada producto. No obstante, el uso de gradientes de campo magnético requiere de un espectrómetro de RMN equipado con una sonda de gradiente y un control muy preciso del mismo, para producir los correspondientes pulsos de gradiente. Además, habitualmente se producen corrientes inducidas, que pueden afectar negativamente a la medida (Guthausen et al., 2008).

Sørland et al. (2004) utilizaron una secuencia eco de espín múltiple estimulada con gradientes de campo magnético para determinar el contenido en materia grasa en carne picada de vacuno, de manera que suprimieron la señal correspondiente a las moléculas de agua ajustando el gradiente en el primer eco. El proceso de calibración lo llevaron a cabo midiendo únicamente la densidad de protones de una muestra de referencia de peso conocido conteniendo el 100 %, o una cantidad conocida, de manteca refinada. Adicionalmente, cuantificaron el contenido en humedad en muestras de carne de cerdo picada utilizando una secuencia CPMG (sin gradientes), mediante la cual determinaron la amplitud de la señal del componente líquido (agua + grasa); de este modo, el contenido en humedad lo determinaron sustrayendo la señal de la grasa obtenida en el experimento estimulado con gradientes, a la señal obtenida mediante la secuencia CPMG (Tabla 1.2).

Cuando se aplican secuencias en las que se adquieren múltiples puntos, como la secuencia CPMG, es necesario establecer modelos de calibración con un número elevado de muestras de referencia. Por ejemplo, Pedersen et al. (2001) utilizaron 47 muestras de carne cruda en un modelo de calibración para determinar el contenido en materia grasa mediante una secuencia eco de espín estimulada por un gradiente de campo magnético seguida de una secuencia CPMG (Tabla 1.2). Estos autores demostraron que la aplicación de gradientes de campo magnético dio lugar a mejores resultados que la aplicación simple de la secuencia eco de espín, o CPMG (como consecuencia de la interferencia producida por la señal de las moléculas de agua). No obstante, la determinación del contenido en materia grasa en muestras de carne previamente deshidratadas, dio lugar a mejores resultados, utilizando cualquiera de las dos secuencias.

Análisis de relajación combinada

En la bibliografía se han encontrado algunos trabajos en los que se hace uso de una combinación de secuencias de pulsos para llevar a cabo experimentos de relajación combinada para poder determinar el contenido en materia grasa, como alternativa al uso de gradientes de campo magnético, y a la deshidratación de las muestras con un contenido en humedad superior al 10–15 % (Rudi et al., 2008; Horn et al., 2011).

En 2008, Guthausen et al. patentaron una secuencia de pulsos, denominada CRelax, mediante la cual la magnetización de la muestra se ve influenciada por una serie de pulsos de radiofrecuencia, tales que las amplitudes de señal observadas se pueden determinar en cada momento por los tiempos de relajación longitudinal (T_1) y transversal (T_2), medidos simultáneamente en un procedimiento experimental cohesivo.

Esta secuencia consiste en una saturación inicial de la magnetización de la muestra (mediante la aplicación de una secuencia de pulsos de 90° a tiempos de repetición relativamente cortos, para obtener una magnetización longitudinal nula ($M_z = 0$), dando como resultado un estado inicial de la magnetización reproducible), seguida de una recuperación longitudinal, que posteriormente es prolongada por una secuencia CPMG (Fig. 1.3).

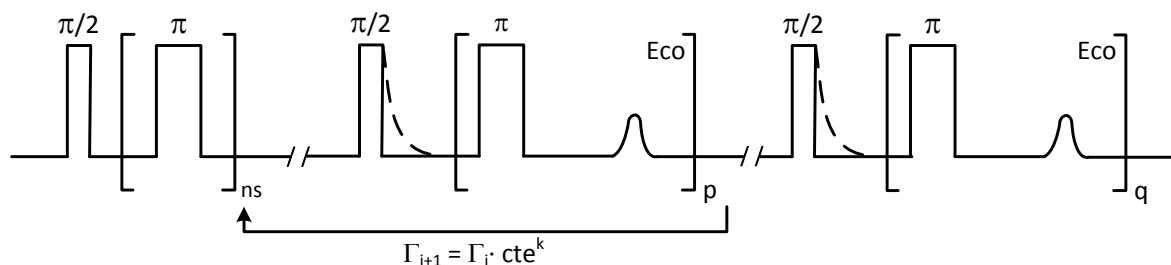


Figura 1.3. Secuencia de pulsos CRelax. Γ : tiempo transcurrido entre pulsos de $180^\circ (\pi)$ y $90^\circ (\pi/2)$; k: número de puntos T_1 adquiridos; p: número de ecos en los ciclos 1 hasta k-1; q: número de ecos del último ciclo; ns: número de escaneos (Guthausen et al., 2008).

La principal ventaja de este método es que se puede llevar a cabo con un espectrómetro de RMN de campo bajo estándar, sin necesidad de utilizar accesorios para generar los gradientes de campo magnético; ni hornos microondas, estufas, o equipos de infrarrojos para deshidratar el producto. Por el contrario, la gran cantidad de información obtenida en los espectros de magnetización no es fácilmente analizable mediante el ajuste convencional de las funciones de relajación, por lo que es necesario el uso de métodos estadísticos multivariantes (quimiometría) para poder correlacionar el espectro con las propiedades del material estudiado. Además, debido a la baja significación de las características espectrales, es necesario el uso de numerosas muestras de calibración.

Los métodos quimiométricos se han convertido en una herramienta indispensable para analizar este tipo de espectros. Pedersen et al. (2001) obtuvieron una mejora significativa del error de predicción del contenido en materia grasa al aplicar métodos quimiométricos a los espectros obtenidos mediante la secuencia CPMG, frente al análisis univariable necesario únicamente para las señales obtenidas tras una secuencia eco de espín. Otra de las ventajas que destacan dichos autores, es que los modelos de regresión multivariable, basados en la adquisición de múltiples puntos por muestra, facilitan la detección de medidas atípicas (*outliers*), lo cual no es posible en los modelos de calibración univariable (basados en la adquisición de un único punto por muestra). Una vez eliminadas las medidas atípicas, se pueden realizar los modelos de regresión respecto a los datos de referencia.

Hansen et al. (2010) diseñaron un modelo de calibración aplicando la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) a los datos obtenidos mediante la secuencia de pulsos CPMG. De este modo, establecieron un método rápido y fiable para determinar el contenido en extracto seco en patatas (Tabla 1.2). Rudi et al. (2008) utilizaron la aplicación CRelax para determinar simultáneamente el

contenido en materia grasa y humedad en masa de caramelo, mediante la utilización de métodos quimiométricos. Asimismo, Horn et al. (2011) aplicaron métodos quimiométricos para el diseño de un modelo de calibración para determinar el contenido en aceite y proteína en semillas de algodón, mediante una aplicación modificada de la secuencia CRelax.

No se han encontrado más referencias bibliográficas en las que se haya utilizado el análisis de relajación combinada para determinar simultáneamente dos componentes mayoritarios en un determinado producto. Los trabajos encontrados muestran que se trata de un análisis rápido y sencillo, pero que necesita un número elevado de muestras de calibración, sobre todo si las muestras presentan variaciones en su composición.

En la bibliografía no se han encontrado trabajos en los que se haya determinado en un mismo experimento el contenido en materia grasa y humedad en queso mediante RMN de campo bajo. Las únicas referencias encontradas utilizaron la aproximación de dos pasos: deshidratación y posterior cuantificación de la materia grasa mediante RMN. Comparado con el CEM Smart Trac® System, también calificado como método rápido, esta aproximación de dos pasos no es tan rápida como la determinación simultánea en una sola medida, pero presenta la ventaja de no requerir un proceso de calibración complejo. Además, después de la deshidratación por microondas, la muestra debe ser enfriada hasta alcanzar la temperatura de trabajo del imán (40 °C), y preparada para la medida de RMN. Por otro lado, la temperatura de deshidratación debe seleccionarse cuidadosamente para evitar la degradación de las grasas y asegurar que toda la humedad es eliminada de la muestra antes de la determinación del contenido en grasa mediante RMN.

1.3. PROCESO DE SECADO-MADURACIÓN

La maduración es una de las etapas más importantes en la elaboración de productos curados, como el queso y los embutidos, ya que es un proceso largo y continuo en el que la pérdida de agua y la gran variedad de procesos bioquímicos que ocurren dan lugar al desarrollo de las características organolépticas más importantes del producto. Por un lado, la deshidratación que tiene lugar durante el proceso de maduración contribuye a la estabilización del producto mediante la disminución de la actividad de agua. Por otro lado, el contenido en humedad controla la cinética de las reacciones bioquímicas, por lo que la extensión de las mismas viene influenciada por la velocidad de deshidratación, así como por la duración del proceso (Simal et al., 2003; Métais et al., 2004; Salgado et al., 2005; Comaposada et al., 2007).

La transferencia de agua desde el interior del producto hasta el aire que le rodea depende de su contenido en humedad y de su composición, así como de las variables de operación, como la temperatura, humedad relativa y velocidad del aire (Eren et al., 2008); por lo que la calidad del producto sometido a maduración estará altamente influenciada por las condiciones del proceso.

Normalmente, los procesos de maduración tienen lugar en condiciones de convección natural o a bajas velocidades de aire, y a temperaturas y humedades relativas moderadas, que suelen estar comprendidas entre 1 y 30 °C, y 65 y 85 % de humedad relativa, dependiendo del producto que vaya a ser madurado (queso, chorizo, jamón serrano, sobrasada, etc.) (Sánchez et al., 2001; Fanco et al., 2002; Gou et al., 2002; Simal et al., 2003; Salgado et al., 2005; Soriano et al., 2005; Eren et al., 2008). De acuerdo con la información hallada en la bibliografía para algunos quesos de pasta prensada, las condiciones de maduración de este tipo de quesos estarían comprendidas entre 8 y 14 °C y el 70 y 90 % de humedad relativa (Pinho et al., 2004; Delgado et al., 2011; Ceruti et al., 2012; etc.).

1.3.1. Mecanismos de transporte

En esencia, el secado convectivo se basa en hacer circular aire sobre la superficie húmeda del producto, de manera que éste es el medio empleado para suministrar la energía necesaria para evaporar la humedad del material, y para retirar dicha humedad del sólido (Pardhi & Bhagoria, 2013).

El secado es un proceso complejo que implica diferentes mecanismos de transferencia de materia y energía (De Bonis & Ruocco, 2011). En el proceso de secado se manifiestan, principalmente, los siguientes fenómenos de transporte (Marinos-Kouris & Maroulis, 2006):

- Transferencia de energía desde el aire de secado hasta el sólido, produciendo la evaporación de la humedad superficial y el atemperado del sólido.
- Transferencia de agua desde el interior del sólido hasta la superficie del mismo, y su posterior evaporación desde la superficie del sólido hasta el seno del gas.
- Transferencia de cantidad de movimiento como consecuencia de los gradientes de velocidad que se establecen al circular el aire alrededor de las partículas de sólido.

En general, la velocidad global de secado está condicionada por los factores que rigen la velocidad del transporte de materia, que viene determinada por las siguientes etapas (Mujumdar, 2006):

- i) La eliminación de agua en forma de vapor desde la superficie del material. La velocidad de este proceso depende de las características del aire de secado (temperatura, presión, humedad relativa y velocidad y dirección de flujo) y del sólido (geometría y tamaño).

- ii) El movimiento del agua en el interior del sólido. La velocidad de transferencia de materia es función de la naturaleza del producto, de la temperatura y de su contenido en humedad.

1.3.2. Resistencia al transporte de materia

Durante el proceso de secado tiene lugar el transporte de materia entre dos fases. Cuando el sistema está constituido por una fase sólida y una fluida, se suele denominar fase interna a la fase sólida, y fase externa a la fluida, siendo la interfase, la superficie intermedia entre ambas fases, sólida y fluida.

Al representar el perfil de concentración (Fig. 1.4) se suele obtener una discontinuidad en la interfase, debido a que las condiciones de equilibrio no implican, necesariamente, una coincidencia entre las concentraciones de ambas fases. En esta situación, tiene lugar una transferencia de materia en el sentido de anular las diferencias de potencial químico, y se mantendrá hasta que éstas desaparezcan. En este momento se establece el equilibrio termodinámico (Çengel, 2007).

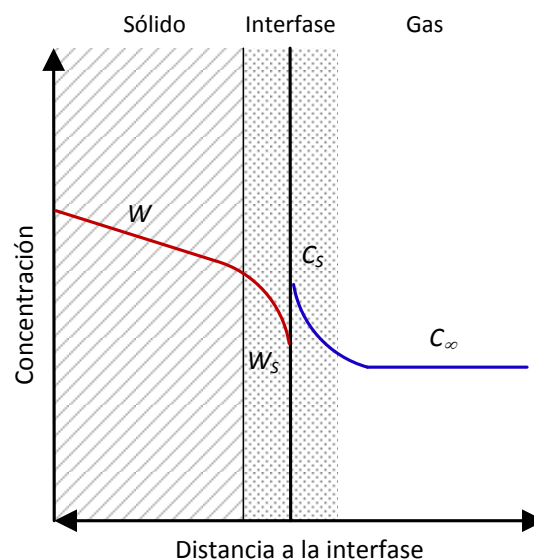


Figura 1.4. Transferencia de materia entre dos fases. Concepto de doble resistencia.

La concentración de agua en un sólido se suele expresar como contenido en humedad, mientras que en un gas se expresa generalmente como presión parcial o concentración. En el equilibrio, la concentración de agua en la superficie del sólido (W_s) y en el aire (C_s) que está en contacto con él, corresponde a concentraciones en fases diferentes con potenciales químicos iguales.

Si se considera la resistencia de la interfase como despreciable, la transferencia de agua que se produce entre las dos fases puede entenderse como consecuencia de dos transportes de materia: uno externo y otro interno; y puede estar gobernada por una resistencia localizada en la fase externa o en la fase interna, o en ambas. La importancia relativa de cada una de estas dos resistencias, interna y externa, afecta al proceso global de transferencia de materia (Clemente et al., 2011). La resistencia global a la transferencia de materia entre las dos fases es, por tanto, el resultado de dos resistencias en serie, propias de cada una de las fases.

Sin embargo, si alguna de las dos resistencias es considerablemente mayor que la otra, entonces se suele considerar que la resistencia global está limitada por esta mayor resistencia, y, por tanto, el análisis del proceso se puede realizar asumiendo la simplificación de despreciar la resistencia de menor peso (Bon et al., 2007).

1.3.2.1. Transferencia externa

Es la transferencia de materia que tiene lugar desde la superficie de la fase sólida hasta el fluido que está en contacto con ella, es decir, desde la superficie del producto que se deshidrata hasta el aire que le rodea. Se trata de un transporte de tipo convectivo, cuyo flujo de vapor de agua por unidad de área desde la superficie del material hacia el aire de secado (m_v) puede expresarse según la siguiente ecuación:

$$m_v = k_c (C_s - C_\infty) \quad (4)$$

donde C_s es la concentración de vapor de agua en el aire en contacto con la superficie del sólido, C_∞ es la concentración de vapor de agua en el seno del aire, y k_c es el coeficiente de transferencia de materia por convección promedio considerando que las propiedades del fluido son uniformes en toda la superficie del sólido.

Asumiendo que el aire húmedo (mezcla de aire y vapor de agua) se comporta como un gas ideal, m_v puede expresarse en función de la humedad de equilibrio en la superficie (φ) y de la humedad relativa en el seno del fluido (φ_∞) (Ec. 5):

$$m_v = \frac{k_c P_M P_s}{R T_{abs}} (\varphi - \varphi_\infty) \quad (5)$$

donde P_M es el peso molecular del agua, R es la constante universal de los gases, P_s es la presión de saturación del agua pura, y T_{abs} es la temperatura absoluta.

El coeficiente de transferencia de materia, además de depender de las propiedades del fluido (densidad, viscosidad y difusividad), depende de la geometría del sólido y de las condiciones del flujo, por lo que su estimación no es sencilla. Normalmente, su determinación se lleva a cabo mediante alguna de las correlaciones empíricas disponibles en la bibliografía (Janjai et al., 2010b; Clemente et al., 2011), o se estima a partir de medidas experimentales (Frías et al., 2002; Cárcel et al., 2011).

1.3.2.2. Transferencia interna

A medida que el agua superficial se evapora, ocurre un transporte de agua desde el interior del sólido hacia su superficie. Dicha transferencia es un fenómeno complejo que puede tener lugar mediante diferentes mecanismos, como flujo capilar, difusión líquida, difusión de vapor, diferencias de presión hidrostática,

entre otros. Estos mecanismos pueden manifestarse o no de forma simultánea y/o variar durante el proceso de transferencia de materia, ya que son función de la estructura física, temperatura y humedad del material. La contribución de los diferentes mecanismos es lo que generará el flujo total de materia (Mujumdar, 2006).

A pesar de que existen diferentes teorías que intentan explicar el movimiento del agua en el interior del sólido, la utilizada con mayor frecuencia es la teoría difusional (Ruiz-López et al., 2012). Al considerar que el fenómeno difusivo es predominante en la transferencia de agua durante el secado, muchos autores han demostrado que el comportamiento del producto durante el proceso puede ser descrito adecuadamente mediante la aplicación de la ley de Fick. En este caso, la propiedad de transporte está definida por la difusividad, que se convierte en un parámetro efectivo (D_{ef}), ya que puede incluir el efecto de otros mecanismos de transferencia de materia que afectan a la cinética del proceso (Floury et al., 2010; Kurozawa et al., 2012b; Eim et al., 2013).

Por lo tanto, la ley de Fick considerando un coeficiente de difusión efectivo puede escribirse según la siguiente ecuación:

$$m_w = -D_{ef} \rho_{ss} \nabla W \quad (6)$$

donde m_w es el flujo de agua líquida por unidad de área hacia la superficie del material, D_{ef} es la difusividad efectiva, W es el contenido en humedad local, y ρ_{ss} es la densidad del sólido seco, definida como la masa de sólido seco respecto al volumen que ocupa la masa total del sólido.

La difusividad efectiva es una característica del material que varía con la temperatura y, en algunos casos, se ha observado dependencia con el contenido en humedad local, sobre todo para contenidos en humedad por debajo de 1 kg kg ss^{-1} (Zogzas et al., 1996). Asimismo, la presencia de grasa y proteínas en el

alimento pueden afectar significativamente a esta propiedad (Métais et al., 2004; Rougier et al., 2007).

No existe un método estándar para determinar el coeficiente de difusión efectivo (Srikiatden & Roberts, 2007); sin embargo, uno de los métodos más ampliamente utilizados es la identificación de D_{ef} a partir de los resultados experimentales de las curvas de secado mediante la formulación de un modelo matemático, basado en la ley de Fick.

1.3.3. Curva de secado

Se denomina curva de secado a la relación entre el contenido en humedad media del material sólido y el tiempo de secado (tiempo durante el cual el sólido se mantiene en contacto con una corriente de aire de velocidad, temperatura y humedad relativa determinadas). El contenido en humedad se suele expresar en base seca, es decir, como peso de agua en la muestra respecto a su peso de sólido seco.

1.3.3.1. Períodos de secado

Durante el secado convectivo de productos alimentarios se pueden distinguir básicamente tres períodos, en función de la velocidad de secado (Fig. 1.5) (Perry & Green, 2007; Koyuncu et al., 2007):

- **Período de inducción o de velocidad de secado creciente (A).** Es el período más corto, siendo indetectable en la mayoría de casos. Durante este periodo el producto se adapta a las condiciones de operación.
- **Período de velocidad de secado constante (B).** Durante este período la superficie del sólido permanece saturada, por lo que la velocidad de secado estará controlada por la evaporación de agua hasta el medio

que lo rodea, y será independiente de la naturaleza del producto. En este caso, la resistencia controlante será la resistencia externa.

La velocidad del proceso será constante si las condiciones de secado permanecen constantes. Este período de velocidad de secado constante se prolongará hasta que el contenido en humedad del sólido descienda por debajo de un determinado valor, denominado *humedad crítica*. En la mayoría de alimentos, el valor de la humedad crítica está muy próximo al valor del contenido en humedad inicial, de manera que el período de velocidad de secado constante es muy corto y, en muchas ocasiones, prácticamente inexistente (Park et al., 2007; Zielinska & Markowski, 2010; Moon et al., 2013).

- **Período de velocidad de secado decreciente (C).** Una vez que la superficie del sólido deja de estar saturada, es decir, aparecen zonas secas, la velocidad de secado empieza a disminuir. En las zonas saturadas, la velocidad de secado será la misma que en el período de velocidad constante, mientras que será menor en aquellas zonas más secas, con lo que la velocidad de secado global disminuirá. A medida que transcurre el proceso de secado, la fracción de superficie saturada disminuye, llegando un momento en que toda la superficie del sólido deja de estar saturada.

Durante esta etapa, la influencia de las propiedades de la fase externa sobre la velocidad de secado va disminuyendo, de manera que la importancia del movimiento del agua en el interior del sólido como factor limitante del proceso va en aumento y la estructura del sólido va cambiando, con lo que pueden apreciarse diferentes comportamientos. La velocidad de secado disminuirá con el tiempo

hasta que el contenido en humedad del sólido se aproxime a su valor de equilibrio.

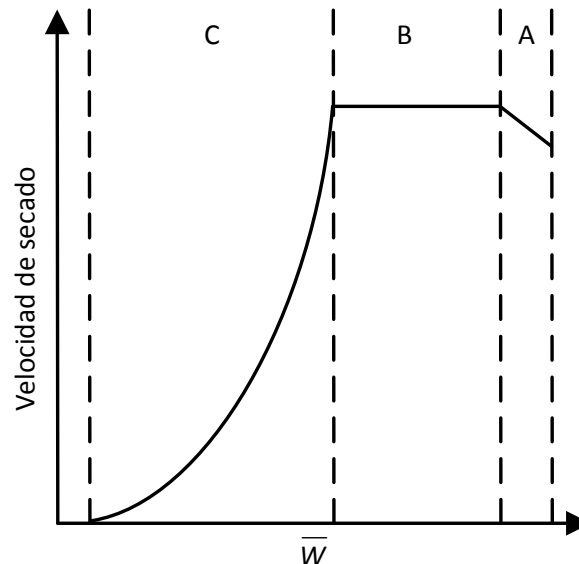


Figura 1.5. Variación de la velocidad de secado en función del contenido en humedad media del sólido.

1.3.3.2. Factores que afectan al secado

La velocidad de deshidratación durante el proceso de secado depende, en mayor o menor medida, de diferentes factores, que se pueden clasificar en dos grupos (Marinos-Kouris & Maroulis, 2006):

- **Factores que dependen de la materia prima.** Las propiedades intrínsecas de la materia prima pueden condicionar de forma notable la velocidad de secado, ya que la composición y estructura interna del producto ofrece más o menos resistencia al paso de agua por su interior. Los parámetros propios de la materia prima son, principalmente, la naturaleza del material, su composición química, la geometría y el tamaño de partícula (Kurozawa et al., 2012a).
- **Factores que dependen de las condiciones de operación.** Los factores más destacados son: la temperatura y velocidad del aire de secado, la

humedad relativa del aire ambiente, y la densidad de carga en el secadero.

En general, un aumento de la temperatura del aire de secado conlleva un incremento de la velocidad de secado (Eim et al., 2013). No obstante, en determinados productos puede ocurrir que, bajo determinadas condiciones, aparezcan fenómenos de encostramiento en la superficie (Kurozawa et al., 2012a), de manera que la salida de agua se vea dificultada. En estos casos, un aumento de la temperatura de secado no se traduce en un incremento de la velocidad de secado.

La velocidad del aire puede determinar si la velocidad de secado está controlada por la resistencia a la transferencia de agua externa o interna, o por ambas. Cuando la velocidad del aire es lo suficientemente baja como para que la velocidad del proceso esté controlada por la resistencia externa a la transferencia de materia, entonces un aumento de la velocidad del aire se traducirá en un incremento de la velocidad de secado. Sin embargo, a partir de una velocidad de aire determinada, denominada *velocidad crítica*, la velocidad del aire deja de influir sobre la velocidad de secado. En esta situación, el proceso estará controlado por la resistencia interna a la transferencia de materia (García-Pérez et al., 2007).

La humedad relativa del aire de secado condiciona la diferencia de concentración entre el aire y el sólido y, por tanto, la humedad de equilibrio del sólido con el aire que le rodea (Riahi et al., 2007).

A partir de una determinada densidad de carga del secadero, un aumento de la misma producirá una menor velocidad de deshidratación del producto (Cárcel et al., 2011).

1.3.3.3. Secado convectivo asistido con bomba de calor

El secado asistido con bomba de calor es una técnica que combina un sistema de bomba de calor con un secadero convectivo. Este sistema incorpora un ciclo de refrigeración que permite deshumidificar el aire de secado a la vez que recupera el calor latente de vaporización del agua evaporada durante el secado, el cual es posteriormente utilizado para calentar el aire de entrada a la cámara de secado. De esta manera, aumenta sustancialmente la eficiencia energética del proceso, convirtiendo el secado asistido con bomba de calor en una técnica más respetuosa con el medio ambiente que el secado convencional y la liofilización al vacío (Chua et al., 2002).

Esta técnica empezó a utilizarse como alternativa a la liofilización a bajas presiones, con la intención de mejorar la eficiencia energética del proceso, dando lugar a la tecnología de liofilización a presión atmosférica (Krokida & Philippopoulos, 2006; Marques et al., 2007; Nawirska et al., 2009). Además, comparado con los secaderos convectivos tradicionales, la liofilización a presión atmosférica permite obtener productos deshidratados de mejor calidad. El uso del secado asistido con bomba de calor se ha extendido debido a otras ventajas que presenta, como el fácil control de la temperatura y de la humedad del aire de secado, y la posibilidad de operar en un amplio margen de temperatura y humedad relativa (Jangam, 2011).

1.3.4. Perfil de humedad

Se denomina humedad local o puntual al valor de la humedad en un punto determinado del producto. Durante el proceso de secado, la humedad local puede diferir de una posición a otra en el interior del sólido. El conjunto de todos los valores de humedad local reflejará la distribución de humedad. Si la humedad local es la misma en todos los puntos se habla de una distribución homogénea. Ahora bien, esta distribución puede ser heterogénea, detectándose zonas internas con

elevados valores de humedad y zonas externas de humedad baja, pudiéndose apreciar incluso fenómenos de encostramiento.

Para llevar a cabo el estudio de la distribución de humedad en el interior de un sólido se suele analizar el perfil de humedad a lo largo de un eje (desde el centro hasta la superficie). Los perfiles obtenidos son planos si el producto presenta una distribución de humedad homogénea; por el contrario, perfiles muy acusados pueden ser indicativos de que el proceso de secado es muy rápido.

Dependiendo de las condiciones del proceso, la humedad media puede no ser un indicador adecuado del grado de maduración, ya que es previsible la aparición de perfiles acusados de humedad. El conocimiento de la distribución de humedad en el interior del producto es de vital importancia para el control del proceso, debido a que las concentraciones locales tanto del agua como de los metabolitos disueltos en ella son determinantes para la actividad microbiana y enzimática (Floury et al., 2010; Santapaola et al., 2012; Cevoli et al., 2014). Por lo tanto, el establecimiento de las condiciones óptimas de un proceso de maduración pasaría por un conocimiento exhaustivo de los perfiles de humedad que se desarrollan en el interior del producto.

En la bibliografía son numerosos los trabajos teóricos enfocados hacia la obtención de modelos que permiten predecir la distribución de humedad en el interior de productos sometidos a procesos de secado, debido su importancia para el control del proceso, y para la interpretación y predicción de los cambios en la calidad del producto final (Schrader & Litchfield, 1992; Chen, 2007). Entre las diferentes metodologías publicadas para determinar experimentalmente la distribución de humedad, aquellas que hacen uso de técnicas no destructivas, como la microscopía de rayos X (Alkan et al., 2007; Watanabe et al., 2008; Escalona et al., 2010) o la imagen por RMN (Ruiz-Cabrera et al., 2005; Xing et al., 2007), han ido adquiriendo cada vez mayor importancia (Perré, 2011). Sin embargo, estas

técnicas son caras y la mayoría de ellas precisan de pequeñas cámaras de secado especialmente diseñadas para ser adaptadas a la sonda de medición del equipo. Por otro lado, algunos autores han determinado perfiles de humedad mediante el corte de las muestras en diferentes segmentos, y midiendo el contenido en humedad de cada trozo mediante el método estándar de deshidratación en estufa (Boudhrioua et al., 2005; Roca et al., 2008; Srikiatden & Roberts, 2008), o mediante otras técnicas espectroscópicas, como la reflectancia visible e infrarrojo cercano (Yeh et al., 1994; Yavari et al., 2011), o la RMN de campo bajo (Rodríguez et al., 2013).

1.3.5. Actividad de agua

El agua es el componente principal de la mayoría de alimentos, y controla muchos de los fenómenos fisicoquímicos y microbiológicos que se producen a través del grado de disponibilidad en que se encuentra. Esta disponibilidad del agua está relacionada con la actividad de agua, la cual proporciona una medida de la estabilidad del mismo (García-Pérez et al., 2008; Clemente et al., 2009).

Para cada alimento existe un contenido en humedad óptimo en el que la estabilidad frente a las alteraciones es máxima. Por lo tanto, no es suficiente conocer el contenido en agua de un alimento para predecir su estabilidad. El contenido en agua no es el parámetro que determina la vida útil de un alimento, sino la disponibilidad del agua para la actividad microbiana, enzimática o química (Mathlouthi, 2001).

Se define la actividad de cualquier componente químico (a_i ; Ec. 7) como el cociente entre su fugacidad en estado gaseoso (f_i) y su fugacidad en el estado de referencia (f_i^0):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (7)$$

Cuando la presión de un componente es muy baja, su fugacidad se aproxima a la presión puesto que su comportamiento se aproxima al comportamiento ideal. En el caso del agua, la actividad de agua (a_w) se define como la relación entre la presión de vapor ejercida por el contenido en agua del producto en la interfase (P_v) y la presión de saturación del agua pura a la misma temperatura (P_s) (Ec. 8) (Lewicki, 2004; De Bonis & Ruocco, 2011):

$$a_w = \frac{P_v}{P_s} \quad (8)$$

La presión de vapor que ejerce el agua contenida en un sólido húmedo sobre la interfase sólido-gas depende de la naturaleza del sólido, del contenido en humedad y de la temperatura.

Al colocar un sólido higroscópico en contacto con una atmósfera de humedad relativa y temperatura constantes, el sólido ganará o perderá agua hasta alcanzar un contenido en humedad determinado. En este momento, el sólido y el aire estarán en equilibrio, y el contenido en humedad del sólido será su humedad de equilibrio en las condiciones de humedad relativa y temperatura del aire.

Cuando un alimento está en equilibrio con el aire que le rodea, tanto la presión de vapor de agua en la interfase como su temperatura coinciden con la presión de vapor de agua en el aire y con la temperatura del aire, respectivamente; por lo que, en estas condiciones, se puede considerar que la actividad de agua (a_w) en el alimento es equivalente a la humedad relativa de equilibrio del sistema alimento-aire (φ).

Isotermas de sorción

Para cada alimento, existe una relación inherente entre su contenido en humedad de equilibrio y la actividad de agua. La isoterma de un alimento es la relación entre su contenido en humedad y la actividad de agua del mismo

considerando unas determinadas condiciones constantes de presión y temperatura. Las isothermas proporcionan información sobre el mecanismo de sorción y la interacción entre los componentes de los alimentos (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004).

El conocimiento de las isothermas de equilibrio, así como de la información que de ellas se extrae, resulta de gran ayuda en el análisis de diferentes procesos de la industria agroalimentaria como maduración, secado, mezclado, envasado y almacenamiento (Eim et al., 2011; Martínez-Monteagudo & Salais-Fierro, 2012). Los datos de sorción son útiles para el control de los procesos de secado ya que, a partir de éstos, se puede conocer la humedad máxima de un producto deshidratado para asegurar su estabilidad durante el almacenamiento. También se utilizan para determinar la humedad del producto en equilibrio con el aire de secado. De hecho, la actividad de agua y las isothermas de sorción han sido utilizadas como factor de control para el proceso de maduración de diversos quesos (Duggan et al., 2008).

Las isothermas de sorción pueden clasificarse en dos tipos dependiendo de la metodología utilizada para su obtención (Iglesias & Chirife, 1982) (Fig. 1.6):

- **Isothermas de adsorción.** Se obtienen colocando materiales en atmósferas de humedad relativa superior a su actividad de agua, de forma que el sólido adsorberá agua hasta alcanzar el equilibrio.
- **Isothermas de desorción.** En este caso, se parte de sólidos húmedos que pierden agua al ponerlos en contacto con atmósferas de humedad relativa inferior a su actividad de agua. El producto desorberá agua hasta llegar al equilibrio.

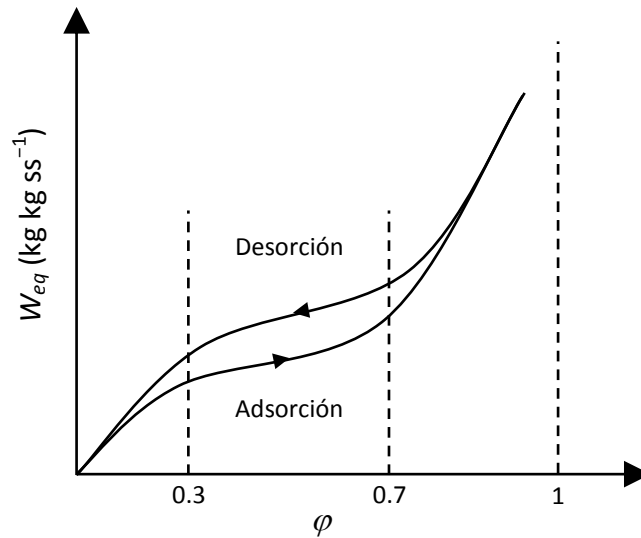


Figura 1.6. Isoterma de equilibrio (adsorción y desorción). Histéresis.

El uso de un tipo de isoterma u otro depende de los objetivos pretendidos. Así, por ejemplo, en procesos de secado es más útil hacer uso de isotermas de desorción, mientras que las isotermas de adsorción suelen emplearse en procesos de rehidratación o almacenamiento.

Generalmente, las isotermas de adsorción y desorción de un alimento a una temperatura determinada no coinciden. Este efecto se denomina histéresis, y es más acusado en la zona intermedia de la isoterma (Fig. 1.6). Diversas teorías han tratado de explicar este comportamiento, la mayor parte de ellas coinciden en que el proceso de sorción presenta una cierta irreversibilidad, representando la isoterma de desorción un equilibrio metaestable (Al-Muhtaseb et al., 2004). Este fenómeno puede llegar a tener consecuencias importantes, ya que para alcanzar un mismo valor de actividad de agua se necesita un menor contenido en humedad por adsorción que por desorción.

Las isotermas son una herramienta de análisis de las interacciones agua-sustrato y, generalmente, suelen presentar tres regiones distintas (Fig. 1.6) (Basu et al., 2006; Djendoubi Mrad et al., 2013):

- **Zona de actividad de agua baja ($a_w < 0.3$).** Las moléculas de agua están fuertemente retenidas y su movilidad es prácticamente nula. Corresponde a la sorción de una monocapa de moléculas de agua en los sitios activos mediante enlaces de hidrógeno. Representa una fracción de agua que es muy difícil de eliminar del sólido y que no está disponible para facilitar las reacciones.
- **Zona de actividad de agua intermedia ($0.3 < a_w < 0.7$).** Corresponde a la sorción de sucesivas capas de moléculas de agua (multicapas) sobre la monocapa. Las fuerzas de interacción entre las moléculas de agua y el sólido en las multicapas son intermedias entre las existentes en la monocapa y el agua libre.
- **Zona de actividad de agua elevada ($a_w > 0.7$).** A medida que aumenta el contenido en humedad disminuye la interacción de las moléculas con la matriz sólida. Así, se puede considerar que el agua presente se encuentra disponible para las reacciones químicas y bioquímicas. En esta zona la pendiente de la isoterma es elevada ya que los cambios del contenido en humedad no influyen prácticamente en la actividad de agua. Corresponde a la condensación de agua en los poros del material y a la disolución del material soluble presente.

La determinación de las isotermas de sorción se realiza obteniendo pares de datos de actividad de agua y de humedad de equilibrio a temperatura constante.

La determinación experimental de las isotermas de sorción se puede realizar de acuerdo a dos métodos básicos: gravimétrico e higrométrico. El método gravimétrico consiste en medir (de forma continua o discontinua) la variación de peso del material en contacto con una atmósfera de humedad relativa y temperatura constantes, que puede estar estanca (método estático) o consistir en una corriente de aire (método dinámico). En el método higrométrico la humedad

del material se mantiene constante hasta que la atmósfera que le rodea alcanza el equilibrio; en este caso la actividad de agua se puede determinar mediante un higrómetro (eléctrico o de punto de rocío) o mediante un manómetro (Basu et al., 2006; Marinos-Kouris & Maroulis, 2006). En la bibliografía se pueden encontrar trabajos en los que se han utilizado tanto el método higrométrico (Červenka et al., 2007; Demarchi et al., 2013), como el gravimétrico estático (Djendoubi Mrad et al., 2013; Schmitz-Schug et al., 2013) y dinámico (Janjai et al., 2010a; De Oliveira et al., 2011), para la determinación de isothermas en diferentes alimentos.

1.3.6. Modelización y simulación

La modelización y simulación de procesos mediante modelos matemáticos constituye una poderosa herramienta de cálculo y diseño que surgió y se desarrolló con la aparición de los ordenadores, y que poco a poco se ha ido imponiendo gracias a la creciente velocidad y potencia de cálculo que los mismos han ido ofreciendo.

En términos generales, la modelización es una vía esencial para analizar procesos, así como para predecir el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones de operación. De este modo, se consigue obtener la información necesaria para controlar y optimizar la operación (Bon et al., 2010; Lertworasirikul & Saetan, 2010).

No obstante, la modelización de procesos resulta una tarea especialmente complicada cuando se trabaja con materiales biológicos debido a su carácter heterogéneo, complejo y sensible. Asimismo, para responder a la necesidad actual de elaborar alimentos estandarizados y de alta calidad, es necesario poder predecir la calidad y características del producto final a partir de modelos adecuados a los diferentes productos y procesos (Bon et al., 2010).

El desarrollo del modelo de un sistema debe incluir, como fases principales, la formulación, resolución e identificación de parámetros, y la simulación y validación experimental (Eim, 2012).

i) Fase de formulación, resolución y calibración del modelo: pueden diferenciarse, en términos generales, diferentes etapas:

- **Observación.** Primero deben obtenerse todas las observaciones o medidas físicas del sistema para poder definir las variables implicadas y el comportamiento de éstas.
- **Formulación de hipótesis.** Una vez determinados los factores y las variables que influyen en el proceso, se deben formular hipótesis y establecer las relaciones matemáticas que existen entre los diferentes parámetros. Estas relaciones matemáticas pueden ser de carácter mecanicista o empírico.
- **Planteamiento matemático del modelo.** A partir de las diferentes hipótesis planteadas, se selecciona la teoría que se considera que describe mejor el proceso y se procede a definir el conjunto de ecuaciones representativas.
- **Resolución del modelo.** El método adoptado para resolver las ecuaciones planteadas dependerá principalmente del grado de complejidad del modelo y del conjunto de condiciones de contorno asumidas.
- **Identificación paramétrica o calibración.** Mediante un método de identificación adecuado, se procede a estimar los valores de los parámetros que se usarán para aplicar el modelo.

ii) Una vez que se dispone del modelo con los valores correspondientes para cada parámetro, se utilizará para llevar a cabo la simulación de resultados y la validación del modelo:

-
- **Simulación.** A partir de las hipótesis consideradas y de las ecuaciones matemáticas establecidas con los parámetros identificados, se aplica el modelo para simular el proceso en las condiciones de operación para las cuales haya sido definido.
 - **Validación.** La validación de un modelo puede llevarse a cabo de diferentes formas. En general la evaluación de un modelo suele realizarse comparando los valores experimentales y calculados de forma gráfica o matemática. Además, es recomendable evaluar la fiabilidad y la capacidad del modelo para reproducir resultados experimentales correspondientes a experimentos realizados en condiciones diferentes de las que se utilizaron para la calibración del modelo. De esta forma, se comprueba la validez de las hipótesis admitidas y de las relaciones establecidas.

1.3.6.1. Isotermas de sorción

En la bibliografía se proponen diferentes ecuaciones matemáticas con un número variable de parámetros, para modelizar las isotermas de sorción de los alimentos. Cada uno de los modelos que se proponen, ya sean empíricos, semiempíricos o teóricos, pretende describir, para cada alimento, la relación de equilibrio entre el contenido en humedad y la actividad de agua (García-Pérez et al., 2008).

La aplicación de modelos válidos en todo el intervalo de actividad de agua es limitada debido a que los alimentos, como productos heterogéneos que son, están constituidos por diversos componentes de propiedades higroscópicas diferentes (Iglesias & Chirife, 1982; Al-Muhtaseb et al., 2004). Esta diferencia en las propiedades higroscópicas hace que cada uno de los componentes influya de manera diferente en la forma de la isoterma, en un determinado intervalo de actividad de agua. Debido a estas limitaciones, es difícil que un único modelo

pueda describir el proceso de sorción de manera completa. Por lo tanto, cuando se aborda la modelización de un producto no estudiado previamente, resulta interesante evaluar la capacidad de ajuste de diferentes modelos.

Algunos de los más utilizados en ingeniería de alimentos son los modelos de GAB (Anderson, 1946; De Boer, 1953; Guggenheim, 1966), Halsey (Halsey, 1948), Henderson (Henderson, 1952), Oswin (Oswin, 1946) e Iglesias y Chirife (Iglesias & Chirife, 1981).

En general, el criterio utilizado para la selección del modelo de isoterma de sorción más adecuado para cada tipo de alimento es la concordancia entre los resultados experimentales y los calculados por el modelo dentro del intervalo de actividad de agua de interés, aunque también debe tenerse en cuenta el grado de complejidad del mismo.

- Modelo de GAB

El modelo de GAB (Ec. 9), propuesto formalmente por van der Berg y Bruin (1981), es el modelo más ampliamente aceptado y representativo de las isotermas de sorción de alimentos. Fue recomendado por el Proyecto Europeo COST90 (European Cooperation in Scientific and Technical Research), para describir la mayoría de las isotermas de alimentos en un amplio intervalo de actividad de agua (ASAE, 2004).

$$W_{eq} = \frac{W_m C_g K_g \varphi}{(1 - K_g \varphi) [1 + (C_g - 1) K_g \varphi]} \quad (9)$$

El modelo está basado en la teoría de sorción, de modo que sus parámetros tienen significado físico: W_m representa el contenido en humedad de la monocapa, mientras que C_g y K_g son constantes energéticas. La constante de Guggenheim (C_g) está relacionada con la diferencia de potencial químico entre las capas superiores y

la monocapa, mientras que K_g está relacionado con dicha diferencia entre el estado líquido del sorbato puro y las capas superiores.

Estos parámetros pueden escribirse como funciones dependientes de la temperatura, usando relaciones del tipo de la ecuación de Arrhenius (Ecs. 10–12), de forma que la ecuación resultante pasa a tener seis parámetros (W_{m0} , ΔH_m , C_0 , ΔH_C , K_0 y ΔH_K), y a depender de dos variables (temperatura y actividad de agua).

$$W_m = W_{m0} \exp\left(\frac{\Delta H_m}{R T_{abs}}\right) \quad (10)$$

$$C_g = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_C}{R T_{abs}}\right) \quad (11)$$

$$K_g = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_K}{R T_{abs}}\right) \quad (12)$$

siendo $\Delta H_C = H_m - H_n$ y $\Delta H_K = L_v - H_n$, donde H_m y H_n representan, respectivamente, el calor de sorción en la monocapa y en la multicapa, mientras L_v es el calor latente de vaporización del agua pura.

La ecuación de GAB ha sido utilizada para modelizar satisfactoriamente las isotermas de sorción de diversos tipos de alimentos en un amplio intervalo de actividad de agua (entre 0.05 y 0.95), como por ejemplo, en queso (Kaya & Öner, 1996; Simal et al., 2001; Saurel et al., 2004), higo chumbo (Lahsasni et al., 2004), yogurt (Azulara & Beristain, 2006), cacao (De Oliveira et al., 2011), champiñón (Wang et al., 2013), entre otros.

- Modelo de Halsey

El modelo de Halsey fue desarrollado a partir de la teoría de la condensación de las moléculas de agua en la multicapa, y fue posteriormente modificado por Iglesias y Chirife (1976) introduciendo el efecto de la temperatura mediante una función empírica exponencial (Ec. 13) (Basu et al., 2006):

$$W_{eq} = \left[\frac{-\exp(A_{HA} + B_{HA} T_{abs})}{\ln \varphi} \right]^{1/C_{HA}} \quad (13)$$

donde A_{HA} , B_{HA} y C_{HA} son los tres parámetros de ajuste del modelo de Halsey.

Este modelo ha sido aplicado satisfactoriamente por numerosos autores para describir las isotermas de sorción de varios productos en un intervalo de actividad de agua comprendido entre 0.05 y 0.9: Iglesias y Chirife (1982) y Kaya y Öner (1996) en queso; Kaleemullah y Kailappan (2004) en chile rojo; Mohamed et al. (2005) en hojas de naranja amarga; Ghodake et al. (2007) en hojas de té; Maleki Majd et al. (2013) en pepita de uva; entre otros.

- Modelo de Henderson

Se trata de un modelo semi-empírico, que fue modificado por Thompson et al. (1968) añadiendo una segunda constante al término de la temperatura (Ec. 14):

$$W_{eq} = \left[\frac{-\ln(1-\varphi)}{A_H (B_H + T_{abs})} \right]^{1/C_H} \quad (14)$$

donde A_H , B_H y C_H son los tres parámetros de ajuste del modelo de Henderson.

El modelo de Henderson ha sido utilizado para modelizar satisfactoriamente las isotermas de sorción de agua en diferentes alimentos (cebolla, tomate, amaranto, arroz salvaje, zanahorias...), y en un amplio rango de actividad de agua (entre 0.03 y 0.98) (Viswanathan et al., 2003; Pagano & Mascheroni, 2005; Iguaz & Vírseada, 2007; Eim et al., 2011), pero comparado con el modelo de Halsey, su aplicación ha sido más limitada (Basu et al., 2006).

- Modelo de Oswin

Es un modelo empírico desarrollado a través de una expansión en series matemáticas de curvas sigmoidales. El modelo de Oswin fue modificado

introduciendo el efecto de la temperatura sobre la isoterma (Ec. 15) (Chen, 2000; Mulet et al., 2002), y ha sido aplicado para modelizar las isothermas de sorción a diferentes temperaturas en harina de garbanzo, soja verde, litchis, pectina, etc., en un amplio intervalo de actividad de agua (entre 0.11 y 0.97) (Durakova & Menkov, 2005; Chowdhury et al., 2006; Janjai et al., 2010a; Basu et al., 2013).

$$W_{eq} = (A_{OS} + B_{OS}T_{abs}) \left[\frac{\varphi}{1-\varphi} \right]^{C_{OS}} \quad (15)$$

donde A_{OS} , B_{OS} y C_{OS} son los tres parámetros de ajuste del modelo de Oswin.

- Modelo de Iglesias & Chirife

Iglesias y Chirife (1981) propusieron este modelo empírico (Ec. 16) para correlacionar los resultados de actividad de agua de alimentos cuyas isothermas, que presentaban una forma intermedia entre los tipos II y III, según la clasificación de Brunauer et al. (1938), no se ajustaban adecuadamente a los modelos más habituales de dos parámetros. Se trata de un modelo sencillo, frecuentemente utilizado para representar las isothermas de sorción de diferentes tipos de alimentos, como arándanos (Vásquez et al., 2013), harina de plátano (Aguirre-Cruz et al., 2010) o semillas de quinoa (Miranda et al., 2012), en un intervalo de actividad de agua comprendido entre 0.06 y 0.94.

$$W_{eq} = A_{IC} \left[\frac{\varphi}{1-\varphi} \right] + B_{IC} \quad (16)$$

donde A_{IC} y B_{IC} son los dos parámetros de ajuste del modelo de Iglesias & Chirife.

1.3.6.2. Cinéticas de secado

La modelización del proceso de secado puede llevarse a cabo a partir de modelos fenomenológicos, basados en las teorías mecanicistas que intentan

explicar el movimiento del agua utilizando leyes físicas, o a partir de modelos empíricos, obtenidos a través del análisis matemático o estadístico de los datos del proceso, razón por la cual carecen de significado físico. Los modelos empíricos no buscan explicar el proceso, su único objetivo es su descripción y la identificación de las variables más relevantes (Zielinska & Markowski, 2010).

En la formulación de un modelo fenomenológico para la representación de un proceso de secado convectivo se pueden distinguir los siguientes apartados (Pakowski & Mujumdar, 2006):

- i) Identificación de los fenómenos de transporte. Constituye el primer paso de cara a abordar la modelización del proceso. En primer lugar se debe identificar si la velocidad del proceso está controlada por la transferencia de calor o por la de materia. Cuando ambos fenómenos sean significativos, el modelo deberá incluir ecuaciones que consideren la transferencia simultánea (Górnicki & Kaleta, 2007; Burmester & Eggers, 2012). Cuando el producto se deshidrata estando a la temperatura de bulbo húmedo del aire de secado (que es la temperatura en equilibrio alcanzada por una superficie con agua en evaporación), entonces la transferencia de energía suele ser muy rápida, por lo que la transferencia de materia es la controlante. Si, por el contrario, la temperatura de bulbo húmedo es inferior, entonces la transferencia de energía es la que controla el proceso. Asimismo, se tiene que especificar si la resistencia controlante de la transferencia se localiza en la fase gaseosa (resistencia externa) o en el interior del sólido (resistencia interna).
- ii) Planteamiento matemático del modelo. Una vez seleccionada la teoría que se utilizará para describir el proceso, el siguiente paso es la obtención de las ecuaciones matemáticas que lo describirán:
 - Ecuaciones de balance representativas de las leyes naturales de conservación.

-
- Ecuaciones constitutivas (o cinéticas), las cuales expresan los flujos del sistema con las correspondientes fuerzas impulsoras.
 - Relaciones de equilibrio.

Durante la obtención de las ecuaciones matemáticas representativas del proceso, frecuentemente se asumen una serie de hipótesis simplificativas que pueden estar relacionadas con la homogeneidad e isotropía del sólido, o con la contracción de volumen que experimenta el material durante el secado.

iii) Propiedades físicas, inherentes al material que se seca, como la actividad de agua y la difusividad, o al aire de secado, como las propiedades del aire húmedo, las cuales se requieren para la solución del modelo y deben de ser identificadas de forma experimental, estimadas mediante modelos predictivos, o encontrarse disponibles en la bibliografía.

El conjunto de consideraciones asumidas en la formulación del modelo matemático determinan la complejidad de su resolución.

Modelo difusivo

La teoría difusional aplicada al proceso de secado fue formulada por Lewis (1921), y posteriormente desarrollada por Sherwood (1929). A partir de la ley de Fick, y realizando el balance microscópico de materia en un volumen control se obtiene la ecuación de gobierno del problema de transferencia de materia (Ec. 17) (Floury et al., 2010).

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \nabla [D_{ef}(\nabla W)] \quad (17)$$

A partir de dicha ecuación, se pueden obtener modelos difusivos con diferente grado de complejidad según se consideren importantes o no los siguientes aspectos:

- La influencia de la temperatura y la humedad sobre la difusividad efectiva (Garau et al., 2006; Sakin et al., 2007; Xanthopoulos et al., 2009; Ruiz-López et al., 2012).
 - La variación de volumen de las muestras durante el secado (Janjai et al., 2008; Jin et al., 2011; Ruiz-López et al., 2012; Rodríguez et al., 2013).
 - La resistencia externa a la transferencia de materia (Górnicki & Kaleta, 2007; Xanthopoulos et al., 2009; Berruti et al., 2009; Eim et al., 2013).
- Influencia de la temperatura sobre la difusividad

La dependencia del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura, verificada por numerosos autores, tiene su origen en la mayor movilidad (energía cinética) de las moléculas de agua que se origina al aumentar la temperatura. Así, un aumento de la temperatura provoca una mayor movilidad de las moléculas de agua, lo que conlleva un aumento de la difusividad efectiva, disminuyendo la resistencia interna a la transferencia de materia (Sakin et al., 2007; Moon et al., 2013).

Se suele utilizar, con buenos resultados, la expresión correspondiente a la ecuación de Arrhenius (Ec. 18) para describir la variación del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura, estando dicha influencia caracterizada por una energía de activación (E_a), propia de cada producto (Jin et al., 2011; Prakotmak et al., 2011):

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R T_{abs}}\right) \quad (18)$$

siendo T_{abs} la temperatura absoluta, D_0 el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, y R la constante universal de los gases.

En los casos en que el transporte de calor es muy rápido en comparación con la transferencia de materia, se admite que el sólido alcanza rápidamente la temperatura del aire de secado. De este modo, es habitual considerar que el coeficiente de difusión efectivo es dependiente de la temperatura del aire de secado (Elbert et al., 2001; Srikiatden & Roberts, 2007).

- *Influencia de la humedad sobre la difusividad*

Dado que durante el proceso de secado las características y propiedades del material varían, siendo la pérdida de agua el cambio más evidente, es razonable pensar que el coeficiente de difusión tampoco permanezca constante durante el proceso.

Son numerosas las referencias bibliográficas en las que se ha demostrado que, en materiales biológicos, el coeficiente de difusión del agua es un parámetro que varía sensiblemente con el contenido en humedad, si bien, la relación entre ellos no está claramente determinada.

En 1996, Zogzas et al. publicaron una amplia recopilación de modelos empíricos que relacionan la difusividad del agua con la temperatura y el contenido en humedad, la mayoría de ellos derivados de la ecuación de Arrhenius. De acuerdo con estos autores, la dependencia de la difusividad efectiva con la temperatura y el contenido en humedad puede expresarse utilizando únicamente tres parámetros, a pesar de que no existe una expresión general para representar dicha dependencia. En la bibliografía, la forma más habitual de introducir el efecto del contenido en humedad sobre la difusividad efectiva es considerando que el término de la energía de activación (E_a) o el factor pre-exponencial (D_0), de la ecuación de Arrhenius, son función del contenido en humedad (Ecs. 19 y 20, respectivamente) (Simal et al., 2006; Górnicki & Kaleta, 2007; Islam et al., 2007; Lagunez-Rivera et al., 2007; Váquiro et al., 2009; Xanthopoulos et al., 2009; Burmester & Eggers, 2012; Ruiz-López et al., 2012).

$$D_{ef} = \alpha_0 \exp\left[\frac{\alpha_1}{T_{abs}} W^{\alpha_2}\right] \quad (19)$$

$$D_{ef} = \alpha_0 \exp[\alpha_1 W] \exp\left[\frac{\alpha_2}{T_{abs}}\right] \quad (20)$$

donde α_0 , α_1 y α_2 son los parámetros de ajuste de dichos modelos.

- Métodos de resolución aplicados a modelos difusivos

Para la resolución de la ecuación de gobierno del problema de transferencia de materia (Ec. 17) se definen unas condiciones iniciales y de contorno, y se suele asumir una serie de hipótesis simplificativas, dando lugar a ecuaciones con distintos niveles de complejidad.

La complejidad necesaria en un modelo, es decir, el nivel de detalle, depende del uso final que va a tener. En general, un modelo puede ser diseñado para describir un comportamiento a nivel microscópico o macroscópico, y cuanto más detallada sea la descripción mayor será su complejidad (Clemente et al., 2011).

Para la mayor parte de las aplicaciones industriales, son válidos modelos difusivos sencillos cuya solución analítica es factible y generalmente conocida. Sin embargo, cuando la complejidad del modelo es elevada, las ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de materia dan lugar a sistemas que no pueden resolverse de forma analítica. A modo de ejemplo, se exponen algunos de los motivos por los cuales puede no ser posible encontrar una solución analítica:

- Cuando la difusividad efectiva sea considerada variable y dependiente del contenido en humedad del sólido, de sus propiedades estructurales o de la velocidad del aire de secado.
- Cuando la geometría del producto que se deshidrata sea compleja.

-
- Cuando los límites de integración sean variables, caso que se da cuando se tiene en cuenta la contracción y/o deformación del sólido durante el proceso.

Adicionalmente, estas limitaciones pueden no presentarse aisladas, sino que, frecuentemente, varias de ellas pueden coincidir en un mismo problema. En estos casos, es necesario el uso de métodos numéricos de resolución, tales como los de elementos finitos o de diferencias finitas.

Cuando la geometría del sólido es sencilla (lámina, cubo, esfera o cilindro), no se presenta variación de volumen durante el secado, y la difusividad efectiva es constante o depende únicamente de la temperatura del aire de secado, uno de los métodos más utilizados para resolver analíticamente las ecuaciones diferenciales es el **método de separación de variables** (Crank, 1975). Este método ha sido habitualmente utilizado en la bibliografía para resolver modelos matemáticos representativos de las curvas de secado de diferentes productos vegetales como, por ejemplo, láminas de champiñones (Kurozawa et al., 2012a), cubos de papaya (Kurozawa et al., 2012b), cubos de zanahoria y cilindros de caqui (García-Pérez et al., 2007), entre otros; así como para resolver modelos representativos del proceso de secado-maduración de sobrasada (Simal et al., 2003), o queso (Sánchez et al., 2000).

El **método de elementos finitos** es una herramienta de análisis muy potente para la resolución de ecuaciones diferenciales o en derivadas parciales con unas determinadas condiciones de contorno. Se basa en que una variable continua puede ser aproximada a un modelo discreto compuesto por un conjunto de funciones continuas definidas sobre un número finito de dominios. Consiste en la división de un sólido continuo en un conjunto de pequeños elementos interconectados por una serie de nodos o puntos representativos de las propiedades de cada uno de los elementos. Las ecuaciones que rigen el

comportamiento del continuo regirán también el del elemento. De esta forma se consigue pasar de un sistema continuo (infinitos grados de libertad), que se rige por una ecuación diferencial o un sistema de ecuaciones diferenciales, a un sistema con un número de grados de libertad finito cuyo comportamiento se modeliza mediante un sistema de ecuaciones, lineales o no (Janjai et al., 2010b; Curcio & Aversa, 2014).

El **método de diferencias finitas** se basa en la aproximación por diferencias a la derivada en un punto. Utiliza un tiempo de cálculo mayor que el método de elementos finitos, sin embargo es fácilmente aplicable a cuerpos de geometría regular. Muchos de los sólidos que se someten a un proceso de secado previamente son troceados, adoptando una forma geométrica regular, determinada por el molde del equipo cortante. Por este motivo, este método ha sido ampliamente utilizado para resolver problemas de transferencia de materia con condiciones de contorno móviles (Garau et al., 2006; Park et al., 2007; Sakin et al., 2007).

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

En las Islas Baleares se producen y elaboran una gran cantidad de productos agrarios, artesanos e industriales, algunos de los cuales están amparados por distintivos de calidad. Para poder competir con productos semejantes que hay en un mercado globalizado, en los últimos años se está impulsando la comercialización de productos tradicionales, y promoviendo el interés de los consumidores por los mismos. Un claro ejemplo de ello es la creación del Instituto de Calidad Agroalimentaria (Decreto 131/2001, de 30 de noviembre; BOIB nº 147 de 8 de diciembre de 2001), una de cuyas funciones principales es la promoción de la calidad en el ámbito de los productores e industriales agroalimentarios de las Baleares.

A pesar de que el queso mallorquín es un producto tradicional y que ha sido aceptado por los consumidores, no se dispone de estudios científicos acerca del queso fabricado en Mallorca, ni se conocen las características del mismo ni de su proceso de producción.

La calidad de los quesos está altamente influenciada por las condiciones del proceso de maduración. La etapa de maduración es uno de los pasos más importantes en la elaboración de queso, ya que es un proceso largo y continuo que da lugar a gran variedad de procesos bioquímicos que desarrollarán las características de aroma y textura adecuadas. Las cinéticas de dichas reacciones están controladas por la humedad de la pieza y la distribución del agua en su interior. El perfil de humedad en su interior, que va evolucionando con el tiempo, condicionará las características fisicoquímicas y sensoriales del queso. Consecuentemente, la humedad media y el conocimiento exhaustivo de la distribución de humedad en el interior de las piezas de queso resultan indicadores adecuados del grado de maduración.

Con el presente trabajo se pretende **contribuir al conocimiento del queso elaborado en la isla de Mallorca mediante la caracterización del mismo, y el estudio de su proceso de maduración. Asimismo, se pretende validar el uso de técnicas de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en grasa y humedad en queso, y su posible aplicación en la medida de la evolución de los perfiles de humedad durante la maduración del queso.**

Para la consecución de este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos parciales:

- Realizar un estudio de caracterización de queso mallorquín analizando la relación entre el grado de maduración y sus características fisicoquímicas y sensoriales.
- Validar el uso de la técnica de RMN de campo bajo para cuantificar el contenido en grasa y agua en queso, aplicable a muestras de queso heterogéneas respecto a su origen, modo de producción, composición y grado de maduración
- Desarrollar una metodología que permita la modelización y simulación del proceso de secado-maduración de queso mallorquín en base a su contenido en humedad y a la distribución del agua en su interior.

MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En el siguiente apartado se incluye la descripción de la materia prima, el diseño de los experimentos realizados, y las técnicas y métodos analíticos utilizados.

3.1. MATERIA PRIMA

En este estudio se han utilizado muestras de dos tipos de queso de leche de vaca de pasta prensada no cocida: el queso mallorquín y el queso con denominación de origen protegida Mahón-Menorca (en adelante queso Mahón-Menorca), elaborados a partir de leche cruda o de leche pasteurizada, con diferente grado de maduración: fresco, tierno, semicurado, curado y añejo.

Algunas muestras fueron adquiridas en mercados locales (muestras comerciales o de mercado) y otras fueron muestras correspondientes a elaboraciones realizadas en condiciones controladas. Todas las muestras de queso fueron envasadas al vacío y conservadas en refrigeración a 4 °C durante un máximo de 10 días hasta el momento de su utilización.

3.1.1. Muestras de mercado

Se utilizaron dos conjuntos de muestras comerciales o de mercado de dos orígenes diferentes: muestras de queso mallorquín y muestras de queso Mahón-Menorca. El grado de maduración y el tipo de leche se estableció en ambos casos según estaba indicado en el etiquetado.

En la tabla 3.1 se indica el número de muestras de mercado utilizadas, en función del origen, elaborador, tratamiento de la leche y grado de maduración.

Tabla 3.1. Número de muestras de queso de mercado clasificadas en función del origen, elaborador, tratamiento de la leche y grado de maduración.

Queso	Mallorquín	Mahón-Menorca
Origen	Mallorca	Menorca
Nº de muestras	151	21
Nº de elaboradores	6	10
Tipo de leche		
Cruda	-	10
Pasteurizada	151	11
Grado de maduración		
Fresco	2	-
Tierno	1	1
Semicurado	73	13
Curado	46	7
Añejo	29	-

3.1.2. Elaboraciones controladas de queso mallorquín

Se elaboraron diferentes lotes de queso mallorquín en la quesería Formatges Burguera SAT (Campos, Mallorca), siguiendo el proceso de fabricación habitual de la empresa. A continuación, se describe en detalle las características y condiciones principales de operación.

Proceso de elaboración

Las piezas de queso se fabricaron a partir de leche pasteurizada de vaca, precalentada a 33–34 °C. Los ingredientes utilizados para elaborar la cuajada, por cada 1000 l de leche, fueron: 10 u de cultivo iniciador liofilizado, consistente en *Lc. lactis ssp. lactis*, *Lc. lactis ssp. cremoris* y *S. termophilus* (Laboratorios Arroyo, España); 280 ml de cuajo microbiano producido por *Mucor miehei* (fuerza 1/15000; Laboratorios Arroyo, España); y 250 ml de una solución de CaCl₂ al 28 % (p/v). Tras 30 min de coagulación, se procedió a cortar el cuajo mecánicamente con una lira durante 5 min, hasta alcanzar un tamaño de grano de 4–5 mm, y se dejó reposar durante 30 min. Una vez eliminado el suero, se procedió al moldeo y prensado

durante 2.5 h a una presión de $5 \times 10^4 \text{ kg m}^{-2}$. Algunas de las piezas de queso se recogieron tras el proceso de prensado (muestras sin salar), mientras que otras se sometieron a un proceso de salado (muestras saladas) por inmersión en salmuera ($1150 \text{ g de NaCl l}^{-1}$) durante 24 h a $14 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las piezas de queso se elaboraron con moldes de geometría paralelepípedica de bordes redondeados, y en dos tamaños diferentes. Tras el proceso de prensado, las piezas de mayor tamaño medían, aproximadamente, $10 \text{ cm} \times 22 \text{ cm} \times 22 \text{ cm}$, con un peso de unos 5 kg (muestras grandes); mientras que las piezas pequeñas, de aproximadamente, $7.5 \text{ cm} \times 13 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$, tenían un peso aproximado de 1 kg (muestras pequeñas).

Se recogieron muestras de tres lotes diferentes de producción, cuyas características se resumen a continuación:

- Lote 1: 20 piezas de queso pequeñas recogidas tras la etapa de salado.
- Lote 2: 8 piezas grandes recogidas tras la etapa de salado.
- Lote 3: 10 piezas grandes recogidas tras la etapa de prensado.

3.2. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

A la vista de los objetivos establecidos, el trabajo se estructuró en tres partes. En primer lugar, se procedió a caracterizar fisicoquímica y sensorialmente el queso mallorquín. Posteriormente, se procedió a validar la técnica de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en humedad en queso, y se diseñó y validó un modelo con el objetivo de determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en queso mallorquín y queso Mahón-Menorca. Finalmente, se procedió a aplicar esta nueva metodología al estudio del proceso de secado-maduración de queso mallorquín. Asimismo, se analizó y simuló la transferencia de materia del proceso.

3.2.1. Caracterización fisicoquímica y sensorial del queso mallorquín en función del grado de maduración

De acuerdo con los objetivos planteados, en primer lugar se llevó a cabo un estudio de caracterización de queso mallorquín con la finalidad de profundizar en el conocimiento de dicho producto y estudiar la relación entre sus características fisicoquímicas y sensoriales, y el grado de maduración. Para realizar este estudio se utilizaron 138 piezas de queso mallorquín de mercado, de las cuales, 66 piezas fueron de queso semicurado, 45 de queso curado y 27 de queso añejo.

En base a los trabajos de caracterización encontrados en la bibliografía (Frau et al., 1997b; Frau et al., 1999; Frau et al., 2003; Lteif et al., 2009; Delgado et al., 2011; Fresno & Álvarez, 2012; López et al., 2012) llevados a cabo en diferentes tipos de queso, se decidió que la caracterización química, física y sensorial debía incluir las siguientes determinaciones:

- Químicas: contenidos en humedad, materia grasa, proteína, nitrógeno no proteico, cenizas y cloruro sódico, y pH.

-
- Físicas: actividad de agua, propiedades de textura (dureza, elasticidad, cohesividad, gomosidad y masticabilidad) y color del queso (índice de amarilleamiento).
 - Sensoriales: textura (elasticidad, firmeza, friabilidad e impresión de humedad), intensidad de olor y de aroma, regusto y persistencia aromática.

Con la finalidad de analizar el efecto del grado de maduración sobre las características del queso mallorquín, se aplicó el análisis simple de varianza (ANOVA) y el test de comparaciones múltiples de Tukey. Asimismo, al disponer de un gran número de datos, fue necesario recurrir a técnicas estadísticas de análisis multivariable que permitieran estudiar la relación entre los datos, entre las variables, y entre los datos y las variables (como el análisis de componentes principales, el análisis de *clusters* y el análisis discriminante).

3.2.2. Validación del uso de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en materia grasa y humedad en queso

De acuerdo con los objetivos planteados, se realizó un estudio para comprobar la utilidad de la técnica de RMN de campo bajo para cuantificar agua en queso. Para ello, se desarrolló un primer modelo de calibración que permitiera determinar el contenido en humedad de muestras homogéneas (de un mismo lote de producción). Posteriormente, y con objeto de extender su campo de aplicación a muestras de queso heterogéneas respecto a su origen, modo de producción, composición y grado de maduración, se diseñó un segundo modelo que fue aplicado a muestras de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca.

Finalmente, y mediante un nuevo modelo de calibración, se estableció un método robusto que permitiera determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en muestras de queso mallorquín y queso Mahón-

Menorca, independientemente del grado de maduración, del origen y del método de producción.

Algunas de las muestras de queso se deshidrataron, según el procedimiento descrito en el apartado 3.3, con la finalidad de disponer de muestras en un intervalo amplio de contenido en humedad.

A continuación se describen los conjuntos de muestras utilizados para generar y validar los diferentes modelos de calibración.

3.2.2.1. Diseño I. Determinación del contenido en humedad para un conjunto de muestras homogéneas

La calibración del equipo de RMN para determinar el contenido en humedad de un conjunto de muestras homogéneas se llevó a cabo a partir de piezas de queso fresco del lote 2, que fueron deshidratadas según el procedimiento descrito en el apartado 3.3. Se dispuso de un total de 27 muestras con diferentes contenidos en humedad. El modelo de calibración se creó con 17 muestras, mientras que las 10 muestras restantes se utilizaron para su evaluación.

La validación del modelo se llevó a cabo mediante su aplicación a la determinación del contenido en humedad de 23 muestras del lote 3.

3.2.2.2. Diseño II. Determinación del contenido en humedad para un conjunto de muestras heterogéneas

La calibración del equipo de RMN para cuantificar agua en muestras de queso heterogéneas se llevó a cabo con muestras de mercado de las dos procedencias y muestras de elaboración controlada de los lotes 2 y 3. Concretamente se utilizaron 40 muestras: 19 mallorquín y 21 Mahón-Menorca.

En la tabla 3.2 se indica el número de muestras utilizadas en función del origen, tratamiento de la leche y grado de maduración.

Tabla 3.2. Conjunto de muestras heterogéneas de calibración. Distribución de las muestras en función del origen, tratamiento de la leche y grado de maduración.

Queso	Mallorquín	Mahón-Menorca
Origen	Mallorca	Menorca
Nº de muestras	19	21
Tipo de leche		
Cruda	-	8
Pasteurizada	19	13
Grado de maduración		
Fresco	8	-
Tierno	2	1
Semicurado	7	12
Curado	-	8
Añejo	2	-

El modelo se validó con el conjunto de 23 muestras del lote 3, descrito anteriormente (apartado 3.2.2.1), no utilizadas en la calibración.

3.2.2.3. Diseño III. Determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad en queso

Para llevar a cabo este estudio, se utilizaron muestras de mercado de las dos procedencias y muestras de elaboración controlada del lote 2. Se utilizaron un total de 93 muestras con diferentes contenidos en materia grasa y humedad, de las cuales 57 (27 mallorquín y 30 Mahón-Menorca) se destinaron a la obtención de los modelos de calibración, mientras que las 36 muestras restantes (28 mallorquín y 8 Mahón-Menorca) se utilizaron para validar dichos modelos, abarcando diferentes grados de maduración, tratamiento de la leche y origen. Todas las muestras deshidratadas a partir de una misma muestra se utilizaron junto a la muestra original para un mismo fin, bien calibrar o validar.

En la tabla 3.3 se indica el número de muestras utilizadas en función del origen, tratamiento de la leche y grado de maduración.

Tabla 3.3. Conjunto de muestras para la determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad. Distribución de las muestras utilizadas para la calibración y validación en función del origen, elaborador, tratamiento de la leche y grado de maduración.

Conjunto	Calibración	Validación
Nº de muestras	57	36
Origen		
Mallorca	27	28
Menorca	30	8
Tipo de leche		
Cruda	10	5
Pasteurizada	47	31
Grado de maduración		
Fresco	13	8
Tierno	1	5
Semicurado	24	14
Curado	13	8
Añejo	6	1

3.2.3. Cinéticas de secado-maduración de queso

A continuación se describe la metodología seguida en la determinación de las curvas de secado y de los perfiles de humedad. Muestras de un mismo lote, bien enteras o acondicionadas a diferentes geometrías, fueron sometidas a diferentes condiciones de secado.

Para poder analizar las curvas de secado, se llevaron a cabo tres experimentos diferentes de secado-maduración por convección forzada.

3.2.3.1. Experimento I. Determinación de cinéticas de secado en piezas con transferencia de materia tridimensional

Se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos de secado con muestras de elaboración controlada del lote 1, a una velocidad de aire constante de $1.0 \pm 0.5 \text{ m s}^{-1}$, realizados en un secadero de túnel asistido con bomba de calor. De esta manera se aseguraba una humedad relativa baja, que fue de $50 \pm 1 \%$.

- **I.A.** En el primer conjunto, se secaron muestras de geometría cúbica de 1 cm de arista durante aproximadamente 5 días, a diferentes temperaturas: 0, 4, 8 y 12 °C (± 0.5 °C).
- **I.B.** El segundo conjunto de experimentos consistió en el secado de piezas pequeñas de queso enteras (lote 1) a 12 ± 0.5 °C, durante 21 días.

Las muestras cúbicas de 1 cm de arista se colocaron distribuidas homogéneamente sobre bandejas de rejilla (Fig. 3.1), que se introdujeron dentro de la cámara de secado. Se utilizaron 3 bandejas para cada experimento, conteniendo cada una de ellas muestras pertenecientes a una única pieza de queso, de manera que, en total, se utilizaron 3 piezas de queso por experimento. Para realizar el experimento de secado con las piezas enteras, se colocó una pieza por bandeja.

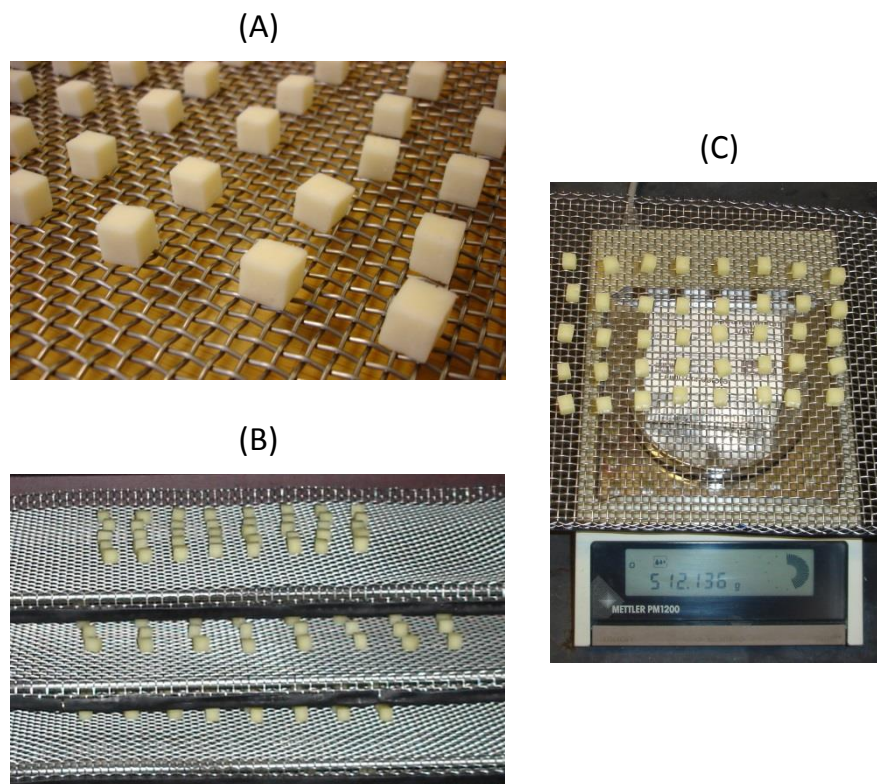


Figura 3.1. Secado de las muestras cúbicas de 1 cm de arista. (A) Muestras frescas. (B) Interior de la cámara de secado. (C) Medida del peso.

El seguimiento de las curvas de secado se llevó a cabo pesando las bandejas conteniendo las muestras en una balanza Mettler PM1200 (Mettler, Noruega) con una precisión de 0.01 g. Las bandejas se fueron rotando de posición periódicamente en el interior del secadero para evitar la posible distribución no homogénea del flujo de aire dentro de la cámara de secado.

3.2.3.2. Experimento II. Determinación de cinéticas de secado y perfiles de humedad en piezas con transferencia de materia unidimensional

Se utilizaron muestras de queso de elaboración controlada del lote 2, acondicionadas a una geometría cilíndrica en las que sólo se permitió la transferencia de materia en dirección axial. Los experimentos de secado se llevaron a cabo en una estufa de convección a una velocidad de $0.2\text{--}0.5\text{ m s}^{-1}$, una temperatura de $16 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $90 \pm 5\%$, durante 32 días, hasta alcanzar un contenido en humedad media de 0.4 kg kg ss^{-1} , aproximadamente.

Las muestras se colocaron sobre bandejas metálicas de manera que el aire de secado circula paralelamente a la muestra (Fig. 3.2). Para llevar a cabo el seguimiento de la curva de secado se pesaron las muestras en una balanza con una precisión de 0.001 g (PB 303-S, Mettler-Toledo, España).

Los datos de temperatura y humedad relativa se registraron cada 15 min durante todo el proceso de secado mediante un “data logger” con un medidor de temperatura y humedad relativa integrado (Diligence EV N2013, Comark Limited, Reino Unido), situado dentro de la estufa de convección.

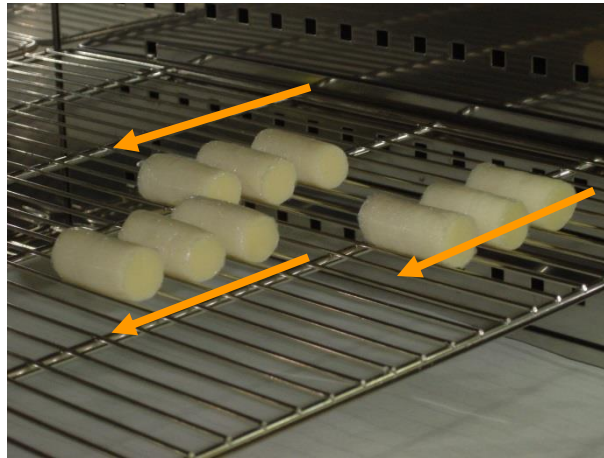


Figura 3.2. Secado de muestras cilíndricas con transferencia de materia en dirección axial (→, movimiento del aire de secado).

3.2.3.3. Experimento III. Determinación de cinéticas de secado y perfiles de humedad en piezas con transferencia de materia tridimensional

Se utilizaron muestras de queso de elaboración controlada del lote 3, con una geometría cúbica de 5 cm de arista. Los experimentos de secado se llevaron a cabo en un secadero convectivo a escala de laboratorio, a una velocidad de aire constante de $0.9 \pm 0.1 \text{ m s}^{-1}$, a diferentes temperaturas ($6.3 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $12.2 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $18.2 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$) y una humedad relativa de $71 \pm 6 \%$, permitiéndose la transferencia de materia en las tres direcciones espaciales hasta alcanzar un contenido en humedad media de, aproximadamente, $0.3 \text{ kg kg ss}^{-1}$.

Antes de introducir las muestras en el sistema portamuestras del equipo, se eliminó el exceso de agua superficial con papel de filtro. Con la finalidad de asegurar un secado uniforme a través de todas las caras de los cubos, las muestras se rotaron periódicamente durante el proceso de secado.

Para llevar a cabo el seguimiento de la curva de secado se pesaron las muestras en una balanza con una precisión de 0.01 g (PM 2000, Mettler, España). Los datos de temperatura y humedad relativa se registraron cada 15 min durante todo el proceso de secado mediante el “data logger” descrito en el apartado anterior (3.2.3.2), situado en el sistema portamuestras.

3.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

A continuación se describe la preparación de las muestras utilizadas como materia prima en los diferentes experimentos del presente trabajo.

Para llevar a cabo alguno de los experimentos de este trabajo fue necesario disponer de muestras de queso con diferente contenido en humedad. Para ello, una vez eliminado el envoltorio de las piezas de queso, se cortó una loncha superficial de aproximadamente 5 mm que se descartó. A continuación, se cortó una loncha de 1.0 a 1.5 cm, a la que se le eliminó la corteza (aproximadamente unos 3 mm de espesor), se troceó y se trituró con una picadora de uso doméstico hasta obtener partículas de aproximadamente 2 mm de diámetro. Con la finalidad de disponer de muestras dentro de un intervalo de contenidos en humedad y/o materia grasa lo suficientemente amplio y homogéneo, algunas de las muestras trituradas se secaron individualmente a 4 °C en una cámara (modelo EC-240, Radiber, España), y utilizando gel de sílice como desecante. Dicha cámara está equipada con un controlador automático de temperatura en un intervalo de 0 a 50 °C, con una precisión de ± 0.1 °C.

Una vez disminuido su contenido en humedad hasta el valor deseado, las muestras se volvieron a triturar y homogeneizar, se introdujeron en bolsas cerradas herméticamente y se dejaron reposar durante al menos 24 h a una temperatura de 4 °C.

3.3.1. Caracterización del queso mallorquín

Para llevar a cabo el estudio de caracterización del queso mallorquín se cortaron las piezas de queso en cuatro cuartos: un cuarto para el análisis químico y medida de la actividad de agua, dos cuartos para el análisis del perfil de textura (TPA), y un cuarto para la evaluación sensorial. Cada cuarto se envasó al vacío y se conservó bajo condiciones de refrigeración (4 °C) hasta el momento de iniciarse su

análisis, a excepción del cuarto destinado al análisis sensorial, que se utilizó en el momento del corte.

Para el acondicionamiento de las muestras destinadas al análisis químico y medida de la actividad de agua, se eliminó el envoltorio, se cortó y descartó una primera loncha superficial de aproximadamente 5 mm, y se cortó una segunda loncha de 1.0 a 1.5 cm, a la que se le eliminó la corteza (aproximadamente unos 3 mm de espesor), se troceó y se trituroó con una picadora de uso doméstico, hasta obtener partículas de aproximadamente 2 mm de diámetro. Sobre esta porción triturada se midió el pH, la actividad de agua y los contenidos en humedad, materia grasa, proteína, nitrógeno no proteico, cenizas y cloruro sódico.

El análisis del perfil de textura (TPA) se realizó sobre muestras cilíndricas de 3 cm de diámetro y 2 cm de alto, obtenidas con la ayuda de un molde cilíndrico a partir de lonchas de queso cortadas transversalmente de los dos cuartos de queso destinados al TPA (Fig. 3.3). Los cilindros (6 en total) se obtuvieron de la zona central de las lonchas.

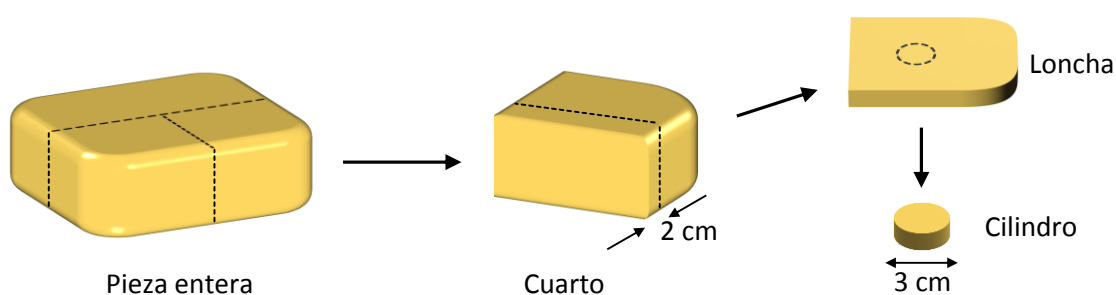


Figura 3.3. Esquema de corte del queso para la obtención de las muestras cilíndricas usadas para el análisis del perfil de textura (TPA).

Para la realización del análisis sensorial, se cortaron lonchas de 1.5 cm de espesor, de las cuales se extrajeron dos porciones de unos 3 cm de ancho por 6 cm de largo, tal y como se muestra en el siguiente esquema (Fig. 3.4). Las porciones se introdujeron en placas de Petri para presentarlas a los catadores.

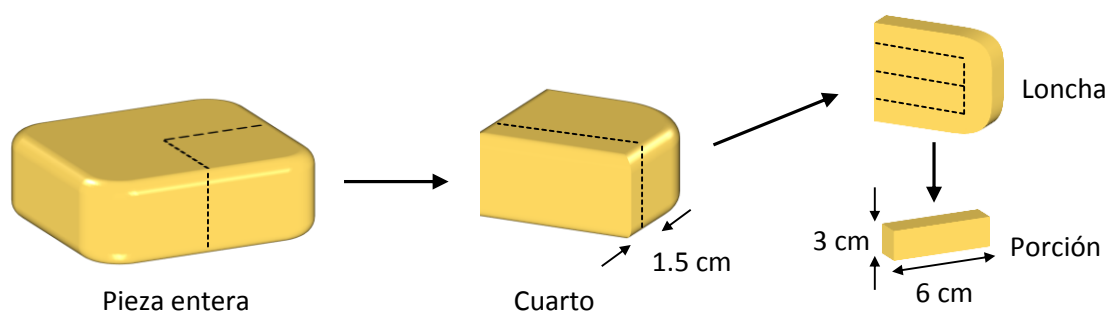


Figura 3.4. Esquema de corte del queso para la obtención de las muestras destinadas al análisis sensorial.

3.3.2. Experimentos de secado

Para realizar los experimentos de secado se utilizaron muestras de elaboración controlada. Con la finalidad de obtener muestras homogéneas, se despreció, aproximadamente, 1 cm de la zona más cercana a la superficie del queso. Una vez acondicionadas las muestras a las diferentes geometrías, se envolvieron en film plástico y se almacenaron en condiciones de refrigeración (4 °C) hasta su posterior utilización. El tiempo transcurrido entre el corte de las muestras y el inicio del proceso de secado en ningún caso superó las 2 h.

3.3.2.1. Experimento I

Para realizar los experimentos de secado-maduración se utilizaron muestras de elaboración controlada del lote 1. Se utilizaron piezas enteras (7.5 cm × 13 cm × 13 cm) y cubos de 1 cm de arista.

Los cubos se obtuvieron a partir de lonchas de queso de 1 cm de grosor (Fig. 3.5 A), mediante un cortador como el que se muestra en la figura 3.5 B, diseñado específicamente para el corte de queso. En este dispositivo, el corte se realiza con un hilo de acero de 0.5 mm de diámetro, unido a una guillotina que se desliza por unas barras verticales, evitando el desplazamiento lateral.

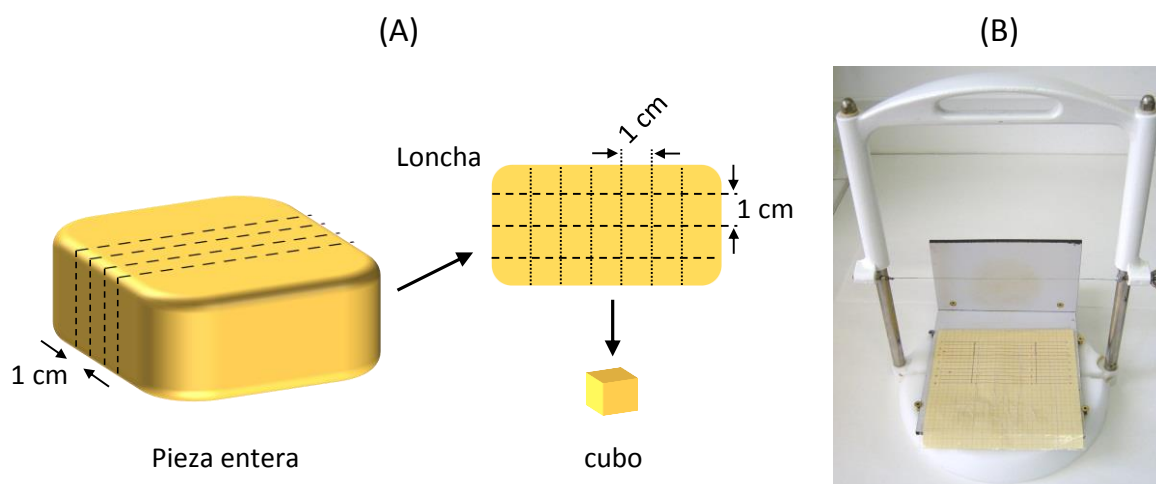


Figura 3.5. (A) Esquema de corte de queso para la obtención de cubos de 1 cm de arista. (B) Dispositivo para el corte de queso.

3.3.2.2. Experimento II

A partir de las piezas de queso de elaboración controlada del lote 2, se obtuvieron muestras cilíndricas de 4 cm de longitud y 2 cm de diámetro (Fig. 3.6 A), con la ayuda de un molde cilíndrico y el cortador de queso de la figura 3.5 B. Las muestras cilíndricas se aislaron lateralmente con film plástico para evitar la transferencia de materia en la dirección radial (Fig. 3.6 B).

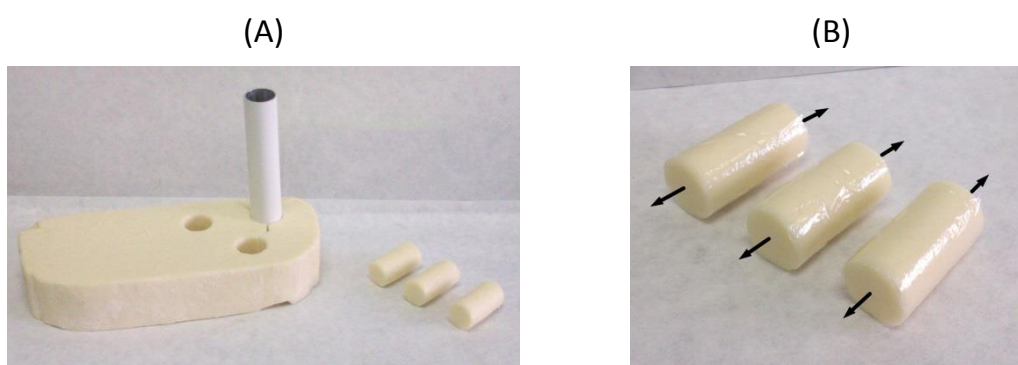


Figura 3.6. Preparación de las muestras para el experimento de secado-maduración con transferencia de materia unidimensional. (A) Muestra cilíndrica. (B) Muestra aislada lateralmente con film plástico.

3.3.2.3. Experimento III

A partir de las piezas de queso de elaboración controlada del lote 3, se obtuvieron muestras cúbicas de 5 cm de arista, con la ayuda del cortador de queso de la figura 3.5 B, siguiendo un procedimiento similar al descrito en el Experimento I.

3.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.4.1. Determinaciones químicas

Los análisis químicos se llevaron a cabo por triplicado.

3.4.1.1. *Materia grasa*

El contenido en materia grasa se determinó gravimétricamente según la norma internacional FIL-IDF 5 A (1969), por digestión del queso con ácido clorhídrico y subsiguiente extracción de la grasa en una solución ácido alcohólica con la ayuda de éter dietílico y éter de petróleo, y posterior evaporación de los disolventes y pesada de los residuos.

3.4.1.2. *Extracto seco (ES)*

El contenido en extracto seco se determinó según la Norma de la Federación Internacional de Lechería FIL-IDF 4 A (1982), mediante desecación en estufa (Vaciotem, J.P. Selecta, España) a 102 ± 2 °C, hasta alcanzar un peso constante. El contenido en humedad se calculó a partir del contenido en ES por diferencia de peso.

3.4.1.3. *Proteína*

El contenido en proteína se determinó mediante el método Kjeldahl, según la norma internacional FIL-IDF 20 B (1993), mediante digestión de la muestra con ácido sulfúrico en un digestor (Tecator 2020, Foss Tecator, Dinamarca), y utilizando como catalizador SeCuSO_4 . La posterior destilación y valoración se realizó automáticamente (Kjeltec™, modelo 1035/38, Foss Tecator, Dinamarca). El factor utilizado para la conversión del nitrógeno total a proteína de fue 6.38.

3.4.1.4. *Nitrógeno no proteico (NNP)*

El contenido en nitrógeno no proteico se determinó mediante la precipitación del nitrógeno proteico de 1 g de muestra por adición de 10 ml de

agua destilada y, seguidamente, 40 ml de una disolución de ácido tricloroacético al 15 % (p/v), agitadas durante 20 y 10 min, respectivamente. La mezcla resultante se dejó reposar durante 30 min, y a continuación se filtró. Se tomaron 20 ml de la disolución sobrenadante y se analizó mediante el método Kjeldahl. El factor de conversión utilizado fue 1.40.

3.4.1.5. Cenizas

El contenido en cenizas se determinó gravimétricamente de acuerdo con el método oficial AOAC 935.42/1990 (AOAC, 1990), por el procedimiento de mineralización por vía seca, mediante calcinación completa en una estufa mufla (Select-Horn, J.P. Selecta, España) a 520 °C.

3.4.1.6. Cloruro sódico (NaCl)

El contenido en NaCl se determinó según la norma internacional FIL-IDF 17 A (1972) mediante la destrucción de la materia orgánica con permanganato potásico y ácido nítrico en presencia de nitrato de plata para la formación de cloruro de plata, y subsiguiente valoración por retroceso del nitrato de plata no reaccionado, utilizando tiocianato como valorante y sulfato amónico férrico como indicador.

3.4.1.7. pH

El pH se determinó potenciométricamente con un electrodo de vidrio (micro pH 2002, Crison Instruments, España) en una suspensión 1:1 (p:p) queso:agua.

3.4.2. Determinaciones físicas

Las determinaciones físicas se llevaron a cabo por triplicado, excepto el análisis del perfil de textura, el cual se realizó por sextuplicado.

3.4.2.1. Actividad de agua (a_w)

La actividad de agua se determinó a temperatura controlada a partir de unos 3 g de queso triturado, utilizando un higrómetro eléctrico de conductividad

(Novasina Lab MASTER-aw, Novasina, Suiza) (Fig. 3.7). En la cámara de medida, se determina la humedad relativa del aire, una vez alcanzado el equilibrio con la muestra, mediante un sensor de cloruro de litio que se encarga de medir la variación de la conductividad, directamente relacionada con la humedad relativa del aire.



Figura 3.7. Equipo Novasina Lab MASTER-aw utilizado para la medida de la actividad de agua.

La calibración del equipo se efectuó a dos temperaturas diferentes (15 y 25 °C) con la ayuda de sales de referencia estándar suministradas por el fabricante del equipo: LiCl, MgCl₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, NaCl, BaCl₂·2H₂O, y K₂SO₄.

3.4.2.2. Color

El color se midió mediante un colorímetro Croma Meter CR 300 (Minolta Camera Co, Japón) utilizando las coordenadas de color CIELab* con componente especular incluido con un diámetro de abertura de 8×10^{-3} m, tomando como referencia el iluminante C y un observador con un ángulo de 2 ° como sistema de referencia (Fig. 3.8 A). Previamente a la realización de las medidas de color, el equipo se calibró según las indicaciones del fabricante, utilizando una placa blanca de calibración (CR-A43).

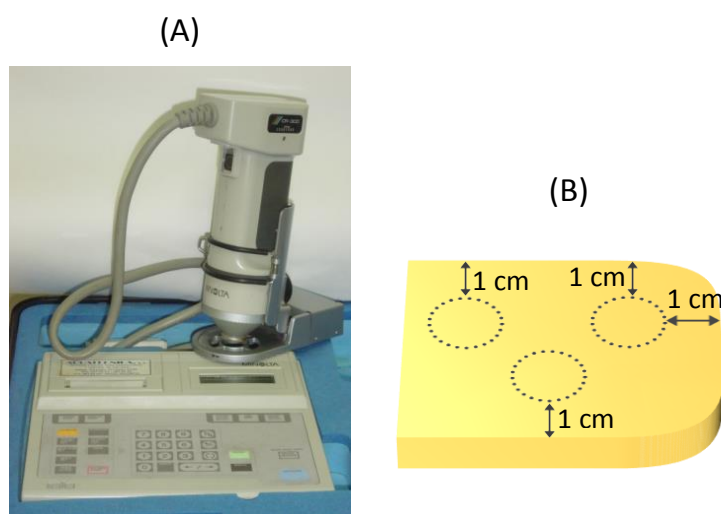


Figura 3.8. (A) Colorímetro Minolta CR-300. (B) Zonas de medida de color sobre la superficie de una loncha de queso.

El color se midió en la zona central de la superficie interna de una loncha de queso recién cortada (Fig. 3.8 B). Para cada una de las muestras se obtuvieron las coordenadas de color L^* (luminosidad) y b^* (componente cromática amarillo/azul). A partir de los valores medios de dichas coordenadas para cada loncha se calculó el índice de amarilleamiento Z (%; Ec. 21) (Del Caro et al., 2012).

$$Z = 100 \cdot \left(\frac{L^* + 16}{116} - \frac{b^*}{200} \right)^3 \quad (21)$$

3.4.2.3. Perfil de textura

Los ensayos del análisis del perfil de textura (TPA) se realizaron a partir de las muestras cilíndricas obtenidas según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1 (Fig. 3.3). Antes de la realización de las medidas, las muestras se envolvieron completamente en film plástico y se atemperaron durante una hora a 16 °C, en una cámara Radiber (modelo EC-240, Radiber, España) equipada con un controlador automático de temperatura en un intervalo de 0 a 50 °C, con una precisión de ± 0.1 °C.

El TPA se llevó a cabo utilizando una prensa universal de ensayo (Zwick Z100, Alemania) (Fig. 3.9). Los datos fueron procesados mediante el programa testXpert Machine de la misma casa comercial. El ensayo consistió en una doble compresión del 40 % de la altura original del cilindro, realizada con un pistón de base plana de 133.64 mm de diámetro. Este ensayo se realizó a una velocidad de desplazamiento del pistón de 0.5 mm s^{-1} , con una célula de carga de 100 kN y una precarga de 2 N.

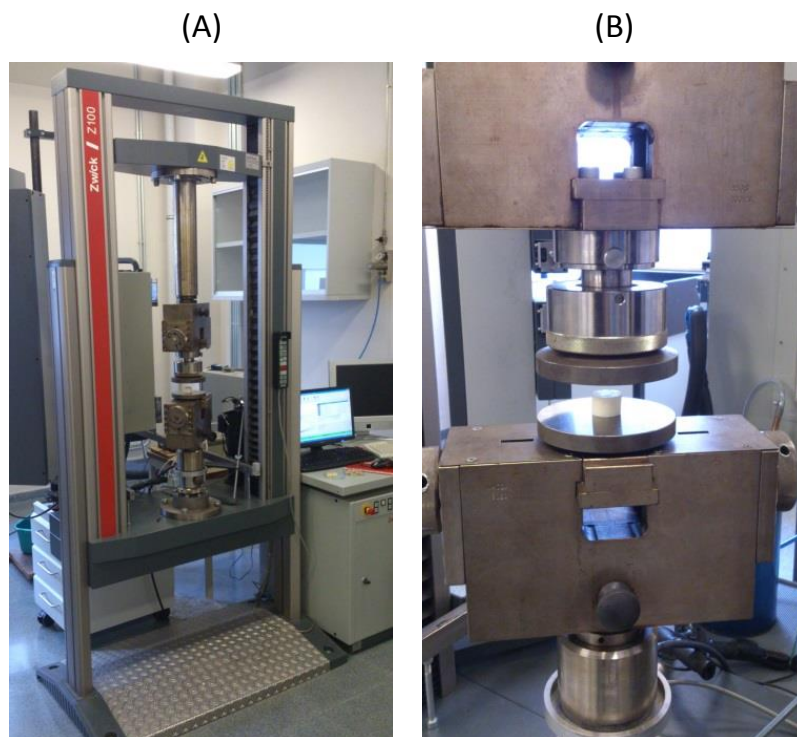


Figura 3.9. Análisis del perfil de textura. (A) Prensa universal de ensayo Zwick Z100. (B) Detalle de la célula de carga.

A partir del registro de las curvas fuerza-desplazamiento (Fig. 3.10) se determinaron los siguientes parámetros: dureza, definida como la fuerza máxima correspondiente al primer ciclo de compresión (*a-b*); elasticidad, definida como la altura recuperada durante el tiempo que transcurre entre el final de la primera compresión y el inicio de la segunda (*c-d*); y cohesividad, definida como la relación entre el área positiva de la fuerza de la segunda compresión (A_2) y el área de la

primera compresión (A_1). A partir de estos tres parámetros se calculó la gomosidad (dureza \times cohesividad) y la masticabilidad (gomosidad \times elasticidad).

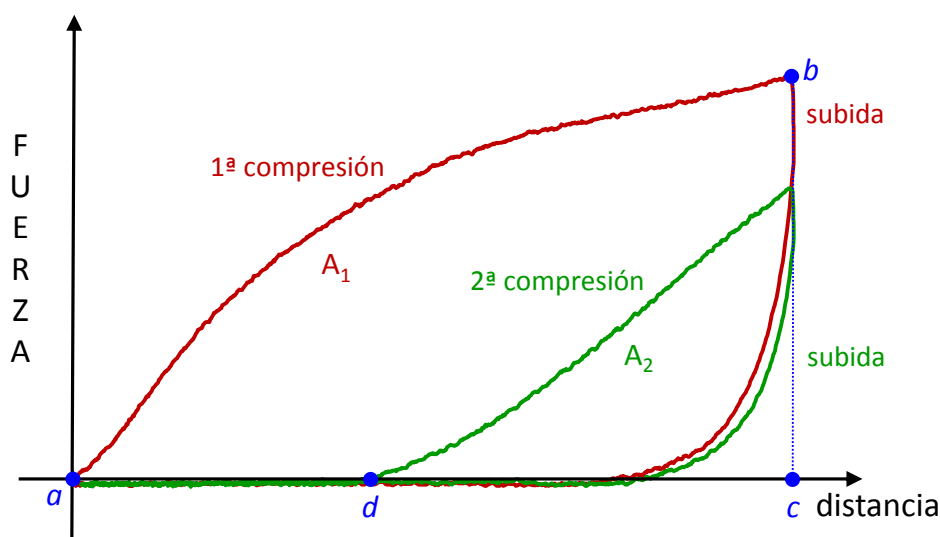


Figura 3.10. Análisis del perfil de textura. Curva fuerza vs. desplazamiento.

3.4.3. Análisis sensorial

El análisis sensorial descriptivo se realizó mediante un jurado de cata integrado por 11 jueces entrenados, formado por miembros de la *Associació pel Foment dels Aliments de les Illes Balears* (AFAIB). El análisis sensorial consistió en la evaluación de los parámetros de textura: elasticidad, firmeza, friabilidad e impresión de humedad; de la intensidad de olor y de aroma; y del regusto y la persistencia aromática global. Los parámetros fueron evaluados en una escala del 1 al 7 (escala de intensidad creciente) según la metodología descrita por Lavanchy et al. (1993) y Bérodiér et al. (1997).

Para la degustación del queso se cortaron las muestras siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.3.1 (Fig. 3.4). Previamente a la realización del análisis sensorial, las muestras se atemperaron al menos durante 1 h a 16 °C, en una cámara Radiber modelo EC-240 (descrita en el apartado 3.4.2.3).

Para cada muestra, a partir de la puntuación de todos los catadores, se obtuvieron la media y la desviación estándar de cada parámetro, y se rechazaron las puntuaciones de aquellos catadores cuya respuesta se encontrase fuera del intervalo de confianza (97.5 %) (Ramis Ramos y García Álvarez-Coque, 1988).

3.4.4. Análisis calorimétrico

El análisis calorimétrico se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) sobre muestras de queso de elaboración controlada del lote 2 con diferente contenido en humedad, obtenidas según el procedimiento descrito en el apartado 3.3. Para ello se colocaron aproximadamente 15–20 mg de muestra, pesada con una precisión de 0.1 mg (AB 204-S/FACT, Mettler-Toledo, España), en cápsulas de aluminio con sello hermético (TA Instruments, EEUU). Este análisis se repitió con muestras deshidratadas a 130 °C durante 20 min (Tunick, 1994), para evitar interferencias del agua y permitir una mejor observación de la fusión de las grasas.

Los ensayos de DSC se realizaron en un equipo Modulate Differential Scanning Calorimeter 2920 (TA Instruments, EEUU), dotado de una unidad de control automático de temperatura, y utilizando nitrógeno líquido como medio refrigerante. La calibración del equipo se llevó a cabo utilizando una muestra de indio, realizando un barrido desde 25 hasta 250 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Como referencia se utilizó una cápsula de aluminio vacía y sellada de las mismas características que las que contenían la muestra.

El programa de temperaturas utilizado para acondicionar la muestra fue (Tunick, 1994): atemperado a 60 °C durante 5 min, enfriado a -50 °C a una velocidad de 5 °C min⁻¹, y mantenimiento a -50 °C durante 5 min. Finalmente, la curva de DSC se obtuvo incrementando la temperatura hasta 50 °C a una velocidad de 5 °C min⁻¹.

A partir de los termogramas obtenidos se determinó el intervalo de temperaturas donde se produce la fusión de las grasas en las muestras de queso mallorquín.

3.4.5. Análisis del contenido en materia grasa y humedad mediante RMN de campo bajo

Los experimentos de resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo con un espectrómetro Minispec mq20 NMR Analyzer (Bruker, Alemania) (Fig. 3.11), conectado a un ordenador mediante el programa Bruker minispec (versión 2.58, Bruker, Alemania). El espectrómetro opera con una fuerza de campo magnético de 0.47 T, siendo la frecuencia de Larmor de 19.98 MHz para ^1H . La separación entre los polos es de 25 mm, y la temperatura de trabajo del imán es de 40.0 ± 0.1 °C. La frecuencia de operación se optimizó diariamente mediante la medición de una muestra patrón (E1405291, Bruker, Alemania).



Figura 3.11. Espectrómetro de RMN de campo bajo minispec mq20. Unidad magnética (izquierda) y electrónica (derecha).

Las medidas de RMN se realizaron sobre una cantidad determinada de muestra (entre 0.3 y 1.1 g) preparada según el procedimiento descrito en el apartado 3.3, y pesada con una precisión de 0.001 g (PB 303-S, Mettler-Toledo, España) sobre un trozo de film plástico, con el que se envolvió cada muestra para

evitar la evaporación del agua contenida en la misma durante el proceso de atemperado y medida. A continuación, las muestras se introdujeron en tubos de vidrio de 18 mm de diámetro diseñados para la sonda del equipo. Debido a la dependencia de la señal de RMN con la temperatura, previamente a la medición de las muestras, éstas se atemperaron durante al menos 30 min a 40 °C en una cámara Radiber (modelo EC-240, Radiber, España) equipada con un controlador automático de temperatura en un intervalo de 0 a 50 °C, con una precisión de ± 0.1 °C. Las medidas de RMN se llevaron a cabo por triplicado.

El análisis de RMN se realizó mediante la aplicación “Comb.Relax.” (CRelax) de Bruker, patentada por Guthausen et al. (2008), expuesta en detalle en el apartado 1.2.2.2 del capítulo de Introducción. Los parámetros de la secuencia de pulsos están optimizados para el análisis de grasa y agua en alimentos. La duración de los pulsos de 90 ° y 180 ° fue, respectivamente, de 15.44 y 30.86 μ s.

En cada análisis se adquirieron un total de 29 puntos T_1 ($k = 29$ ciclos; Fig. 1.3), donde el tiempo transcurrido entre los pulsos de 180 ° y 90 ° aumentó desde 20 ms (en el primer ciclo) hasta 3000 ms (en el vigésimo noveno). La secuencia de pulsos CPMG consistió en la aplicación de un pulso de 90 ° seguido de 100 pulsos de 180 ° en los 28 primeros ciclos, y de 500 pulsos en el último ciclo, siendo 1 ms el tiempo transcurrido entre dos pulsos de 180 ° consecutivos. Tras cada pulso de 180 ° se adquirió un punto T_2 , siendo el margen de adquisición de 0.2 ms. El tiempo transcurrido entre la adquisición de datos y el inicio del siguiente escaneo fue de 0.1 s. En total se realizaron dos escaneos por análisis.

Obtención de los modelos de calibración

Los contenidos en materia grasa y humedad de las muestras se determinaron experimentalmente mediante los métodos descritos en los apartados 3.4.1.1 y 3.4.1.2, respectivamente. Para establecer la correlación de los espectros de RMN con los parámetros de las muestras (contenido en materia grasa y/o humedad) se

utilizó el programa espectroscópico QUANT para OPUS (versión 5.5, Bruker, Alemania), diseñado para el análisis cuantitativo de espectros que muestran bandas considerablemente solapadas.

Las medidas de RMN se llevaron a cabo mediante el programa Bruker minispec Plus, e indicando en el programa el peso de cada muestra. Antes de medir las muestras de calibración se ajustó la ganancia del equipo utilizando la muestra con mayor cantidad de protones.

Mediante la herramienta "Setup Quant 2 Method" se establecieron los modelos de calibración para cada uno de los componentes individualmente, correlacionando cada espectro con su contenido en el componente de interés (humedad o materia grasa y humedad) por regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). Previamente, a cada uno de los espectros y de los valores de concentración experimental se le sustrajo el valor medio con la finalidad de centrar todos los datos sobre la media.

Una vez realizado el ajuste mediante el método de regresión PLS, se obtuvo un modelo de calibración que se mejoró mediante la selección de una o varias regiones del espectro sobre las que aplicar la regresión PLS, junto con la elección de uno o varios métodos de pre-procesado de los datos del espectro. Este procedimiento se llevó a cabo mediante una herramienta de optimización a través de la cual se seleccionan diferentes regiones del espectro en combinación con diversos métodos de pre-procesado de los mismos, al mismo tiempo que se evalúa cada uno de los modelos propuestos mediante el cálculo de la raíz cuadrada del error cuadrático medio ($RMSE$), y el coeficiente de determinación (r^2), ambos obtenidos por comparación de los datos experimentales con los calculados mediante validación cruzada. Dicha validación es realizada utilizando el espectro de cada replicado individualmente para tener en cuenta la desviación de la medida de RMN.

La selección del método de calibración más adecuado se realizó en función de los valores de $RMSE$ y r^2 obtenidos en la validación cruzada, así como de la capacidad del modelo para determinar la composición de un conjunto de muestras de validación externa.

Asimismo, durante la validación cruzada, se analizaron los datos experimentales del conjunto de muestras de calibración para detectar posibles espectros atípicos, que son muestras o medidas que se desvían de las observaciones normales. Dicha detección es realizada automáticamente por el programa siguiendo el procedimiento publicado por Haaland y Thomas (1988), descrito en el Anexo 1. De este modo, los espectros cuyos valores de concentración predichos por el modelo se desvían significativamente ($\alpha = 0.01$) de los valores reales deben ser eliminados antes de calcular el modelo de calibración definitivo para un componente determinado.

La calidad de un modelo de calibración depende en gran medida del rango seleccionado para crear dicho modelo, es decir, del número de factores necesarios para explicar las características del espectro (Bruker Corp., 2004). La selección del rango adecuado para explicar las características del espectro se realizó según el criterio estadístico de Haaland & Thomas (1988) ($\alpha = 0.25$) (Anexo 1).

3.4.6. Determinación de isotermas de sorción

A partir de muestras de queso del lote 3 obtenidas mediante la metodología descrita en el apartado 3.3, se determinó la actividad de agua a diferentes temperaturas (6.3, 12.2 y 18.2 °C), de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.1.

3.4.7. Determinación de curvas de secado

La variación de la humedad de las muestras con el tiempo de secado se obtuvo a partir de la medida del peso de las mismas a distintos intervalos de

tiempo durante todo el proceso de secado-maduración. La humedad se calculó a partir de la humedad inicial de las muestras.

Las medidas de peso se realizaron manualmente. Todos los experimentos de secado-maduración se llevaron a cabo por triplicado.

3.4.8. Determinación de contracción de volumen

La medida del volumen de muestras cilíndricas y cúbicas de 5 cm de arista, así como de piezas de queso enteras, se realizó con la ayuda de un pie de rey (± 0.05 mm). En las muestras cilíndricas se midió la longitud y el diámetro, mientras que en las muestras cúbicas y en las piezas enteras se midieron las distancias entre caras opuestas.

La medida de la contracción de volumen de las muestras cúbicas de 1 cm de arista se determinó por inmersión de 10 cubos de queso en agua destilada en una probeta de 100 ± 1 ml, midiéndose inmediatamente el incremento de volumen.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado, antes y después del proceso de secado.

3.4.9. Determinación de perfiles de humedad

3.4.9.1. Transferencia de materia unidimensional

Los perfiles de humedad se obtuvieron a partir de las muestras descritas en el apartado 3.3.2.2. Una vez eliminado el film plástico, los cilindros se segmentaron a lo largo de la dirección axial en unas 18–20 láminas de, aproximadamente, 2 mm de grosor, con la ayuda de un cortador de queso, y siguiendo el esquema de corte mostrado en la figura 3.12. La humedad de cada una de las lonchas se determinó mediante RMN, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.4.5, utilizando el modelo de calibración obtenido a partir de las muestras descritas en el Diseño I (apartado 3.2.2.1).

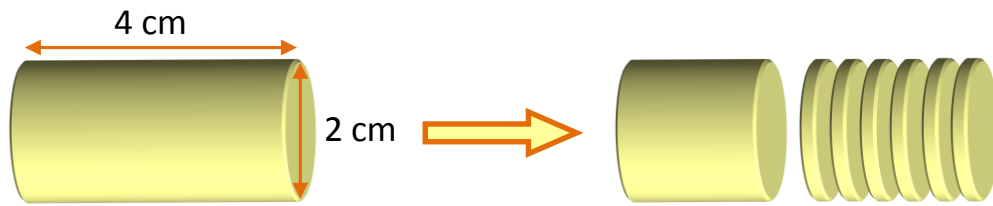


Figura 3.12. Esquema de corte para la obtención de la distribución del contenido en humedad. Transferencia de materia unidimensional.

3.4.9.2. Transferencia de materia tridimensional

Los perfiles de humedad se obtuvieron a partir de las muestras cúbicas de 5 cm de arista descritas en el apartado 3.3.2.3, mediante el esquema de corte mostrado en la figura 3.13, con la finalidad de determinar la distribución de humedad a lo largo de las direcciones perpendiculares del centro a las superficies de las caras (axial), y también a lo largo de las diagonales hasta los vértices (diagonal).

De acuerdo con la figura 3.13, se obtuvieron:

- Subvolumen tipo “a”: un subvolumen correspondiente al centro del cubo;
- Subvolumen tipo “b”: 8 subvolúmenes para cada dirección axial; y
- Subvolumen tipo “c”: 8 subvolúmenes para cada diagonal.

Las dimensiones de los subvolúmenes se expresan en función de L (arista) para un tiempo de secado determinado.

Debido al pequeño tamaño de los subvolúmenes, y con la finalidad de obtener una cantidad suficiente de muestra que permitiera una medida precisa del contenido en humedad, se midieron conjuntamente los dos subvolúmenes simétricos de una misma dirección axial (por ejemplo, los dos subvolúmenes denominadas como b_1 del eje x; Fig. 3.13 A). Por lo tanto, se midió el contenido en

humedad de subvolumenes simétricamente situados en cuatro posiciones: b_1 , b_2 , b_3 , b_4 (Fig. 3.13 A) a lo largo de cada dirección axial.

De igual modo, y debido a que los subvolumenes representativos de las diagonales presentaron un tamaño menor, se agruparon los cuatro subvolumenes simétricamente localizados en la misma posición a lo largo de dos de las diagonales, de manera que se midió el contenido en humedad de subvolumenes situados en cuatro posiciones a lo largo de la diagonal: c_1 , c_2 , c_3 , c_4 (Fig. 3.13 B).

De este modo, para cada muestra cúbica se dispuso de los datos correspondientes a tres distribuciones de humedad desde el centro hasta la superficie de las caras (una para cada dirección axial), y de dos distribuciones de humedad desde el centro hasta los vértices.

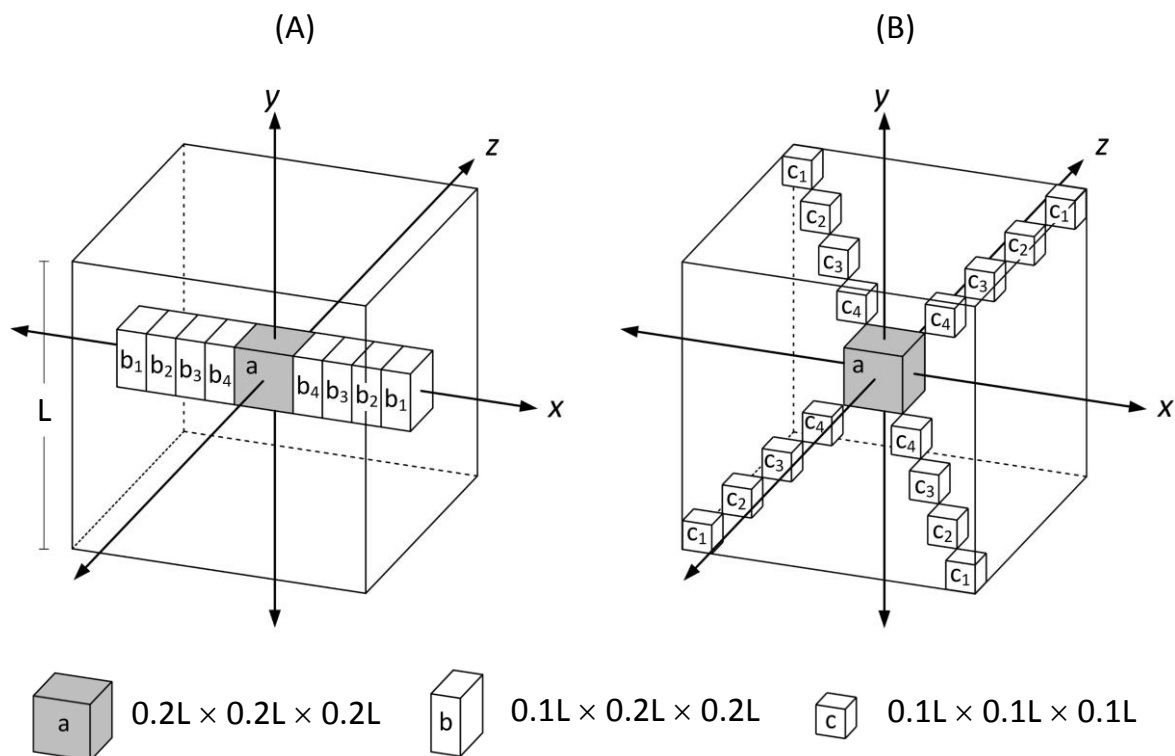


Figura 3.13. Esquema de corte para la obtención de la distribución del contenido en humedad a lo largo de la dirección axial (A), y diagonal (B). Transferencia de materia tridimensional.

El contenido en humedad de cada una de las muestras se determinó por RMN, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.4.5, utilizando el modelo de calibración obtenido a partir de las muestras descritas en el Diseño II (apartado 3.2.2.2).

3.5. EQUIPOS DE SECADO

Los experimentos de secado-maduración realizados en el presente trabajo se han llevado a cabo en tres equipos de secado diferentes, descritos a continuación.

3.5.1. Secadero de túnel asistido con bomba de calor

Se trata de un equipo perteneciente al Dewatering and Food Engineering Laboratory del Department of Energy and Process Engineering de la Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología (NTNU) y del instituto de investigación SINTEF-Energy Research, en Trondheim (Noruega). En la figura 3.14 se muestra un esquema de la instalación.

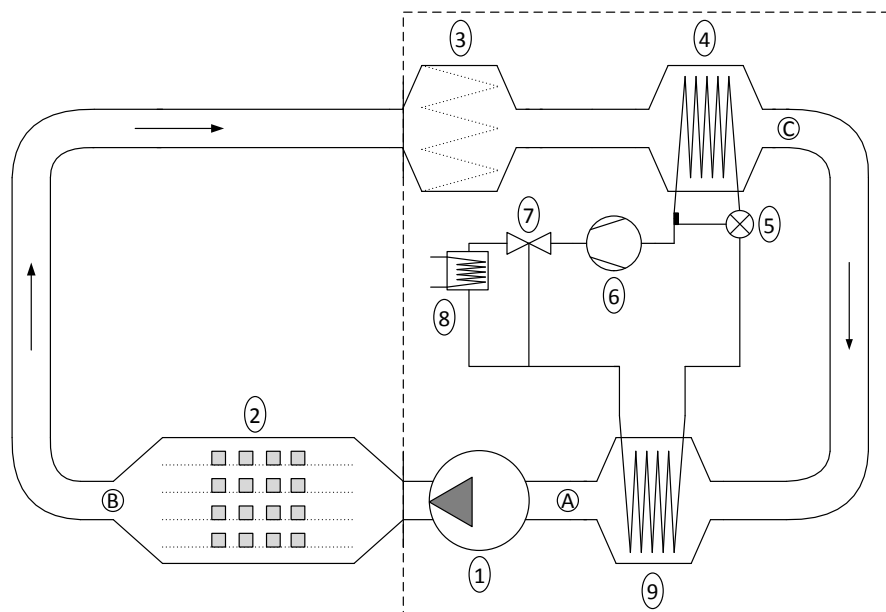


Figura 3.14. Esquema del secadero convectivo con bomba de calor a escala de laboratorio: 1, sistema de ventilación; 2, cámara de secado; 3, filtro de aire; 4, evaporador; 5, válvula de expansión; 6, compresor; 7, válvula de tres vías; 8, condensador externo; 9, condensador principal; A, aire caliente seco; B, aire húmedo; C, aire frío seco.

El equipo está provisto de una bomba de calor para mejorar la eficiencia energética del sistema de secado. Básicamente, este equipo consiste en dos

circuitos principales: el circuito de aire y el circuito de refrigeración. El aire de entrada (A) pasa a través de la cámara de secado (2) eliminando agua del producto. El aire húmedo (B) es dirigido hacia un evaporador (4) que lo deshumidifica y enfría, mientras que el calor latente de vaporización es absorbido por el refrigerante. El calor recuperado pasa a un condensador (9) donde el aire a baja temperatura y seco (deshumidificado) (C) absorbe el calor necesario para alcanzar la temperatura requerida en la cámara de secado. El aire de secado es recirculado para mejorar la eficiencia energética del sistema.

La temperatura se controla mediante un controlador de procesos (FCR, Corea) que actúa sobre la válvula de tres vías (7) para regular el caudal del líquido refrigerante que le llega al condensador (9). El sistema dispone de un condensador externo (8) para facilitar el trabajo a temperaturas bajas, de manera que permite trabajar dentro de un amplio intervalo de temperaturas, entre -20 y 100 °C, y con un aire muy seco.

La cámara de secado está provista de una puerta frontal para facilitar el manejo de las muestras. Consiste en un habitáculo rectangular de $25\text{ cm} \times 25\text{ cm} \times 50\text{ cm}$, donde se colocan las bandejas de rejilla (luz de 0.3 cm^2) que contienen las muestras. El aire de secado es impulsado dentro de la cámara mediante una soplante (CMP-820-2T, Axair Fans, Reino Unido), de manera que éste fluye de forma paralela a la dirección de las bandejas. La velocidad del flujo se mide con un anemómetro de hilo caliente (Digitron AF210, Digitron Instrumentation, Reino Unido). La velocidad de aire se selecciona actuando directamente sobre el variador de frecuencia (HFC-VWS, Japón).

3.5.2. Estufa de convección

Equipo perteneciente a los laboratorios del área de Ingeniería Química de la Universitat de les Illes Balears (UIB). Se trata de una estufa de circulación por aire forzado (Prebatem, J.P. Selecta, España), con regulación de temperatura desde 5

hasta $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$) mediante un microprocesador con lectura digital (Fig. 3.15). El sistema de calefacción y refrigeración se realiza por semiconductores (2), basándose en el efecto Peltier. El aire es impulsado por un grupo motor ventilador (4) hacia una cámara de atemperado (5), donde se hallan los semiconductores, proyectándose homogéneamente sobre las bandejas (6) que contienen las muestras, a una velocidad de $0.2\text{--}0.5\text{ m s}^{-1}$. La capacidad de la estufa es de 150 l, y la carga no puede sobrepasar el 70 % del volumen útil.

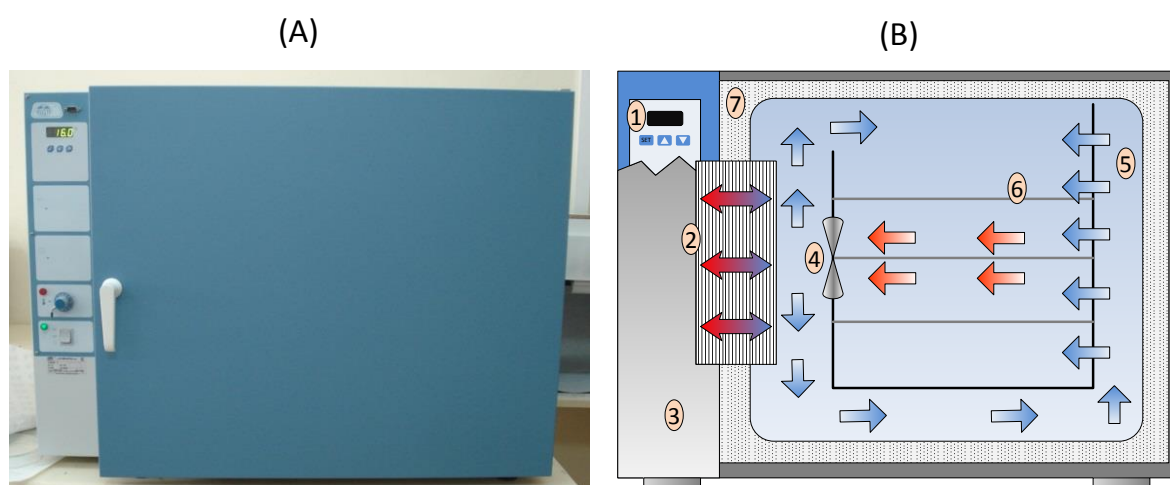


Figura 3.15. (A) Estufa de convección. (B) Esquema de la estufa vista desde la parte frontal: 1, regulador de temperatura; 2, semiconductores estáticos radiadores frío-calor; 3, cámara independiente para los elementos de regulación y control; 4, ventilador; 5, cámara de atemperado; 6, bandejas de acero inoxidable; 7, aislante térmico.

3.5.3. Secadero de convección

Con la finalidad de realizar experimentos de secado a velocidades de aire superiores a 0.5 m s^{-1} , se diseñó un dispositivo de secado a escala de laboratorio (Fig. 3.16 A) que se introdujo en el interior de una cámara frigorífica (1), ubicada en los laboratorios del área de Ingeniería Química de la UIB.

La cámara está provista de un controlador automático de temperatura, con una precisión de $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (V350-35-TA24, Unitronics, Israel). El secadero consiste

en una soplante (2) (CBB-80, Soler & Palau, Barcelona, España) provista de una válvula manual (3) para fijar la velocidad del aire. La salida de la soplante está conectada a un conducto que se bifurca en dos ramas verticales gemelas en cuyos extremos (4) hay dos rejillas (luz de 0.3 cm²) encajadas que ejercen la función de portamuestras o canastilla. La superficie de cada canastilla es circular de 20 cm de diámetro. En cada canastilla se colocaron un máximo de 4 muestras cúbicas de 5 cm de arista (Fig. 3.16 B).

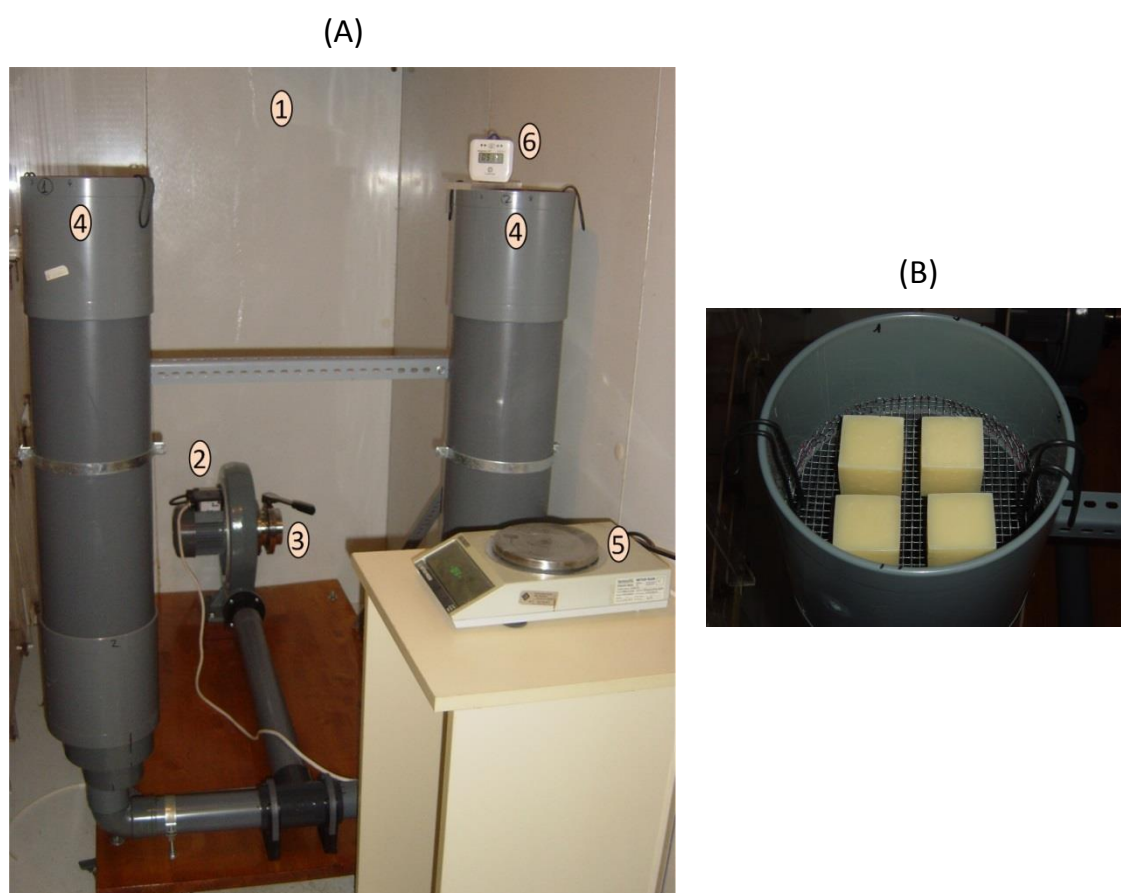


Figura 3.16. (A) Secadero convectivo a escala de laboratorio: 1, interior de la cámara frigorífica; 2, soplante; 3, válvula manual; 4, sistema portamuestras; 5, balanza; 6, sistema de registro de datos de humedad relativa y temperatura (Diligence EV N2013, Comark Limited, Reino Unido). (B) Sistema portamuestras.

3.6. MODELIZACIÓN

En este apartado se presentan los modelos utilizados para la descripción matemática de las isothermas de sorción de queso y de las cinéticas de secado, los métodos empleados para resolverlos, así como los métodos de identificación utilizados para determinar los parámetros de los diferentes modelos propuestos.

3.6.1. Isothermas de sorción

Una vez obtenidas las parejas de datos $W_{eq}-a_w$ para todo el intervalo de humedades estudiado (según la metodología descrita en el apartado 3.4.6), se procedió a la modelización de las isothermas de sorción, utilizando los modelos de GAB (Ec. 9), Halsey (Ec. 13), Henderson (Ec. 14), Oswin (Ec. 15) e Iglesias & Chirife (Ec. 16).

Los parámetros de los diferentes modelos utilizados para describir el comportamiento de las isothermas de equilibrio se identificaron a partir de los resultados experimentales usando la función “nlinfit” de Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU). Dicha función emplea el algoritmo de Gauss-Newton con modificaciones de Levenberg-Marquardt para estimar los parámetros de modelos no lineales por mínimos cuadrados (The MathWorks, 2007).

3.6.2. Cinéticas de secado

Asumiendo que, si bien pueden coexistir diferentes mecanismos, el mecanismo principal de transporte de materia durante el secado de queso es de tipo difusivo, las ecuaciones de gobierno representativas del transporte de materia se obtuvieron a partir del planteamiento del balance microscópico de materia combinado con la Ley de Fick. En las ecuaciones 22 y 23 se muestran las expresiones obtenidas para las geometrías de lámina infinita y paralelepípedica, respectivamente. Como hipótesis se admitió que el sólido era homogéneo e isótropo, que la geometría del mismo permaneció constante durante el proceso de

secado, y que la transferencia de energía entre el aire y el sólido fue muy rápida, por lo que el proceso fue considerado isoterma.

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef} \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right) \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(x,y,z,t)}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef} \frac{\partial W(x,y,z,t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial W(x,y,z,t)}{\partial y} \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef} \frac{\partial W(x,y,z,t)}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

donde W es el contenido en humedad local, y D_{ef} representa la difusividad efectiva.

Para resolver las ecuaciones en derivadas parciales que definen las ecuaciones de gobierno (Ecs. 22 y 23) son necesarias una condición inicial, y dos condiciones de contorno para cada una de las dimensiones del sólido.

Como condición inicial, se asumió que la distribución de humedad dentro del sólido al inicio del proceso era uniforme, e igual a la humedad inicial (W_0). En la ecuación 24 se muestra la condición inicial para una geometría de lámina infinita:

$$W(x,t)|_{t=0} = W_0; \quad \forall x \geq 0 \quad (24)$$

Para una geometría paralelepípedica la condición inicial sería aplicable a las tres direcciones espaciales (x, y, z).

Como condición de contorno se asumió que la transferencia de materia era simétrica respecto a los elementos de simetría del sólido. Para una geometría de lámina infinita esta condición de contorno se muestra en la ecuación 25:

$$\left. \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad \forall t \geq 0 \quad (25)$$

De igual modo, para una geometría paralelepípedica la condición de simetría sería equivalente en las tres direcciones espaciales (x, y, z).

La segunda condición de contorno hace referencia a la transferencia de materia entre la superficie del sólido y el aire que le rodea, y variará en función de si se considera o no despreciable el efecto de la resistencia externa sobre la transferencia de materia.

- Condición de equilibrio

En los casos en los que se consideró que el proceso de secado estaba controlado exclusivamente por el movimiento del agua en el interior del sólido, se asumió que la superficie del sólido alcanzó la humedad de equilibrio (W_{eq}) nada más entrar en contacto con el aire de secado. En este caso, la condición de contorno que expresa dicha suposición en el caso de una geometría de lámina infinita es:

$$W(x,t)\Big|_{x=L} = W_{eq} ; \quad \forall t \geq 0 \quad (26)$$

Para una geometría paralelepípedica la condición de equilibrio se aplicaría en la superficie de cada dirección espacial (x, y, z).

- Condición de transferencia de materia en la superficie por convección

En aquellos casos en los que se consideró importante el efecto de la resistencia externa sobre la transferencia de materia, la condición de contorno fue representada por la ecuación 27, para el caso de una geometría de lámina infinita. Igualmente, para una geometría paralelepípedica esta condición de contorno se aplicaría de forma equivalente para cada dirección espacial (x, y, z).

$$-D_{ef} \rho_{ss} \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{k_c P_M P_S}{R T_{abs}} (\varphi - \varphi_{\infty}) \quad (27)$$

En esta ecuación, ρ_{ss} representa la densidad del sólido seco, P_M el peso molecular del agua pura, R la constante universal de los gases, P_s la presión de saturación del agua pura, T_{abs} la temperatura absoluta, φ la humedad de equilibrio en la superficie, φ_∞ la humedad relativa en el seno del fluido, y k_c el coeficiente de transferencia de materia por convección.

3.6.2.1. Influencia de la temperatura y de la humedad sobre el coeficiente de difusión efectivo

La formulación de las ecuaciones de gobierno se realizó considerando que la difusividad efectiva era función de la temperatura, si bien podía serlo también del contenido en humedad local.

Por lo tanto, la representación de la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) se llevó a cabo mediante una ecuación de tipo Arrhenius (Ec. 18), y mediante una serie de ecuaciones en las que también se tuvo en cuenta el efecto de la humedad local sobre el coeficiente de difusión (Ecs. 28-31):

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[\frac{D_1}{R T_{abs}} \left(\frac{W}{W_0} \right)^{D_2} \right] \quad (28)$$

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[\frac{D_1}{R T_{abs}} \left(\frac{W}{W+1} \right)^{D_2} \right] \quad (29)$$

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[\frac{D_1}{R T_{abs}} + D_2 \left(\frac{W_0}{W} \right) \right] \quad (30)$$

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[\frac{D_1}{R T_{abs}} + D_2 \left(\frac{W}{W_0} \right) \right] \quad (31)$$

donde D_0 , D_1 y D_2 serían los parámetros del modelo para la estimación de la difusividad efectiva.

3.6.2.2. Métodos de resolución del modelo difusivo

La ecuación diferencial en derivadas parciales, representativa del modelo propuesto para el secado de sólidos, se resolvió mediante dos métodos diferentes dependiendo de si se consideró un coeficiente de difusión efectivo únicamente dependiente de la temperatura, o dependiente también de la humedad local.

3.6.2.2.1. Solución analítica

Cuando se consideró un coeficiente de difusión efectivo constante, la ecuación diferencial representativa de la transferencia de materia en una única dirección (Ec. 22), suponiendo un mecanismo difusivo, se resolvió analíticamente mediante el método de separación de variables, expresando las humedades en forma adimensional (Ec. 32). Se consideró que el coeficiente de difusión efectivo era constante y únicamente dependiente de la temperatura, que el proceso era isoterma, y que el volumen y la geometría del sólido permanecieron constantes durante todo el proceso.

$$\Psi(x,t) = \frac{W(x,t) - W_{eq}}{W_0 - W_{eq}} \quad (32)$$

La solución para el caso de una geometría de lámina infinita es la siguiente (Crank, 1975):

$$\Psi(x,t) = \sum_{v=1}^{\infty} \left[\frac{2 \operatorname{sen} \gamma_v}{\operatorname{sen} \gamma_v \cos \gamma_v + \gamma_v} \exp\left(-\frac{D_{ef}}{L^2} t \gamma_v^2\right) \cos\left(\gamma_v \frac{x}{L}\right) \right] \quad (33)$$

donde L es el semiespesor de la lámina, y γ_v los valores característicos, soluciones de la ecuación 34:

$$\gamma_v \operatorname{tg} \gamma_v = \frac{k_c L}{D_{ef}} \quad (34)$$

Cuando la resistencia externa es considerada despreciable, la solución en serie puede escribirse (Ec. 35):

$$\Psi(x,t) = 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{\nu-1}}{\left(\nu - \frac{1}{2}\right) \pi} \exp\left(-\left(\nu - \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{D_{ef}}{L^2} t\right) \cos\left(\left(\nu - \frac{1}{2}\right) \pi \frac{x}{L}\right) \right] \quad (35)$$

La humedad media se calcula integrando esta ecuación para todo el volumen considerado (Ec. 36):

$$\bar{\Psi}(t) = 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\left(\nu - \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2} \exp\left(-\left(\nu - \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{D_{ef}}{L^2} t\right) \right] \quad (36)$$

Para el caso de una geometría paralelepípedica, la solución tridimensional se obtiene como intersección de las soluciones correspondientes a tres láminas infinitas, es decir, como producto de tres soluciones unidimensionales.

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi(x,t) \cdot \Psi(y,t) \cdot \Psi(z,t) \quad (37)$$

3.6.2.2.2. Método numérico

En el caso de considerar la variación del coeficiente de difusión efectivo con el contenido en humedad local, la ecuación en derivadas parciales que define el proceso (Ec. 23) se resolvió numéricamente mediante el método de elementos finitos, utilizando la herramienta COMSOL Multiphysics® 3.4 (COMSOL Inc., EEUU).

La aplicación de este método supone la subdivisión del dominio de la función en una serie de subdominios, denominados elementos finitos. De este modo, la solución aproximada del problema se desarrolla en cada uno de los elementos.

En el caso de un cubo, al ser un problema tridimensional, el dominio se dividió en subdominios según las direcciones de transferencia de materia (x, y, z). Debido a la condición de simetría, se utilizó un octavo del cubo para simular el

proceso mediante la herramienta COMSOL. Se seleccionó como la mejor opción en términos de tiempo de cálculo, convergencia y precisión, una malla de $10 \times 10 \times 10$ elementos rectangulares con tamaños que decrecen semiexponencialmente desde el vértice del cubo donde la humedad es mayor, hacia las superficies externas que están en contacto con el aire de secado, tal y como se muestra en la figura 3.17.

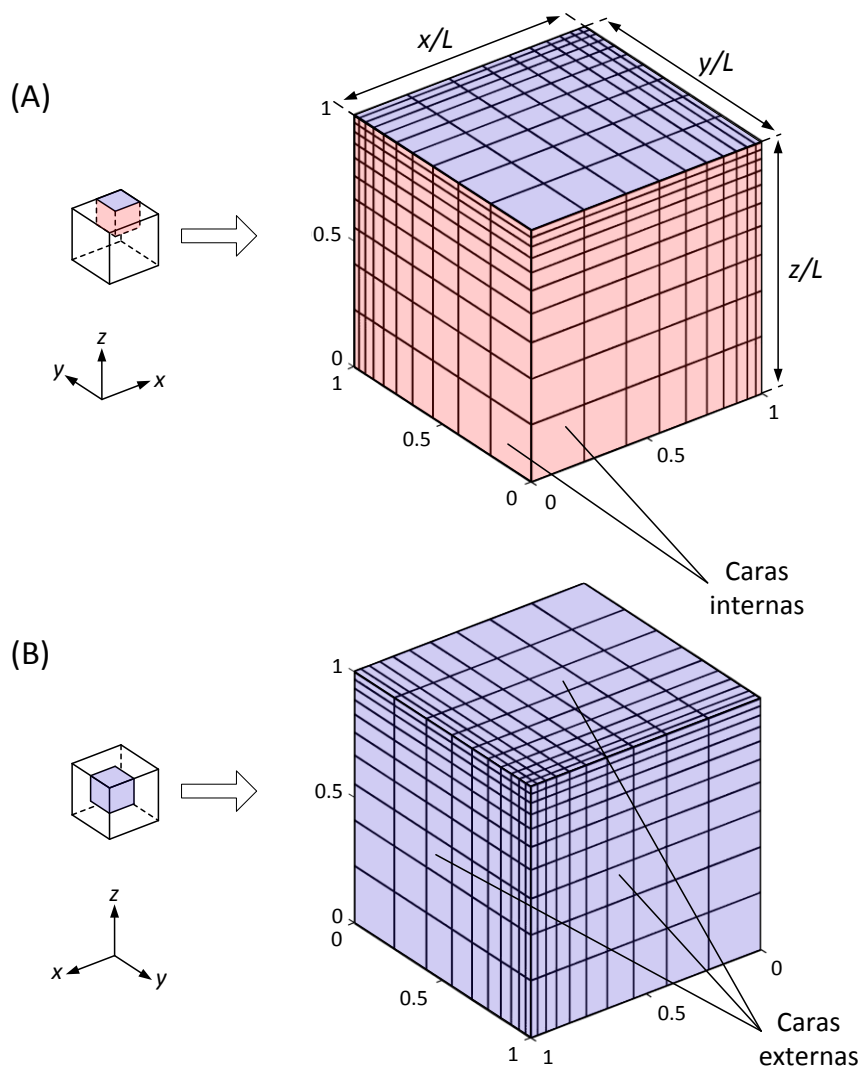


Figura 3.17. Discretización del dominio en subdominios (elementos) mediante COMSOL Multiphysics®. Detalle de las caras internas (A) y de las caras externas (B) del dominio.

3.6.2.3. Estimación del coeficiente de transferencia de materia por convección

El coeficiente de transferencia de materia por convección (k_c) se estimó mediante dos procedimientos diferentes, dependiendo del número de parámetros del modelo. En los modelos en los que se consideró que el coeficiente de difusión efectivo era únicamente dependiente de la temperatura, el coeficiente de transferencia de materia se identificó simultáneamente junto con la difusividad efectiva. Sin embargo, cuando se tuvo en cuenta la dependencia de la difusividad efectiva con el contenido en humedad local, el coeficiente de transferencia de materia se calculó a partir de correlaciones empíricas para materiales con geometría cúbica inmersos en fluidos obtenidas de la bibliografía (Culham et al., 2001), tal y como se detalla en el Anexo 2.

3.6.2.4. Identificación paramétrica

La identificación de los parámetros de los modelos se realizó por comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante los modelos. Para ello se planteó un problema de optimización en el que las variables decisorias fueron los parámetros a determinar, y la función objetivo a minimizar se formuló basándose en la diferencia entre los resultados experimentales y los calculados por el modelo. La identificación de los parámetros se realizó a partir de la minimización de la función objetivo mediante métodos de regresión no lineal. Para ello se utilizaron las funciones “nlinfit” y “fminsearch” del programa Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU).

La función “nlinfit” estima los coeficientes de una función de regresión no lineal así como el error estándar asociado a cada coeficiente utilizando el método de mínimos cuadrados, de acuerdo al algoritmo de Gauss-Newton con las modificaciones de Levenberg-Marquardt para la convergencia global. La función

“fminsearch” utiliza el método Simplex para hallar el mínimo de una función no lineal, multivariable y sin restricciones (The MathWorks, 2007).

La función “nlparci” se utilizó para calcular los intervalos de confianza (95 %) de los parámetros estimados.

3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

3.7.1. Univariable

El análisis univariable se llevó a cabo mediante el programa SPSS® 14.0 (SPSS Inc., EEUU). Se determinaron los valores medios y desviaciones estándar de los resultados obtenidos a partir de las determinaciones realizadas para cada uno de los parámetros químicos, físicos y sensoriales, considerando el grado de maduración como variable independiente. Los resultados se sometieron a un análisis simple de varianza (ANOVA) y se estudiaron los valores medios obtenidos mediante el test de comparaciones múltiples *post hoc* de Tukey, con un nivel de probabilidad del 95 %.

3.7.2. Multivariable

El análisis multivariable se realizó sobre los parámetros químicos, físicos y sensoriales que mostraron un mayor grado de significación respecto al grado de maduración, mediante el programa SPSS® 14.0 (SPSS Inc., EEUU).

3.7.2.1. Análisis de componentes principales (ACP)

El ACP se realizó en base a la matriz de correlaciones, sin aplicar rotación y tomando como criterio de corte los valores propios superiores a la unidad (Piggott & Sharman, 1986). Las puntuaciones factoriales se calcularon por el método de regresión.

3.7.2.2. Análisis de conglomerados o clusters de variables (ACV)

El ACV se aplicó sobre el conjunto de datos estandarizado. El método aglomerativo utilizado fue la vinculación inter-grupos, y la medida de distancia o similitud fue la distancia euclídea al cuadrado.

3.7.2.3. Análisis Discriminante (AD)

El AD se llevó a cabo utilizando el método de inclusión por pasos, utilizando el estadístico lambda de Wilks, y como criterios de entrada y salida, los valores de F de 3.84 y 2.71, respectivamente. Con el objetivo de comprobar la eficacia de las funciones de clasificación, se aplicó el método de validación cruzada, el cual clasifica cada caso (o muestra) mediante unas nuevas funciones de clasificación calculadas con todos los datos excepto el caso que se pretende clasificar.

3.7.3. Validación de modelos matemáticos

Se realizó el análisis de regresión lineal entre los valores calculados y los correspondientes experimentales, con un nivel de confianza del 95 %, y se determinaron los intervalos de predicción y de confianza de los parámetros ajustados mediante la herramienta “Curve Fitting Toolbox” de Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU). Asimismo, se utilizó el test de Lilliefors para determinar si los residuos obtenidos presentaban una distribución normal, utilizando la función “lillietest” de Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU) con un nivel de significación del 5 %.

Adicionalmente, la bondad de los ajustes obtenidos con los diferentes modelos utilizados se evaluó a partir de diferentes criterios estadísticos, como el porcentaje de varianza explicada el modelo (*VAR*; Ec. 38), el porcentaje de error relativo medio (*ERM*; Ec. 41) y la raíz cuadrada del error cuadrático medio (*RMSE*; Ec. 42).

- Porcentaje de varianza explicada (*VAR*)

El porcentaje de varianza explicada (Simal et al., 2007; Pojić et al., 2010) o varianza relativa explicada por el modelo respecto a la varianza total de los datos, se determinó por comparación entre los resultados experimentales y aquellos proporcionados por los modelos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$VAR = 100 \left(1 - \frac{\sigma_{yx}^2}{\sigma_y^2} \right) \quad (38)$$

donde la desviación estándar total (σ_y) y la desviación estándar de la estimación (σ_{yx}) están definidas por las ecuaciones 39 y 40, respectivamente:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{exp_i} - \bar{V}_{exp})^2}{N-1}} \quad (39)$$

$$\sigma_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{exp_i} - V_{cal_i})^2}{N-N_p}} \quad (40)$$

donde V representa la variable de interés, y los subíndices *exp* y *cal* hacen referencia a los datos experimentales y calculados, respectivamente; \bar{V}_{exp} es el promedio de los datos experimentales; N es el número de datos utilizados en el ajuste; y N_p es el número de parámetros del modelo.

- Error relativo medio (ERM)

El error relativo medio (Ec. 41) (Dogan et al., 2010; Sahu & Das, 2010) determina la diferencia entre los valores calculados y los experimentales respecto a los valores experimentales. Se expresa como porcentaje.

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_{exp_i} - V_{cal_i}|}{V_{exp_i}} \quad (41)$$

- Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE)

La raíz cuadrada del error cuadrático medio (Ec. 42) (Mahesar et al., 2010; Cerretani et al., 2011) es una medida del error estándar del componente aleatorio en la estimación. Se expresa en las mismas unidades de los parámetros.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{exp_i} - V_{cal_i})^2}{N}} \quad (42)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se van a presentar los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo de investigación. Dicha presentación se ha distribuido en tres bloques.

En primer lugar, se expondrán los resultados obtenidos en el estudio de caracterización del queso de Mallorca, y el análisis de los mismos mediante el uso de técnicas estadísticas univariable y multivariable.

Se validará el uso de técnicas de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en materia grasa y humedad en queso, y como herramienta para el análisis de la transferencia de materia durante el proceso de secado-maduración del queso mallorquín.

Por último, se describirán los resultados obtenidos en relación al estudio y modelización del proceso de secado-maduración de queso mallorquín en base a los resultados de las curvas de secado y de los perfiles de humedad.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL QUESO MALLORQUÍN

Con el fin de estudiar las características fisicoquímicas y sensoriales del queso mallorquín, en primer lugar se presentan los resultados obtenidos en las determinaciones de los parámetros químicos, físicos y sensoriales considerando tres grados de maduración, establecidos por los propios elaboradores: semicurado (hasta 2 meses de maduración), curado (de 2 a 6 meses de maduración) y añejo (maduración superior a 6 meses). Los resultados se muestran en forma de medias, desviaciones estándar e intervalos de confianza (95 %), junto con los resultados del análisis de varianza (ANOVA) considerando el grado de maduración como variable independiente. Además del análisis de varianza, los valores medios se comparan mediante el test de Tukey con un nivel de significación del 5 %.

Los resultados obtenidos para los parámetros químicos, físicos y sensoriales se compararán con datos obtenidos de la bibliografía para diferentes quesos de pasta prensada, especialmente con el queso Mahón-Menorca elaborado a partir de leche pasteurizada, ya que, como el queso mallorquín, se trata de un queso de leche de vaca, de pasta prensada, no cocida, y salado por inmersión en salmuera. Cabe mencionar que los estados de maduración del queso Mahón-Menorca a los que se hará referencia corresponden a un tiempo de maduración superior al queso mallorquín: de 2 a 5 meses el queso semicurado, entre 5 y 10 meses el curado, y superior a 10 meses el queso añejo.

Posteriormente, se expondrán los resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas de análisis multivariable (análisis de componentes principales, análisis de *clusters* y análisis discriminante), con la finalidad de sintetizar la información obtenida y ayudar a interpretar el conjunto de datos experimentales.

4.1.1. Análisis estadístico univariable

4.1.1.1. Características químicas

En la tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos en las determinaciones de los parámetros químicos en el queso mallorquín. Como puede observarse en dicha tabla, el contenido en extracto seco aumentó significativamente ($p < 0.001$) con el grado de maduración, apreciándose un incremento de un 20 %, aproximadamente, al pasar de quesos semicurados a añejos. El aumento del contenido en extracto seco es consecuencia de la pérdida de agua que tiene lugar durante el proceso de secado-maduración.

Este comportamiento ha sido descrito por numerosos autores en diferentes tipos de queso de pasta prensada, como por ejemplo, en los quesos Mahón-Menorca (Frau et al., 1997b), Idiazábal (Pérez-Elortondo et al., 1999), Prato (Cichoscki et al., 2002), Manchego (Poveda et al., 2004b), Ras (Awad, 2006), Reggianito (Ceruti et al., 2012), Majorero (Fresno & Álvarez, 2012) y Murcia al Vino (Boutoial et al., 2013).

Los resultados experimentales del contenido en extracto seco obtenidos en el queso mallorquín concuerdan con la mayoría de los valores encontrados en la bibliografía para quesos de pasta prensada (Tabla 4.2); el contenido en extracto seco del queso mallorquín en los diferentes estados de maduración fue similar a los publicados por Frau et al. (1997b) en el queso Mahón-Menorca semicurado, curado y añejo. Asimismo, Awad (2006) observó valores de extracto seco en el queso Ras entre los 60 y 180 días de maduración similares a los obtenidos en el queso mallorquín curado; mientras que San Martín-González et al. (2007) obtuvieron un contenido en extracto seco en el queso Cheddar con 65 días de maduración comprendido entre los del queso mallorquín semicurado y curado; al igual que Ceruti et al. (2012) en el queso Reggianito tras 6 meses de maduración. Sin embargo, Wolf et al. (2010) publicaron valores superiores (entre 65.2 y 69.2 %)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en queso Reggianito comercial con una maduración superior a los 6 meses, que serían comparables al valor obtenido en el queso mallorquín curado. Por otro lado, López et al. (2008) publicaron un contenido en extracto en queso Emmental francés con 70 días de maduración similar al queso mallorquín semicurado.

Tabla 4.1. Composición química del queso mallorquín. Valores medios, desviaciones estándar (DS), intervalos de confianza (ic), ANOVA y test de comparaciones múltiples de Tukey¹.

Parámetro	Tipo	Media ± DS	ic al 95%		F	p
			inferior	superior		
Extracto seco (%)	semi	61.2 ± 3.6a	60.3	62.1	114.9	*
	curado	66.9 ± 4.0b	65.7	68.1		
	añejo	73.9 ± 3.6c	72.5	75.3		
Materia grasa (kg 100 kg ss ⁻¹)	semi	52.5 ± 2.5a	51.9	53.1	1.9	NS
	curado	51.8 ± 1.9a	51.2	52.4		
	añejo	52.7 ± 1.5a	52.1	53.3		
Proteína (kg 100 kg ss ⁻¹)	semi	38.8 ± 1.7ab	38.4	39.2	3.5	NS
	curado	38.2 ± 1.2a	37.8	38.6		
	añejo	39.0 ± 1.3b	38.5	39.5		
Nitrógeno no proteico (kg 100 kg ss ⁻¹)	semi	0.50 ± 0.22a	0.45	0.55	57.9	*
	curado	0.78 ± 0.21b	0.72	0.84		
	añejo	1.18 ± 0.46c	1.01	1.35		
NaCl (kg 100 kg ss ⁻¹)	semi	3.0 ± 0.5a	2.9	3.1	0.5	NS
	curado	3.1 ± 0.4a	3.0	3.2		
	añejo	3.1 ± 0.2a	3.0	3.2		
Cenizas (kg 100 kg ss ⁻¹)	semi	6.6 ± 0.5a	6.5	6.7	0.6	NS
	curado	6.5 ± 0.4a	6.4	6.6		
	añejo	6.6 ± 0.5a	6.4	6.8		
pH	semi	5.2 ± 0.1a	5.2	5.2	2.2	NS
	curado	5.2 ± 0.1a	5.2	5.2		
	añejo	5.3 ± 0.2a	5.2	5.4		

¹ Los valores seguidos de letras diferentes en un mismo parámetro indican diferencias estadísticamente significativas (test de comparaciones múltiples de Tukey; $p < 0.05$).

p , nivel de significación: *, $p < 0.001$; NS, no significativo.

Tabla 4.2. Contenido en extracto seco de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	Extracto seco (%)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	61.2	Semicurado (2-5 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1997b)
	67.2	Curado (5-10 meses)			
	74.9	Añejo (> 10 meses)			
Idiazabal	65.3	Tierno (30-60 días)	Oveja	No cocida	Pérez-Elortondo et al. (1999)
	73.6	Semicurado (120-180 días)			
	80.2	Curado (270-360 días)			
Prato	69.2	60 días	Vaca	Semi cocida	Cichoscki et al. (2002)
Manchego	60.5	60 días	Oveja	No cocida	Poveda et al. (2004b)
	66.9	120 días			
	68.9	150 días			
Ras	66.8	60 días	Vaca o mezcla vaca/búfala	Semi cocida	Awad (2006)
	67.3	120 días			
	67.6	180 días			
Cheddar	64.0	65 días	Vaca	Semi cocida	San Martín-González et al. (2007)
Emmental	62.1	70 días	Vaca	Cocida	Lopez et al. (2008)
Reggianito	65.0-69.2 (67.3 ± 1.5)	≥ 6 meses	Vaca	Cocida	Wolf et al. (2010)
Ibores	62.7	90 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)

Tabla 4.2. (continuación) Contenido en extracto seco de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	Extracto seco (%)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Reggianito	63.9	180 días	Vaca	Cocida	Ceruti et al. (2012)
Majoreo	61.2	30 días (Semicurado)	Cabra o mezcla	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)
	66.9	90 días (Curado)	cabra/oveja ($\leq 15\%$)		
Kefalograviera	62.2	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
Ladotyri Mytilinis	67.5	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
San Michali	65.8	≥ 4 meses	Vaca	Semi cocida	Nega & Moatsou (2012)
Graviera Kritis	66.2	≥ 3 meses	Oveja	Cocida	
Graviera Naxou	64.2	70–80 días	Vaca o mezcla vaca/oveja o cabra ($\leq 20\%$)	Cocida	
Murcia al Vino	62.4	80–100 días	Cabra	No cocida	Boutoia et al. (2013)

Entre las referencias a los diferentes quesos de vaca encontradas en la bibliografía, únicamente el queso Prato presentó un contenido en extracto seco muy elevado, alcanzando un 69.2 % tras 60 días de maduración (Cichoscki et al., 2002), valor que sería comparable al queso mallorquín con un grado de maduración entre curado y añejo.

Comparado con quesos elaborados a partir de leche de oveja y/o cabra, en la bibliografía se han encontrado valores de contenido en extracto seco similares a los determinados en el queso mallorquín (Tabla 4.2); como por ejemplo en el queso Manchego (Poveda et al., 2004b), Ibores (Delgado et al., 2011), Majorero (Fresno & Álvarez, 2012) y Murcia al Vino (Boutoial et al., 2013). Únicamente en el queso Idiazábal se observaron contenidos en extracto seco superiores al queso mallorquín, con valores comprendidos entre 65.3 % a los 30–60 días de maduración, y 80.2 % a los 270–360 días de maduración (Pérez-Elortondo et al., 1999).

Respecto al contenido en materia grasa del queso mallorquín, tal y como cabría esperar no se observaron diferencias significativas entre los quesos pertenecientes a los diferentes estados de maduración, siendo el contenido en materia grasa promedio de $52.3 \pm 0.5 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$. Otros autores tampoco encontraron diferencias significativas en el contenido en materia grasa en los quesos Mahón-Menorca, Prato, Ras y Murcia al Vino, con distinto tiempo de maduración (Frau et al., 1997b; Cichoscki et al., 2002; Awad, 2006; y Boutoial et al., 2013; respectivamente).

La bibliografía encontrada sobre el contenido en materia grasa en quesos de pasta prensada muestra intervalos comprendidos entre 37.0 y 60.7 kg 100 kg ss⁻¹ (Tabla 4.3). Si se compara el contenido en materia grasa del queso mallorquín con otros quesos de leche de vaca, se puede observar que, independientemente del grado de maduración, el queso mallorquín mostró un contenido en materia grasa ligeramente superior al determinado en los quesos Mahón-Menorca (Frau et al., 1997b), Prato (Cichoscki et al., 2002), Ras (Awad, 2006) y Emmental (López et al., 2008), cuyos contenidos en materia grasa fueron de unos 50 kg 100 kg ss⁻¹. Sin embargo, Wolf et al. (2010) publicaron valores de contenido en materia grasa en el queso Reggianito muy inferiores (entre 37.0 y 44.0 kg 100 kg ss⁻¹), así como Nega y Moatsou (2012) en el queso griego San Michali; mientras que San Martín-González et al. (2007) obtuvieron un contenido en materia grasa superior en el queso Cheddar.

En el caso de los quesos de pasta prensada elaborados a partir de leche de oveja y/o cabra encontrados en la bibliografía, Delgado et al. (2011), López et al. (2012) y Boutoial et al. (2013) observaron valores del contenido en materia grasa muy superiores en los quesos Ibores y Murcia al Vino (alrededor de 60 kg 100 kg ss⁻¹); mientras que los contenidos en materia grasa publicados para el queso Majorero (Fresno & Álvarez, 2012) y el queso griego Kefalograviera (Nega & Moatsou, 2012) fueron similares a los valores encontrados para los quesos Mahón-Menorca, Prato, Ras y Emmental (Frau et al., 1997b; Cichoscki et al., 2002; Awad, 2006; y López et al., 2008; respectivamente), y ligeramente inferiores al contenido en materia grasa del queso mallorquín.

Tabla 4.3. Contenido en materia grasa de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica

Queso	Materia grasa (kg 100 kg ss ⁻¹)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	50.0 ± 1.0	Semicurado a añejo	Vaca	No cocida	Frau et al. (1997b)
Prato	50.5 ± 1.2	30-60 días	Vaca	Semi cocida	Cichoski et al. (2002)
Ras	50.4 ± 0.1	60-180 días	Vaca o mezcla vaca/búfala	Semi cocida	Awad (2006)
Cheddar	56.0	65 días	Vaca	Semi cocida	San Martín-González et al. (2007)
Emmental	50.0 ± 1.8	70 días	Vaca	Cocida	López et al. (2008)
Reggianito	37.0-44.0 (40.9 ± 3.5)	≥ 6 meses	Vaca	Cocida	Wolf et al. (2010)
Ibores	57.6	90 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
Majorero	50.5 ± 0.6	30-90 días	Cabra o mezcla cabra/oveja (≤ 15 %)	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)
Murcia al Vino	60.7 ± 1.2	45 días	Cabra	No cocida	López et al. (2012)

Tabla 4.3. (continuación) Contenido en materia grasa de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	Materia grasa (kg 100 kg ss ⁻¹)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Kefalograviera	50.0	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
Ladotyri Mytilinis	53.2	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	Nega & Moatsou (2012)
San Michali	38.7	≥ 4 meses	Vaca	Semi cocida	
Graviera Kritis	52.4	≥ 3 meses	Oveja	Cocida	
Graviera Naxou	49.8	70–80 días	Vaca o mezcla vaca/oveja o cabra (≤ 20 %)	Cocida	
Murcia al Vino	59.7 ± 1.6	80–100 días	Cabra	No cocida	Boutoia et al. (2013)

Respecto al contenido en proteína del queso mallorquín, tal y como cabría esperar no se hallaron diferencias significativas entre los quesos con diferente grado de maduración, siendo el contenido medio de $38.7 \pm 0.4 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$. Otros autores tampoco observaron diferencias significativas en el contenido en proteína en quesos con diferente tiempo de maduración (Frau et al., 1997b; Cichoski et al., 2002; Poveda et al., 2004b; Awad, 2006).

El contenido en proteína del queso mallorquín se encuentra dentro del intervalo publicado para diferentes quesos de pasta prensada de leche de vaca y oveja (Tabla 4.4). Los quesos de cabra Ibores (Delgado et al., 2011), Majorero (Fresno & Álvarez, 2012) y Murcia al Vino (López et al., 2012; Boutoial et al., 2013) presentaron un contenido en proteína inferior (entre 32.8 y $36.3 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$); mientras que el queso Manchego (de oveja) (Poveda et al., 2004b) y queso de vaca Ras (Awad, 2006) mostraron contenidos en proteína similares al queso mallorquín.

Comparado con otros quesos de vaca, los queso Mahón-Menorca (Frau et al., 1997b), Prato (Cichoski et al., 2002), Reggianito (Wolf et al., 2010) y San Michali (Nega & Moatsou, 2012) mostraron un contenido en proteína superior al queso mallorquín, siendo los dos últimos los que presentaron el mayor contenido promedio en proteína (por encima de $47 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$); mientras que en el queso Cheddar (San Martín-González et al., 2007) el contenido en proteína fue ligeramente inferior al del queso mallorquín.

Tabla 4.4. Contenido en proteína de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	Proteína (kg 100 kg ss ⁻¹)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	42.1 ± 2.9	Semicurado a añejo	Vaca	No cocida	Frau et al. (1997b)
Prato	41.6 ± 1.1	30–60 días	Vaca	Semi cocida	Cichoski et al. (2002)
Manchego	38.3 ± 0.2	60–150 días	Oveja	No cocida	Poveda et al. (2004b)
Ras	39.3 ± 0.6	60–180 días	Vaca o mezcla vaca/búfala	Semi cocida	Awad (2006)
Cheddar	37.3	65 días	Vaca	Semi cocida	San Martín-González et al. (2007)
Reggianito	43.6–59.5 (47.6 ± 3.4)	≥ 6 meses	Vaca	Cocida	Wolf et al. (2010)
Ibores	36.3	90 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
Majorero	33.6 ± 2.7	30–90 días	Cabra o mezcla cabra/oveja (≤ 15 %)	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)
Murcia al Vino	33.7 ± 2.7	45 días	Cabra	No cocida	López et al. (2012)

Tabla 4.4. (continuación) Contenido en proteína de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura).
Revisión bibliográfica.

Queso	Proteína (kg 100 kg ss ⁻¹)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Kefalograviera	39.3	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
Ladotyri Mytilinis	39.5	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
San Michali	49.4	≥ 4 meses	Vaca	Semi cocida	Nega & Moatsou (2012)
Graviera Kritis	41.7	≥ 3 meses	Oveja	Cocida	
Graviera Naxou	42.5	70-80 días	Vaca o mezcla vaca/oveja o cabra (≤ 20 %)	Cocida	
Murcia al Vino	32.8 ± 0.1	80-100 días	Cabra	No cocida	Boutoal et al. (2013)

Por otro lado, los tres tipos de queso mallorquín presentaron diferencias significativas ($p < 0.001$) respecto al contenido en nitrógeno no proteico (NNP), observándose un incremento superior al 130 % al pasar de quesos semicurados a añejos. Estas diferencias estarían en concordancia con el proceso de proteólisis que tiene lugar durante la maduración del queso (Sihufe et al., 2010).

El aumento de los niveles de NNP durante el proceso de maduración ha sido observado en diferentes tipos de queso, como el queso Mahón-Menorca al comparar los diferentes estados de maduración (Frau et al., 1997b), el queso Manchego afinado durante 150 días (Poveda et al., 2004a), y el queso Cheddar tras 8 meses de maduración (Hannon et al., 2005), entre otros.

Los contenidos en NNP del queso mallorquín curado ($0.78 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$) y añejo ($1.18 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$) fueron superiores a los publicados por Frau et al. (1997b), respectivamente, para el queso Mahón-Menorca curado ($0.73 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$) y añejo ($0.84 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$), lo cual podría ser indicativo de un mayor grado de proteólisis en el queso mallorquín, especialmente en los quesos añejos (Tabla 4.5).

Comparado con otros quesos de pasta prensada elaborados a partir de leche de vaca (Tabla 4.5), los valores de NNP obtenidos en el queso mallorquín concuerdan con los publicados para el queso Reggianito con un tiempo de maduración superior a los 6 meses, cuyo contenido en NNP estuvo comprendido entre 0.85 y $1.52 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$ (Wolf et al., 2010); y para dos variedades de queso griego: Graviera Naxou madurado durante 70–80 días ($0.54 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$), y San Michali ($0.89 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$) con una maduración superior a 4 meses; así como para otras variedades de queso griego elaboradas a partir de leche de oveja y/o cabra (Nega & Moatsou, 2012).

Tabla 4.5. Contenido en nitrógeno no proteico (NNP) de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	NNP (kg 100 kg ss ⁻¹)	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	0.51 0.73 0.84	Semicurado (2-5 meses) Curado (5-10 meses) Añejo (> 10 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1997b)
Reggianito	0.85-1.52 (1.19 ± 0.27)	≥ 6 meses	Vaca	Cocida	Wolf et al. (2010)
Ibores	0.49	90 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
Kefalograviera	0.65	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
Ladotyri Mytilinis	0.56	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
San Michali	0.89	≥ 4 meses	Vaca	Semi cocida	Nega & Moatsou (2012)
Graviera Kritis	0.61	≥ 3 meses	Oveja	Cocida	
Graviera Naxou	0.54	70-80 días	Vaca o mezcla vaca/oveja o cabra (≤ 20%)	Cocida	

Respecto al contenido en NaCl, no se observaron diferencias significativas entre los distintos tipos de queso mallorquín, siendo el contenido medio de $3.1 \pm 0.1 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$. Comparado con los datos encontrados en la bibliografía para otros quesos de pasta prensada (Tabla 4.6), el contenido en NaCl del queso mallorquín fue similar al publicado por Poveda et al. (2004b) en el queso Manchego, y por Nega y Moatsou (2012) en dos variedades de queso griego de pasta prensada; mientras que las variedades griegas tipo Gruyere presentaron contenidos muy inferiores, así como el queso Prato (Cichoscki et al., 2002) y Cheddar (San Martín-González et al., 2007). Por el contrario, los quesos Mahón-Menorca (Frau et al., 1997b) y Ras (Awad, 2006) fueron los que presentaron contenidos en NaCl más elevados. Entre estos autores, Frau et al. (1997b), Cichoscki et al. (2002) y Poveda et al. (2004b) son los únicos que compararon quesos con diferente grado de maduración, no observando diferencias significativas respecto al contenido en NaCl en base seca.

Respecto al contenido en cenizas del queso mallorquín, tampoco se observaron diferencias significativas entre los quesos con diferente grado de maduración, siendo el contenido medio de $6.6 \pm 0.1 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$. Esta tendencia también fue observada por Frau et al. (1997b) y por Cichoscki et al. (2002) en los quesos Mahón-Menorca y Prato, respectivamente, ambos quesos de pasta prensada elaborados a partir de leche de vaca. Comparado con éstos, y dos variedades de queso griego similares (Nega & Moatsou, 2012), el contenido en cenizas del queso mallorquín fue inferior al del queso Mahón-Menorca ($8.0 \pm 0.4 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$), superior al del queso Prato ($5.8 \pm 0.0 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$) y Graviera Naxou ($4.0 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$), y similar al del queso San Michali ($6.0 \text{ kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$); como era de esperar al observar los datos sobre el contenido en NaCl.

Tabla 4.6. Contenido en NaCl de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	NNP (kg 100 kg ss ⁻¹)	Tiempo/ Grado de maduración		Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	4.6 ± 0.2	Semicurado a añejo		Vaca	No cocida	Frau et al. (1997b)
Prato	1.6 ± 0.1	30-60 días		Vaca	Semi cocida	Cichoscki et al. (2002)
Manchego	3.3 ± 0.1	60-150 días		Oveja	No cocida	Poveda et al. (2004b)
Ras	5.5 ± 0.3	60-180 días		Vaca o mezcla vaca/búfala	Semi cocida	Awad (2006)
Cheddar	1.8	65 días		Vaca	Semi cocida	San Martín-González et al. (2007)
Kefalograviera	3.5	≥ 3 meses		Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
Ladotyri Mytilinis	2.2	≥ 3 meses		Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	Nega & Moatsou (2012)
San Michali	3.0	≥ 4 meses		Vaca	Semi cocida	
Graviera Kritis	1.8	≥ 3 meses		Oveja	Cocida	
Graviera Naxou	1.5	70-80 días		Vaca o mezcla vaca/oveja o cabra (≤ 20 %)	Cocida	

Finalmente, el queso mallorquín tampoco mostró diferencias significativas con respecto al pH entre quesos con diferente grado de maduración, siendo el valor medio de 5.2 ± 0.1 . Algunos autores tampoco observaron diferencias de pH en quesos con distinto grado de maduración, como Frau et al. (1997b) en el queso Mahón-Menorca, Cichoscki et al. (2002) en el queso Prato o Boutoial et al. (2013) en el queso Murcia al Vino. Sin embargo, Poveda et al. (2004b) y Ceruti et al. (2012), entre otros, observaron que el valor de pH de los quesos Manchego y Reggiano, respectivamente, aumentaba significativamente ($p < 0.05$) con el tiempo de maduración.

El pH determinado en el queso mallorquín fue similar al publicado por Frau et al. (1997b), Cichoscki et al. (2002) y Wolf et al. (2010) en los quesos Mahón-Menorca, Prato y Reggiano, respectivamente; e inferior a los determinados por López et al. (2008), Ceruti et al. (2012) y Nega y Moatsou (2012) en los quesos Emmental, Reggiano y dos variedades de queso griego elaborados con leche de vaca. En general, los valores de pH de quesos elaborados con leche de oveja y/o cabra encontrados en la bibliografía fueron superiores al del queso mallorquín, salvo el de los quesos Manchego (Poveda et al., 2004b) y Majorero (Fresno & Álvarez, 2012) (Tabla 4.7).

En general, los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros químicos del queso mallorquín están comprendidos dentro de los intervalos encontrados en la bibliografía para diferentes tipos de queso de pasta prensada. Respecto al queso Mahón-Menorca, el queso mallorquín resultó ser ligeramente más graso, con un menor contenido en proteína, un mayor contenido en nitrógeno no proteico, y menos salado.

Tabla 4.7. Valores de pH de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	pH	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	5.2 ± 0.1	Semicurado a añejo	Vaca	No cocida	Frau et al. (1997b)
Prato	5.4 ± 0.0	30-60 días	Vaca	Semi cocida	Cichoski et al. (2002)
Manchego	5.1	150 días	Oveja	No cocida	Poveda et al. (2004b)
Emmental	5.6	70 días	Vaca	Cocida	López et al. (2008)
Reggianito	5.4 ± 0.0	≥ 6 meses	Vaca	Cocida	Wolf et al. (2010)
Reggianito	5.7	180 días	Vaca	Cocida	Ceruti et al. (2012)
Majorero	5.0 ± 0.1	30-90 días	Cabra o mezcla cabra/oveja (≤ 15 %)	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)
Kefalograviera	5.5	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
Ladotyri Mytilinis	5.5	≥ 3 meses	Oveja o mezcla cabra/oveja	Semi cocida	
San Michali	5.7	≥ 4 meses	Vaca	Semi cocida	Nega & Moatsou (2012)
Graviera Kritis	5.6	≥ 3 meses	Oveja	Cocida	
Graviera Naxou	5.5	70-80 días	Vaca o mezcla vaca/oveja o cabra (≤ 20 %)	Cocida	
Murcia al Vino	5.5	80-100 días	Cabra	No cocida	Boutoal et al. (2013)

4.1.1.2. Características físicas

Los resultados obtenidos en las determinaciones de los parámetros físicos del queso mallorquín se resumen en la tabla 4.8. Como puede observarse en dicha tabla, la actividad de agua (a_w) disminuyó significativamente ($p < 0.001$) desde los quesos semicurados hasta los añejos. Este hecho ha sido observado por diversos autores, y sería atribuible principalmente a la influencia del contenido en extracto seco, NaCl y nitrógeno no proteico sobre la actividad de agua (Cichoscki et al., 2002; Hickey et al., 2013).

Entre las diferentes referencias a quesos de pasta prensada encontradas en la bibliografía (Tabla 4.9), el queso Manchego con 60 y 150 días de maduración (Poveda et al., 2004b), y el queso Prato madurado durante 60 días (Cichoscki et al., 2002), mostraron valores de actividad de agua similares al queso mallorquín madurado durante un periodo de tiempo similar (semicurado y curado). Sin embargo, comparando los diferentes estados de maduración del queso mallorquín, el queso Mahón-Menorca presentó valores de actividad de agua inferiores (Frau et al., 1999), probablemente debido al mayor contenido en NaCl del queso Mahón-Menorca y al mayor tiempo de maduración. De igual modo, Pérez-Elortondo et al. (1999) publicaron valores de actividad de agua inferiores a los del queso mallorquín en el queso Idiazábal madurado durante periodos de 30–60, 120–180 y 270–360 días, probablemente debido a su mayor contenido en extracto seco. Por el contrario, el queso Cheddar de 270 días de maduración (Hickey et al., 2013), y el queso Murcia al Vino con una maduración de 100 días (Boutoial et al., 2013), presentaron valores de actividad de agua superiores, que serían similares al del queso mallorquín semicurado (de unos 60 días). En el queso Murcia al Vino, Boutoial et al. (2013) no observaron diferencias significativas entre la actividad de agua en muestras con diferente grado de maduración.

Tabla 4.8. Características físicas del queso mallorquín. Valores medios, desviaciones estándar (DS), intervalos de confianza (ic), ANOVA y test de comparaciones múltiples de Tukey¹.

Parámetro	Tipo	Media ± DS	ic al 95%		F	p
			inferior	superior		
a_w	semi	0.95 ± 0.01a	0.95	0.95	100.8	*
	curado	0.93 ± 0.02b	0.92	0.94		
	añejo	0.89 ± 0.03c	0.88	0.90		
Z (%)	semi	48 ± 6a	46.6	49.4	106.7	*
	curado	44 ± 4b	42.8	45.2		
	añejo	31 ± 4c	29.5	32.5		
Dureza (N)	semi	72 ± 12a	69	75	169.8	*
	curado	108 ± 36b	97	119		
	añejo	180 ± 29c	169	191		
Elasticidad (10 ³) (m)	semi	5.5 ± 1.0a	5.3	5.7	66.7	*
	curado	4.1 ± 1.1b	3.8	4.4		
	añejo	2.9 ± 1.1c	2.5	3.3		
Cohesividad	semi	0.45 ± 0.13a	0.42	0.48	66.9	*
	curado	0.27 ± 0.10b	0.24	0.30		
	añejo	0.17 ± 0.08c	0.14	0.20		
Gomosidad (N)	semi	32 ± 9a	30	34	1.9	NS
	curado	28 ± 13a	24	32		
	añejo	34 ± 18a	27	41		
Masticabilidad (10 ³) (J)	semi	180 ± 74a	162	198	7.4	*
	curado	128 ± 89b	102	154		
	añejo	124 ± 83b	93	155		

a_w , actividad de agua; Z, índice de amarilleamiento.

¹ Los valores seguidos de letras diferentes en un mismo parámetro indican diferencias estadísticamente significativas (test de comparaciones múltiples de Tukey; $p < 0.05$).

p, nivel de significación: *, $p < 0.001$; NS, no significativo.

Tabla 4.9. Valores de actividad de agua (a_w) e índice de amarilleamiento (Z) de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

Queso	a_w	Z (%)	Tiempo/ Grado de maduración		Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Mahón-Menorca	0.93	42	Semicurado (2-5 meses)		Vaca	No cocida	Frau et al. (1999)
	0.90	36	Curado (5-10 meses)				
	0.86	21	Añejo (> 10 meses)				
Idiazabal	0.94		Tierno (30-60 días)		Oveja	No cocida	Pérez-Elortondo et al. (1999)
	0.91	-	Semicurado (120-180 días)				
	0.86		Curado (270-360 días)				
Murcia	-	69	30 días		Cabra	No cocida	Buffa et al. (2001)
		62	60 días				
Prato	0.95	-	60 días		Vaca	Semi cocida	Cichoski et al. (2002)
Manchego	0.95		60 días		Oveja	No cocida	Poveda et al. (2004b)
	0.93	-	120 días				
	0.92		150 días				
Ibores	-	91	90 días		Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
Pecorino Siciliano	-	36	5 meses		Oveja	Cocida	Todaro et al. (2011)
Majoreo	-	53	60 días (Semicurado)		Cabra o mezcla cabra/oveja (<= 15 %)	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)
		42	90 días (Curado)				
Murcia al Vino	0.95	-	80-100 días		Cabra	No cocida	Boutoal et al. (2013)
Cheddar	0.96	-	270 días		Vaca	Semi cocida	Hickey et al. (2013)

Respecto a la evolución de las características de color del queso mallorquín con diferente grado de maduración, se observó una disminución significativa ($p < 0.001$) del índice de amarilleamiento (Z), de manera que los quesos añejos presentaron un color más amarillento que los quesos curados y semicurados. Este hecho, observado por la mayoría de autores, podría ser debido a las reacciones bioquímicas que normalmente tienen lugar durante el proceso de maduración.

Comparado con otros quesos de pasta prensada (Tabla 4.9), el queso mallorquín presentó un color menos amarillento que el queso Mahón-Menorca, (Frau et al., 1999) y que el queso de oveja Pecorino siciliano con 5 meses de maduración (Todaro et al., 2011). Por el contrario, el queso de cabra Majorero de 60 días de maduración presentó un índice de amarilleamiento superior al queso mallorquín semicurado, pero tras 90 días de maduración se tornó más amarillento, que el queso mallorquín curado (Fresno & Álvarez, 2012). Asimismo, Buffa et al. (2001) observaron una disminución significativa ($p < 0.05$) del parámetro Z con el tiempo de maduración del queso de Murcia, resultando ser más blanquecino que el queso mallorquín. Igualmente, el queso mallorquín resultó ser más amarillento que el queso de cabra Ibores, el cual, contrariamente a la tendencia observada en otros quesos, fue ganando luminosidad y perdiendo tonalidad amarilla durante el proceso de maduración, hasta obtener su color típicamente blanquecino a los 90 días (Delgado et al., 2011).

Respecto al análisis del perfil de textura del queso mallorquín, cabe destacar que se observaron diferencias significativas ($p < 0.001$) en la dureza, elasticidad y cohesividad determinada en los tres estados de maduración estudiados. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en la gomosidad del queso mallorquín, ni en la masticabilidad de los quesos curado y añejo; únicamente el queso semicurado mostró una masticabilidad significativamente superior ($p < 0.001$) al queso curado y añejo.

Diferentes autores han descrito los cambios observados en la textura del queso durante la maduración como una evolución desde blando y elástico, a duro y friable: Fresno y Álvarez (2012) en el queso Majorero durante 90 días de maduración; Delgado et al. (2011) en el queso Ibores madurado durante 90 días; Awad (2006) durante los primeros 120 días de maduración del queso Ras; Buffa et al. (2001) en el queso de Murcia madurado durante 60 días; Bachmann et al. (1999) en el queso Emmental durante una maduración de 6 meses; Pavia et al. (1999) en el queso Manchego durante 90 días de maduración; etc. Estos autores atribuyeron los cambios en las características texturales a la pérdida de humedad durante el proceso de maduración y, consecuentemente, a una menor hidratación de la matriz proteica, dando como resultado una menor libertad de movimiento de las moléculas de proteína y, por tanto, una matriz más firme y menos elástica. Sin embargo, en algunos casos se ha observado una disminución de la dureza y firmeza en estados de maduración avanzados, probablemente debido a un elevado grado de proteólisis; tal y como describieron Hort y Le Grys (2001) en el queso Cheddar a partir de las 64 semanas de maduración, o Awad (2006) en el queso Ras transcurridos 120 días de maduración.

Tal y como puede observarse en la tabla 4.8, la dureza del queso mallorquín aumentó significativamente ($p < 0.001$) al pasar del estado de maduración semicurado al añejo. Esta tendencia ha sido observada en la mayoría de quesos de pasta prensada, como por ejemplo, en el queso Mahón-Menorca (Frau et al., 1999), en el queso Ibores (Delgado et al., 2011), en el queso Majorero (Fresno & Álvarez, 2012) y en el queso Hispánico (80 % leche de vaca y 20 % leche de oveja) (Picón et al., 2013), entre otros. En la tabla 4.10 se presentan los valores de parámetros de textura (determinados mediante análisis del perfil de textura) de algunos quesos de pasta prensada encontrados en la bibliografía.

Comparando los valores de dureza encontrados en la bibliografía (Tabla 4.10) con los determinados en el presente estudio, el queso mallorquín presentó menor

dureza que el queso Edam de 60 días (Zúñiga et al., 2007), y que el queso Majorero semicurado (60 días) y curado (90 días) (Fresno & Álvarez, 2012). Sin embargo, la dureza del queso mallorquín fue superior a la del queso Ibores tras 90 días de maduración (Delgado et al., 2011), y a la de los queso Mahón-Menorca con diferente grado de maduración (Frau et al., 1999).

Respecto a la elasticidad del queso mallorquín, ésta disminuyó significativamente ($p < 0.001$) desde los quesos semicurados a los añejos. Delgado et al. (2011) y Frau et al. (1999) también observaron que la elasticidad de los quesos Ibores y Mahón-Menorca disminuía significativamente ($p < 0.05$ y 0.001 , respectivamente) con el tiempo de maduración. Por el contrario, Awad (2006) observó un ligero aumento de la elasticidad durante los primeros 120 días de maduración del queso Ras; así como Picón et al. (2013) durante 60 días de maduración del queso Hispánico ($p < 0.05$). Comparado con otros quesos de pasta prensada (Tabla 4.10), el queso mallorquín fue menos elástico que el queso Ibores madurado durante 90 días; y más elástico que el queso Mahón-Menorca semicurado.

Por otro lado, el queso mallorquín mostró una disminución significativa ($p < 0.001$) de la cohesividad al pasar del estado de maduración semicurado al añejo. Esta tendencia también fue observada por Delgado et al. (2011) en el queso Ibores, mientras que Awad (2006) observó la tendencia opuesta durante los primeros 120 días de maduración del queso Ras, disminuyendo después ligeramente hasta los 180 días de maduración. Sin embargo, Frau et al. (1999) y Fresno y Álvarez (2012) no observaron diferencias significativas en la cohesividad durante la maduración de los queso Mahón-Menorca y Majorero. Los valores encontrados en la bibliografía (Tabla 4.10) muestran que la cohesividad del queso mallorquín fue superior a la del queso Mahón-Menorca, con un valor promedio de 0.18 ± 0.02 (Frau et al., 1999); y a la del queso Majorero, cuya cohesividad entre los 30 y 90 días de maduración fue de 0.11 ± 0.00 (Fresno & Álvarez, 2012). Sin

embargo, el queso mallorquín resultó ser menos cohesivo que el queso Ibores, con valores de cohesividad de 0.65 y 0.59 a los 60 y 90 días de maduración, respectivamente (Delgado et al., 2011).

Respecto a la gomosidad, no se observaron diferencias significativas en los quesos con diferente grado de maduración, siendo el valor promedio de dicho parámetro de 31 ± 3 N. Frau et al. (1999) no observaron un aumento significativo de la gomosidad del queso Mahón-Menorca; mientras que Delgado et al. (2011) y Fresno y Álvarez (2012) sí observaron un aumento significativo de la gomosidad de los quesos Ibores ($p < 0.05$) y Majorero ($p < 0.001$). En este caso, el queso mallorquín presentó mayor gomosidad que el queso Mahón-Menorca, cuyo valor promedio fue de 11.7 ± 4.8 N (Frau et al., 1999), y que el queso Ibores, cuyo valor de gomosidad alcanzado a los 90 días de maduración fue de 7.4 N (Delgado et al., 2011) (Tabla 4.10).

Finalmente, la masticabilidad del queso mallorquín disminuyó significativamente ($p < 0.001$) desde los quesos semicurados a los curados y añejos. Contrariamente, la masticabilidad del queso Mahón-Menorca no mostró un aumento significativo, presentando valores inferiores al queso mallorquín (siendo el valor promedio de $42 \pm 7 \times 10^{-3}$ J) (Frau et al., 1999); igualmente, Delgado et al. (2011) no hallaron diferencias significativas en la masticabilidad del queso Ibores, cuyo valor promedio entre los 60 y 90 días de maduración fue de $48 \pm 6 \times 10^{-3}$ J, inferior a la masticabilidad del queso mallorquín.

Los resultados obtenidos en las medidas de los parámetros físicos determinados en el queso mallorquín concuerdan con los datos encontrados en la bibliografía para diferentes tipos de queso de pasta prensada. En general, la influencia del grado de maduración parece ser más acusada en la textura del queso mallorquín que en la del queso Mahón-Menorca.

Tabla 4.10. Características de textura determinadas a partir del análisis del perfil de textura (TPA) de diferentes tipos de queso de pasta prensada (dura y semidura). Revisión bibliográfica.

	Queso	Parámetro	Tiempo/ Grado de maduración	Tipo de leche	Tipo de pasta	Referencia bibliográfica
Dureza (N)	Mahón- Menorca	40	Semicurado (2-5 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1999)
		46	Curado (5-10 meses)			
		160	Añejo (> 10 meses)			
	Edam	82.6	60 días	Vaca	Semi cocida	Zúñiga et al. (2007)
Ibores	7.6	30 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)	
	9.5	60 días				
	12.4	90 días				
Majorero	120 160	60 días (Semicurado) 90 días (Curado)	Cabra o cabra/oveja	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)	
Elasticidad (m)	Mahón- Menorca	4.6×10^{-3}	Semicurado (2-5 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1999)
		4.2×10^{-3}	Curado (5-10 meses)			
		2.6×10^{-3}	Añejo (> 10 meses)			
	Ibores	7.9×10^{-3}	30 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
7.0×10^{-3}		90 días				
Cohesividad	Mahón- Menorca	0.18	Semicurado (2-5 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1999)
		0.20	Curado (5-10 meses)			
		0.17	Añejo (> 10 meses)			
	Ibores	0.65	60 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
		0.59	90 días			
	Majorero	0.11 0.11	60 días (Semicurado) 90 días (Curado)	Cabra o cabra/oveja	No cocida	Fresno & Álvarez (2012)
Gomosidad (N)	Mahón- Menorca	7.3	Semicurado (2-5 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1999)
		10.9	Curado (5-10 meses)			
		16.9	Añejo (> 10 meses)			
	Ibores	6.4	60 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
7.4		90 días				
Masticabilidad (J)	Mahón- Menorca	34×10^{-3}	Semicurado (2-5 meses)	Vaca	No cocida	Frau et al. (1999)
		47×10^{-3}	Curado (5-10 meses)			
		45×10^{-3}	Añejo (> 10 meses)			
	Ibores	44×10^{-3}	60 días	Cabra	No cocida	Delgado et al. (2011)
53×10^{-3}		90 días				

4.1.1.3. Características sensoriales

En la tabla 4.11 se muestran los resultados obtenidos en las determinaciones de los parámetros sensoriales del queso mallorquín.

Tabla 4.11. Características sensoriales del queso mallorquín. Valores medios, desviaciones estándar (DS), intervalos de confianza (ic), ANOVA y test de comparaciones múltiples de Tukey¹.

	Parámetro	Tipo	Media ± DS	ic al 95%		F	p
				inferior	superior		
Textura (Lavanchy et al., 1993)	Elasticidad	semi	4.0 ± 1.1a	3.7	4.3	58.7	*
		curado	2.7 ± 1.1b	2.4	3.0		
		añejo	1.6 ± 0.6c	1.4	1.8		
	Firmeza	semi	3.3 ± 0.7a	3.1	3.5	78	*
		curado	4.4 ± 1.0b	4.1	4.7		
		añejo	5.6 ± 0.6c	5.4	5.8		
	Friabilidad	semi	2.3 ± 0.8a	2.1	2.5	28.9	*
		curado	3.3 ± 1.2b	2.9	3.7		
		añejo	4.0 ± 1.2c	3.5	4.5		
Impresión de humedad	semi	2.7 ± 0.6a	2.6	2.8	17.5	*	
	curado	2.3 ± 0.7b	2.1	2.5			
	añejo	1.9 ± 0.6c	1.7	2.1			
Olfato-gustativa (Bérodier et al., 1997)	Intensidad de olor	semi	2.0 ± 0.5a	1.9	2.1	55.1	*
		curado	2.7 ± 0.8b	2.5	2.9		
		añejo	3.9 ± 1.2c	3.4	4.4		
	Intensidad de aroma	semi	2.3 ± 0.7a	2.1	2.5	61.5	*
		curado	3.3 ± 1.0b	3.0	3.6		
		añejo	4.6 ± 1.1c	4.2	5.0		
	Regusto	semi	2.9 ± 0.9a	2.7	3.1	49.6	*
		curado	4.0 ± 1.0b	3.7	4.3		
		añejo	4.8 ± 0.8c	4.5	5.1		
Persistencia aromática	semi	2.8 ± 0.9a	2.6	3.0	41.1	*	
	curado	3.8 ± 1.0b	3.5	4.1			
	añejo	4.8 ± 1.0c	4.4	5.2			

¹ Los valores seguidos de letras diferentes en un mismo parámetro indican diferencias estadísticamente significativas (test de comparaciones múltiples de Tukey; $p < 0.05$). p , nivel de significación: *, $p < 0.001$; NS, no significativo.

Respecto a las características de textura, la firmeza y friabilidad del queso mallorquín aumentaron significativamente ($p < 0.001$) durante la maduración, mientras que los valores de elasticidad e impresión de humedad mostraron la tendencia opuesta. Estos resultados ponen de manifiesto la relación existente entre los datos obtenidos mediante el TPA y los atributos sensoriales de textura. Asimismo, se puede observar una relación entre el contenido en humedad y la impresión de humedad.

Fresno y Álvarez (2012) observaron que la maduración afectó significativamente ($p < 0.001$) a la mayoría de atributos sensoriales de textura del queso Majorero, de manera que a mayor tiempo de maduración, el queso se volvió más seco, áspero y menos elástico. Frau et al. (2003) también describieron una disminución significativa ($p < 0.001$) de la elasticidad, y un aumento significativo ($p < 0.001$) de la firmeza y la friabilidad del queso Mahón-Menorca al comparar los quesos semicurados con los añejos. Noël et al. (1996) también observaron un aumento de la firmeza y una disminución de la elasticidad ($p < 0.05$) entre los 12, 18 y 28 meses de maduración del queso Parmigiano Reggiano.

A pesar de que hay varios estudios publicados acerca de la evaluación sensorial de la textura de diferentes quesos, los valores obtenidos para el queso mallorquín se han comparado únicamente con aquellos determinados utilizando el mismo método de análisis, es decir, mediante la guía de evaluación sensorial de la textura descrita por Lavanchy et al. (1993).

Comparado con el queso Mahón-Menorca, los cambios observados en la textura del queso mallorquín fueron más acusados que aquellos publicados por Frau et al. (2003). Los valores de elasticidad del queso Mahón-Menorca fueron inferiores (con puntuaciones de 2.9, 2.3 y 1.1 en los quesos semicurado, curado y añejo, respectivamente) a los determinados en el queso mallorquín. Asimismo, el queso mallorquín curado y añejo fue más firme que el queso Mahón-Menorca,

cuyos valores de firmeza en los quesos semicurado, curado y añejo fueron 3.8, 3.8 y 4.7, respectivamente. Sin embargo, el queso mallorquín fue, en general, menos friable que el queso Mahón-Menorca, que presentó valores de friabilidad de 3.0, 3.2 y 4.7 para los quesos semicurado, curado y añejo, respectivamente.

Así mismo, en el queso mallorquín se obtuvieron mayores puntuaciones de elasticidad y firmeza que en el queso Majorero, cuyos valores de elasticidad a los 60 y 90 días fueron, respectivamente, 2.4 y 2.1; y de firmeza: 3.4 y 3.7. Por el contrario, el queso Majorero de 60 y 90 días mostró valores de friabilidad (4.0 y 4.1, respectivamente) e impresión de humedad (2.8 y 2.9, respectivamente) más elevados que el queso mallorquín. Sin embargo, el aumento de la friabilidad y firmeza del queso Majorero no fue significativo (Fresno & Álvarez, 2012).

Los resultados obtenidos en la evaluación sensorial del regusto, la persistencia aromática y la intensidad de olor y de aroma del queso mallorquín mostraron diferencias importantes entre los quesos según su estado de maduración. Como puede observarse en la tabla 4.11, las puntuaciones obtenidas para estos cuatro parámetros aumentaron significativamente ($p < 0.001$) desde los quesos semicurados hasta los añejos. Esta tendencia se podría explicar como consecuencia de los procesos de proteólisis y lipólisis que tienen lugar durante la maduración del queso, ya que los cambios producidos en el sabor y el aroma del queso han sido atribuidos a la presencia de aminoácidos y ácidos grasos libres, los cuales podrían contribuir a la formación de otros compuestos que determinan las características organolépticas del queso (Frau et al., 1997a; Coker et al., 2005).

Algunos autores también han observado un aumento de la intensidad de olor, aroma y sabor a medida que avanza la maduración, de manera que, en general, los quesos con mayor tiempo de maduración han recibido mayores puntuaciones en estos parámetros. La caracterización del queso Emmental a los 3, 6 y 12 meses de maduración (Bachmann et al., 1999) mostró un importante

aumento de la intensidad de aroma durante la maduración. La misma tendencia fue también descrita por Muir et al. (1996) respecto a la intensidad de aroma y sabor del queso Cheddar durante los mismos periodos de maduración. Awad (2006) también describió un aumento de la intensidad de sabor entre el segundo y sexto mes de maduración del queso Ras, al igual que Poveda et al. (2003) en el queso Manchego hasta el quinto mes de maduración, y Kanawjia et al. (1995), quienes encontraron que el desarrollo del sabor del queso Gouda aumentó significativamente a partir del cuarto mes de maduración, y permaneció prácticamente constante hasta el octavo mes.

Fresno y Álvarez (2012) observaron un aumento significativo ($p < 0.05$) de la persistencia aromática y de la intensidad de olor y aroma, que los autores asociaron a una reducción de los descriptores lácticos junto a un aumento de los niveles de lipólisis y proteólisis. En este caso, el queso Majorero presentó mayores puntuaciones que el queso mallorquín para la persistencia aromática (4.6 y 4.8), intensidad de olor (3.9 y 4.5) e intensidad de aroma (4.2 y 4.7), a los 60 y 90 días de maduración, respectivamente, utilizando la metodología descrita por Bérodiér et al. (1997). Por lo general, los quesos elaborados a partir de leche cruda (como es el caso del queso Majorero) obtienen mayores puntuaciones de aroma y sabor que aquellos elaborados a partir de leche pasteurizada, como consecuencia de la presencia de una flora microbiana más heterogénea que favorece el desarrollo de los compuestos responsables del aroma del queso.

A la vista de los resultados obtenidos se podría concluir que las características del queso mallorquín están claramente influenciadas por su estado de maduración: el contenido en extracto seco y nitrógeno no proteico aumentó significativamente desde los quesos semicurados a los añejos, mientras que la actividad de agua disminuyó, y los quesos fueron adquiriendo un color más amarillento a medida que fue evolucionando el grado de maduración. También se observaron modificaciones de las propiedades de textura del queso mallorquín

durante la maduración, de manera que el queso fue adquiriendo mayor dureza, firmeza y friabilidad, y se tornó menos elástico y cohesivo al pasar del grado de maduración semicurado al añejo.

4.1.2. Análisis estadístico multivariable

Para alcanzar resultados satisfactorios en el análisis estadístico multivariable se debe examinar detenidamente las variables a seleccionar, de manera que únicamente se incluyan en el análisis variables relevantes (Coker et al., 2005). Por ello, antes de realizar el análisis estadístico multivariable, se seleccionaron aquellas que presentaron un mayor grado de significación respecto al grado de maduración, y se eliminaron del conjunto de datos originales aquellas variables que presentaron un valor de F inferior a 10. Finalmente, el análisis estadístico multivariable se llevó a cabo sobre un total de 15 variables: 2 químicas –extracto seco (ES) y nitrógeno no proteico (NNP)–, 5 físicas – a_w , Z , dureza, elasticidad (I) y cohesividad–, y 8 sensoriales –elasticidad (S), firmeza, friabilidad, impresión (Imp.) de humedad, intensidad (Int.) de olor y aroma, regusto y persistencia aromática–.

4.1.2.1. Análisis de componentes principales (ACP)

El ACP se aplicó sobre las variables seleccionadas con la finalidad de interpretar el conjunto de datos experimentales, establecer la relación entre las diferentes variables químicas, físicas y sensoriales, y detectar los factores de variabilidad más importantes de acuerdo con el grado de maduración.

El ACP permitió la reducción de 15 variables a 3 componentes principales explicando el 85.6 % de la varianza total. Mediante el primer componente principal (CP1), que es la combinación lineal de las variables originales que mejor resumió la información contenida en la matriz original de datos, se pudo explicar el 61.8 % de la variabilidad total de los datos; mientras que mediante el segundo componente principal (CP2), que es el que mejor resumió la información restante, es decir, el

que aportó un máximo de la varianza residual restante, siendo independiente del anterior, se pudo explicar el 16.1 % de la variación de los datos originales. Adicionalmente, al tercer componente principal (CP3) se le atribuyó el 7.7 % de la variabilidad restante.

El coeficiente o peso de cada variable, obtenido a partir de la aplicación del ACP, es de gran utilidad para mostrar la correlación existente entre las variables originales y las transformadas por el ACP, de manera que a mayor peso, más tienen en común las variables y los componentes principales, y más contribuye dicho componente a explicar la estructura de los datos (Gardiner, 1997). En este caso, el CP1 presentó coeficientes positivos elevados para el ES (0.875), NNP (0.775), dureza (0.854), firmeza (0.884), friabilidad (0.825), intensidad de olor (0.824), intensidad de aroma (0.866), regusto (0.815) y persistencia aromática (0.792); y coeficientes negativos elevados en a_w (-0.870), Z (-0.654), elasticidad instrumental (-0.794), elasticidad sensorial (-0.667) y cohesividad (-0.770). El CP2 presentó valores elevados en elasticidad sensorial (0.668) e impresión de humedad (0.864); mientras que el CP3 presentó un coeficiente negativo elevado en el parámetro de color Z (-0.703).

Con la finalidad de obtener una representación visual simple de la estructura de los datos, en la figura 4.1 se han representado las variables químicas, físicas y sensoriales en función de los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2). Como puede observarse en dicha figura, las variables cuyos valores aumentaron con el tiempo de maduración (ES, NNP, dureza, intensidad de olor y aroma, firmeza, friabilidad, regusto y persistencia aromática) se agruparon en el lado positivo del eje de abscisas; mientras que las variables que disminuyeron con el tiempo de maduración (a_w , Z, elasticidad instrumental, cohesividad, elasticidad sensorial e impresión de humedad) se agruparon en el lado negativo. A partir de estos resultados se podría concluir que el CP1 fue representativo del grado de maduración.

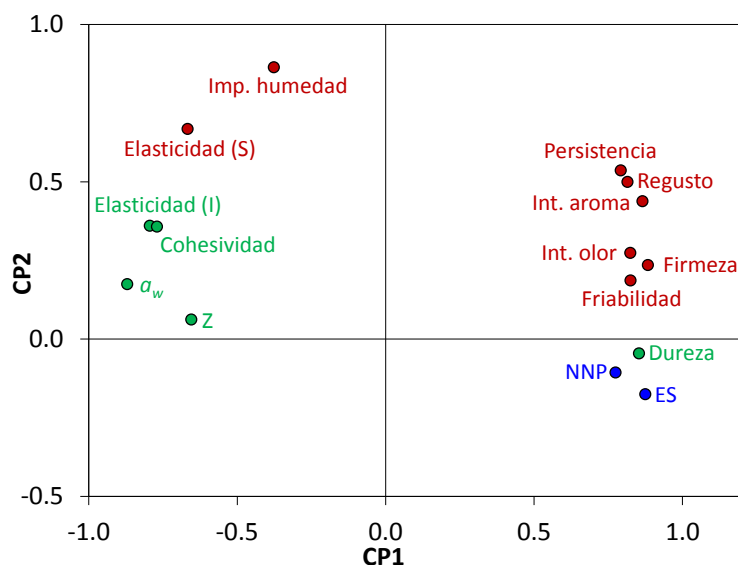


Figura 4.1. Análisis de componentes principales. Representación de las variables químicas, físicas y sensoriales en función de los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2).

Son numerosos los autores que han descrito el CP1 como representativo del tiempo de maduración: Hannon et al. (2005), Poveda et al. (2004a) y Frau et al. (1997a), respectivamente en los quesos Cheddar, Manchego y Mahón-Menorca, todos ellos en base a la evolución de la composición de aminoácidos libres del queso durante la maduración; Fresno y Álvarez (2012) en el ACP aplicado a los atributos sensoriales de textura y olfato-gustativos del queso Majorero; Hannon et al. (2005) y Bachmann et al. (1999), en base a los atributos olfato-gustativos de los quesos Cheddar y Emmental, respectivamente; Califano y Bevilacqua (2000) a partir del contenido en ácidos orgánicos del queso Gouda; Delgado et al. (2011) en el ACP aplicado sobre parámetros fisicoquímicos, de textura (TPA) y fracciones nitrogenadas del queso Ibores; Sihufe et al. (2010) en base a parámetros fisicoquímicos, sensoriales, proteólisis y lipólisis del queso Reggianito; Bachmann et al. (1999) en base a parámetros de textura instrumental (compresión unidireccional) y sensorial del queso Emmental; Frau et al. en base a las

características químicas (1997b), físicas y de textura (1999) del queso Mahón-Menorca; etc.

No obstante, en ocasiones se ha descrito el CP2 como representativo del tiempo de maduración. En estos casos, otras variables del proceso de fabricación han ejercido mayor influencia sobre la composición del queso, como por ejemplo, la adición de diferentes concentraciones de lipasas (Hernández et al., 2009), o la utilización de diferentes tipo de cuajo (vegetal o animal) (Pino et al., 2009). En dichos estudios, el CP1 fue el representativo de dichas variables, explicando la mayor variabilidad de los datos.

La representación de las puntuaciones de las muestras para cada componente es una herramienta que aporta información acerca de la agrupación de las muestras en el espacio del componente principal de acuerdo a similitudes en sus características (Gardiner, 1997). Por ello, en la figura 4.2 se han representado las puntuaciones de las muestras de queso mallorquín para los dos primeros componentes principales del ACP de las 15 variables seleccionadas.

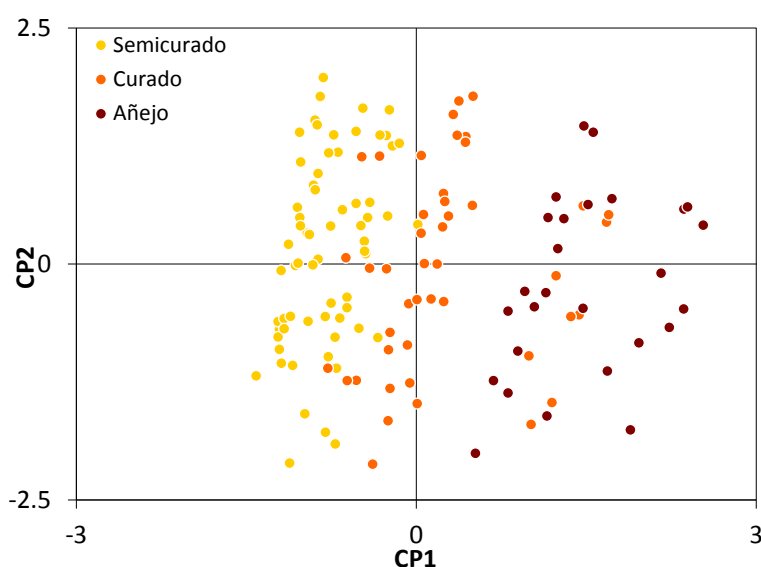


Figura 4.2. Análisis de componentes principales. Representación de las puntuaciones de las muestras de queso para los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2) del ACP de las variables químicas, físicas y sensoriales.

Como puede observarse en dicha figura, las muestras de queso pertenecientes al mismo periodo de maduración se agruparon conjuntamente: los quesos semicurados en el lado negativo del CP1 y los añejos en el lado positivo, mientras que los quesos curados se agruparon entre ambos, y más cerca de los semicurados. Sin embargo, algunas muestras de queso curado aparecieron agrupadas junto a las muestras de queso añejo.

Con el propósito de obtener una herramienta más sencilla para explicar la distribución de los datos, así como para hallar el grupo de variables que permita una mayor explicación de la variabilidad entre los diferentes tipos de queso mallorquín analizados, se realizó el ACP separadamente sobre las variables químicas, físicas y sensoriales.

El ACP realizado sobre las variables químicas permitió obtener un primer componente principal mediante el cual se pudo explicar el 83.0 % de la variabilidad de los datos, presentando un coeficiente de 0.911 para ambas variables (ES y NNP). En la figura 4.3 se han representado las puntuaciones de las muestras a diferentes alturas para facilitar la visualización de los quesos con diferente grado de maduración. Como puede observarse, los resultados obtenidos permitieron la diferenciación entre quesos semicurados y añejos; sin embargo, el ACP de las variables químicas no permitió diferenciar los quesos curados del resto.

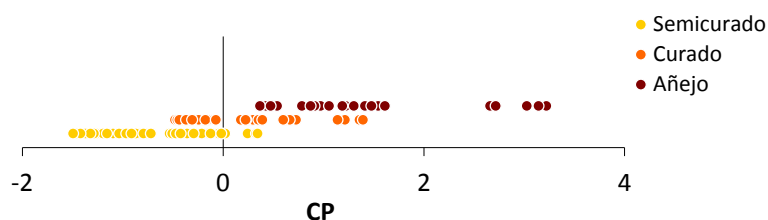


Figura 4.3. Análisis de componentes principales. Representación de las puntuaciones de las muestras de queso para el primer componente principal (CP) del ACP de las variables químicas.

El ACP llevado a cabo sobre el grupo de variables físicas permitió reducir la dimensión de los datos de 5 variables a 2 componentes principales, con una pérdida de la información total de tan sólo el 10.3 % (el 69.3 y 20.3 % de la variabilidad se pudo explicar mediante el CP1 y CP2, respectivamente). A partir de la representación de las puntuaciones de las variables y de las muestras en función de dichos componentes principales, mostrada en la figura 4.4, se observaron claras diferencias entre las muestras con diferente grado de maduración.

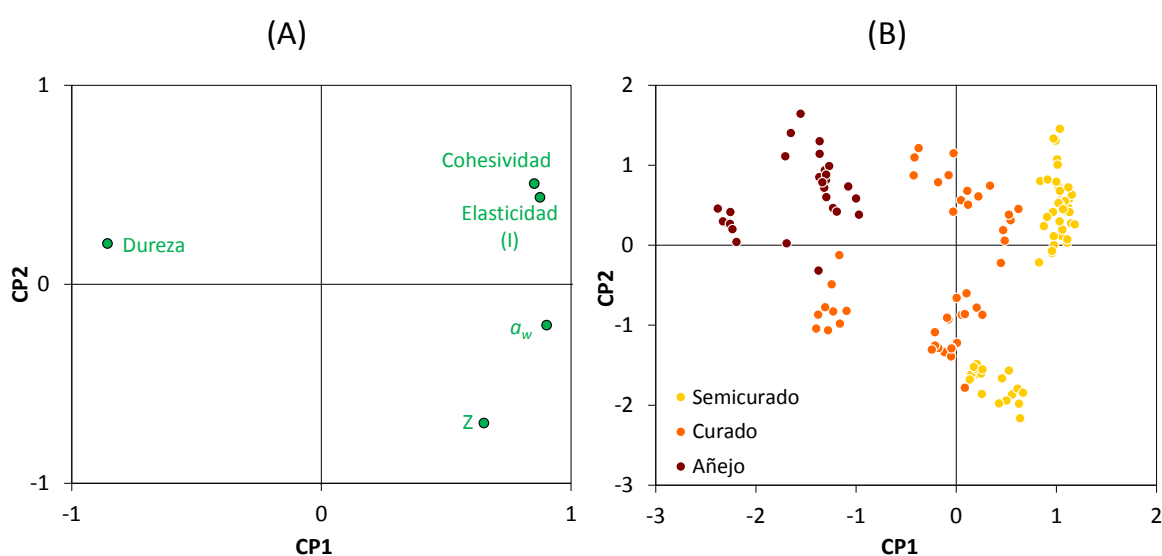


Figura 4.4. Análisis de componentes principales. Representación de las variables físicas (A) y de las puntuaciones (B) de las muestras para los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2) del ACP de las variables físicas.

Finalmente, el ACP realizado sobre las variables sensoriales permitió reducir la dimensión de los datos de 8 variables a 2 componentes principales, explicando el 87.6 % de la variabilidad de los datos (65.0 y 22.6 % de la variabilidad explicada por el CP1 y CP2, respectivamente). En la figura 4.5 se han representado las puntuaciones de las variables y de las muestras en función de dichos componentes principales, a partir de las cuales se observó una clara diferenciación entre los

quesos semicurados y añejos, mientras que los quesos curados aparecieron mezclados entre ambos.

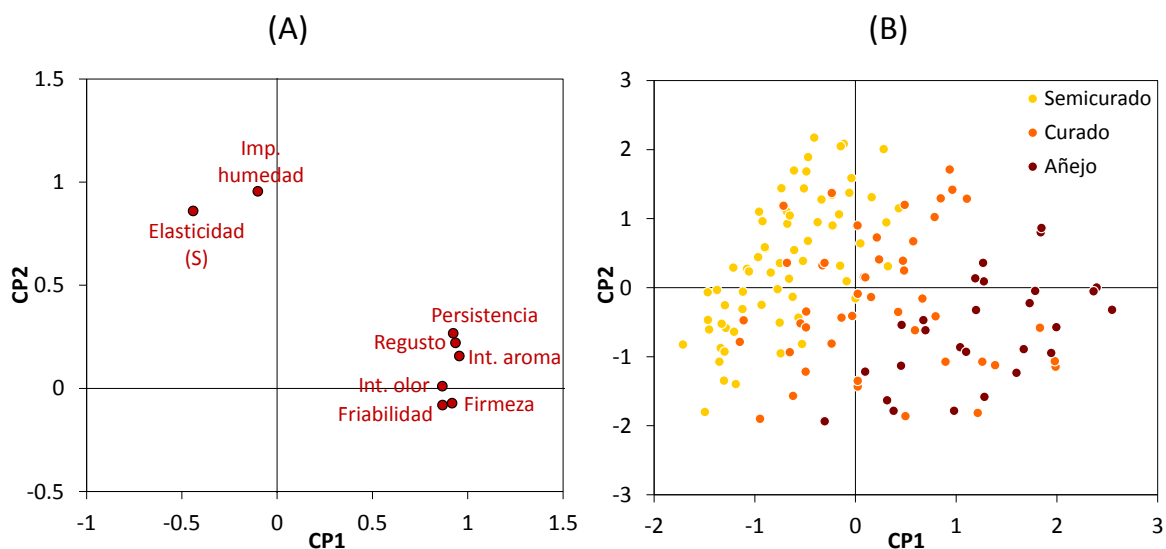


Figura 4.5. Análisis de componentes principales. Representación de las variables sensoriales (A) y de las puntuaciones (B) de las muestras para los dos primeros componentes principales (CP1 y CP2) del ACP de las variables sensoriales.

Por lo tanto, se podría concluir que los parámetros físicos fueron los que mejor permitieron explicar las diferencias entre quesos mallorquines con diferente grado de maduración.

4.1.2.2. Análisis de conglomerados o clusters de variables (ACV)

El ACV se llevó a cabo sobre el conjunto de variables químicas, físicas y sensoriales previamente seleccionadas, con la finalidad de identificar grupos de variables que presentaron un comportamiento similar.

En la figura 4.6 aparecen representadas las variables analizadas frente a la distancia relativa de agrupación de los *clusters*. Como puede observarse, las variables más relacionadas (como por ejemplo el regusto, la persistencia aromática y la intensidad de aroma) son las que presentaron menores distancias entre ellas,

de manera que, en conjunto, se formaron dos grandes *clusters* de variables que se agruparon de forma análoga a la observada en el ACP aplicado sobre las variables químicas, físicas y sensoriales (Fig. 4.1).

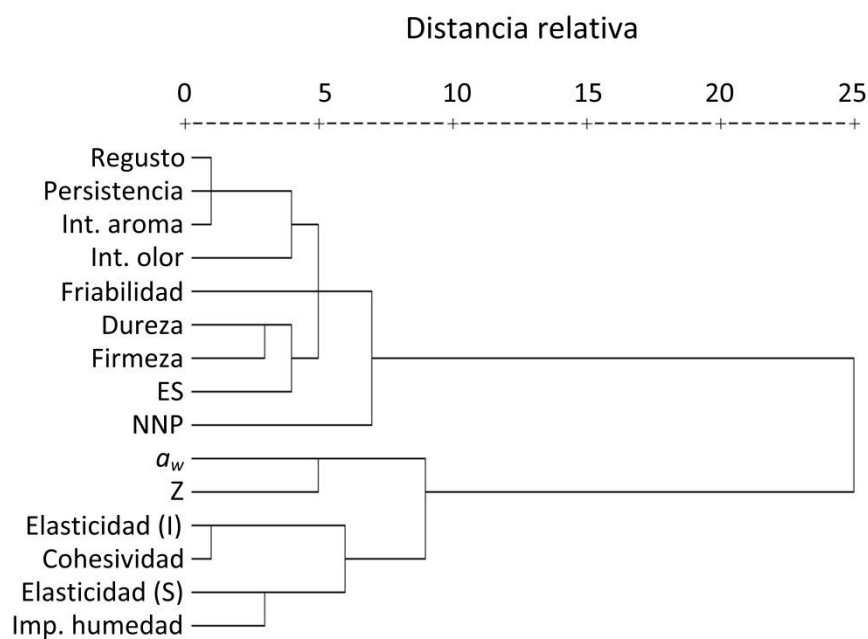


Figura 4.6. Análisis de *clusters* de variables. Representación de las variables químicas, físicas y sensoriales frente a las distancias relativas entre ellas.

4.1.2.3. Análisis discriminante (AD)

El AD se llevó a cabo sobre el conjunto de variables seleccionadas con objeto de determinar aquellas variables que mejor diferencian entre los distintos tipos de queso (semicurado, curado y añejo) y, por otro lado, calcular unas funciones lineales que permitan hacer predicciones de la pertenencia de un queso a los distintos grupos.

Mediante la aplicación del AD se obtuvieron las funciones de clasificación, cuyos coeficientes aparecen en la tabla 4.12. Las funciones de clasificación incluyeron las variables con mayor poder discriminante, que fueron: Z, dureza, elasticidad instrumental, cohesividad, friabilidad e intensidad de aroma.

Tabla 4.12. Análisis discriminante. Coeficientes de las funciones de clasificación. Clasificación de acuerdo con el grado de maduración.

	Semicurado	Curado	Añejo
Z	3.50	2.90	2.12
Dureza	-0.06	-0.01	0.19
Elasticidad (I)	8316	11553	2316
Cohesividad	81.7	25.1	61.4
Friabilidad	7.87	6.98	1.30
Intensidad aroma	0.65	1.73	5.20
Constante	-134	-106	-74

(I), instrumental.

Por otro lado, la aplicación del AD permitió la obtención de dos funciones discriminantes canónicas, calculando los coeficientes de las funciones canónicas de forma estandarizada, los cuales se muestran en la tabla 4.13. A partir de la primera función discriminante (FD1), se pudo explicar el 95.4 % de la varianza total; mientras que mediante la segunda función discriminante, caracterizada principalmente por la elasticidad instrumental y la cohesividad, se pudo describir el 4.6 % de la variabilidad restante.

Tabla 4.13. Análisis discriminante. Contribución de las variables en las dos primeras funciones discriminantes.

	FD1	FD2
Z	0.837	0.448
Dureza	-0.757	0.625
Elasticidad (I)	0.677	-3.632
Cohesividad	0.335	3.925
Friabilidad	0.800	-0.938
Intensidad aroma	-0.481	0.286
Constante	10.026	0.487
Coeficiente de correlación canónica	0.954	0.572

FD, función discriminante; (I), instrumental.

Mediante las funciones discriminantes canónicas se determinaron las puntuaciones para cada muestra de queso y los grupos centroides. En la figura 4.7 se han representado los valores de las muestras de queso y de los grupos centroides.

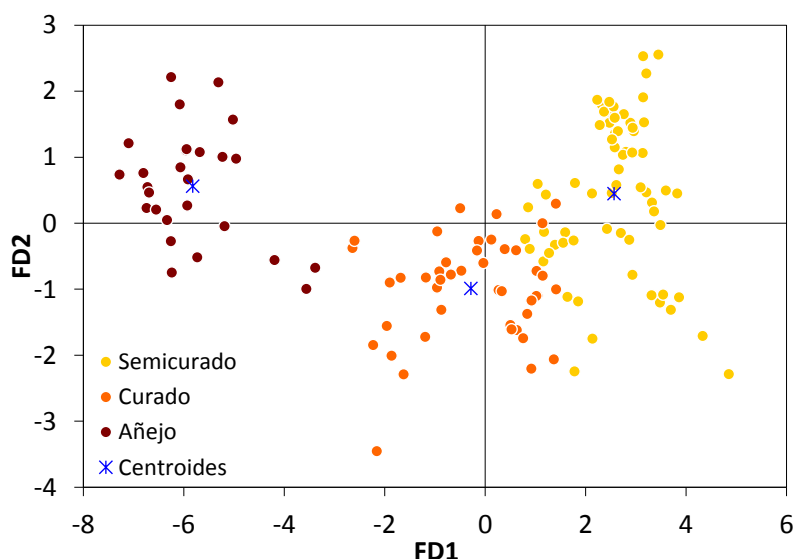


Figura 4.7. Análisis discriminante. Representación de las muestras de queso y los grupos centroides mediante las funciones canónicas 1 (FD1) y 2 (FD2).

Finalmente, se utilizaron las funciones de clasificación para clasificar las muestras suponiendo el grupo de pertenencia como desconocido. La aplicación de las funciones de clasificación permitió obtener la matriz de clasificación de las muestras de quesos, presentada en la tabla 4.14. Se comprobó que mediante estas funciones se clasificaron correctamente el 94.9 % de los quesos: de los 66 quesos semicurados, 61 se clasificaron correctamente, mientras que 5 se clasificaron como curados; de los quesos curados, 43 se clasificaron como curados, y 2 se clasificaron como semicurados; finalmente, todos los quesos añejos se clasificaron correctamente. Con la finalidad de comprobar la eficacia de las funciones de clasificación se aplicó el método de validación cruzada. Con estas nuevas funciones se clasificaron correctamente el 93.5 % de los caso (Tabla 4.14).

Tabla 4.14. Análisis discriminante. Porcentaje de clasificación de las muestras de queso utilizando los coeficientes de las funciones de clasificación (Tabla 4.12).

		Grupo de pertenencia pronosticado		
		Semicurado	Curado	Añejo
Original	Semicurado	92.4	7.6	0.0
	Curado	4.4	95.6	0.0
	Añejo	0.0	0.0	100.0
Validación cruzada	Semicurado	89.4	10.6	0.0
	Curado	4.4	95.6	0.0
	Añejo	0.0	0.0	100.0

A la vista de los resultados obtenidos por aplicación de las técnicas de análisis multivariable se podría concluir que la aplicación del ACP al grupo de variables químicas, físicas y sensoriales permitió explicar la variabilidad de los datos, y detectar los factores de variabilidad más importantes entre los diferentes quesos de acuerdo con su grado de maduración, resultando ser el primer componente principal representativo del grado de maduración. El ACP llevado a cabo separadamente sobre los grupos de variables químicas y sensoriales no permitió la diferenciación en función del grado de maduración. Sin embargo, los componentes principales extraídos del ACP de las variables físicas dieron lugar a una adecuada distribución de las muestras según su maduración. Por lo tanto, las variables físicas mostraron la mayor capacidad para explicar las características de los quesos de acuerdo con su grado de maduración. Por otro lado, la aplicación del ACV dio como resultado la formación de dos grandes grupos de variables análogos a la distribución obtenida en el ACP, corroborando, de esta forma, los resultados obtenidos por éste último. Finalmente, mediante el uso del AD se pudo concluir que las variables con mayor poder discriminante fueron aquellas relacionadas con la textura, el color y la intensidad de aroma; y permitió calcular las funciones de clasificación que clasificaron correctamente el 93.5 % de las muestras de queso en función de su grado de maduración.

4.2. VALIDACIÓN DEL USO DE RMN DE CAMPO BAJO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN MATERIA GRASA Y HUMEDAD EN QUESO

La validación del método espectroscópico de RMN de campo bajo se realizó en tres etapas. Un primer estudio para comprobar la viabilidad de la técnica de RMN para cuantificar el contenido en agua en queso utilizando un conjunto de muestras de queso homogéneas, pertenecientes a un mismo lote de producción. En segundo lugar, se diseñó un modelo de calibración válido para determinar el contenido en humedad en muestras de queso heterogéneas, respecto a su origen, modo de producción, composición y grado de maduración, utilizando muestras comerciales de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca, y muestras de elaboración controlada saladas y sin salar. Por último, y mediante un nuevo modelo de calibración, se estableció un método robusto para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en muestras comerciales de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca, independientemente del grado de maduración y del método de producción.

A continuación se presentan los modelos de calibración diseñados, así como los resultados obtenidos en la validación cruzada de los mismos, y en la validación realizada utilizando muestras externas.

Los datos del contenido en materia grasa y humedad aparecen expresados en base húmeda, como kg de materia grasa o agua por 100 kg de queso (%).

4.2.1. Determinación del contenido en humedad

- Conjunto de muestras homogéneas (Diseño I)

El modelo de calibración establecido para determinar el contenido en humedad en un conjunto de muestras de queso homogéneas, se diseñó a partir de los espectros de RMN de las muestras del conjunto de calibración ($N = 17$) descrito en el Diseño I (apartado 3.2.2.1). El contenido en humedad de dicho conjunto de

muestras estuvo comprendido entre 5.7 y 42.6 %. El contenido en humedad de las 10 muestras del conjunto de validación estuvo comprendido entre 11.6 y 42.0 %.

La selección del modelo de calibración más adecuado se realizó mediante el cálculo de los estadísticos error relativo medio (*ERM*; Ec. 41), raíz cuadrada del error cuadrático medio (*RMSE*; Ec. 42) y coeficiente de determinación (r^2), obtenidos por comparación entre los valores del contenido en humedad de las 10 muestras de validación proporcionados por los modelos de calibración, y los determinados experimentalmente mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982) (apartado 3.4.1.2).

Entre los diferentes modelos que presentaron resultados adecuados tanto en la validación cruzada, como en la validación externa, se decidió escoger aquel que presentara un rango relativamente bajo, y que no detectara la presencia de espectros atípicos. A modo de ejemplo, en la tabla 4.15 se muestran los resultados obtenidos mediante dos de los modelos proporcionados por el programa QUANT, denominados *Ho-R5* y *Ho-R7* (*Ho*, conjunto de muestras homogéneas; *R5* y *R7*, modelos de rango 5 y 7, respectivamente).

Tabla 4.15. Comparación entre los modelos de calibración considerados. Valores de *RMSE*, *ERM* y r^2 . Conjunto de muestras homogéneas (lote 2).

Modelo	Características del modelo		Validación cruzada			Validación externa		
	Región del espectro (ms)	MP ^a	<i>RMSE</i> (%)	<i>ERM</i> (%)	r^2	<i>RMSE</i> (%)	<i>ERM</i> (%)	r^2
<i>Ho-R5</i>	22–2360.1 4693–23400	-	0.387	2.06	0.999	0.434	0.91	0.998
<i>Ho-R7</i>	22–23400	NV	0.311*	1.35*	0.999*	0.397	1.21	0.999

^a MP, método de pre-procesado de los espectros: NV, normalización vectorial; -, ninguno.

* Resultados obtenidos sin eliminar espectros atípicos.

En este caso, ambos métodos presentaron una capacidad de predicción del contenido en humedad satisfactoria, mostrando una buena correlación entre el contenido en humedad determinado mediante la norma estándar FIL-IDF y

mediante RMN. Sin embargo, utilizando el modelo *Ho-R7* se observaron varios espectros atípicos tras la validación cruzada, por lo que se decidió seleccionar el modelo *Ho-R5*, para no reducir el número de espectros de calibración.

Por lo tanto, se consideró que los mejores resultados de predicción para el contenido en humedad se obtuvieron al aplicar la regresión PLS a las regiones del espectro comprendidas entre 22 y 2360.1 ms, y entre 4696 y 23400 ms (9002 puntos experimentales), sin aplicar ningún método de pre-procesado de datos. En este caso no se detectó ningún espectro atípico. El número de factores PLS adecuado para explicar las características de los espectros fue de 5, de acuerdo con el criterio de Haaland y Thomas (1988) (Anexo 1). En la figura 4.8 se muestran los valores de *RMSE* obtenidos en el proceso de validación cruzada en función del número de factores utilizado (rango).

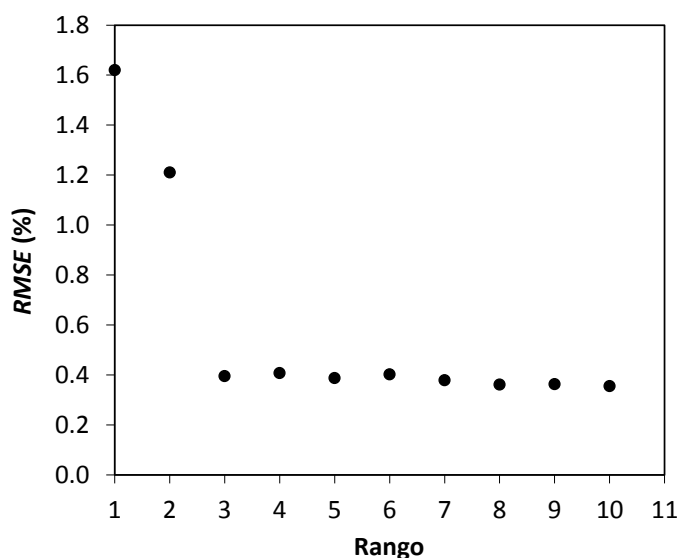


Figura 4.8. Capacidad de predicción del modelo en función del rango. Valores de *RMSE* obtenidos en el análisis de validación cruzada de los datos de calibración. Conjunto de muestras homogéneas.

Asimismo, se evaluó la bondad del modelo mediante el análisis de regresión lineal y de distribución de los residuos entre los resultados obtenidos mediante la norma estándar FIL-IDF y los determinados mediante RMN. En las figuras 4.9 a

4.11, se han representado el análisis de regresión lineal (Fig. 4.9), la distribución de los residuos (Fig. 4.10), y la distribución de la frecuencia de los mismos obtenida mediante el test de Lilliefors (Fig. 4.11). El análisis de regresión lineal mostró una elevada correlación entre los valores obtenidos mediante RMN y los determinados mediante la norma estándar FIL-IDF: la ordenada en el origen no fue significativamente diferente de cero, presentando un valor de 0.046, y un intervalo de confianza del 95 % comprendido entre -0.350 y 0.442 ; el valor de la pendiente fue de 0.998 , con un intervalo de confianza del 95 % comprendido entre 0.984 y 1.012 ; y el coeficiente de determinación fue prácticamente igual a 1 (0.999). Por otro lado, tal y como puede observarse en la figura 4.10, los residuos se distribuyeron aleatoriamente alrededor de cero, con valores comprendidos entre -0.61 y 0.61 . Finalmente, el test de Lilliefors confirmó la distribución normal ($p < 0.05$) de los residuos (Fig. 4.11).

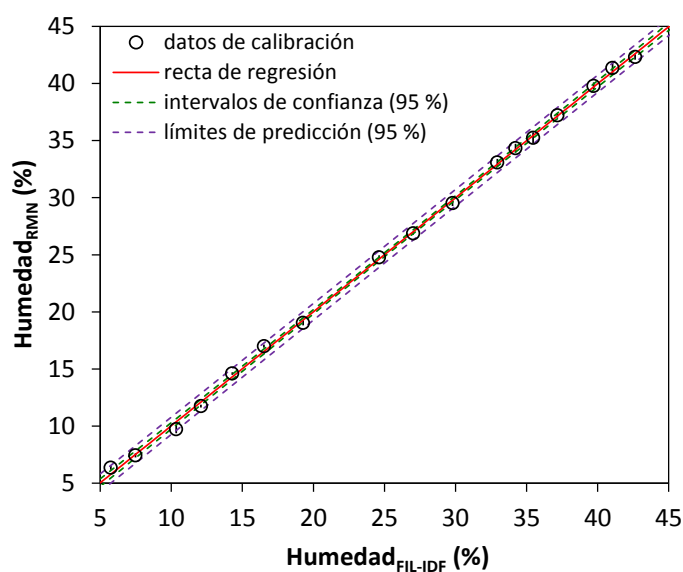


Figura 4.9. Análisis de regresión lineal del contenido en humedad determinado mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982) y mediante RMN de campo bajo ($N = 17$). Modelo de calibración *Ho-R5*. Conjunto de muestras homogéneas.

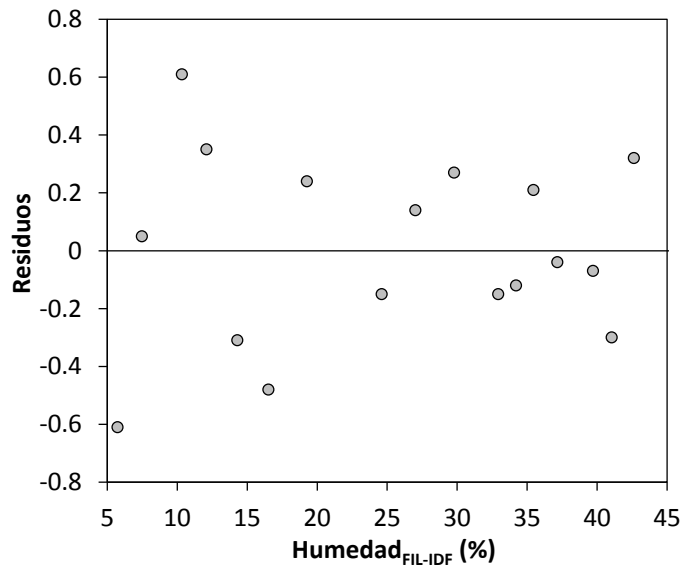


Figura 4.10. Distribución de los residuos respecto a los valores del contenido en humedad determinados mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982). Modelo de calibración *Ho-R5*. Conjunto de muestras homogéneas.

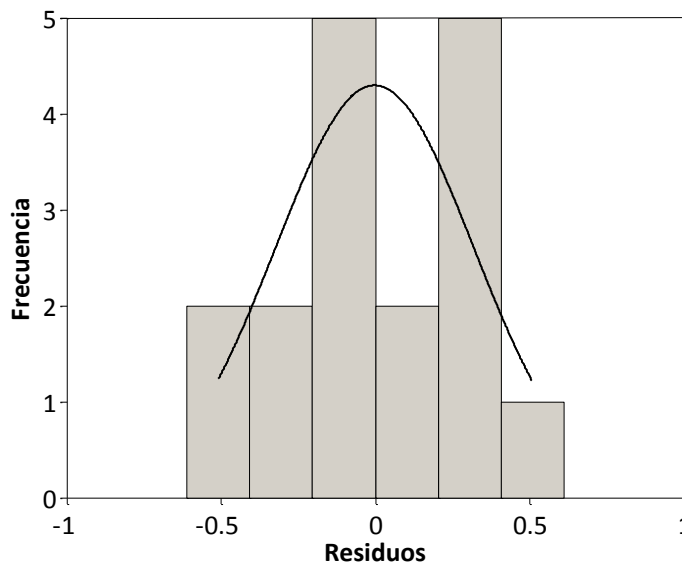


Figura 4.11. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors. Modelo de calibración *Ho-R5*. Conjunto de muestras homogéneas.

Por otro lado, se comprobó la capacidad del modelo *Ho-R5* para determinar el contenido en humedad de muestras pertenecientes un lote de producción diferente. Para ello, se utilizó un conjunto compuesto por 23 muestras de queso

del lote 3, cuyo contenido en humedad estuvo comprendido entre 8.7 y 50.5 %. Los valores de los diferentes parámetros estadísticos obtenidos al comparar el contenido en humedad determinado mediante la norma estándar FIL-IDF con el determinado mediante el modelo de calibración *Ho-R5*, mostraron que el modelo no presentó una capacidad de predicción aceptable ($RMSE = 7.405\%$; $ERM = 13.13\%$; $r^2 = 0.664$).

- Conjunto de muestras heterogéneas (Diseño II)

El modelo de calibración establecido para determinar el contenido en humedad en muestras de queso heterogéneas, se diseñó a partir de los espectros de RMN de las muestras del conjunto de calibración ($N = 40$) descrito en el Diseño II (apartado 3.2.2.2). El contenido en humedad de dicho conjunto de muestras estuvo comprendido entre 5.7 y 50.5 %.

El modelo de calibración más adecuado se obtuvo al aplicar la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) a toda la región del espectro (desde 22 hasta 23400 ms, correspondiente a 10000 puntos experimentales), y utilizando como método de pre-procesado de los espectros la normalización vectorial. El número de factores PLS adecuado para explicar las características de los espectros fue 5. En la figura 4.12 se muestran los valores de $RMSE$ obtenidos en el proceso de validación cruzada en función del número de factores utilizado (rango).

El modelo obtenido utilizando los 5 primeros factores PLS dio lugar a la detección de 6 espectros atípicos. Tras la eliminación de los espectros atípicos, se volvió a realizar la validación cruzada, y así sucesivamente, hasta obtener un modelo sin detección de espectros atípicos. De este modo, se llegó a obtener un modelo creado a partir de 4 factores PLS, tras haber eliminado 11 espectros atípicos. Por lo tanto, se compararon los dos modelos obtenidos antes y después de la eliminación de espectros atípicos, junto con el modelo que presentó el valor mínimo de $RMSE$ según la figura 4.12, que fue aquel obtenido utilizando 9 factores

PLS. Mediante este último modelo no se detectó ningún espectro atípico. En la tabla 4.16 se muestran los resultados de la validación cruzada para los tres modelos considerados: *He-R5*, *He-R4* y *He-R9* (*He*, conjunto de muestras heterogéneas; *R5*, *R4* y *R9*, modelos de rango 5, 4 y 9, respectivamente).

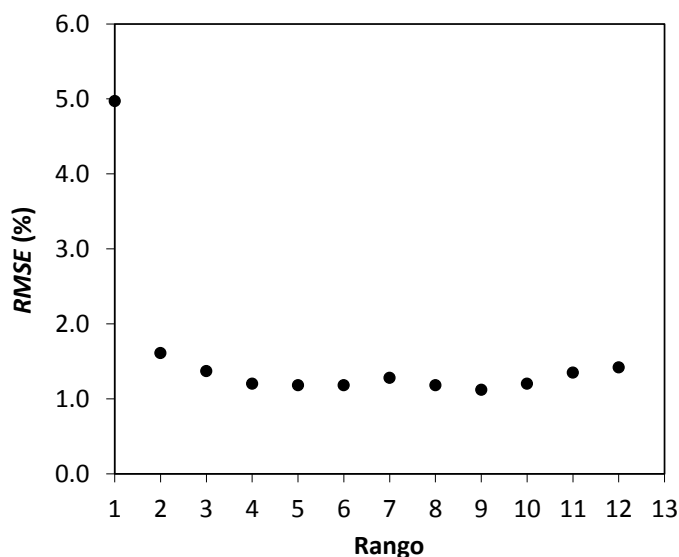


Figura 4.12. Capacidad de predicción del modelo en función del rango. Valores de *RMSE* obtenidos en el análisis de validación cruzada de los datos de calibración. Conjunto de muestras heterogéneas.

Tabla 4.16. Comparación entre los modelos de calibración considerados. Valores de *RMSE*, *ERM* y r^2 . Conjunto de muestras heterogéneas.

Modelo	Características del modelo		Validación cruzada			Validación externa		
	Región del espectro (ms)	MP ^a	<i>RMSE</i> (%)	<i>ERM</i> (%)	r^2	<i>RMSE</i> (%)	<i>ERM</i> (%)	r^2
<i>He-R5</i>	22–23400	NV	1.181 [*]	5.26 [*]	0.990 [*]	1.138	2.95	0.995
<i>He-R4</i>	22–23400	NV	0.730 ^{**}	2.42 ^{**}	0.995 ^{**}	1.039	3.54	0.993
<i>He-R9</i>	22–23400	NV	1.116 [*]	4.40 [*]	0.991 [*]	0.708	1.77	0.996

^a MP, método de pre-procesado de los espectros: NV, normalización vectorial.

^{*} Resultados obtenidos sin eliminar espectros atípicos.

^{**} Resultados obtenidos tras eliminar 11 espectros atípicos.

La selección del método más adecuado se realizó mediante el cálculo de los estadísticos *ERM*, *RMSE* y r^2 , obtenidos por comparación entre los valores del

contenido en humedad proporcionados por los tres modelos de calibración, y los determinados mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982) (apartado 3.4.1.2), de un conjunto de muestras de validación externa compuesto por 23 muestras de queso del lote 3, cuyo contenido en humedad estuvo comprendido entre 8.7 y 50.5 %.

A la vista de los resultados obtenidos (Tabla 4.16), se escogió como modelo de calibración el generado a partir de 9 factores PLS (*He-R9*) puesto que, a pesar de presentar peores resultados que el modelo *He-R4* en la validación cruzada, es el que presentó un mejor ajuste a los resultados obtenidos mediante la norma estándar FIL-IDF de las muestras de validación externa, utilizando además la totalidad de las muestras de calibración.

Asimismo, se evaluó la bondad del modelo *He-R9* mediante el análisis de regresión lineal y de distribución de los residuos entre los resultados obtenidos mediante la norma estándar FIL-IDF y los determinados mediante RMN. En las figuras 4.13 a 4.15, se han representado el análisis de regresión lineal (Fig. 4.13), la distribución de los residuos (Fig. 4.14), y la distribución de la frecuencia de los mismos obtenida mediante el test de Lilliefors (Fig. 4.15). Los resultados del análisis de regresión lineal confirmaron la buena correlación entre los valores obtenidos mediante la norma estándar FIL-IDF y los determinados mediante RMN: la ordenada en el origen no fue significativamente diferente de cero, presentando un valor de 0.333, y un intervalo de confianza del 95 % comprendido entre -0.623 y 1.288; el valor de la pendiente fue de 0.990, con un intervalo de confianza del 95 % comprendido entre 0.960 y 1.021; y el coeficiente de determinación fue prácticamente igual a 1 (0.991). Por otro lado, tal y como puede observarse en la figura 4.14, los residuos se distribuyeron aleatoriamente alrededor de cero, estando la mayoría de ellos comprendidos entre -1 y 1. Finalmente, los residuos mostraron una distribución normal ($p < 0.05$), de acuerdo con el test de Lilliefors (Fig. 4.15).

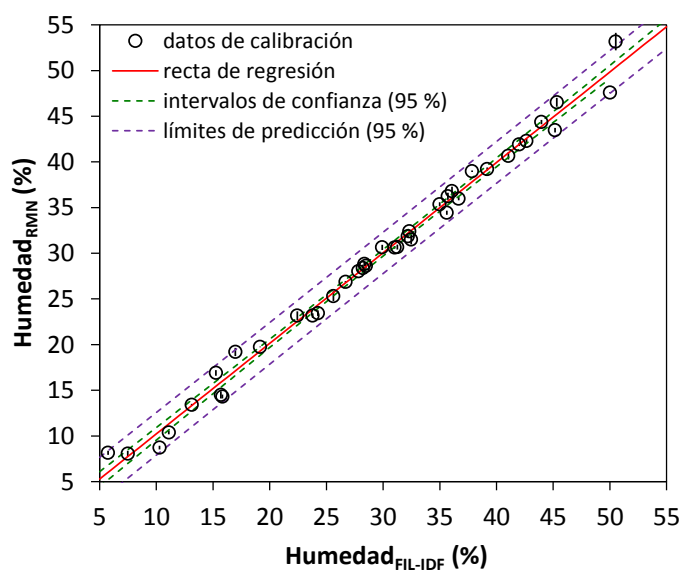


Figura 4.13. Análisis de regresión lineal del contenido en humedad determinado mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982) y mediante RMN de campo bajo ($N = 40$). Modelo de calibración *He-R9*. Conjunto de muestras heterogéneas.

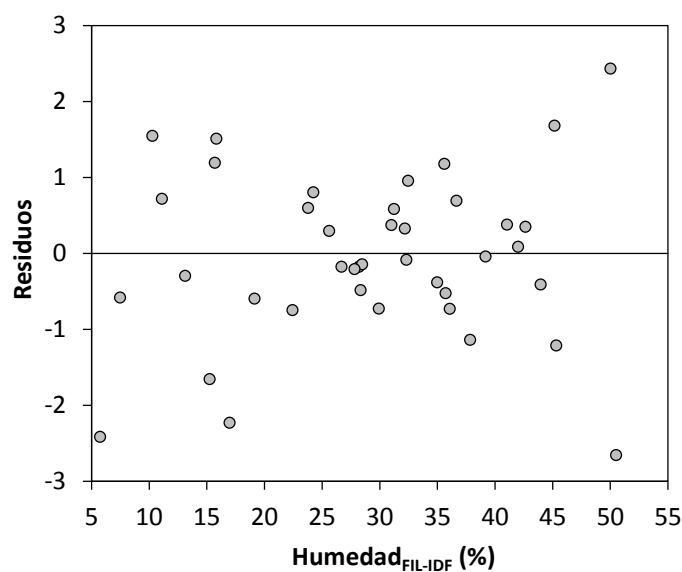


Figura 4.14. Distribución de los residuos respecto a los valores del contenido en humedad determinados mediante la norma FIL-IDF 4 A (1982). Modelo de calibración *He-R9*. Conjunto de muestras heterogéneas.

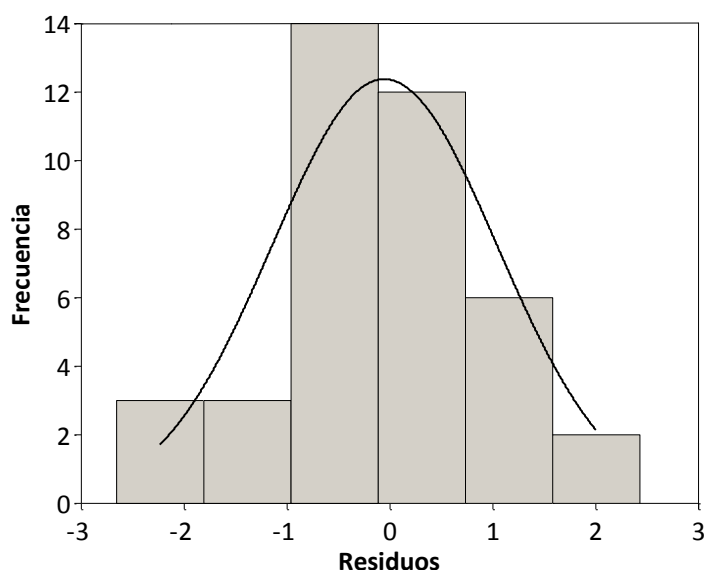


Figura 4.15. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors. Modelo de calibración *He-R9*. Conjunto de muestras heterogéneas.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, en el caso de las señales de RMN obtenidas mediante la aplicación CRelax, los modelos de calibración contruidos a partir de un número de factores PLS más elevado serán los que mejor representen las características espectrales y, por tanto, los que mejor se ajusten a los datos experimentales.

Por lo tanto, se podría concluir que para crear un modelo de calibración robusto que permita determinar el contenido en humedad en muestras de queso de manera precisa, sería necesario partir de un conjunto de muestras de calibración heterogéneas, y crear dicho modelo a partir de un número de factores PLS relativamente elevado.

4.2.2. Determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad

El desarrollo de un método fiable para la determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad requirió el establecimiento de un modelo de calibración para cada uno de dichos componentes.

A continuación se presentan las características de los modelos de calibración obtenidos, y los resultados de la evaluación de los modelos mediante validación cruzada y mediante validación externa.

Asimismo, se procederá a la evaluación de la precisión de la técnica de RMN de campo bajo respecto a los métodos estándar para determinar el contenido en materia grasa y humedad en queso, ambos dictados por las normas FIL-IDF.

4.2.2.1. Calibración (Diseño III)

A partir de los espectros de RMN de las muestras del conjunto de calibración ($N = 57$) descrito en el Diseño III (apartado 3.2.2.3), se establecieron los modelos de calibración para la determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad mediante la técnica de RMN de campo bajo. A modo de ejemplo, en la figura 4.16 se muestran los espectros obtenidos mediante la secuencia de pulsos CRelax de dos muestras de queso con diferente contenido en materia grasa y humedad.

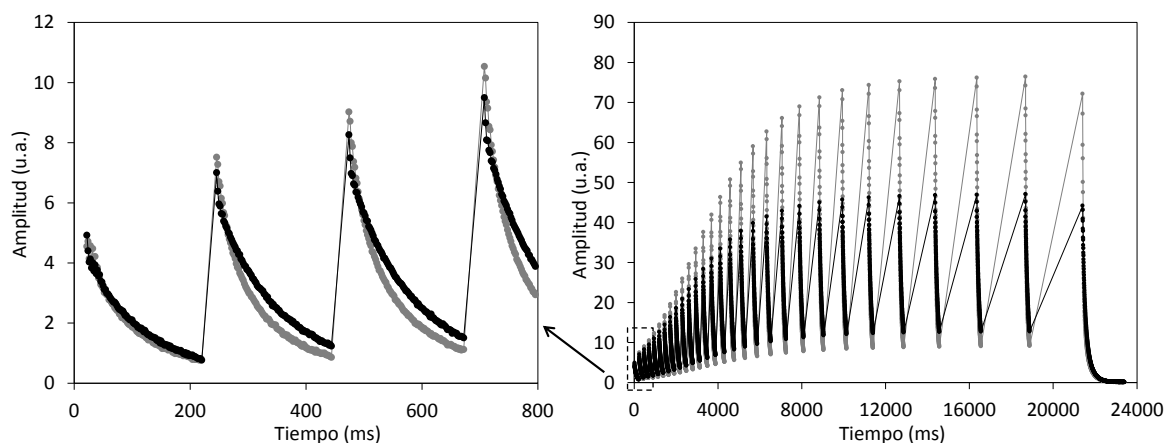


Figura 4.16. Dependencia de la señal de RMN con el tiempo, obtenida en el análisis de relajación combinada CRelax. Queso con 44.0 % de materia grasa y 10.3 % de humedad (●); queso con 26.2 % de materia grasa y 45.3 % de humedad (●).

En la tabla 4.17 se presenta la composición en materia grasa y humedad de las muestras del conjunto de calibración, en función de su origen, tratamiento de la leche utilizada para su fabricación (pasteurizada o cruda), y grado de maduración.

Como punto de partida del diseño del modelo de calibración para determinar el contenido en humedad, se utilizaron los parámetros del modelo de calibración creado para determinar el contenido en humedad en muestras de queso heterogéneas, descrito en el apartado anterior (4.2.1). Para obtener el modelo de calibración para determinar el contenido en materia grasa se utilizó la herramienta de optimización automática QUANT. Para ambos componentes, los mejores resultados se obtuvieron utilizando el método de pre-procesado de normalización vectorial sobre toda la región del espectro.

El número de factores PLS adecuado para explicar las características de los espectros se identificó individualmente para cada componente (materia grasa y humedad) a partir de los valores de *RMSE* obtenidos en el análisis de validación cruzada de los datos de calibración. En la figura 4.17 se muestra la representación de los valores de *RMSE* frente al rango. Para ambos componentes, el rango adecuado resultó ser 10, de acuerdo con el criterio de Haaland y Thomas (1988) (Anexo 1).

En el diseño del modelo de calibración para determinar el contenido en materia grasa se detectaron 12 espectros atípicos, de manera que, una vez eliminados del conjunto de espectros de calibración, el modelo se diseñó con un total de 159 espectros, correspondientes a 53 muestras, cuyo contenido en materia grasa estuvo comprendido entre 27.2 y 44.9 %. Por otro lado, durante el desarrollo del modelo de calibración para determinar el contenido en humedad se detectaron 4 espectros atípicos, por lo que el modelo se estableció a partir de 167

espectros, correspondientes a 57 muestras, cuyo contenido en humedad estuvo comprendido entre 10.3 y 45.3 %.

Tabla 4.17. Contenido en materia grasa y humedad analizados mediante las normas FIL-IDF (valores medios \pm desviación estándar). Conjunto de muestras de calibración.

A) Queso mallorquín

	Grado de maduración inicial	Composición	
		Materia grasa (%)	Humedad (%)
Leche pasteurizada	Fresco	29.1 \pm 0.3	42.0 \pm 0.1
	Fresco	29.7 \pm 0.1	41.0 \pm 0.1
	Fresco	28.9 \pm 0.0	42.6 \pm 0.1
	Fresco	28.0 \pm 0.2	44.5 \pm 0.1
		28.5 \pm 0.2	43.6 \pm 0.1
		29.0 \pm 0.2	42.5 \pm 0.1
		29.7 \pm 0.2	41.1 \pm 0.1
		31.3 \pm 0.2	38.1 \pm 0.1
		33.3 \pm 0.2	34.1 \pm 0.1
		34.6 \pm 0.2	31.5 \pm 0.1
		37.9 \pm 0.2	25.0 \pm 0.1
		41.0 \pm 0.2	18.9 \pm 0.1
		44.9 \pm 0.3	11.1 \pm 0.1
	Semicurado	31.4 \pm 0.1	37.9 \pm 0.2
		34.9 \pm 0.1	31.0 \pm 0.1
		35.5 \pm 0.1	29.9 \pm 0.1
		37.1 \pm 0.1	26.7 \pm 0.1
	Semicurado	27.2 \pm 0.3	45.2 \pm 0.0
		33.5 \pm 0.4	32.5 \pm 0.2
	Semicurado	33.3 \pm 0.2	35.7 \pm 0.2
Semicurado	33.0 \pm 0.5	35.0 \pm 0.3	
Añejo	38.1 \pm 0.0	22.4 \pm 0.0	
	40.0 \pm 0.0	18.6 \pm 0.2	
	41.2 \pm 0.0	16.0 \pm 0.1	
	42.0 \pm 0.0	14.5 \pm 0.0	
	43.1 \pm 0.0	12.3 \pm 0.1	
	44.0 \pm 0.0	10.3 \pm 0.0	

Las separaciones corresponden a piezas de queso diferentes. Los valores de composición corresponden a la pieza de queso original, y a muestras deshidratadas a partir de la misma.

Tabla 4.17. (continuación) Contenido en materia grasa y humedad analizados mediante las normas FIL-IDF (valores medios \pm desviación estándar). Conjunto de muestras de calibración.

B) Queso Mahón-Menorca

	Grado de maduración inicial	Composición	
		Materia grasa (%)	Humedad (%)
Leche pasteurizada	Tierno	28.1 \pm 0.6	44.0 \pm 0.1
	Semicurado	30.5 \pm 0.5	37.0 \pm 0.1
		32.8 \pm 0.5	32.2 \pm 0.1
	Semicurado	32.6 \pm 0.0	36.7 \pm 0.0
		34.8 \pm 0.0	32.3 \pm 0.3
	Semicurado	31.3 \pm 0.3	38.0 \pm 0.0
		34.7 \pm 0.3	31.3 \pm 0.1
		36.1 \pm 0.4	28.5 \pm 0.1
		42.6 \pm 0.4	15.7 \pm 0.2
	Semicurado	33.5 \pm 0.2	34.7 \pm 0.3
		36.7 \pm 0.2	28.4 \pm 0.1
		37.0 \pm 0.2	27.8 \pm 0.1
		39.1 \pm 0.2	23.8 \pm 0.1
		43.2 \pm 0.3	15.8 \pm 0.1
	Curado	37.5 \pm 0.2	28.2 \pm 0.4
Curado	36.8 \pm 0.1	28.3 \pm 0.1	
	38.3 \pm 0.1	25.5 \pm 0.2	
	38.9 \pm 0.1	24.3 \pm 0.0	
	39.2 \pm 0.1	23.8 \pm 0.0	
	40.0 \pm 0.1	22.2 \pm 0.1	
Leche cruda	Semicurado	26.2 \pm 0.1	45.3 \pm 0.0
	Semicurado	31.3 \pm 0.3	37.8 \pm 0.1
	Semicurado	32.4 \pm 0.2	36.1 \pm 0.1
	Curado	39.6 \pm 0.1	19.1 \pm 0.1
		40.7 \pm 0.2	17.0 \pm 0.3
		41.8 \pm 0.2	14.7 \pm 0.3
	Curado	30.0 \pm 0.0	35.6 \pm 0.1
		35.7 \pm 0.0	23.3 \pm 0.1
39.5 \pm 0.0		15.3 \pm 0.1	
Curado	38.0 \pm 0.2	25.6 \pm 0.1	

Las separaciones corresponden a piezas de queso diferentes. Los valores de composición corresponden a la pieza de queso original, y a muestras deshidratadas a partir de la misma.

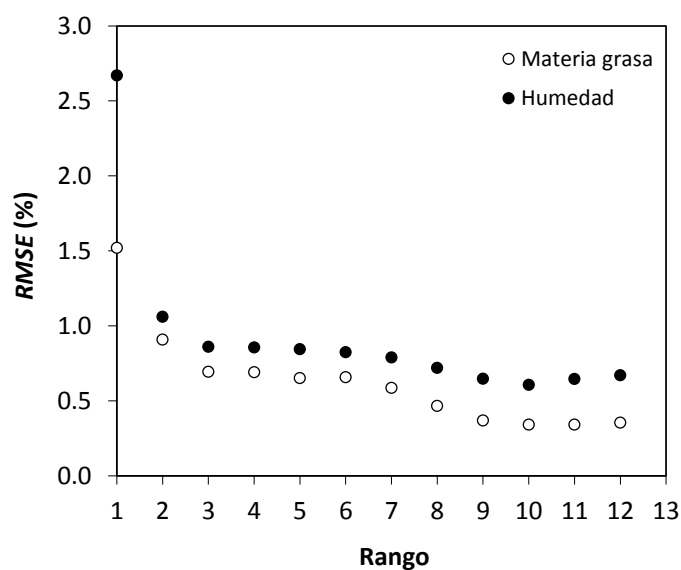


Figura 4.17. Capacidad de predicción del modelo en función del rango. Valores de *RMSE* obtenidos en el análisis de validación cruzada. Modelo de calibración para el contenido en materia grasa (○) y humedad (●).

La calidad de los modelos de calibración obtenidos se evaluó matemáticamente mediante el cálculo de *RMSE* y *ERM*, ambos obtenidos a partir del análisis de validación cruzada, utilizando el espectro de cada replicado individualmente para tener en cuenta la desviación de la medida. Asimismo, la calidad de los modelos se evaluó mediante el análisis de regresión lineal, y el análisis de distribución de los residuos, utilizando el valor medio obtenido a partir de los replicados de cada muestra (53 para el contenido en materia grasa, y 57 para el contenido en humedad).

Los valores determinados para los estadísticos *RMSE* y *ERM* se muestran en la tabla 4.18. Como puede observarse, se obtuvo una buena correlación entre los resultados determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y los obtenidos mediante los modelos de calibración (medidos con RMN de campo bajo), demostrando que los modelos de calibración permitieron predecir adecuadamente la composición en materia grasa y humedad de las muestras de calibración.

Tabla 4.18. Valores de los estadísticos *RMSE* y *ERM*, obtenidos por comparación entre los contenidos en materia grasa ($N = 53$) y humedad ($N = 57$) determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN; y análisis de regresión lineal, incluyendo intervalos de confianza (ic) al 95 % y r^2 . Conjunto de muestras de calibración.

Componente	<i>RMSE</i> (%)	<i>ERM</i> (%)	Pendiente (ic)	y-intersección (ic)	r^2
Materia grasa	0.341	0.81	0.988 (0.968, 1.009)	0.438 (-0.300, 1.176)	0.995
Humedad	0.606	1.99	0.991 (0.976, 1.006)	0.294 (-0.171, 0.758)	0.996

En la figura 4.18 se muestra la representación gráfica del contenido en materia grasa ($N = 53$) y humedad ($N = 57$) medidos mediante RMN, frente a los determinados mediante normas estándar FIL-IDF. Dicha representación mostró una buena concordancia entre ambos grupos de datos, tal y como puede observarse en los valores obtenidos en el análisis de regresión lineal (Tabla 4.18). En la figura 4.18 también se muestran los intervalos de confianza para la respuesta media, y los límites de predicción para nuevos datos, con un nivel de confianza del 95 %. En ambos casos, la ordenada en el origen no fue significativamente diferente de cero, el valor de la pendiente fue cercano a la unidad, y el coeficiente de determinación (r^2) superior a 0.99, confirmando la buena correlación entre los resultados obtenidos mediante las normas estándar FIL-IDF y los obtenidos con los modelos de calibración.

Adicionalmente, la calidad de los modelos se evaluó mediante la comprobación de la aleatoriedad y normalidad de los residuos. En la figura 4.19, se ha representado el valor de los residuos frente a los valores determinados mediante las normas estándar FIL-IDF del contenido en materia grasa (A) y humedad (B). En ambos casos, los residuos aparecieron distribuidos aleatoriamente: entre -0.70 y 0.72 para el contenido en materia grasa, y entre -1.31 y 1.22 para el contenido en humedad, valores razonables dado los intervalos

considerados para cada componente: 17.7 puntos para el contenido en materia grasa, y 35.0 para el contenido en humedad.

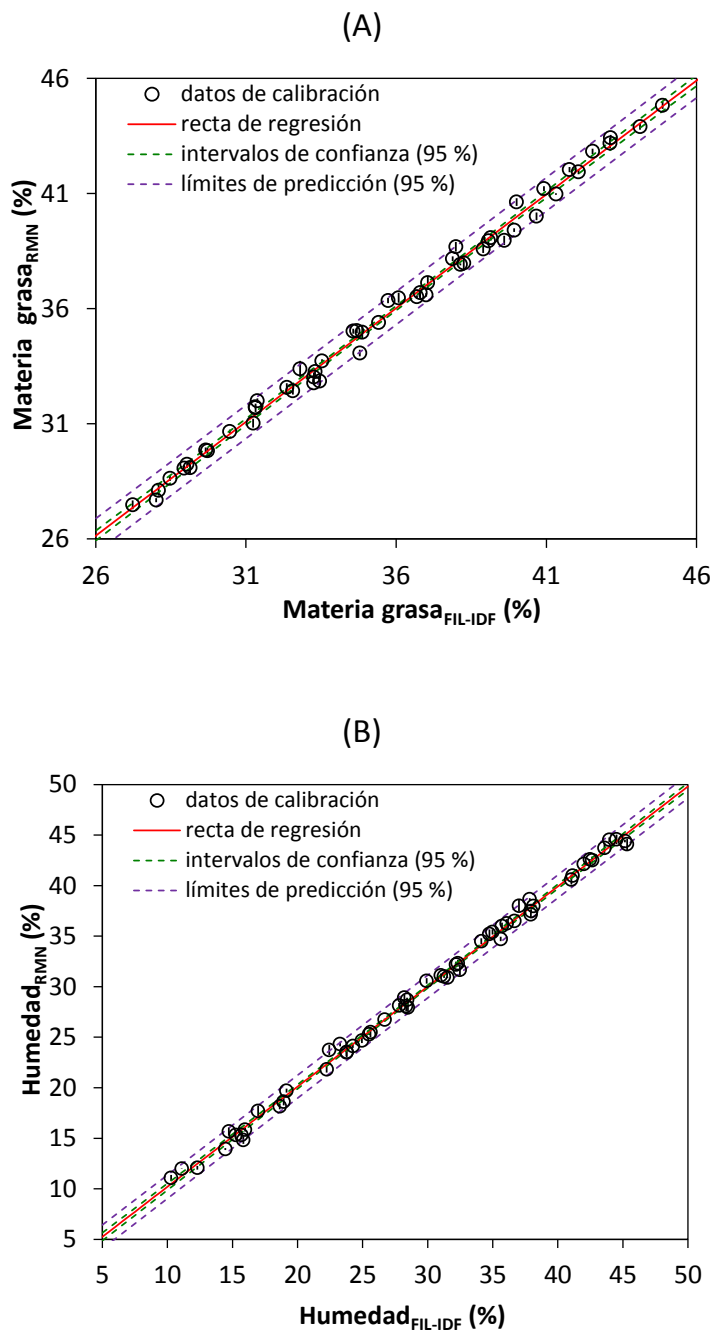


Figura 4.18. Análisis de regresión lineal para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B) determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN de campo bajo. Conjunto de muestras de calibración.

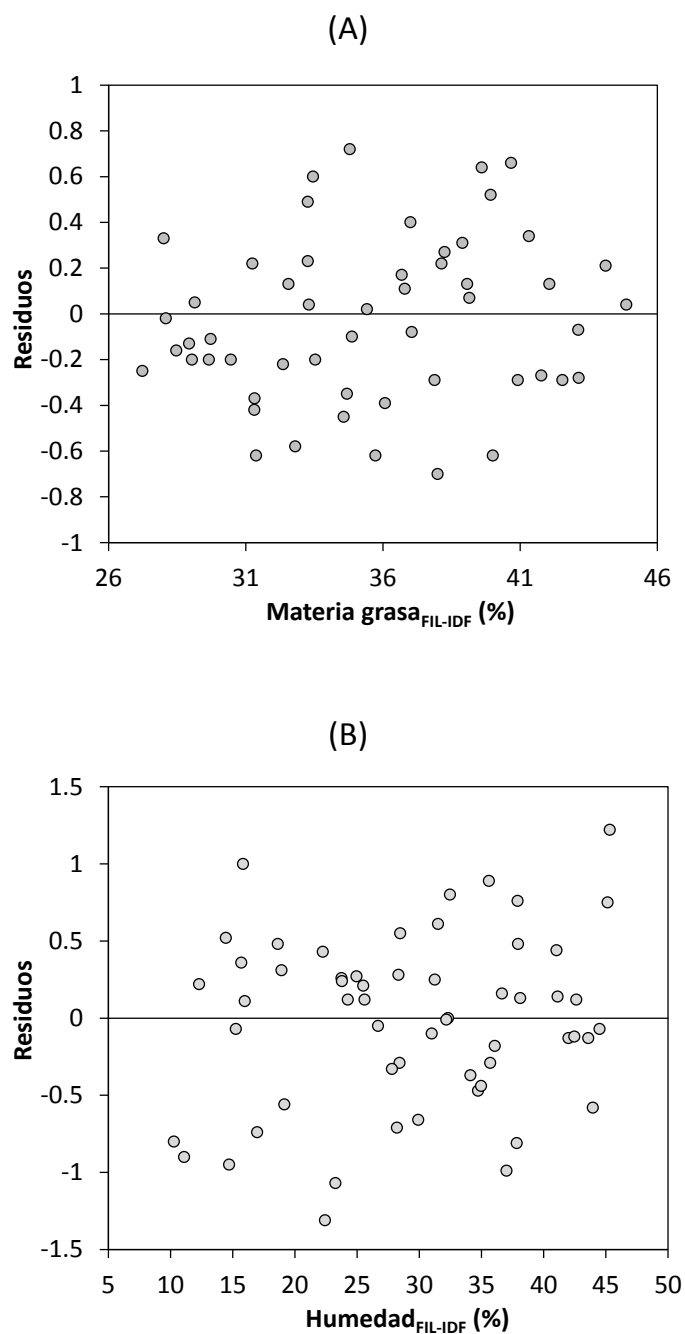


Figura 4.19. Distribución de los residuos respecto a los valores determinados mediante las normas estándar FIL-IDF para para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de calibración.

Asimismo, el test de Lilliefors confirmó la distribución normal de los residuos ($p < 0.05$), tal y como puede apreciarse en la figura 4.20, tanto para el contenido en materia grasa (Fig. 4.20 A), como para el contenido en humedad (Fig. 4.20 B).

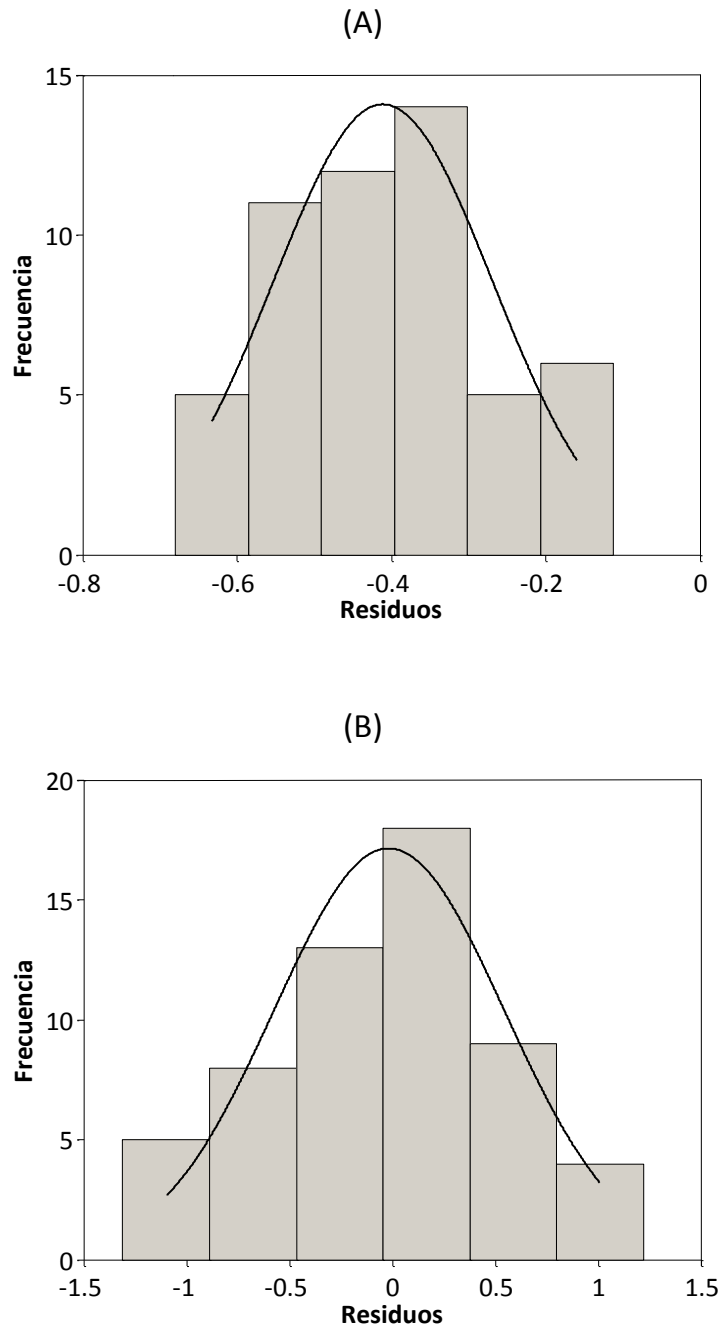


Figura 4.20. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de calibración.

4.2.2.2. Validación (Diseño III)

Las muestras del conjunto de validación ($N = 36$), descrito en el Diseño III (apartado 3.2.2.3), presentaron una composición comprendida entre 27.7 y 43.4 % de materia grasa, y entre 13.1 y 43.4 % de humedad. En la tabla 4.19 se presenta la composición en materia grasa y humedad de las muestras del conjunto de validación, en función de su origen, tratamiento de la leche utilizada para su fabricación (pasteurizada o cruda), y grado de maduración.

La capacidad de predicción de los modelos de calibración se determinó comparando los resultados obtenidos mediante las normas estándar FIL-IDF, con los proporcionados por el método de RMN. Se determinaron los valores de *RMSE* y *ERM*, utilizando el espectro de cada replicado individualmente (108 espectros) para tener en cuenta la desviación de la medida; y se realizó el análisis de regresión lineal y el análisis de la distribución de los residuos, utilizando el valor medio obtenido a partir de los triplicados de cada muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.20.

En la figura 4.21 se han representado los valores del contenido en materia grasa y humedad determinados por los modelos de calibración frente a los obtenidos mediante las normas estándar FIL-IDF. El análisis de regresión lineal mostró una correlación positiva entre los contenidos en materia grasa y humedad determinados mediante el método de RMN y mediante las normas estándar FIL-IDF. Tanto para el contenido en materia grasa como para el contenido en humedad, la intersección con el eje de ordenadas no fue significativamente diferente de cero, siendo el valor de la pendiente prácticamente igual a uno, y el coeficiente de determinación superior a 0.97.

Tabla 4.19. Contenido en materia grasa y humedad analizados según las normas FIL-IDF (valores medios \pm desviación estándar). Conjunto de muestras de validación.

A) Queso mallorquín

	Grado de maduración inicial	Composición	
		Materia grasa (%)	Humedad (%)
Leche pasteurizada	Fresco	27.7 \pm 0.0	43.4 \pm 0.2
		28.9 \pm 0.1	41.0 \pm 0.1
		34.0 \pm 0.1	30.4 \pm 0.3
		37.9 \pm 0.1	22.4 \pm 0.1
		38.6 \pm 0.1	21.1 \pm 0.2
	Fresco	42.6 \pm 0.1	42.6 \pm 0.1
	Fresco	42.1 \pm 0.1	42.1 \pm 0.1
	Fresco	29.8 \pm 0.2	41.1 \pm 0.1
	Semicurado	33.3 \pm 0.1	37.4 \pm 0.1
	Semicurado	32.4 \pm 0.4	37.1 \pm 0.2
	Tierno	30.4 \pm 0.3	39.2 \pm 0.3
		32.1 \pm 0.3	35.9 \pm 0.1
		35.9 \pm 0.4	28.3 \pm 0.0
		38.5 \pm 0.4	23.0 \pm 0.0
		43.4 \pm 0.4	13.1 \pm 0.1
	Semicurado	32.9 \pm 0.5	35.8 \pm 0.6
		34.4 \pm 0.5	33.0 \pm 0.1
		34.9 \pm 0.5	32.0 \pm 0.2
		35.8 \pm 0.5	30.3 \pm 0.1
		36.2 \pm 0.5	29.4 \pm 0.2
		39.9 \pm 0.6	22.3 \pm 0.1
	Curado	32.4 \pm 0.4	35.6 \pm 0.4
		33.8 \pm 0.4	32.7 \pm 0.0
35.1 \pm 0.5		30.1 \pm 0.0	
36.4 \pm 0.5		27.6 \pm 0.3	
38.5 \pm 0.5		23.4 \pm 0.2	
Añejo	42.1 \pm 0.6	16.1 \pm 0.1	
	39.8 \pm 0.1	22.0 \pm 0.1	

Las separaciones corresponden a piezas de queso diferentes. Los valores de composición corresponden a la pieza de queso original, y a muestras deshidratadas a partir de la misma.

Tabla 4.19. (continuación) Contenido en materia grasa y humedad analizados según las normas FIL-IDF (valores medios \pm desviación estándar). Conjunto de muestras de validación.

B) Queso Mahón-Menorca

	Grado de maduración inicial	Composición	
		Materia grasa (%)	Humedad (%)
Leche pasteurizada	Semicurado	30.4 \pm 0.1	38.3 \pm 0.2
	Semicurado	32.7 \pm 0.7	38.9 \pm 0.1
	Curado	37.7 \pm 0.4	29.0 \pm 0.1
Leche cruda	Semicurado	30.9 \pm 0.2	37.1 \pm 0.1
	Semicurado	29.2 \pm 0.5	40.4 \pm 0.2
	Semicurado	35.2 \pm 0.1	31.3 \pm 0.1
	Semicurado	32.7 \pm 0.4	37.2 \pm 0.2
	Curado	36.1 \pm 0.6	26.8 \pm 0.2

Las separaciones corresponden a piezas de queso diferentes. Los valores de composición corresponden a la pieza de queso original, y a muestras deshidratadas a partir de la misma.

Tabla 4.20. Valores de los estadísticos *RMSE* y *ERM*, obtenidos por comparación entre los contenidos en materia grasa y humedad determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN; y análisis de regresión lineal, incluyendo intervalos de confianza (ic) al 95 % y r^2 . Conjunto de muestras de validación ($N = 36$).

Componente	<i>RMSE</i> (%)	<i>ERM</i> (%)	Pendiente (ic)	y-intersección (ic)	r^2
Materia grasa	0.638	1.45	0.959 (0.907, 1.011)	1.317 (-0.494, 3.127)	0.976
Humedad	1.017	2.42	0.996 (0.952, 1.039)	0.164 (-1.261, 1.590)	0.985

A partir de estos resultados, junto a los valores obtenidos para los indicadores de capacidad de predicción *RMSE* y *ERM*, presentados en la tabla 4.20, se podría considerar que el método de RMN propuesto es adecuado para determinar, de forma fiable, el contenido en materia grasa y humedad en muestras de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca en un amplio intervalo tanto del contenido en materia grasa como en humedad.

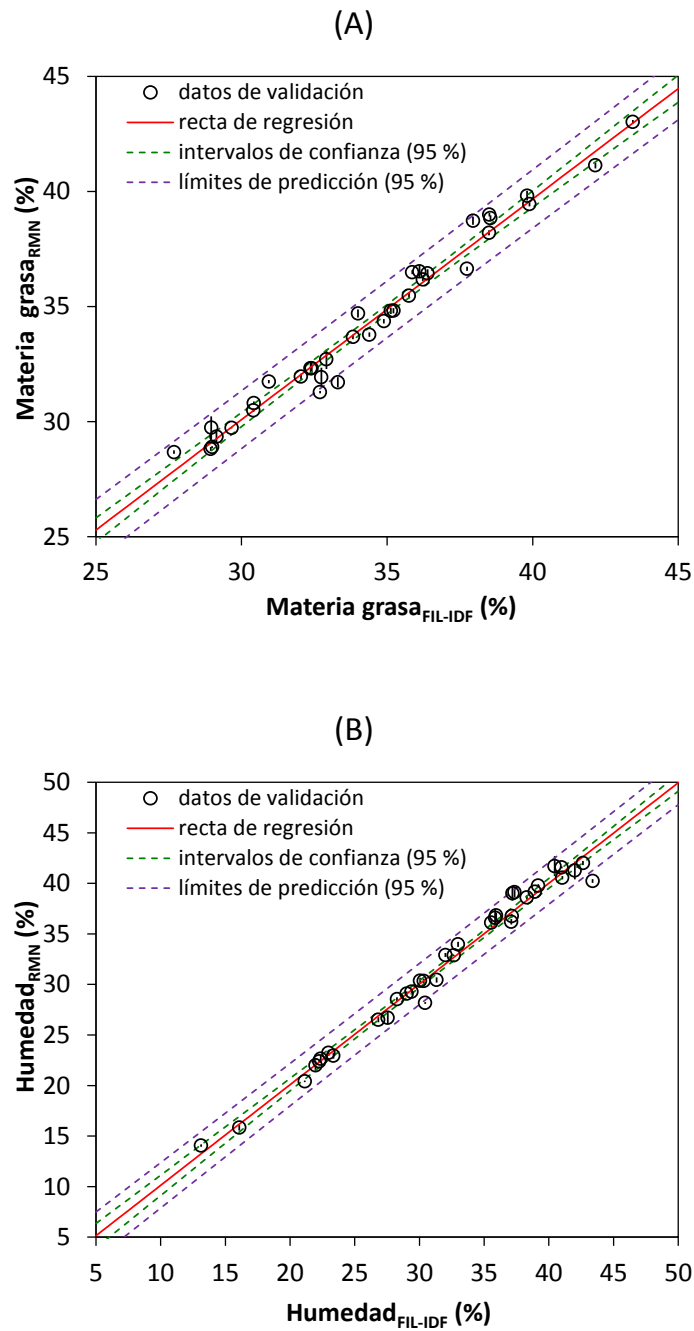


Figura 4.21. Análisis de regresión lineal para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B) determinados mediante las normas estándar FIL-IDF y mediante RMN de campo bajo. Conjunto de muestras de validación.

Asimismo, a partir de la representación de los valores de los residuos en función de los resultados obtenidos mediante las normas estándar FIL-IDF, mostrada en la figura 4.22, así como de los resultados obtenidos en el test de

Lilliefors –que mostró una distribución normal de la frecuencia de los residuos ($p < 0.05$), tal y como puede observarse en la figura 4.23–, se podría concluir que la secuencia de pulsos utilizada (CRelax) es adecuada para determinar el contenido en materia grasa y humedad en muestras de queso mediante RMN de campo bajo.

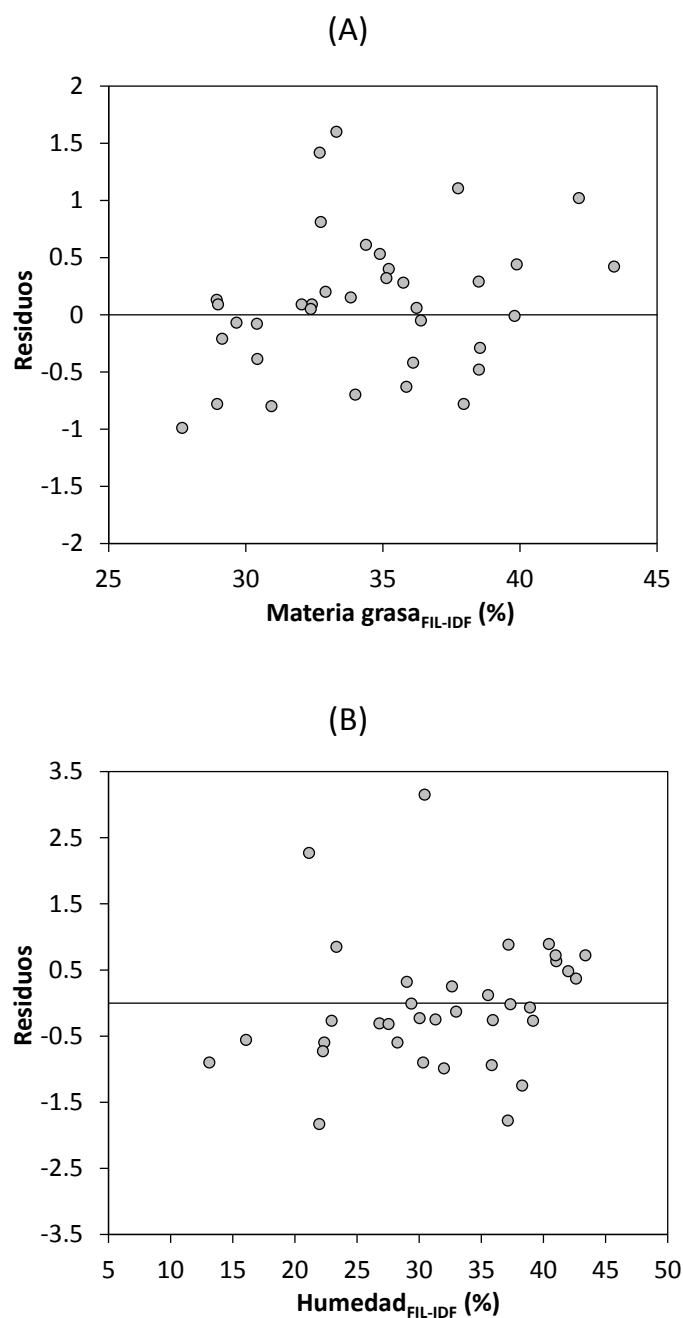


Figura 4.22. Distribución de los residuos respecto a los valores determinados mediante las normas estándar FIL-IDF para para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de validación.

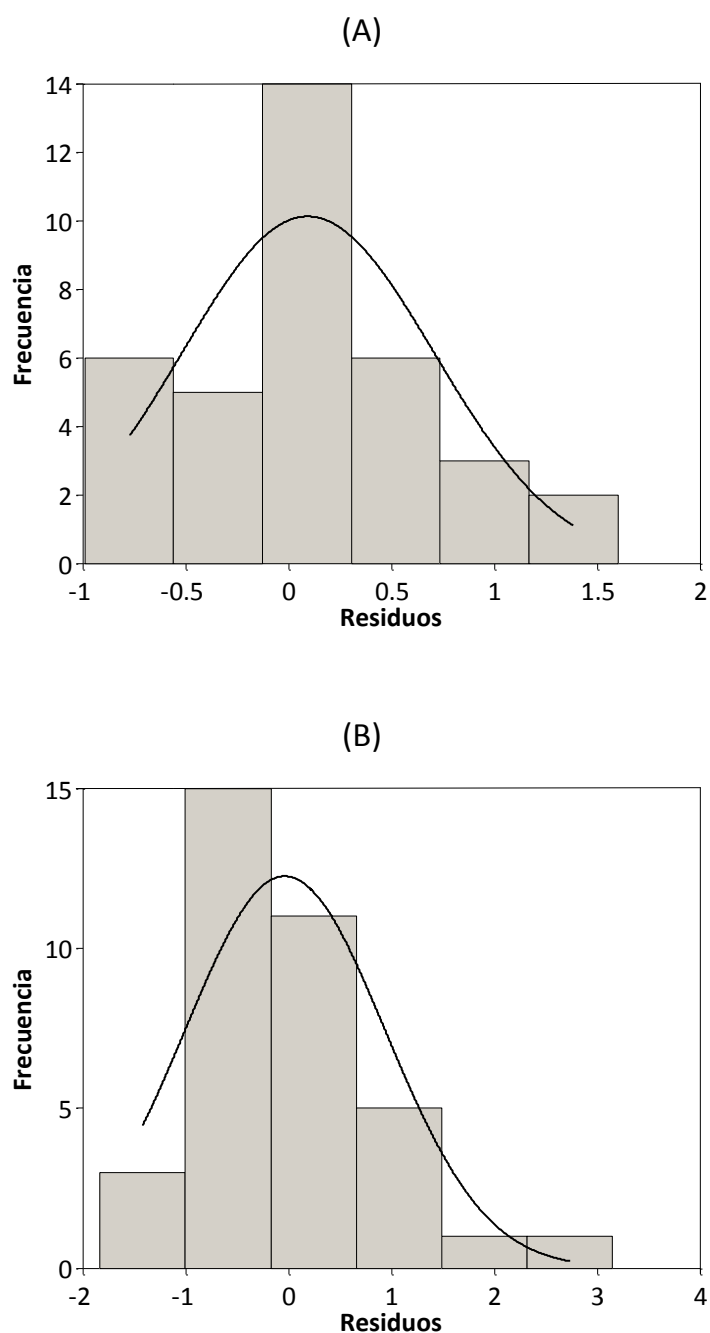


Figura 4.23. Distribución de la frecuencia de los residuos obtenida al aplicar el test de Lilliefors para el contenido en materia grasa (A) y humedad (B). Conjunto de muestras de validación.

Los resultados obtenidos para los indicadores de capacidad de predicción, utilizando la secuencia de pulsos CRelax, fueron similares a los publicados por otros autores (presentados en la tabla 1.2 del capítulo de Introducción), mediante el uso de diversas secuencias de pulsos para determinar el contenido en materia

grasa y/o humedad en diferentes alimentos. Rudi et al. (2008) determinaron el contenido en materia grasa y humedad en masa de caramelo mediante la secuencia de pulsos CRelax, en un intervalo comprendido entre 11.5 y 16.5 % de materia grasa, y 4.5 y 28.0 % de humedad. Los resultados obtenidos por estos autores mediante validación cruzada, mostraron mejores valores de *RMSE* para el contenido en humedad (0.348 %) y para el contenido en materia grasa (0.185 %), y valores similares del coeficiente de determinación para el contenido en humedad (0.998), pero más bajos para el contenido en materia grasa (0.979). Estos resultados los obtuvieron utilizando 18 muestras de masa de caramelo elaboradas con la misma receta (mismo lote), de manera que las muestras únicamente se diferenciaron en su contenido en materia grasa y humedad. Sin embargo, obtuvieron peores resultados cuando llevaron a cabo una nueva calibración utilizando 22 muestras elaboradas con recetas diferentes, es decir, a partir de muestras más heterogéneas. Horn et al. (2011) también obtuvieron una correlación satisfactoria ($r^2 = 0.998$, validación cruzada) entre los resultados proporcionados por el modelo de calibración y los determinados mediante el método oficial (eco de espín) en la determinación del contenido en aceite en 42 muestras de semillas de algodón, con una composición entre 14.7 y 22.3 % de aceite, utilizando una modificación de la secuencia CRelax para determinar el contenido en proteína y aceite de dichas semillas.

Kenar (2007) utilizó la técnica eco de espín para determinar el contenido en materia grasa y humedad en compuestos formados por almidón y lípidos, y comparó los resultados obtenidos en el análisis de 13 muestras de validación con las metodologías de hidrólisis-extracción y liofilización, respectivamente. Los modelos de calibración fueron creados a partir de muestras con una composición comprendida entre 0.5 y 39 % de materia grasa ($N = 16$), y 0.9 y 6.0 % de humedad ($N = 6$). Este autor obtuvo una buena correlación para el contenido en materia

grasa ($r^2 = 0.998$), mientras que para el contenido en humedad la correlación fue menos satisfactoria ($r^2 = 0.881$).

Por otro lado, Hansen et al. (2010) utilizaron la secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) para determinar el contenido en extracto seco en patatas, con un contenido en humedad comprendido entre 72 y 84 %, obteniendo valores de *RMSE* de 0.71 y 0.60 %, y un r^2 de 0.97 y 0.98, para las muestras de calibración ($N = 178$) y validación ($N = 32$), respectivamente.

Respecto al análisis utilizando gradientes de campo magnético, Pedersen et al. (2001) obtuvieron una buena correlación entre la extracción convencional con disolventes orgánicos y los datos de RMN determinados mediante la aplicación de una secuencia CPMG tras un experimento de gradiente de campo magnético, para determinar el contenido en materia grasa en 47 muestras de carne (*RMSE* de 0.49 % y r^2 de 0.98, mediante validación cruzada). Los contenidos en materia grasa y humedad de la carne estuvieron comprendidos entre 1.2–15.0 % y 62.4–76.0 %, respectivamente. Sin embargo, estos autores alcanzaron una mayor precisión utilizando un simple experimento eco de espín o, preferiblemente, una secuencia CPMG sobre muestras de carne completamente deshidratadas previamente a la determinación del contenido en materia grasa mediante RMN (*RMSE* = 0.25 y 0.21 %, respectivamente).

Asimismo, Sørland et al. (2004) utilizaron una secuencia eco de espín múltiple estimulada con gradientes de campo magnético para determinar el contenido en materia grasa en 42 muestras de carne picada de vacuno, con una composición en materia grasa comprendida entre 1 y 14 %, aproximadamente. Estos autores compararon entre sí varios métodos para determinar el contenido en materia grasa: el método utilizando los gradientes de campo magnético, la secuencia eco de espín aplicada sobre muestras deshidratadas, y el método oficial Foss-let; obteniendo una correlación satisfactoria entre el método oficial y los métodos de

RMN ($r^2 = 0.975$ para ambos métodos de RMN), así como entre ambos métodos de RMN ($r^2 = 0.981$). Por otro lado, determinaron el contenido en humedad en 6 muestras de carne de cerdo picada (con una composición comprendida entre 5 y 26 % de materia grasa, y 56 y 72 % de humedad), sustrayendo la señal correspondiente a la materia grasa (obtenida mediante el experimento utilizando gradientes de campo), a la señal obtenida mediante una secuencia CPMG (materia grasa + agua). De este modo observaron una buena correlación entre la medida realizada con RMN y el método de desecación en estufa ($r^2 = 0.971$).

De acuerdo con los trabajos encontrados en la bibliografía, y teniendo en cuenta el intervalo de composición en materia grasa (27.2–44.9 %) y humedad (10.3–45.3 %) de las muestras de queso utilizadas en el presente trabajo, se puede considerar que los resultados obtenidos son altamente satisfactorios.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se podría concluir que la técnica de RMN, mediante el uso de la secuencia de pulsos CRelax, puede ser utilizada para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en muestras de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca con diferente grado de maduración (desde queso fresco hasta queso añejo), independientemente de la variabilidad respecto al método de producción y tratamiento de la leche.

4.2.2.3. Evaluación de la precisión del método de RMN de campo bajo

Para evaluar la precisión del método de RMN respecto a los métodos de referencia utilizados, se calculó el coeficiente de variación obtenido a partir de los triplicados de cada muestra. A pesar de que el parámetro más utilizado para establecer la precisión de un método de análisis es la desviación estándar, la desviación estándar relativa o coeficiente de variación es una mejor medida de la precisión, especialmente para fines comparativos, pues tiene en cuenta la magnitud de los datos (Ramis Ramos & García Álvarez-Coque, 1988). En la tabla

4.21 se muestran los valores medios de desviación estándar (DS) y coeficiente de variación (CV) de las determinaciones llevadas a cabo mediante los métodos gravimétricos (FIL-IDF) y de RMN de campo bajo.

En el caso del conjunto de muestras de calibración, el coeficiente de variación promedio obtenido mediante el método gravimétrico (FIL-IDF) fue de 0.7 % para el contenido en materia grasa, y 0.5 % para el contenido en humedad. En ambos casos, el valor máximo fue de 2.2 %. En las determinaciones llevadas a cabo mediante RMN, el coeficiente de variación promedio fue de 0.2 y 1.2 % para el contenido en materia grasa y humedad, respectivamente, con valores máximos de 0.4 y 3.1 %, respectivamente. Como puede observarse, el método de RMN demostró ser similar o incluso más preciso que el gravimétrico para determinar el contenido en materia grasa. Sin embargo, los resultados obtenidos para el contenido en humedad mostraron una mayor imprecisión del método de RMN.

Tabla 4.21. Valores promedio de desviación estándar (DS) y coeficiente de variación (CV) obtenidos mediante los métodos gravimétricos (FIL-IDF) y de RMN de campo bajo. Entre paréntesis se muestran los valores máximos.

Conjunto de muestras	FIL-IDF		RMN	
	Materia grasa	Humedad	Materia grasa	Humedad
Calibración				
DS (%)	0.2 (0.6)	0.1 (0.5)	0.1 (0.3)	0.3 (0.6)
CV (%)	0.7 (2.2)	0.5 (2.2)	0.2 (0.4)	1.2 (3.1)
Validación				
DS (%)	0.3 (0.7)	0.2 (0.6)	0.2 (0.5)	0.3 (1.0)
CV (%)	0.9 (2.1)	0.5 (1.7)	0.5 (1.6)	1.0 (2.5)

El coeficiente de variación promedio hallado en las muestras del conjunto de validación analizado mediante las normas estándar FIL-IDF fue de 0.9 % para el contenido en materia grasa, y 0.5 % para el contenido en humedad, siendo los coeficientes de variación máximos de 2.1 y 1.7 %, respectivamente. Los resultados obtenidos a partir de las medidas de RMN mostraron una tendencia similar a la

observada en el conjunto de muestras de calibración: el valor del coeficiente de variación promedio resultante de la determinación del contenido en materia grasa fue de 0.5 % (máximo de 1.6 %), menor que el obtenido con el método gravimétrico. En el caso de la determinación del contenido en humedad, el coeficiente de variación promedio fue de 1.0 % (máximo de 2.5 %), mostrando de nuevo menor precisión que el método gravimétrico.

Al igual que ocurrió con el conjunto de muestras de calibración, las determinaciones del contenido en humedad llevadas a cabo con el método de RMN resultaron ser menos precisas que las determinaciones del contenido en materia grasa. Esta tendencia se observó también en los resultados publicados por Kenar (2007), quien determinó el contenido en materia grasa y humedad de compuestos formados por mezclas de almidón y lípidos. El autor utilizó la secuencia eco de espín, debido a que la composición máxima de humedad de dichos compuestos fue de un 6 %, obteniendo unos coeficientes de variación promedio de 0.5 % (máximo de 0.9 %) y 1.5 % (máximo de 2.9 %) para las medidas del contenido en materia grasa y humedad, respectivamente.

A la vista de estos resultados, se podría pensar que la menor precisión obtenida en las determinaciones del contenido en humedad, respecto a las determinaciones del contenido en materia grasa, podría ser una característica propia de las medidas de RMN de campo bajo. No obstante, no se pueden sacar conclusiones definitivas al respecto, debido a que en la bibliografía no se ha encontrado información suficiente que ponga de manifiesto este hecho.

Asimismo, los valores de precisión obtenidos en la determinación del contenido en materia grasa fueron similares a los publicados por otros autores mediante el método de deshidratación previa CEM Smart Trac® System en productos lácteos y cárnicos (Cartwright et al., 2005; Keeton et al., 2003; Leffler et al., 2008).

4.3. SECADO-MADURACIÓN DE QUESO MALLORQUÍN

A continuación se muestran las isotermas de sorción de queso y la modelización de las mismas; los resultados obtenidos en la calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizada sobre muestras de queso con diferente contenido en humedad, con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura sobre la fusión de la grasa del queso; y los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de secado-maduración de queso, así como la modelización de las curvas de secado y de los perfiles de humedad.

Todos los resultados de contenido en humedad se han expresado en base seca, como kg de agua por kg de sólido seco (kg kg ss^{-1}).

4.3.1. Isotermas de sorción

Los resultados experimentales de actividad de agua obtenidos en muestras de queso del lote 3 con diferentes contenidos en humedad (desde 0.047 hasta 0.447 kg kg ss^{-1}) y temperaturas (6.3, 12.2 y 18.2 °C) se muestran en la figura 4.24 en forma de valores medios y desviaciones estándar. En las condiciones experimentales estudiadas, los valores de actividad de agua abarcaron un intervalo comprendido entre 0.180 y 0.976.

Como puede observarse en dicha figura, los resultados experimentales mostraron un comportamiento diferente en función del contenido en humedad de equilibrio: entre 0.447 y 0.11 kg kg ss^{-1} , la actividad de agua decreció gradualmente desde 0.98 hasta 0.80, aproximadamente; mientras que para valores de humedad de equilibrio comprendidos entre 0.047 y 0.11 kg kg ss^{-1} , el descenso de la actividad de agua con el contenido en humedad de equilibrio fue más pronunciado, disminuyendo desde, aproximadamente, 0.8 hasta 0.2.

Este comportamiento corresponde a una curva con forma sigmoidea, denominada isoterma de tipo II, de acuerdo con la clasificación de Brunauer et al.

(1940). Este tipo de isoterma es típico de la mayoría de materiales biológicos, y parece ser característica en quesos (Duggan et al., 2008).

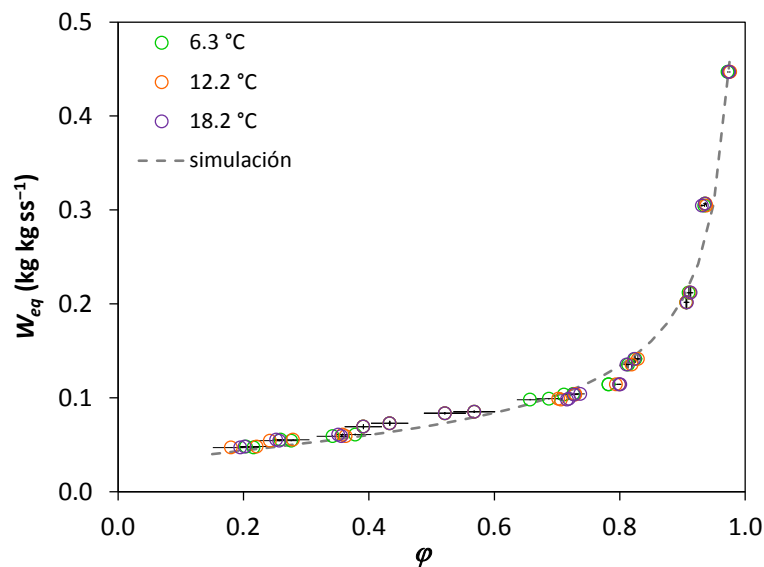


Figura 4.24. Isotermas de sorción de queso mallorquín obtenidas a diferentes temperaturas. Valores experimentales y simulados mediante el modelo de Halsey.

La comparación de los resultados obtenidos a diferentes temperaturas no mostró diferencias significativas entre las isotermas determinadas a 6.3, 12.2 y 18.2 °C, por lo que la influencia de la temperatura se consideró despreciable dentro del intervalo de temperaturas estudiado. De este modo, se utilizaron todos los datos para obtener una única isoterma de sorción válida para el intervalo de temperatura comprendido entre 6.3 y 18.2 °C. De manera similar, Saurel et al. (2004) observaron también que el efecto de la temperatura en las isotermas de sorción de queso Emmental francés, determinadas entre 4 y 20 °C, no fue significativo. Por el contrario, otros autores sí observaron influencia de la temperatura en las isotermas del queso Gaziantep determinadas entre 5 y 30 °C (Kaya & Öner, 1996), y de queso alemán determinadas entre 10 y 25 °C (Pereira et al., 2011).

Modelización

Con el objetivo de disponer de un modelo matemático representativo de las isotermas de sorción de queso mallorquín, se llevó a cabo la identificación de los parámetros de los modelos propuestos en el apartado 3.6.1, utilizando de manera simultánea todos los datos experimentales obtenidos a las diferentes temperaturas (6.3, 12.2 y 18.2 °C). La utilidad de los diferentes modelos de isotermas para simular los resultados experimentales se evaluó calculando el error relativo medio (*ERM*; Ec. 41) y el porcentaje de varianza explicada (*VAR*; Ec. 38), ambos determinados a través de la comparación entre los valores experimentales y los simulados por los modelos. Generalmente, se considera que valores de *ERM* inferiores al 10 % indican un ajuste razonable (Aguirre-Cruz et al., 2010; Martínez-Monteagudo & Salais-Fierro, 2012; Maleki Majd et al., 2013).

En la tabla 4.22 se muestran los parámetros identificados junto a los estadísticos *ERM* y *VAR* resultantes del ajuste de los resultados experimentales a los modelos de GAB, Henderson, Halsey, Oswin, e Iglesias & Chirife. En la misma tabla se muestran las ecuaciones de los modelos de Henderson, Halsey y Oswin sin considerar el efecto de la temperatura. Lomauro et al. (1985) observaron que las isotermas de la mayoría de productos lácteos se podían describir mediante la ecuación de GAB, y algunos mediante el modelo de Halsey. La mayoría de autores que han ajustado datos experimentales a diferentes modelos matemáticos, han observado que el modelo de GAB es capaz de describir adecuadamente los resultados experimentales de las isotermas de sorción de diferentes quesos, como por ejemplo, el queso Gaziantep (Kaya & Öner, 1996), o el queso Emmental (Saurel et al., 2004). Por otro lado, el modelo de Halsey ha sido utilizado para describir las isotermas de sorción de los quesos Edam y Emmental (Iglesias & Chirife, 1982), así como del queso Gaziantep (Kaya & Öner, 1996).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo, de todos los modelos evaluados, el de Halsey fue el que proporcionó el mejor ajuste a los resultados experimentales ($ERM = 8.8 \%$ y $VAR = 98.3 \%$). En la figura 4.24, se ha representado también la isoterma de sorción simulada mediante el modelo de Halsey, junto a los resultados experimentales, donde se puede observar una concordancia adecuada entre ambos conjuntos de datos.

Tabla 4.22. Isotherma de sorción de queso. Modelos de GAB, Henderson, Halsey, Oswin, e Iglesias & Chirife. Parámetros identificados y valores de los estadísticos ERM y VAR .

Modelo	Ecuación	Parámetros	ERM (%)	VAR (%)
GAB	(9)	$W_m = 0.035 \text{ kg kg ss}^{-1}$ $C_g = 5.131$ $K_g = 0.948$	21.0	96.8
Henderson	$W_{eq} = \left[\frac{-\ln(1-\varphi)}{A_H} \right]^{\frac{1}{C_H}}$ (43)	$A_H = 6.959 \text{ kg ss kg agua}^{-1}$ $C_H = 0.759$	30.4	94.0
Halsey	$W_{eq} = \left[\frac{-\exp(A_{HA})}{\ln \varphi} \right]^{\frac{1}{C_{HA}}}$ (44)	$A_{HA} = -5.021$ $C_{HA} = 1.737$	8.8	98.3
Oswin	$W_{eq} = A_{OS} \left[\frac{\varphi}{1-\varphi} \right]^{\frac{1}{C_{OS}}}$ (45)	$A_{OS} = 0.068 \text{ kg kg ss}^{-1}$ $C_{OS} = 1.928 \text{ kg kg ss}^{-1}$	14.3	98.0
Iglesias & Chirife	(16)	$A_{IC} = 0.011 \text{ kg kg ss}^{-1}$ $B_{IC} = 0.070 \text{ kg kg ss}^{-1}$	16.3	93.7

4.3.2. Análisis calorimétrico

Con objeto de evaluar el efecto de la temperatura sobre la fusión de la grasa del queso, se llevó a cabo el análisis calorimétrico de muestras de queso del lote 2 con contenidos en humedad comprendidos entre 0.081 y $0.730 \text{ kg kg ss}^{-1}$. El análisis calorimétrico reveló una importante fusión de las grasas dentro del intervalo comprendido entre 9.0 ± 0.3 y $20.3 \pm 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$, estando el pico de fusión localizado a $15.8 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$, independientemente del contenido en humedad de la muestra.

A modo de ejemplo, en la figura 4.25 se muestra el perfil de fusión de la grasa obtenido mediante DSC de una muestra de queso sin deshidratar (Fig. 4.25 A) y deshidratada a 130 °C durante 20 min (Fig. 4.25 B), en el que se aprecia con mayor claridad el pico de fusión de la grasa debido a la eliminación de la interferencia causada por la fusión del agua.

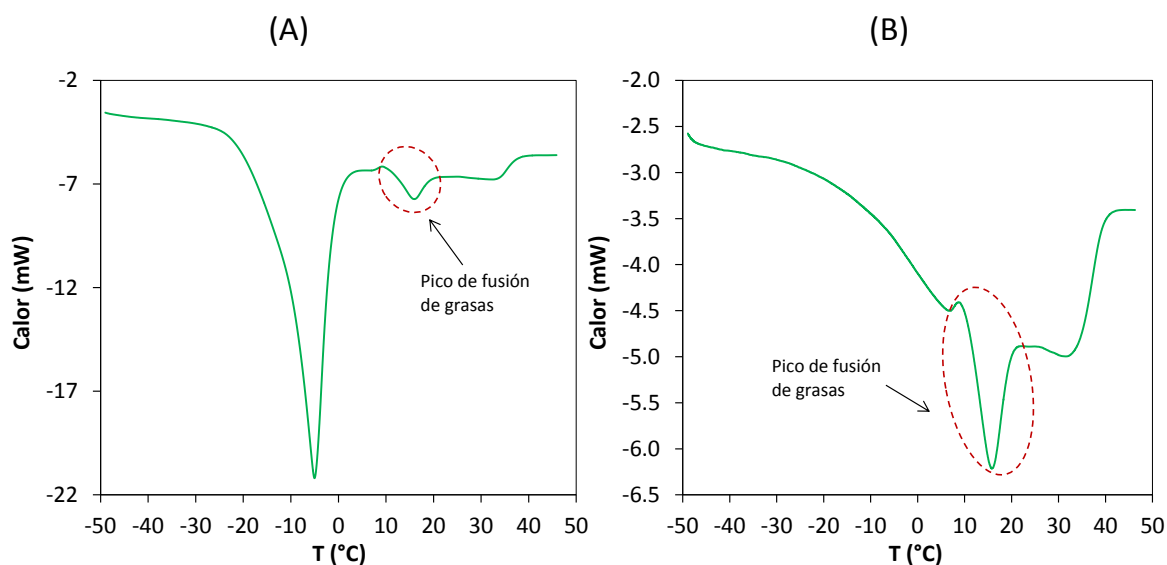


Figura 4.25. Perfil de fusión de grasa obtenido mediante DSC de una muestra de queso del lote 2 sin deshidratar (A) y deshidratada a 130 °C durante 20 min (B).

4.3.3. Curvas de secado

En este apartado se presentan las curvas de secado de queso mallorquín correspondientes a los Experimentos I, II y III, descritos en el apartado 3.2.3 del capítulo de Planificación Experimental.

Las curvas de secado se representan como la variación del contenido en humedad media en función del tiempo de secado, junto a la desviación estándar.

En todas las curvas de secado examinadas, no se observó un período de velocidad de secado constante, por lo que se consideró que todos los

experimentos de secado tuvieron lugar durante el período de secado de velocidad decreciente.

4.3.3.1. Experimentos considerando que la resistencia interna controla el proceso de transferencia de materia (Experimento I)

Se llevó a cabo el seguimiento de las curvas de secado de cubos de queso de 1 cm de arista a 0, 4, 8 y 12 °C, una velocidad de aire de 1 m s⁻¹ y humedad relativa del 50 % (Experimento I, apartado 3.2.3.1).

En la figura 4.26 se muestran las curvas de secado obtenidas a cada temperatura, durante un tiempo de secado aproximado de 5 días. El contenido en humedad media de las muestras varió desde una humedad inicial de 0.762 hasta 0.179 kg kg ss⁻¹. La desviación estándar de los puntos experimentales estuvo comprendida entre 5.8 × 10⁻⁴ y 6.4 × 10⁻³ kg kg ss⁻¹.

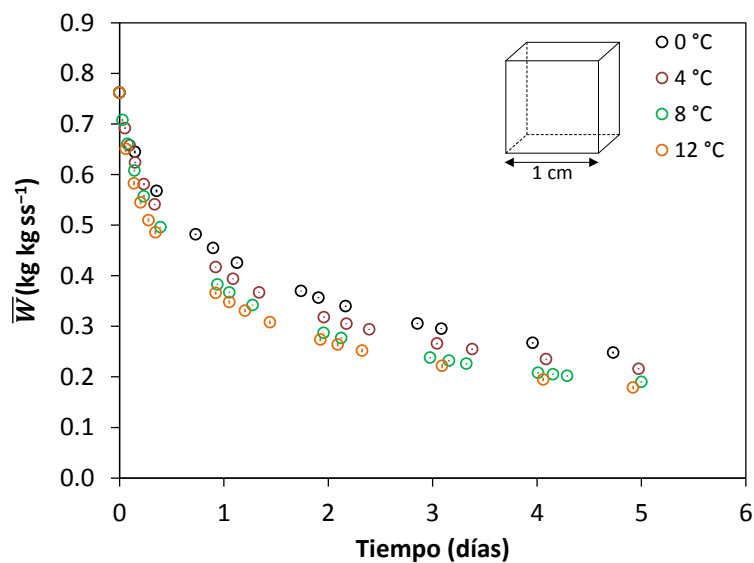


Figura 4.26. Curvas de secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Influencia de la temperatura del aire de secado. Experimento I.

Como puede apreciarse, se observó una mayor pérdida de humedad al incrementarse la temperatura del aire, disminuyendo, de este modo, el tiempo de secado. La diferencia de pérdida de humedad observada entre los experimentos

llevados a cabo a las diferentes temperaturas tras 5 días de secado fue, aproximadamente, del 6 % entre 0 y 4 °C, del 4 % entre 4 y 8 °C, y del 2 % entre 8 y 12 °C.

Asimismo se llevó a cabo el seguimiento de la curva de secado de piezas de queso enteras, con geometría paralelepípedica y dimensiones de 7.5 cm × 13 cm × 13 cm, secadas durante 21 días a 12 °C, y bajo las mismas condiciones de humedad relativa y velocidad de aire que los cubos de 1 cm de arista. En la figura 4.27 se muestra los resultados experimentales del contenido en humedad media frente al tiempo de secado. El contenido en humedad media varió desde 0.762 hasta 0.549 kg kg ss⁻¹, siendo la desviación estándar máxima hallada de 4.4 × 10⁻³ kg kg ss⁻¹.

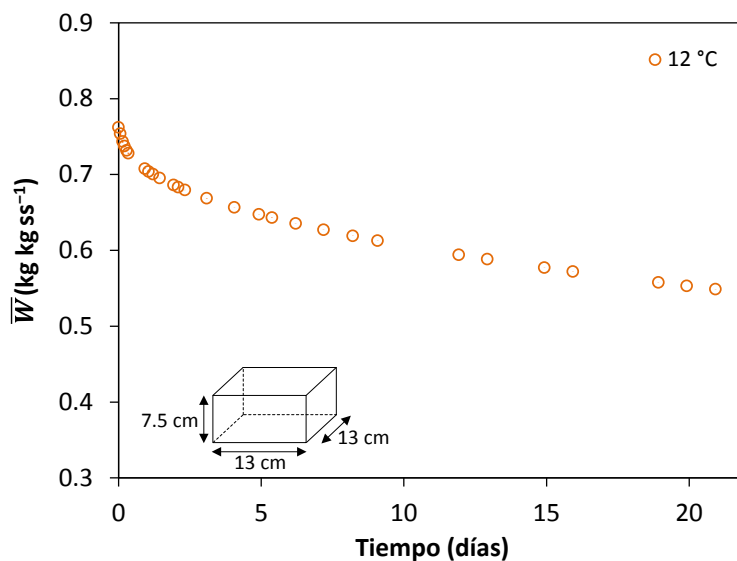


Figura 4.27. Curva de secado de piezas de queso paralelepípedicas (7.5 cm × 13 cm × 13 cm) a 12 °C. Experimento I.

4.3.3.2. Experimentos considerando que las resistencias interna y externa controlan el proceso de transferencia de materia

A continuación se describen los resultados obtenidos en los Experimentos II y III.

- Transferencia de materia unidimensional (Experimento II)

De acuerdo con el Experimento II (apartado 3.2.3.2), se llevó a cabo el seguimiento de la curva de secado-maduración de queso mallorquín a 16 °C, una humedad relativa del 90 %, y una velocidad de aire comprendida entre 0.2–0.5 m s⁻¹. En la figura 4.28 se muestra la variación del contenido en humedad media –que varió desde 0.639 hasta 0.391 kg kg ss⁻¹– en función del tiempo. La desviación estándar de los puntos experimentales estuvo comprendida entre 2.9 × 10⁻³ y 1.0 × 10⁻² kg kg ss⁻¹.

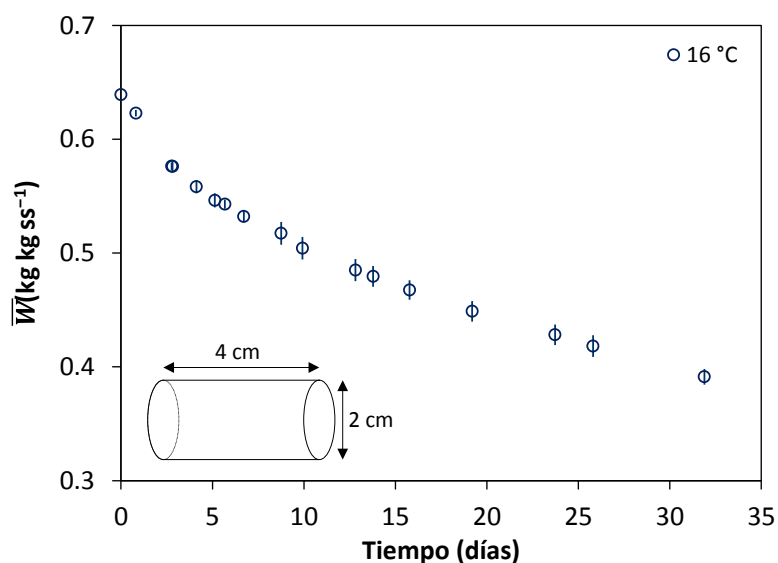


Figura 4.28. Curva de secado de muestras de queso con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.

Los perfiles de humedad se determinaron a 1, 3, 6, 9, 13 y 26 días de secado, mediante RMN de campo bajo, procesando las muestras según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.9.1, y determinando el contenido en humedad

mediante el modelo de calibración *Ho-R5*. En la figura 4.29 se ha representado el contenido en humedad local frente a la posición adimensional desde el centro hasta la superficie de la muestra. La desviación estándar asociada a la medida estuvo comprendida entre 4.0×10^{-3} y 2.0×10^{-2} kg kg ss^{-1} .

Como puede observarse, en los primeros estadios del proceso de secado la distribución de humedad mostró un perfil prácticamente plano en la mayor parte de las posiciones, salvo en la región más externa, donde la velocidad de evaporación fue mayor que la velocidad de transferencia de agua desde el interior hacia la superficie. A medida que el proceso de secado fue transcurriendo, el contenido en humedad de la zona central fue disminuyendo ligeramente, así como en el resto de posiciones, dando lugar perfiles de humedad algo más pronunciados. La forma de los perfiles de humedad podría sugerir que ambas resistencias (externa e interna) contribuyeron significativamente a controlar el proceso de transferencia de materia.

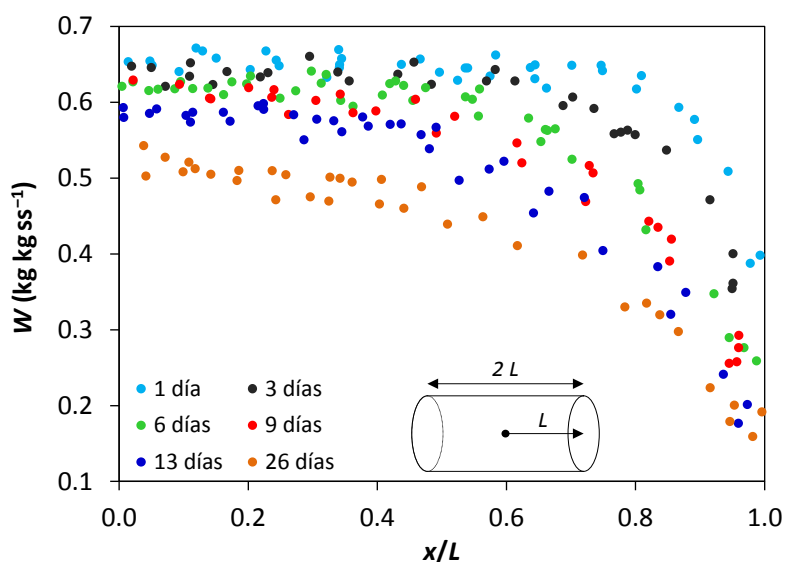


Figura 4.29. Perfil de humedad. Secado de muestras de queso con transferencia de materia unidimensional a $16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Experimento II.

- Transferencia de materia tridimensional (Experimento III)

A partir del Experimento III (apartado 3.2.3.3), se evaluó la influencia de la temperatura del aire sobre el proceso de secado-maduración de queso mallorquín del lote 3, en muestras con geometría cúbica de 5 cm de arista. Se llevaron a cabo experimentos con una velocidad de aire de 0.9 m s^{-1} y una humedad relativa del 71 %, a 6.3, 12.2 y 18.2 °C.

En la figura 4.30 se presentan las curvas de secado obtenidas a las diferentes temperaturas. El contenido en humedad media de las muestras varió desde una humedad inicial de 0.930 hasta $0.292 \text{ kg kg ss}^{-1}$. La desviación estándar de los puntos experimentales estuvo comprendida entre 1.7×10^{-4} y $9.1 \times 10^{-3} \text{ kg kg ss}^{-1}$.

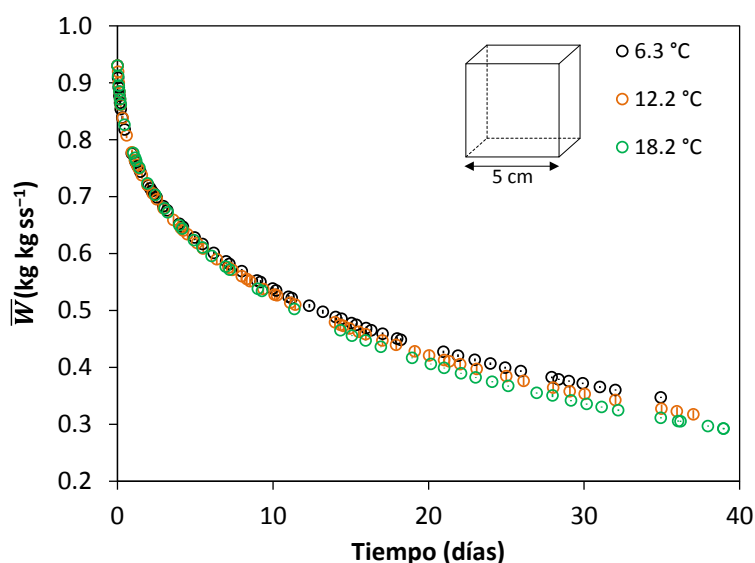


Figura 4.30. Curvas de secado de cubos de queso de 5 cm de arista. Influencia de la temperatura del aire de secado. Experimento III.

En dicha figura puede apreciarse una ligera influencia de la temperatura del aire sobre las curvas de secado, sobre todo en las etapas finales del proceso, de manera que a mayor temperatura se observó un incremento de la pérdida de humedad. Por ejemplo, tras 30 días de secado, la diferencia de pérdida de humedad entre los experimentos llevados a cabo a las diferentes temperaturas

fue, aproximadamente, del 3 % en ambos casos, entre 6.3 y 12.2 °C y entre 12.2 y 18.2 °C.

Si se comparan las curvas de secado obtenidas en los experimentos de secado I y III, se puede observar que la diferencia de pérdida de humedad a diferentes temperaturas fue superior cuando el secado se realizó bajo una humedad relativa del 50 ± 1 % (Experimento I). Riahi et al. (2007) observaron que la pérdida de agua tras 15 días de maduración de un queso de untar francés estaba más influenciada por la humedad relativa que por la temperatura: en los experimentos llevados a cabo bajo una humedad relativa constante (85, 93 ó 99 %) pero a diferentes temperaturas (8, 12 y 16 °C), la pérdida final de peso se diferenció sólo en un 3–6 %; sin embargo, en los experimentos llevados a cabo a temperatura constante (8, 12 ó 16 °C), el peso final varió hasta un 13 % entre los experimentos llevados a cabo bajo condiciones de humedad relativa diferentes (85, 93 y 99 %).

Por otro lado, la fase lipídica y la distribución de la grasa dentro de los alimentos influye considerablemente sobre la transferencia de agua, disminuyendo la difusividad del agua debido a la tortuosidad causada por la materia grasa y el tamaño de las partículas lipídicas (Métais et al., 2004; Rougier et al., 2007). De este modo, cabría esperar que la disminución de la influencia de la temperatura observada en el Experimento III pudiera atribuirse a un aumento de la fusión de la grasa del queso que, en cierto modo, podría dificultar la difusión de las moléculas de agua en el interior del mismo. Este hecho estaría en concordancia con los resultados obtenidos en el análisis calorimétrico de muestras de queso del lote 2 (apartado 4.3.2), en el que se observó una importante fusión de la grasa del queso dentro del intervalo comprendido entre, aproximadamente, 9 y 20 °C.

La distribución del contenido en humedad en función de la posición y del tiempo de secado se determinó mediante RMN de campo bajo, procesando las

muestras según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.9.2, y determinando el contenido en humedad mediante el modelo de calibración *He-R9*. En la figura 4.31 se ha representado el contenido en humedad local, obtenido a diferentes temperaturas y tiempos de secado, frente a la posición adimensional desde el centro del cubo hasta la superficie de la muestra, a lo largo de las direcciones axial (A) y diagonal (B). La desviación estándar asociada a la medida estuvo comprendida entre 1.1×10^{-3} y 2.0×10^{-2} kg kg ss⁻¹.

Como puede observarse, desde las primeras etapas del proceso de secado, existe un gradiente de humedad desde el interior del sólido hasta la superficie, siendo éste más pronunciado a lo largo de la dirección diagonal. Por ejemplo, el contenido en humedad en cada una de las posiciones ilustradas en la figura 3.13 (apartado 3.4.9.2), de una determinada muestra de queso, tras 9 días de secado a 6.3 °C fue: 0.882 (a), 0.870 (b₄), 0.822 (b₃), 0.751 (b₂) y 0.390 (b₁) kg kg ss⁻¹ desde el centro hasta la superficie de una de las caras del cubo; y 0.882 (a), 0.785 (c₄), 0.721 (c₃), 0.569 (c₂) y 0.166 (c₁) kg kg ss⁻¹ desde el centro hasta uno de los vértices del cubo.

Al igual que ocurrió con las curvas de secado, la influencia de la temperatura sobre el desarrollo de los perfiles de humedad fue pequeña, a pesar de que se pudieron apreciar ciertas diferencias. Por ejemplo, se puede observar que el contenido en humedad local tras 4 días de secado a 6.3 °C fue similar al obtenido tras 3 días de secado a 12.2 y 18.2 °C; el mismo hecho se observa en el perfil obtenido tras 7 días de secado a 12.2 °C, comparado con el de 6 días a 18.2 °C; asimismo, el perfil obtenido tras 35 días de secado a 6.3 °C coincidió con el de 29 días a 12.2 °C.

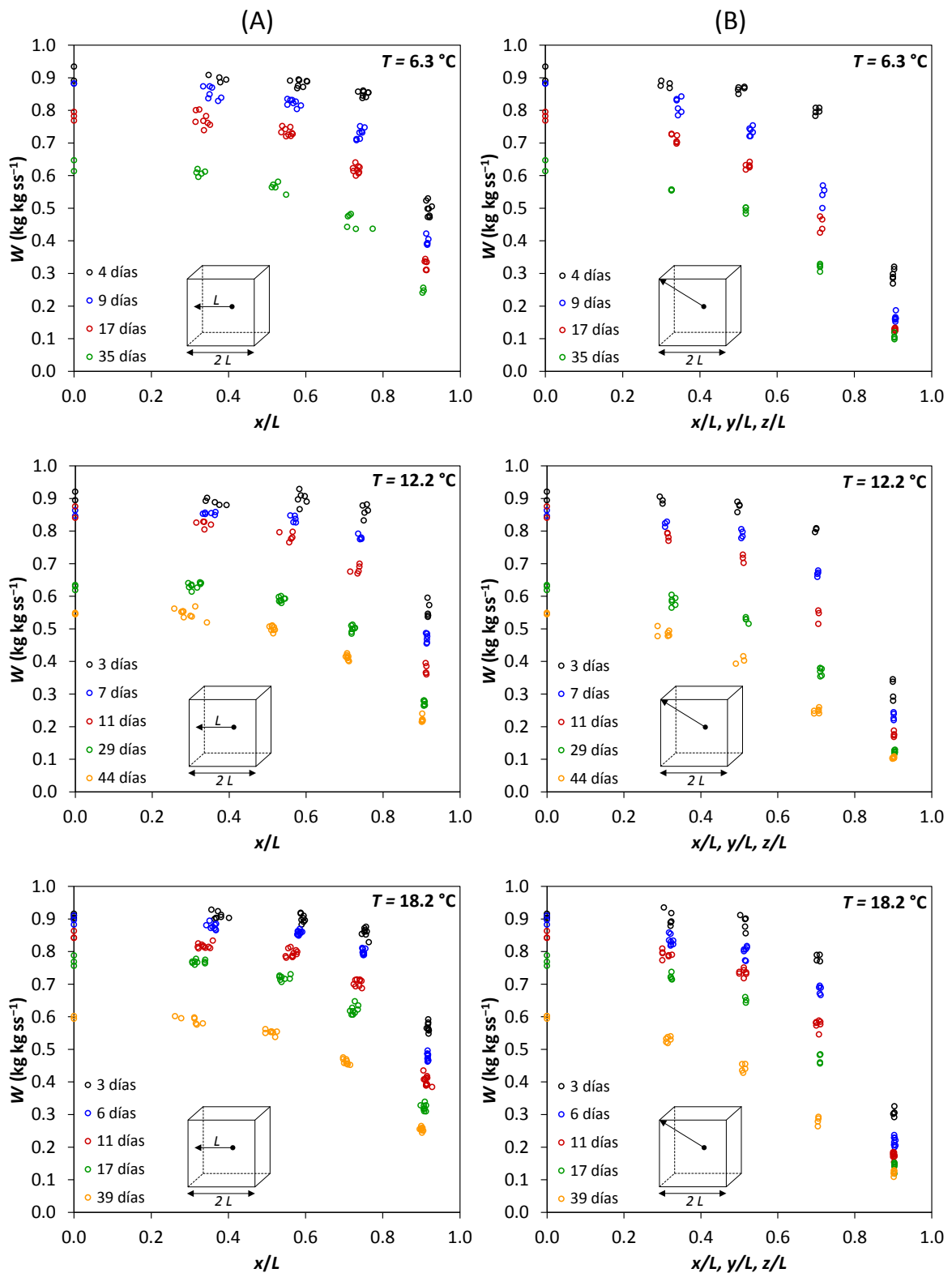


Figura 4.31. Perfiles de humedad a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B) obtenidos a diferentes tiempos de secado. Secado de muestras de queso con transferencia de materia tridimensional. Experimento III.

Como puede apreciarse en la figura 4.31, en las primeras etapas del proceso de secado, la distribución de humedad mostró perfiles ligeramente aplanados en la zona interior, con tendencia a alcanzar valores inferiores en las posiciones cercanas a la superficie, debido al contacto de la superficie del sólido con el aire de secado. Por otro lado, a mayores tiempos de secado, el contenido en humedad local de las zonas cercanas a la posición central fue disminuyendo, manteniéndose un gradiente de humedad dentro del sólido, más pronunciado a lo largo de la dirección diagonal que a lo largo de la dirección axial.

4.3.4. Modelización del proceso de secado-maduración de queso

A continuación se presenta la modelización de las curvas de secado y de los perfiles de humedad, durante el proceso de secado-maduración de queso mallorquín, a partir del modelo difusivo expuesto en el apartado 1.3.6.2 del capítulo de Introducción.

En este apartado, se proponen tres modelos difusivos con diferente nivel de complejidad, aplicables a diferentes geometrías (plana o paralelepípedica) y considerando una o varias direcciones de transferencia. En todos los modelos se considera que el sólido presenta un comportamiento isótropo con respecto a la transferencia de materia, que el proceso es isoterma, y que la partícula mantiene tanto su geometría como su volumen constantes durante el proceso de secado-maduración.

En el modelo I se considera despreciable el efecto de la resistencia externa al transporte de materia, y un coeficiente de difusión efectivo dependiente únicamente de la temperatura. En el modelo II se introduce el efecto de la resistencia externa al transporte de materia, y el coeficiente de difusión efectivo únicamente dependiente de la temperatura. Finalmente, en el modelo III se considera el efecto de la resistencia externa a la transferencia de materia, y que el

coeficiente de difusión efectivo es dependiente de la temperatura y de la humedad local del sólido en cada momento del proceso.

En la siguiente tabla (Tabla 4.23) se resumen las características principales de los modelos propuestos, junto con las direcciones de transferencia y experimentos a los que han sido aplicados.

Tabla 4.23. Características de los modelos difusivos propuestos, direcciones de transferencia y experimentos a los que han sido aplicados.

Modelo	Difusividad	Resistencia controlante	Transferencia	Experimento
I	$D_{ef} = f [T]$	Interna	Tridimensional Unidimensional	I I II
II	$D_{ef} = f [T]$	Interna y externa	Unidimensional Tridimensional	II III
III	$D_{ef} = f [T, W]$	Interna y externa	Tridimensional	III

Los modelos propuestos se evaluaron a partir de los criterios estadísticos *ERM* (Ec. 41) y *VAR* (Ec. 38) calculados por comparación entre los resultados experimentales y aquellos proporcionados por los modelos.

4.3.4.1. Modelo I: efecto de la resistencia externa despreciable y coeficiente de difusión efectivo dependiente de la temperatura del aire de secado

• Transferencia de materia tridimensional (Experimento I)

A partir de los resultados obtenidos en el Experimento I (presentados en el apartado 4.3.3.1) se procedió a la modelización de las cinéticas de secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Para simular las curvas de secado de cubos de queso se desarrolló el modelo I para una geometría paralelepípedica, en el que se consideró que el transporte de materia estaba controlado únicamente por la resistencia interna, y que el coeficiente de difusión efectivo era únicamente dependiente de la temperatura del aire de secado.

La contracción de volumen experimentada por las muestras durante el proceso fue, aproximadamente, de un 30 % al final del periodo de secado objeto de estudio. Comparado con la contracción de volumen hallada en el proceso de secado de otros productos agroalimentarios –un 62 % en manzana (Rodríguez et al., 2013), superior al 70 % en carne (Trujillo et al., 2007), un 75 % en zanahoria (Eim et al., 2013), superior al 80 % en papaya (Kurozawa et al., 2012b), etc–, se podría pensar, en una primera aproximación, que una reducción de hasta un 30 % del volumen inicial del sólido puede ser considerada como despreciable.

Por tanto, en la formulación del modelo matemático se consideró que la contracción de volumen podría ser considerada despreciable (García-Pérez et al., 2009; Váquiro et al., 2009; Cárcel et al., 2011). De este modo, en base a las hipótesis asumidas, la ecuación de gobierno (Ec. 23) se resolvió mediante el método de separación de variables (apartado 3.6.2.2.1), asumiendo las condiciones inicial y de contorno representadas por las ecuaciones 24, 25 y 26.

Para la identificación del coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) se utilizaron las curvas de secado a 0, 4, 8 y 12 °C. La validación del modelo se llevó a cabo utilizando la información experimental de la curva de secado de piezas de queso enteras secadas a 12 °C.

Los resultados experimentales de variación del contenido en humedad media con el tiempo de secado se ajustaron al modelo difusivo para una geometría cúbica, representado por las ecuaciones 36 y 37, identificando D_{ef} a cada temperatura del aire de secado. La humedad de equilibrio se determinó para cada temperatura manteniendo una muestra de queso triturada en la cámara de secado hasta alcanzar un peso constante.

En el problema de optimización formulado, la función objetivo fue el error relativo medio calculado a partir de la comparación entre los resultados experimentales y los simulados mediante el modelo. La minimización de la función

objetivo se realizó mediante la función “nlinfit” del programa Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU).

Los resultados obtenidos en la identificación, así como el error estándar (*ES*) asociado al parámetro estimado, se muestran en la tabla 4.24. Como puede apreciarse, el valor de D_{ef} casi se duplicó dentro del intervalo de temperaturas estudiado, desde 0.87×10^{-11} a 0°C hasta $1.63 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 12°C , siendo los errores estándar asociados a dichos parámetros prácticamente despreciables.

Tabla 4.24. Valores de difusividad efectiva identificados, intervalos de confianza (ic) al 95 % y error estándar (*ES*) asociado. Secado de muestras cúbicas de 1 cm de arista con transferencia de materia tridimensional (Experimento I). Modelo I.

T ($^\circ\text{C}$)	D_{ef} (10^{11}) ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) (ic)	ES (10^{14})
0	0.869 (0.830, 0.909)	0.082
4	1.094 (1.028, 1.160)	0.169
8	1.354 (1.274, 1.435)	0.187
12	1.634 (1.542, 1.726)	0.149

En la bibliografía son escasos los trabajos en los que se han publicado datos de difusividad efectiva de agua durante el proceso de secado-maduración de queso. Simal et al. (2001) y Bon et al. (2005) publicaron valores de D_{ef} en el queso Mahón-Menorca similares a los obtenidos en el presente trabajo: entre 4.05×10^{-11} y $5.87 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Simal et al., 2001); y $0.78 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Bon et al., 2005), ambos a 12°C . Comparado con otros productos agroalimentarios, los valores de D_{ef} obtenidos en queso son del orden de 10 a 100 veces inferiores a los publicados en diferentes vegetales y frutos, secados a diferentes temperaturas (comprendidas entre 40 y 90°C) (Jin et al., 2011; Márquez & de Michelis, 2011; Kurozawa et al., 2012a; Kurozawa et al., 2012b; Meziane & Mesbahi, 2012; Rayaguru & Routray, 2012; Eim et al., 2013; Rodríguez et al., 2013). Asimismo, otros autores publicaron valores de D_{ef} del orden de 10^{-9} – $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en secado de pescado (Park et al., 2007; Toujani et al., 2013) y productos cárnicos (Trujillo et al.,

2007; Eren et al., 2008). Sin embargo, Eim et al. (2012) y Simal et al. (2003) obtuvieron valores de D_{ef} similares en el secado-maduración de sobrasada a 12 °C ($0.99 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) y 14 °C ($2.86 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), respectivamente; y Gou et al. (2004) identificaron valores de D_{ef} comprendidos entre 1.20×10^{-11} y $5.50 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en músculo de jamón salado secado a temperaturas comprendidas entre 1 y 12 °C.

De acuerdo con el modelo de difusividad descrito por la ecuación de tipo Arrhenius (Ec. 18), se representó la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura del aire de secado. En la figura 4.32 se ha representado el logaritmo neperiano de los valores de D_{ef} identificados, frente al inverso de la temperatura absoluta, junto con el intervalo de confianza al 95 % del parámetro estimado.

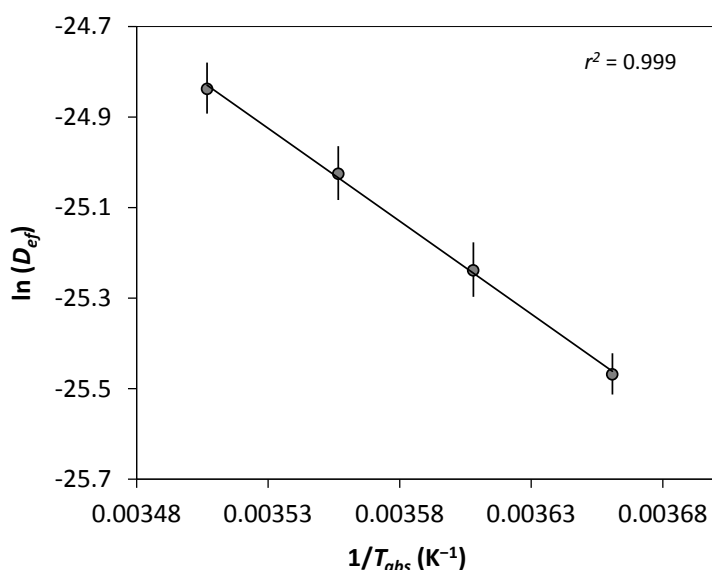


Figura 4.32. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Modelo I. Experimento I.

La dependencia de la difusividad efectiva con la temperatura del aire de secado (Ec. 46) se obtuvo mediante el ajuste de los valores de difusividad

identificados para cada temperatura a la ecuación de tipo Arrhenius, a partir del cual se estimaron los valores de D_0 y E_a (Ec. 18).

$$D_{ef} = 2.93 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{34103}{R T_{abs}}\right) \quad (46)$$

La energía de activación estimada para la difusión de agua en queso fue de 34.1 kJ mol^{-1} . En la bibliografía se pueden encontrar valores de energía de activación similares para el secado de diferentes productos alimentarios: piel de tomate (36.8 kJ mol^{-1}), zanahoria (31.8 kJ mol^{-1}), pasta de oliva ($26.3\text{--}37.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), manzana (39.5 kJ mol^{-1}) y pescado blanco ($35.7\text{--}37.3 \text{ kJ mol}^{-1}$), entre otros (Kaur et al., 2006; Berruti et al., 2009; Meziane & Mesbahi, 2012; Rodríguez et al., 2013; Toujani et al., 2013).

A partir de la ecuación representativa de la dependencia de la difusividad con la temperatura (Ec. 46), y del modelo difusivo para una geometría cúbica (Ecs. 36 y 37), se estimaron los valores de D_{ef} a cada temperatura, y se simularon las curvas de secado de cubos de queso de 1 cm de arista a cada temperatura. En la figura 4.33 se muestra la representación de dicha simulación (líneas continuas) junto con las curvas de secado experimentales (puntos). La elevada concordancia entre ambos conjuntos de datos, experimentales y calculados, es indicativa de que el modelo propuesto y las hipótesis admitidas en su desarrollo son adecuados para la correcta simulación de las curvas de secado de queso en las condiciones experimentales del Experimento I.

Para evaluar estadísticamente la bondad de la simulación obtenida mediante el modelo propuesto, se calcularon el error relativo medio ($ERM_{\bar{w}}$) y el porcentaje de varianza explicada ($VAR_{\bar{w}}$) referidos a la humedad media, mediante la comparación entre los resultados experimentales y los simulados para cada temperatura utilizada. Los valores obtenidos para dichos estadísticos se muestran

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en la tabla 4.25, siendo los valores promedio de $ERM_{\bar{w}}$ y $VAR_{\bar{w}}$ $2.99 \pm 0.79 \%$ y $99.5 \pm 0.1 \%$, respectivamente. Estos resultados demostraron que el modelo propuesto permitió representar satisfactoriamente la pérdida de agua durante el proceso de secado de cubos de queso de 1 cm de arista a diferentes temperaturas.

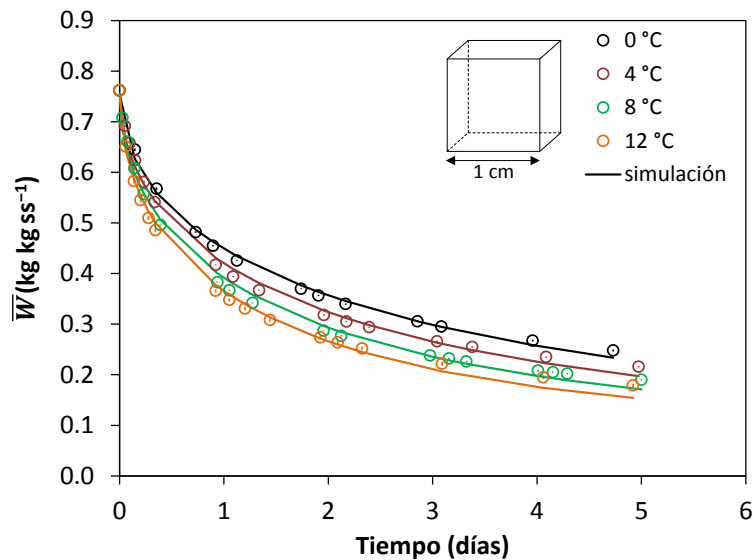


Figura 4.33. Curvas de secado experimentales y simuladas por el modelo I. Secado de cubos de queso de 1 cm de arista. Experimento I.

Tabla 4.25. Comparación entre las curvas de secado experimentales y simuladas por el modelo I. Valores de los estadísticos $ERM_{\bar{w}}$ y $VAR_{\bar{w}}$. Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional. Experimento I.

T (°C)	$ERM_{\bar{w}}$ (%)	$VAR_{\bar{w}}$ (%)
0	1.92	99.6
4	2.88	99.4
8	3.60	99.5
12	3.57	99.5
Media \pm DS	2.99 ± 0.79	99.5 ± 0.1

El modelo difusivo propuesto se validó utilizando un grupo de experimentos independiente a los empleados en la identificación de la difusividad efectiva. Para ello, se simuló la curva de secado de piezas de queso enteras, con geometría

paralelepédica, presentada en el apartado 4.3.3.1. El contenido en humedad de las piezas enteras se simuló utilizando la ecuación 46, y las ecuaciones 36 y 37 para una geometría paralelepédica. En la figura 4.34 se muestra el resultado de la validación del modelo a partir de los valores experimentales (puntos) y estimados (línea continua) del contenido en humedad media, donde se puede observar una buena concordancia entre ambos grupos de datos.

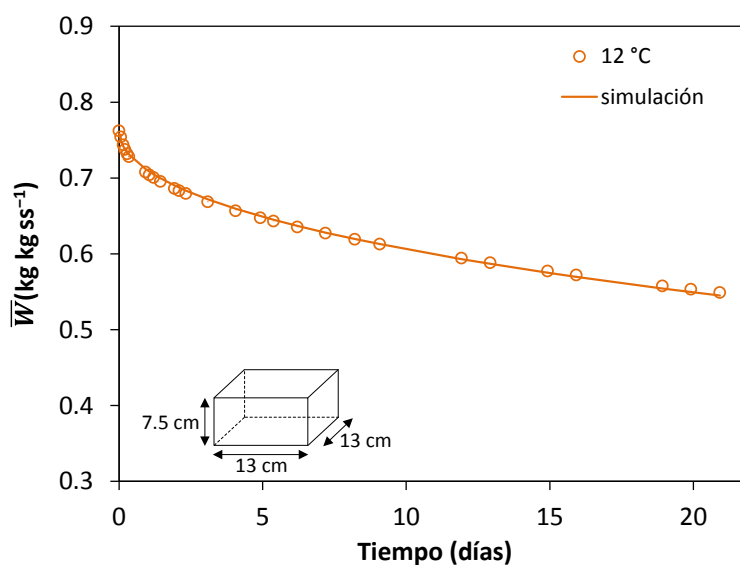


Figura 4.34. Curva de secado experimental y simulada por el modelo I. Secado de piezas de queso enteras a 12 °C. Experimento I.

La bondad de la simulación se evaluó matemáticamente mediante el cálculo del error relativo medio y el porcentaje de varianza explicada referidos a la humedad media ($ERM_{\bar{w}} = 0.42 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.8 \%$), cuyos valores indicaron que el modelo propuesto fue capaz de describir adecuadamente la información experimental del conjunto de datos empleados en la validación del modelo.

Por lo tanto, mediante el modelo difusivo propuesto fue posible simular la curva de secado de piezas enteras, con un volumen aproximadamente 1000 veces superior al de las muestras cúbicas utilizadas para identificar el coeficiente de difusión efectivo.

- Transferencia de materia unidimensional (Experimento II)

A partir de los resultados obtenidos en el Experimento II (presentados en el apartado 4.3.3.2) se procedió a la modelización de la cinética de secado y perfiles de humedad considerando una única dirección de transferencia. Para ello, se desarrolló el modelo I para una geometría laminar, en el que se consideró que el transporte de materia estaba controlado únicamente por la resistencia interna, y el coeficiente de difusión era un parámetro efectivo.

La contracción de volumen experimentada por las muestras fue inferior al 9 % al final del periodo de secado objeto de estudio, por lo que en la formulación del modelo se consideró que la contracción de volumen podía considerarse despreciable. La ecuación de gobierno (Ec. 22), asumiendo las condiciones inicial y de contorno representadas por las ecuaciones 24, 25 y 26, se resolvió mediante el método de separación de variables (apartado 3.6.2.2.1).

Para identificar el coeficiente de difusión efectivo se utilizaron los resultados experimentales obtenidos en el seguimiento de la curva de secado y de los perfiles de humedad. De este modo, la identificación de D_{ef} se realizó mediante el ajuste de los resultados experimentales al modelo difusivo propuesto (Ec. 35), a partir de una función objetivo formulada como la suma de los cuadrados de los errores relativos obtenidos por comparación de los resultados experimentales y los simulados de las humedades medias y locales (Ec. 47). Debido al mayor volumen de datos experimentales correspondientes a las humedades locales frente a las medias, se asignó un mayor peso al error relativo correspondiente a las humedades medias, frente a las locales, tal y como se muestra en la ecuación 47.

$$\xi(D_{ef}) = 100 \left[10 \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{W}_{exp}(t_i) - \bar{W}_{cal}(t_i)}{\bar{W}_{exp}(t_i)} \right)^2 + \sum_{j=1}^m \left(\frac{W_{exp}(x_j, t_j) - W_{cal}(x_j, t_j)}{W_{exp}(x_j, t_j)} \right)^2 \right] \quad (47)$$

El problema de optimización se resolvió utilizando la función “nlinfit” del programa Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU). La humedad de equilibrio se determinó manteniendo una muestra de queso triturada en la cámara de secado hasta alcanzar un peso constante.

El valor de D_{ef} estimado, así como su intervalo de confianza, fueron 2.364 (2.363, 2.365) $\times 10^{-11}$ $m^2 s^{-1}$, siendo el error estándar asociado a la estimación 0.174×10^{-14} . En la figura 4.35 se muestran los resultados experimentales de la curva de secado (puntos) junto a la simulación proporcionada por el modelo I (línea discontinua). Tal y como puede observarse, el modelo no se ajustó adecuadamente a los resultados experimentales ($ERM_{\bar{w}} = 2.10\%$ y $VAR_{\bar{w}} = 94.8\%$).

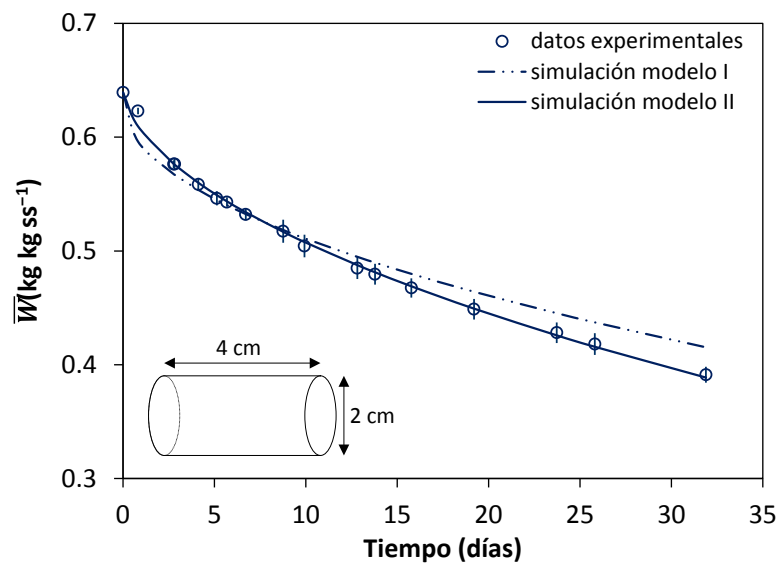


Figura 4.35. Curvas de secado experimentales y simuladas por los modelos I y II. Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.

Respecto a los perfiles de humedad, en la figura 4.36 se han representado los resultados experimentales de humedad local (puntos) junto a los estimados por el modelo I (líneas discontinuas), frente a la distancia adimensional desde el centro

hasta la superficie de la muestra a 1, 3, 6, 9, 13 y 26 días de secado. Como puede observarse, la simulación de los perfiles de humedad no se ajustó satisfactoriamente a los resultados experimentales, hecho especialmente notorio en las zonas cercanas a la superficie del sólido y, en general, en los perfiles obtenidos a tiempos de secado más avanzados. Por lo tanto, se podría concluir que la forma de los perfiles simulados depende en gran medida de las hipótesis admitidas en el desarrollo del modelo matemático.

En ambos conjuntos de datos (curva de secado y perfiles de humedad) se aprecian importantes diferencias entre los contenidos en humedad experimentales y los calculados mediante el modelo I. Los valores de los estadísticos obtenidos por comparación de los resultados experimentales de humedad local con los proporcionados por el modelo I, se presentan en la tabla 4.26 (valores promedio de ERM_w y VAR_w fueron de $7.30 \pm 1.49 \%$ y $88.2 \pm 7.1 \%$, respectivamente).

Tabla 4.26. Comparación entre los perfiles de humedad experimentales y simulados por el modelo I y II. Valores de los estadísticos ERM_w y VAR_w . Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C. Experimento II.

Tiempo (días)	Modelo I		Modelo II	
	ERM_w (%)	VAR_w (%)	ERM_w (%)	VAR_w (%)
1	5.47	74.4	2.74	90.5
3	6.33	88.1	3.11	95.7
6	7.03	92.3	3.75	96.7
9	7.60	92.8	4.65	95.5
13	7.52	93.1	6.30	94.7
26	9.88	88.5	6.00	94.0
Media \pm DS	7.30 ± 1.49	88.2 ± 7.1	4.42 ± 1.49	94.5 ± 2.2

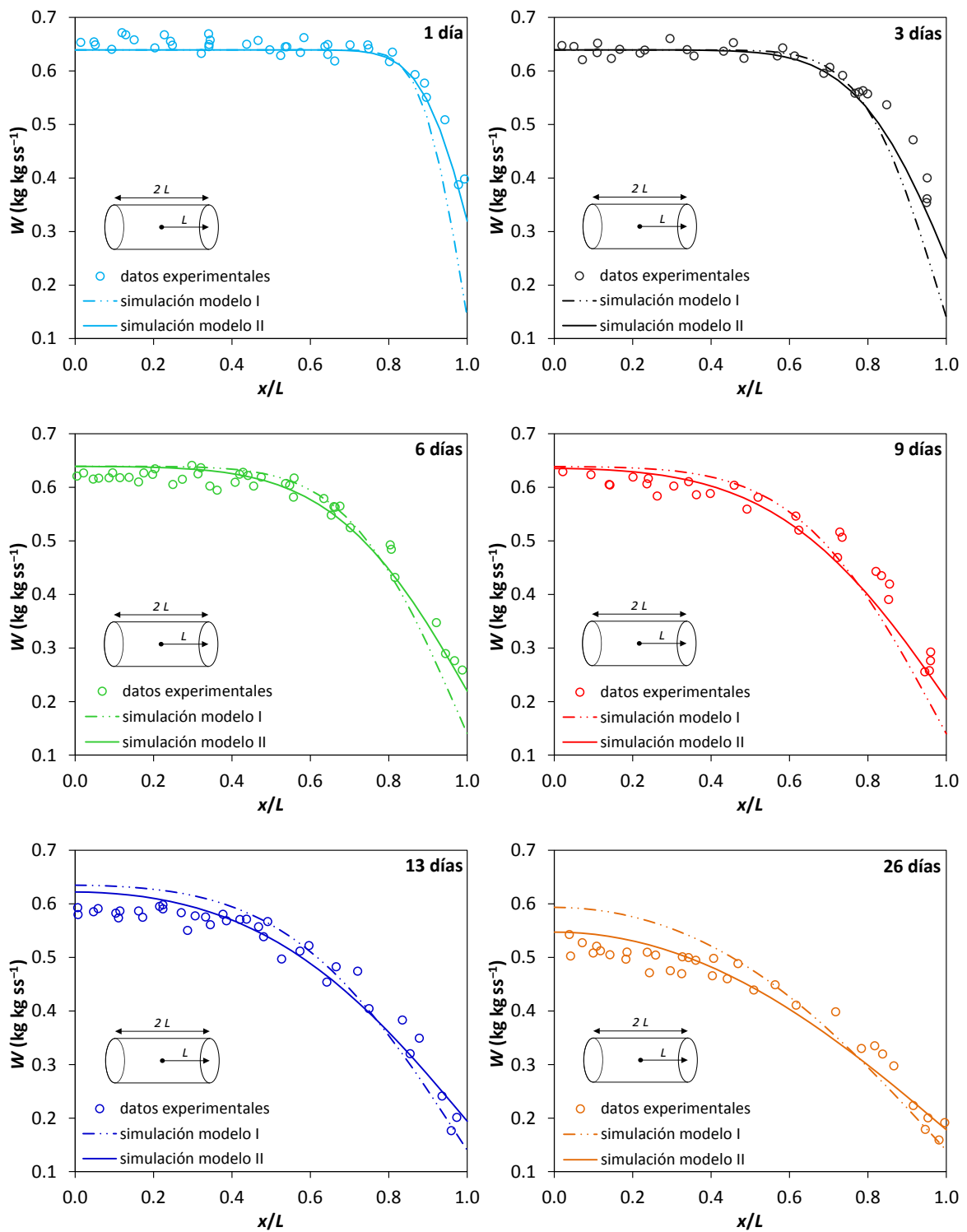


Figura 4.36. Perfiles de humedad experimentales y simulados por los modelos I y II a diferentes tiempos de secado. Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a $16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Experimento II.

Estos resultados podrían indicar que, en el caso de las condiciones de secado-maduración utilizadas en el Experimento II, alguna de las hipótesis admitidas en la formulación del modelo no es adecuada. Por lo tanto, para simular las curvas de secado y perfiles de humedad de láminas de queso secadas bajo las condiciones experimentales del Experimento II, se decidió utilizar un modelo que incluyera el efecto de la resistencia externa sobre la transferencia de materia.

4.3.4.2. Modelo II: efecto de la resistencia externa y coeficiente de difusión efectivo dependiente de la temperatura del aire de secado

• Transferencia de materia unidimensional (Experimento II)

A partir de los resultados obtenidos en el Experimento II (presentados en el apartado 4.3.3.2) se procedió a la modelización de la cinética de secado y perfiles de humedad considerando una única dirección de transferencia, se tuvo en cuenta el efecto de la resistencia externa al transporte de materia, y un coeficiente de difusión efectivo constante (Modelo II).

La ecuación de gobierno (Ec. 22), asumiendo las condiciones inicial y de contorno representadas por las ecuaciones 24, 25 y 27, se resolvió mediante el método de separación de variables (apartado 3.6.2.2.1).

El coeficiente de transferencia de materia por convección (k_c) y el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) se identificaron simultáneamente mediante el ajuste de los resultados experimentales de humedad media y local al modelo difusivo para una geometría de lámina infinita con resistencia externa (Ecs. 33 y 34), utilizando como función objetivo la ecuación 48, formulada del mismo modo que la función objetivo descrita en el apartado anterior (Ec. 47).

$$\xi(D_{ef}, k_c) = 100 \left[10 \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{W}_{exp}(t_i) - \bar{W}_{cal}(t_i)}{\bar{W}_{exp}(t_i)} \right)^2 + \sum_{j=1}^m \left(\frac{W_{exp}(x_j, t_j) - W_{cal}(x_j, t_j)}{W_{exp}(x_j, t_j)} \right)^2 \right] \quad (48)$$

Los valores identificados para D_{ef} y k_c , así como los intervalos de confianza, fueron: $3.708 (3.367, 4.050) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, y $2.955 (1.979, 3.931) \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente, siendo el error estándar de la estimación igual a 0.157×10^{-15} .

El valor estimado para D_{ef} mediante el modelo II es del mismo orden que los valores obtenidos a partir de los resultados del Experimento I con el modelo I. Como puede observarse, el valor de D_{ef} estimado mediante el modelo considerando la resistencia externa fue superior al determinado con el modelo considerando despreciable el efecto de la resistencia externa ($2.364 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Este hecho concuerda con la hipótesis admitida en la formulación del modelo I, en el que el efecto de la resistencia externa estaría incluido en el parámetro D_{ef} , mientras que en el modelo II, este efecto es evaluado a través del parámetro k_c .

No se han encontrado datos bibliográficos referentes al valor del coeficiente de transferencia de materia por convección en queso. No obstante, el valor identificado para k_c fue similar a los publicados por Eren et al. (2008) en un embutido crudo curado con geometría cilíndrica (entre 1.44×10^{-8} y $1.93 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$), madurado a diferentes temperaturas (entre 15 y 30 °C) a una velocidad de aire de 0.5 m s^{-1} y una humedad relativa comprendida entre 65 y 85 %; y por Eim et al. (2012) en la maduración de sobrasada ($2.53 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$) a 12 °C, con una velocidad de aire de 0.3 m s^{-1} , y un 75 % de humedad relativa.

En la figura 4.35 se ha representado también el contenido en humedad media estimado por el modelo II (línea continua) frente al tiempo de secado, junto a los resultados experimentales (puntos) y los calculados por el modelo I (línea discontinua). Tal y como puede apreciarse, la curva de secado simulada por el modelo II se ajustó satisfactoriamente a los resultados experimentales. Los valores del error relativo medio y del porcentaje de varianza explicada obtenidos demuestran la buena correlación entre los resultados experimentales y los

proporcionados por el modelo propuesto considerando la resistencia externa ($ERM_{\bar{w}} = 0.44 \%$ y $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \%$).

Por otro lado, en la figura 4.36 se ha representado el contenido en humedad local a diferentes tiempos de secado calculado por el modelo II, frente a la distancia adimensional desde el centro hasta la superficie del sólido (líneas continuas), junto a los resultados experimentales (puntos) y los calculados por el modelo I (líneas discontinuas). Los valores promedio de los estadísticos ERM_w ($4.42 \pm 1.49 \%$) y VAR_w ($94.5 \pm 2.2 \%$), obtenidos al comparar los perfiles de humedad experimentales con los estimados por el modelo II (presentados en la tabla 4.26), se pueden considerar satisfactorios.

Por lo tanto, mediante el modelo II se obtuvo una buena concordancia entre los valores experimentales y los simulados, tal y como puede observarse en las representaciones mostradas en las figuras 4.35 y 4.36.

Adicionalmente, para evaluar la validez del modelo propuesto para simular el contenido en humedad local, se han representado (Fig. 4.37) las diferencias entre los valores experimentales y los simulados del contenido en humedad local (residuos) para los modelos I y II, frente a los valores experimentales, determinando si los mismos presentan o no una distribución aleatoria.

Como puede observarse, los residuos obtenidos a partir de los datos simulados con el modelo II aparecieron distribuidos más próximos a cero (desde -0.05 hasta 0.10) que aquellos obtenidos a partir de los datos simulados con el modelo I (desde -0.10 hasta 0.27). Asimismo, los residuos obtenidos con el modelo II mostraron un comportamiento aleatorio en prácticamente todo el intervalo de humedad; por el contrario, los datos simulados con el modelo I presentaron residuos positivos en todo el intervalo de humedad comprendido entre, aproximadamente, 0.15 y $0.43 \text{ kg kg}^{-1} \text{ ss}$, demostrando, de este modo, una peor descripción de los perfiles de humedad experimentales respecto al modelo II.

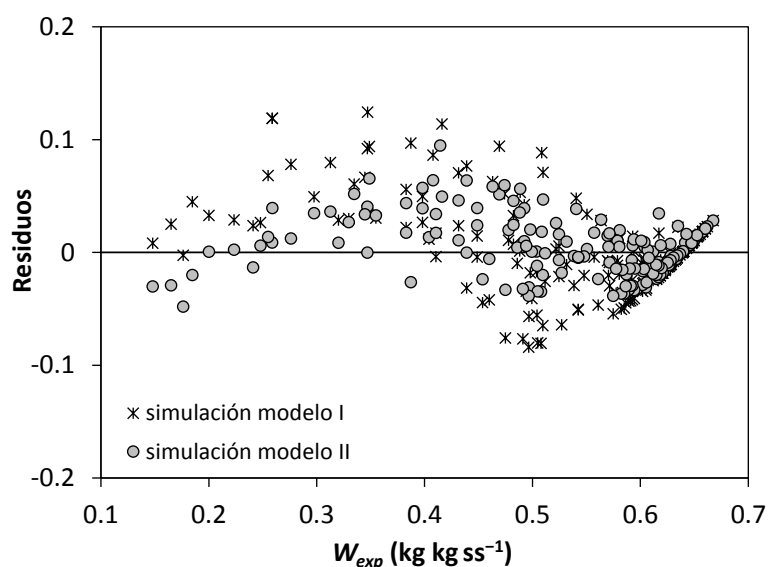


Figura 4.37. Distribución de los residuos. Secado de muestras con transferencia de materia unidimensional a 16 °C (Experimento II). Simulación de perfiles de humedad mediante los modelos I y II.

En base a los resultados obtenidos, se podría concluir que en condiciones experimentales de baja velocidad del aire y elevada humedad relativa, es necesario tener en cuenta el efecto de la resistencia externa a la transferencia de materia, si se pretende obtener un modelo matemático representativo de las curvas de secado y de los perfiles de humedad.

- Transferencia de materia tridimensional (Experimento III)

A partir de los resultados obtenidos en el Experimento III (presentados en el apartado 4.3.3.2) se procedió a la modelización mediante el modelo II de las cinéticas de secado y perfiles de humedad de cubos de queso de 5 cm de arista.

Para completar la formulación del modelo matemático (Ecs. 23, 24, 25 y 27), se consideró la isoterma de sorción (Ec. 44), un coeficiente de transferencia de materia por convección forzada calculado a través de una correlación empírica (Ec. 57; Anexo 2) y los datos psicrométricos (Perry & Green, 2007).

La contracción de volumen experimentada por las muestras en el periodo de secado objeto de estudio fue inferior al 30 %, por lo que, de acuerdo con lo expuesto en el apartado 4.3.4.1 y los resultados obtenidos en el mismo, se asumió que la contracción de volumen podría ser considerada despreciable.

Para evaluar la dependencia de D_{ef} con la temperatura se utilizó la ecuación de Arrhenius (Ec. 18). La identificación de los parámetros de dicha ecuación (D_0 y E_a) se llevó a cabo mediante el ajuste de los resultados experimentales y los simulados por el modelo II. El criterio de ajuste fue el ERM calculado por comparación entre los resultados experimentales y los simulados para el contenido en humedad media (Ec. 49) y local (Ec. 50), minimizando la función multiobjetivo mostrada en la ecuación 51, que representó la suma de los criterios anteriores (Ecs. 49 y 50) para los N experimentos usados en la modelización.

$$ERM_{\bar{w}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|\bar{W}_{exp}(t_i) - \bar{W}_{cal}(t_i)|}{\bar{W}_{exp}(t_i)} \right) \quad (49)$$

$$ERM_{w} = \frac{100}{m} \sum_{j=1}^m \left(\frac{|W_{exp}(x_j, y_j, z_j, t_j) - W_{cal}(x_j, y_j, z_j, t_j)|}{W_{exp}(x_j, y_j, z_j, t_j)} \right) \quad (50)$$

$$\varepsilon(D_0, E_a) = \sum_{k=1}^N [ERM_{\bar{w},k} + ERM_{w,k}] \quad (51)$$

El conjunto de ecuaciones en derivadas parciales que definen el proceso se resolvió numéricamente mediante el método de elementos finitos (apartado 3.6.2.2.2), utilizando la herramienta COMSOL Multiphysics® 3.4 (COMSOL Inc., EEUU). La minimización de la función objetivo se realizó mediante la función “fminsearch” del programa Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., EEUU).

La simulación proporcionada por el modelo se evaluó mediante los estadísticos ERM y VAR calculados por comparación de los resultados experimentales y los simulados para el contenido en humedad media ($ERM_{\bar{w}}$ y

$VAR_{\bar{w}}$) y local (ERM_w y VAR_w). Dichos resultados se presentan en la tabla 4.27, junto a los parámetros estimados. Como puede observarse, la simulación proporcionada por el modelo concuerda adecuadamente con las curvas de secado experimentales, pero no con los perfiles de humedad.

Tabla 4.27. Parámetros identificados y valores promedio de los estadísticos ERM y VAR (\pm desviación estándar). Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional (Experimento III). Resultado del ajuste del modelo II.

Modelo de D_{ef}	Parámetros	Curvas de secado		Perfiles de humedad	
		$ERM_{\bar{w}}$ (%)	$VAR_{\bar{w}}$ (%)	ERM_w (%)	VAR_w (%)
Ec. 18	$D_0 = 4.124 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $E_a = 20.1 \text{ kJ kmol}^{-1}$	3.24 ± 0.96	98.9 ± 0.7	13.53 ± 1.24	87.2 ± 1.3

Estos resultados podrían indicar que el modelo II es adecuado para simular las curvas de secado-maduración de queso bajo las condiciones descritas en Experimento III. Sin embargo, la determinación experimental de los perfiles de humedad pone en evidencia la baja capacidad de dicho modelo para representar los perfiles; por lo que se podría concluir que alguna de las hipótesis admitidas en la formulación del modelo no es adecuada. Por lo tanto, para simular las curvas de secado y perfiles de humedad obtenidos en el Experimento III, se decidió utilizar un modelo que permitiera evaluar la dependencia de la difusividad efectiva con el contenido en humedad local.

4.3.4.3. Modelo III: efecto de la resistencia externa y coeficiente de difusión efectivo dependiente de la temperatura y la humedad local

- Transferencia de materia tridimensional (Experimento III)

A partir de los resultados obtenidos en el Experimento III (presentados en el apartado 4.3.3.2) se procedió a la modelización de las cinéticas de secado y perfiles de humedad de cubos de queso de 5 cm de arista, considerando el efecto de la

resistencia externa sobre el transporte de materia, y un coeficiente de difusión efectivo dependiente de la temperatura y de la humedad local.

Para completar la formulación del modelo matemático (Ecs. 23, 24, 25 y 27), se utilizó la isoterma de sorción (Ec. 44), un coeficiente de transferencia de materia por convección forzada calculado a través de una correlación empírica (Ec. 57; Anexo 2) y los datos psicrométricos (Perry & Green, 2007).

Para evaluar la dependencia de la difusividad efectiva con el contenido en humedad local, se utilizó una serie de ecuaciones derivadas de una transformación de la ecuación de Arrhenius. Por un lado, se probaron dos ecuaciones en las que la dependencia de la difusividad efectiva con el contenido en humedad local se introdujo considerando el término de la energía de activación como una función empírica de la humedad local (Simal et al., 2006; Vázquez et al., 2009). Por otro lado, se utilizaron dos modelos en los que la dependencia de D_{ef} con el contenido en humedad se introdujo considerando el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius como una función empírica dependiente del contenido en humedad local (Mulet, 1994; Islam et al., 2007). De este modo, se utilizaron los modelos de D_{ef} representados por las ecuaciones 28 a 31 (apartado 3.6.2.1), a los que se les ha denominado modelo III-A, III-B, III-C y III-D, respectivamente. Como valor inicial de los parámetros D_0 y D_1 se tomaron aquellos obtenidos mediante el modelo II, utilizando la ecuación de Arrhenius (D_0 y E_a , respectivamente).

La modelización del proceso se completó identificando los parámetros de la difusividad efectiva (D_0 , D_1 y D_2 ; Ecs. 28–31) mediante el ajuste de los resultados experimentales y los simulados por el modelo. El criterio a minimizar en el ajuste fue el *ERM* calculado por comparación entre los resultados experimentales y los simulados para el contenido en humedad media (Ec. 49) y local (Ec. 50). La función objetivo a minimizar (Ec. 52) representó la suma de los criterios anteriores (Ecs. 49 y 50), para los N experimentos usados en la modelización.

$$\varepsilon(D_0, D_1, D_2) = \sum_{k=1}^N [ERM_{\bar{w}, k} + ERM_{w, k}] \quad (52)$$

La resolución del modelo se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito previamente en la modelización de las cinéticas de secado y perfiles de humedad obtenidos en el Experimento III mediante el modelo II.

Los parámetros de los modelos de D_{ef} (D_0 , D_1 y D_2) se identificaron utilizando simultáneamente los resultados experimentales de las curvas de secado y perfiles de humedad para todas las temperaturas estudiadas. La simulación proporcionada por dichos modelos se evaluó mediante los estadísticos ERM y VAR calculados a partir de la comparación de los resultados experimentales y los simulados para el contenido en humedad media ($ERM_{\bar{w}}$ y $VAR_{\bar{w}}$) y local (ERM_w y VAR_w). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.28.

Tabla 4.28. Parámetros identificados y valores promedio de los estadísticos ERM y VAR (\pm desviación estándar). Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional (Experimento III). Resultado del ajuste de los diferentes modelos de D_{ef} .

Modelo de D_{ef}	Parámetros	Curvas de secado		Perfiles de humedad	
		$ERM_{\bar{w}}$ (%)	$VAR_{\bar{w}}$ (%)	ERM_w (%)	VAR_w (%)
III-A	$D_0 = 1.846 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_1 = -594.9 \text{ kJ kmol}^{-1}$ $D_2 = 0.380$	1.08 ± 0.48	99.8 ± 0.1	6.60 ± 0.19	96.5 ± 0.6
III-B	$D_0 = 6.430 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_1 = -4299 \text{ kJ kmol}^{-1}$ $D_2 = -2.463 \times 10^{-2}$	8.20 ± 6.65	94.0 ± 5.9	13.94 ± 5.04	86.0 ± 8.2
III-C	$D_0 = 1.960 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_1 = -3516 \text{ kJ kmol}^{-1}$ $D_2 = -2.832 \times 10^{-3}$	2.60 ± 0.43	99.3 ± 0.35	12.90 ± 1.21	88.7 ± 1.0
III-D	$D_0 = 1.446 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_1 = -9571 \text{ kJ kmol}^{-1}$ $D_2 = 2.685$	1.70 ± 0.80	99.7 ± 0.2	5.36 ± 0.10	97.7 ± 0.3

Si se observan los valores de los estadísticos *ERM* y *VAR* obtenidos para el contenido en humedad media, se puede apreciar que todos los modelos, a excepción del modelo III-B, fueron capaces de representar adecuadamente las curvas de secado experimentales. Sin embargo, observando los resultados obtenidos para los perfiles de humedad, únicamente los modelos III-A y III-D mostraron una descripción adecuada de los perfiles de humedad experimentales, siendo en modelo III-D el que globalmente presentó un mejor ajuste.

Por lo tanto, el modelo de difusividad efectiva considerado fue aquel representado por la ecuación 31 (modelo III-D). Según los parámetros identificados para el modelo III-D, la influencia de la temperatura y del contenido en humedad local sobre la difusividad efectiva en el queso se expresó según la ecuación 53:

$$D_{ef} = 1.446 \times 10^{-9} \exp \left[-\frac{9571}{R T_{abs}} + 2.685 \left(\frac{W}{W_0} \right) \right] \quad (53)$$

La dependencia de D_{ef} con la humedad local descrita por la ecuación 53, correspondería a una función de pendiente creciente, ya que ésta aumentaría con el contenido en humedad. El parámetro D_1 representaría la energía de activación si no hubiera variación de D_{ef} con el contenido en humedad. En este caso, el parámetro D_2 corresponde a una corrección de la difusividad efectiva ligada a la variación del contenido en humedad. La función determinada para D_{ef} (Ec. 53) es una alternativa a la función de Arrhenius, que representa la disminución de la difusividad efectiva a medida que el contenido en humedad local va disminuyendo, así como el aumento de D_{ef} a medida que aumenta la temperatura del aire de secado, tal y como puede observarse en la figura 4.38. Efectivamente, de acuerdo con la ecuación 53, los valores de D_{ef} estimados para contenidos en humedad comprendidos entre 0.930 y 0.100 kg kg ss⁻¹ varían entre 3.131×10^{-11} y 3.440×10^{-10} m² s⁻¹ a 6.3 °C, entre 3.410×10^{-11} y 3.746×10^{-10} m² s⁻¹ a 12.2 °C, y entre 3.705×10^{-11} y 4.070×10^{-10} m² s⁻¹ a 18.2 °C.

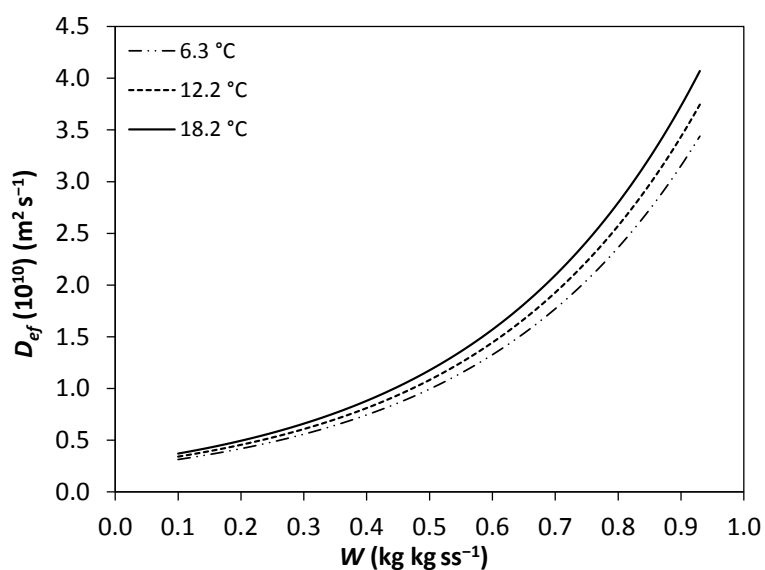


Figura 4.38. Influencia de la temperatura y del contenido en humedad sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Valores estimados a partir del modelo III-D (Ec. 53).

En la figura 4.39 se ha representado el contenido en humedad media estimado frente al tiempo de secado (líneas continuas), junto con los resultados experimentales (puntos). Como puede observarse, la simulación de las curvas de secado obtenidas mediante el modelo propuesto fue satisfactoria, lo cual se corrobora por los valores de $ERM_{\bar{w}}$ y $VAR_{\bar{w}}$ obtenidos para cada temperatura, presentados en la tabla 4.29.

En la figura 4.40, se ha representado el contenido en humedad local estimado (líneas continuas) frente a la distancia adimensional desde el centro hasta la superficie de las muestras, a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), a diferentes tiempos de secado. En dicha figura puede apreciarse una concordancia adecuada entre los valores simulados y los resultados experimentales (puntos), lo cual se ratificaría por los valores de ERM_w y VAR_w obtenidos para todos los tiempos y temperaturas de secado, presentados en la tabla 4.29.

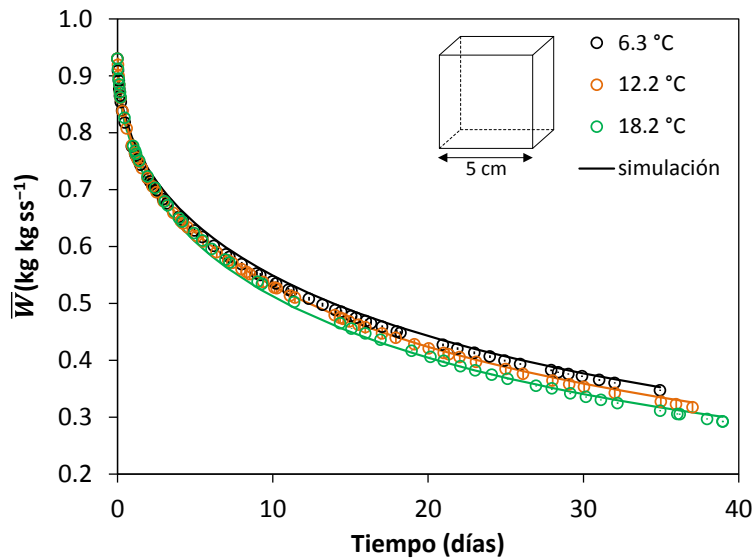


Figura 4.39. Curvas de secado experimentales y simuladas por el modelo III-D. Secado de muestras de queso de 5 cm de arista. Experimento III.

Tabla 4.29. Comparación entre las curvas de secado y perfiles de humedad experimentales y simulados por el modelo III-D. Valores de los estadísticos $ERM_{\bar{W}}$, $VAR_{\bar{W}}$, ERM_W y VAR_W . Secado de muestra de queso con transferencia de materia tridimensional. Experimento III.

T (°C)	Curvas de secado		Perfiles de humedad	
	$ERM_{\bar{W}}$ (%)	$VAR_{\bar{W}}$ (%)	ERM_W (%)	VAR_W (%)
6.3	1.85	99.5	5.26	97.8
12.2	0.84	99.9	5.38	97.9
18.2	2.42	99.6	5.45	97.4

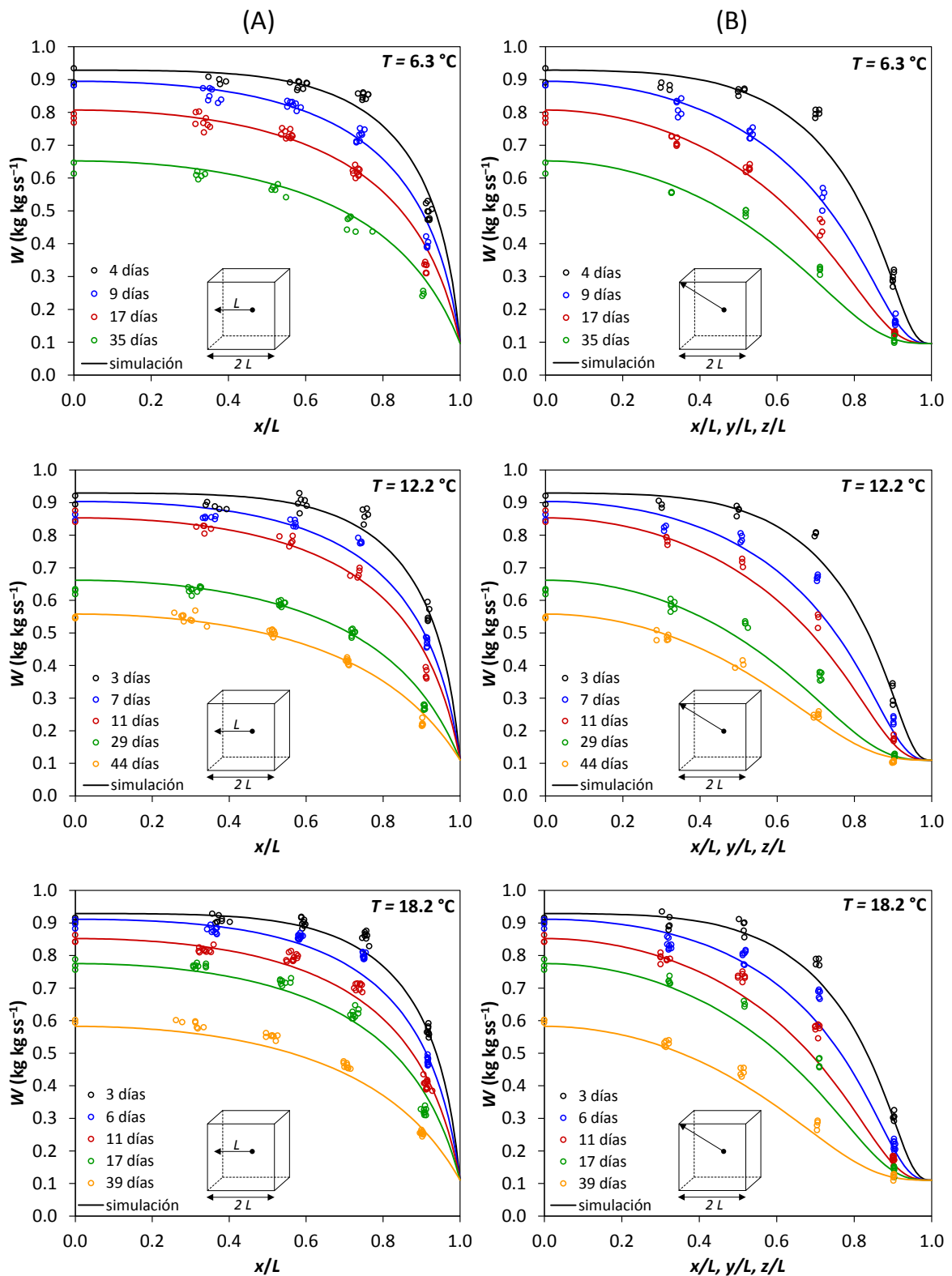


Figura 4.40. Perfiles de humedad experimentales y simulados por el modelo III-D a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), obtenidos a diferentes tiempos de secado. Secado de muestra de queso con transferencia de materia tridimensional. Experimento III.

Asimismo, la capacidad del modelo para simular los perfiles de humedad se evaluó mediante la representación de los residuos entre los datos experimentales y los simulados del contenido en humedad local frente a los valores experimentales, para todas las temperaturas estudiadas. Dicha representación se muestra en la figura 4.41.

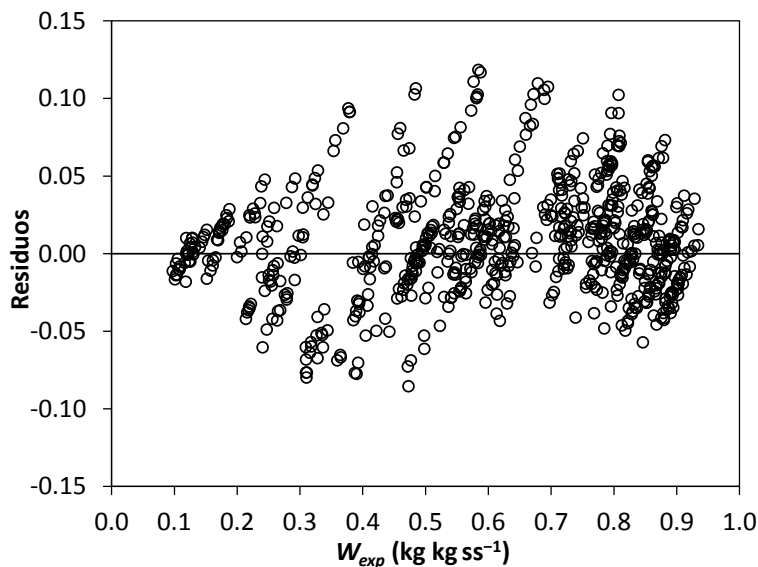


Figura 4.41. Distribución de los residuos. Secado de muestras con transferencia de materia tridimensional (Experimento III). Simulación de perfiles de humedad mediante el modelo III-D.

Como puede observarse, los residuos presentaron una distribución aleatoria con valores próximos a cero (desde -0.0855 hasta 0.1183), confirmando la capacidad del modelo propuesto para predecir la distribución de humedad en muestras de queso sujetas a secado convectivo dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 6 y 18 °C, lo cual soporta las hipótesis admitidas en la formulación de las ecuaciones matemáticas del modelo.

La mejora en la simulación que se produjo cuando se tuvo en cuenta la dependencia de D_{ef} con el contenido en humedad, frente a la simulación obtenida teniendo en cuenta sólo el efecto de la temperatura, sería indicativo de que el coeficiente de difusión debería ser considerado como un parámetro efectivo que varía durante el proceso debido a los cambios intrínsecos experimentados por el sólido durante el proceso de secado, esto es, la variación del contenido en humedad local (Simal et al., 2006). En este sentido, la disminución del contenido en humedad local o, lo que es lo mismo, el aumento del contenido en extracto seco local (básicamente proteína y materia grasa) sería el principal responsable de la disminución de la difusividad del agua, probablemente debido al aumento de la tortuosidad causada por la materia grasa.

Asimismo, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia de determinar experimentalmente perfiles de humedad, ya que si únicamente se dispusiera de la información proporcionada por las curvas de secado, a la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior (mediante el modelo II) y en la tabla 4.28, se podría concluir erróneamente que tanto el modelo II, como los modelos III-A, III-C y III-D serían adecuados para representar el proceso de secado de queso; obteniendo, sin embargo, simulaciones de perfiles de humedad diferentes, que no se ajustarían a los perfiles experimentales de humedad.

Con la finalidad de evaluar visualmente la dependencia de D_{ef} con la temperatura y el contenido en humedad local, en la figura 4.42 se han representado los valores de D_{ef} estimados mediante el modelo propuesto (Ec. 53), frente a la posición adimensional a 6.3 y 18.2 °C, y tres tiempos de secado (5, 15 y 40 días). Cada curva de la figura 4.42 representa la variación de D_{ef} desde el centro hasta la superficie de las caras (Fig. 4.42 A) y hasta los vértices del cubo (Fig. 4.42 B). Tal y como puede observarse, la difusividad efectiva varió notablemente en función de la posición y del tiempo de secado, a pesar de que el efecto de la

temperatura sobre D_{ef} fue más evidente en las zonas con un contenido en humedad más elevado.

Adicionalmente, con la finalidad de visualizar con mayor claridad el efecto de la temperatura sobre la evolución de los perfiles de humedad, en la figura 4.43 se ha representado la simulación de los perfiles de humedad a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), a las mismas temperaturas y tiempos de secado que en la figura 4.42 (6.3 y 18.2 °C, y 5, 15 y 40 días). Como puede observarse, a medida que el proceso de secado avanza, se aprecia mejor el efecto de la temperatura, de manera que para un mismo tiempo de secado, a mayor temperatura, se obtiene un producto con menor contenido en humedad.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos se podría concluir que la obtención de un modelo matemático que represente adecuadamente las curvas de secado, así como la evolución de los perfiles de humedad durante el proceso de secado-maduración de queso, sería indispensable tener en cuenta el efecto de la humedad local del sólido sobre el coeficiente de difusión efectivo, así como considerar el efecto de la resistencia externa, sobretodo en condiciones de baja velocidad de aire y elevada humedad relativa.

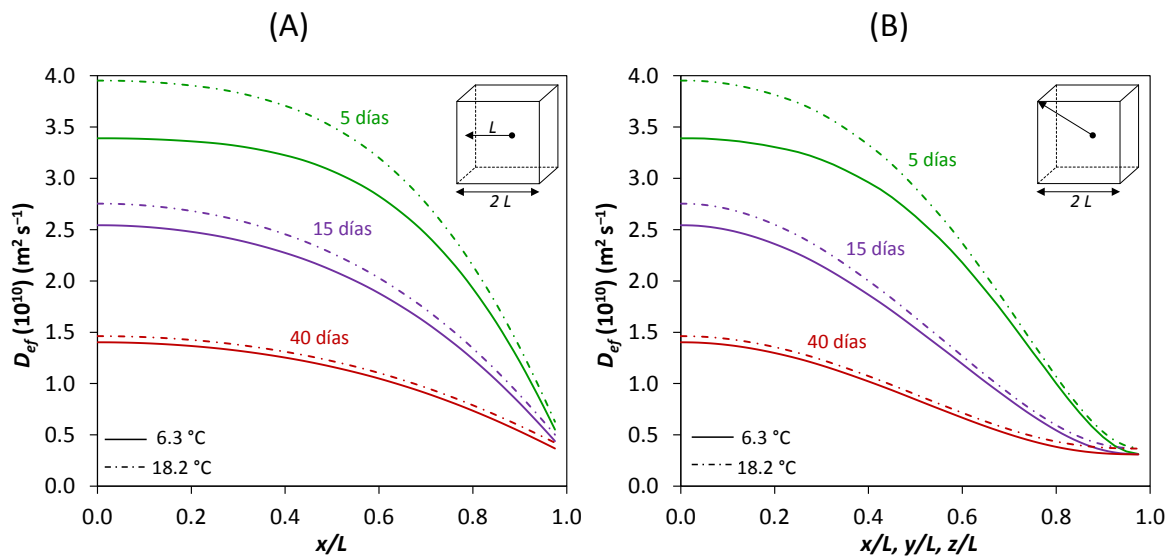


Figura 4.42. Coeficientes de difusión efectivos estimados a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), a diferentes temperaturas y tiempos de secado, obtenidos mediante el modelo III-D.

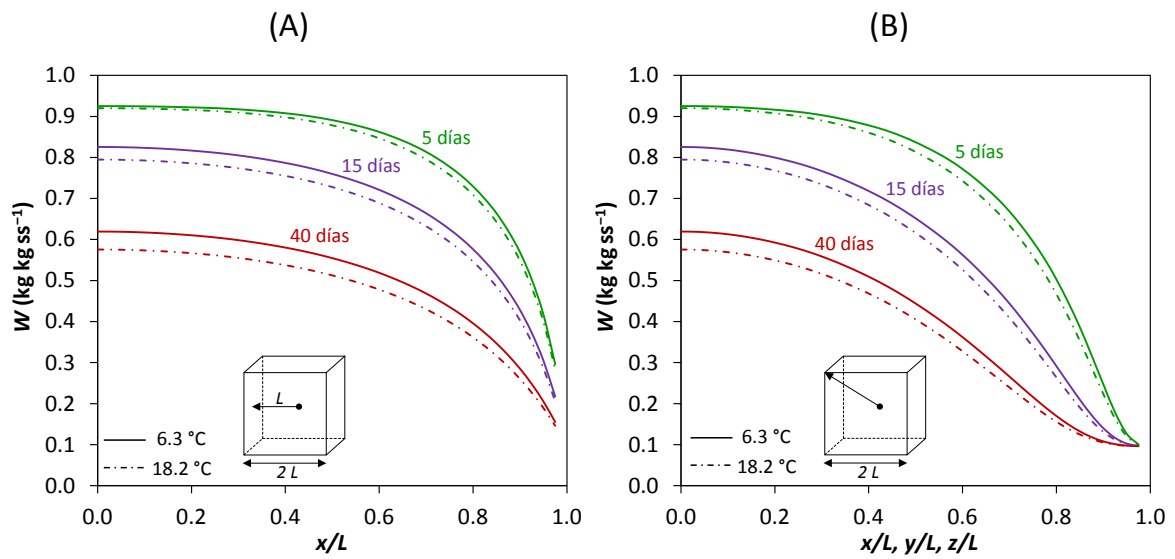


Figura 4.43. Simulación de perfiles de humedad a lo largo de la dirección axial (A) y diagonal (B), a diferentes temperaturas y tiempos de secado, obtenidos mediante el modelo III-D.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo la caracterización fisicoquímica y sensorial del queso mallorquín, evaluando el efecto del grado de maduración sobre las características del mismo, y estableciendo las variables que permiten una mejor diferenciación y clasificación de los diferentes tipos de queso mallorquín en función del grado de maduración.

Se ha validado un método de RMN de campo bajo para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en muestras de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca en amplios intervalos de contenido en materia grasa (27.2–44.9 %) y humedad (10.3–45.3 %), y se ha comprobado su aplicabilidad al estudio de la evolución de los perfiles de humedad durante el proceso de secado-maduración de queso.

Se ha desarrollado una metodología que permite la modelización y simulación del proceso de secado-maduración de queso mallorquín en base a su contenido en humedad y a la distribución del agua en su interior.

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones específicas más relevantes, que se exponen a continuación clasificadas en diferentes apartados:

➤ **Caracterización del queso mallorquín**

- Las características fisicoquímicas y sensoriales del queso mallorquín están claramente influenciadas por su estado de maduración ($p < 0.001$): el contenido en extracto seco (ES) y nitrógeno no proteico (NNP) aumentó significativamente desde los quesos semicurados a los añejos, mientras que la actividad de agua (a_w) disminuyó, y el color de la pasta se tornó más amarillenta con el tiempo de maduración. Las propiedades de textura del

queso mallorquín evolucionaron durante la maduración, de manera que el queso fue adquiriendo mayor dureza, firmeza y friabilidad, volviéndose menos elástico y cohesivo al pasar del grado de maduración semicurado al añejo.

- Los valores determinados para los parámetros fisicoquímicos y de textura del queso mallorquín concuerdan con los publicados para otros quesos de pasta prensada. Con respecto a los resultados bibliográficos sobre el queso Mahón-Menorca, el queso mallorquín resultó ser ligeramente más graso, con un menor contenido en proteína, un mayor contenido en NNP, y menos salado. En general, la influencia del grado de maduración pareció ser más acusada en la textura del queso mallorquín que en la del queso Mahón-Menorca.
- La aplicación del análisis de componentes principales (ACP) al conjunto de variables químicas, físicas y sensoriales seleccionadas, determinadas en queso mallorquín con diferente grado de maduración, permitió explicar el 85.6 % de la variabilidad de los datos a partir de los tres primeros componentes principales, y permitió detectar los factores de variabilidad más importantes de los diferentes quesos de acuerdo con su estado de maduración. El primer componente principal (61.8 % de la variabilidad explicada) fue representativo del grado de maduración, con coeficientes positivos elevados para el ES, NNP, dureza, firmeza, friabilidad, intensidad de olor, intensidad de aroma, regusto y persistencia aromática; y coeficientes negativos elevados en a_w , índice de amarilleamiento (Z), elasticidad instrumental, elasticidad sensorial y cohesividad; mientras que el segundo componente principal (16.1 % de la variabilidad explicada) estuvo representado por la elasticidad sensorial e impresión de humedad, y el tercero (7.7 % de la variabilidad explicada) por el color del queso (Z).
- A partir de la aplicación del ACP sobre cada grupo de variables individualmente (químicas, físicas y sensoriales), se observó que las variables físicas fueron las que mostraron la mayor capacidad para explicar las características de los

quesos de acuerdo con su grado de maduración, computando los dos primeros componentes principales el 89.7 % de la variabilidad de los datos. El ACP llevado a cabo separadamente sobre los grupos de variables químicas y sensoriales no permitió la correcta resolución de la distribución de las muestras.

- La aplicación del análisis de *clusters* de variables sobre el conjunto de variables dio como resultado la formación de dos grandes *clusters* de variables análogos a la distribución obtenida en el ACP: un grupo compuesto por aquellas variables cuyos valores aumentaron con el tiempo de maduración (ES, NNP, dureza, intensidad de olor y aroma, firmeza, friabilidad, regusto y persistencia aromática), y otro compuesto por aquellas variables que disminuyeron con el tiempo de maduración (a_w , Z, elasticidad instrumental, cohesividad, elasticidad sensorial e impresión de humedad).
- A partir del análisis discriminante se observó que las variables de textura dureza, cohesividad, elasticidad instrumental y friabilidad, junto con Z y la intensidad de aroma fueron las que mejor discriminaron entre los tres tipos de queso. Asimismo, las funciones de clasificación permitieron clasificar correctamente el 93.5% de las muestras de queso en función del grado de maduración.

La caracterización del queso mallorquín ha permitido conocer las características fisicoquímicas y sensoriales del mismo, y evaluar el efecto que ejerce el grado de maduración sobre dichas características, así como el establecimiento de las variables que permitieron una mejor diferenciación y clasificación de los diferentes tipos de queso mallorquín en función del grado de maduración.

➤ Validación del uso de RMN de campo bajo para la determinación del contenido en materia grasa y humedad en queso

El diseño de un modelo de calibración robusto para determinar tanto el contenido en materia grasa como en humedad en muestras de queso de manera precisa, mediante un equipo de RMN de campo bajo y utilizando un análisis de relajación combinada, se llevó a cabo en tres fases.

Determinación del contenido en humedad

- En primer lugar, se estableció un modelo de calibración para determinar el contenido en humedad en muestras de queso homogéneas, a partir de 17 muestras de queso mallorquín (de un mismo lote de producción), con contenidos en humedad comprendidos entre 5.7 y 42.6 %, y aplicando la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) a prácticamente toda la región del espectro sin pre-procesar, pudiéndose explicar las características espectrales a partir de 5 factores PLS.
- Se comprobó la capacidad de dicho modelo para determinar el contenido en humedad en muestras de queso homogéneas mediante análisis de validación cruzada ($RMSE = 0.387\%$; $ERM = 2.06\%$) y validación externa ($N = 10$) ($RMSE = 0.434\%$; $ERM = 0.91\%$).
- En segundo lugar, se amplió la aplicación de la técnica de RMN de campo bajo para determinar el contenido en humedad en muestras de queso heterogéneas respecto a su origen, proceso de elaboración, composición y grado de maduración, en un intervalo de humedad comprendido entre 5.7 y 50.5 %. El modelo de calibración se desarrolló a partir de muestras comerciales de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca (elaborados a partir de leche cruda o pasteurizada), así como muestras de queso mallorquín de elaboración controlada saladas y sin salar, y aplicando la regresión PLS a la información contenida en todo el espectro, previamente normalizado vectorialmente,

siendo 9 el número de factores PLS adecuado para explicar las características de los espectros.

- Se comprobó la capacidad del modelo de calibración para predecir el contenido en humedad en muestras de queso con características heterogéneas, mediante análisis de validación cruzada ($N = 40$) ($RMSE = 1.116\%$; $ERM = 4.40\%$) y validación externa ($N = 23$) ($RMSE = 0.708\%$; $ERM = 1.77\%$).
- Los modelos de calibración se utilizaron satisfactoriamente en la determinación de perfiles de humedad durante el proceso de secado-maduración de queso mallorquín.

Determinación simultánea del contenido en materia grasa y humedad

- En tercer lugar, se puso a punto y validó una metodología basada en el uso de RMN de campo bajo para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en muestras comerciales de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca con diferente grado de maduración (desde queso fresco hasta queso añejo), independientemente de la variabilidad respecto al método de producción y tratamiento de la leche; y en unos intervalos comprendidos entre 27.2 y 44.9 % de materia grasa, y 10.3 y 45.3 % de humedad.
- Se establecieron dos modelos de calibración, uno para el contenido en materia grasa y otro para el contenido en humedad, utilizando un número de muestras de calibración elevado ($N = 53$ y 57 , respectivamente), aplicando la regresión PLS a toda la región del espectro, previamente procesado mediante normalización vectorial, y utilizando un número de factores PLS relativamente elevado (rango = 10).
- Se comprobó la capacidad de ambos modelos de calibración para predecir adecuadamente la composición en materia grasa ($RMSE = 0.341\%$;

$ERM = 0.81 \%$) y humedad ($RMSE = 0.606 \%$; $ERM = 1.99 \%$) en las muestras de queso mediante un análisis de validación cruzada.

- La validez del método de RMN propuesto para determinar simultáneamente el contenido en materia grasa y humedad en muestras comerciales de queso mallorquín y queso Mahón-Menorca quedó demostrada mediante el análisis de validación externa ($N = 36$) de los modelos de calibración ($RMSE = 0.638 \%$ y $ERM = 1.45 \%$ para materia grasa; y $RMSE = 1.017 \%$ y $ERM = 2.42 \%$ para humedad). Los resultados del presente estudio, en comparación con los obtenidos por otros autores que han aplicado la técnica de RMN de campo bajo, se pueden considerar altamente satisfactorios, sobre todo teniendo en cuenta la naturaleza heterogénea de las muestras utilizadas, y el amplio intervalo de composición al que ha sido aplicado el método de RMN.
- La precisión de las medidas obtenidas mediante el método de RMN propuesto demostró ser similar o incluso superior a la correspondiente del método gravimétrico para determinar el contenido en materia grasa (FIL-IDF 5A; 1969) (CV promedio = 0.3 y 0.8 %, respectivamente); mientras que para el contenido en humedad fue ligeramente inferior a la del método gravimétrico (FIL-IDF 4A; 1982) (CV promedio = 1.1 y 0.5 %, respectivamente).

El análisis de relajación combinada propuesto en el presente trabajo permite realizar las determinaciones en un único análisis, de forma rápida y precisa, sin necesidad de deshidratar la muestra previamente a la determinación del contenido en materia grasa, y sin necesidad de utilizar equipos accesorios para generar los gradientes de campo magnético, ni sondas de medida de temperatura variable.

➤ **Secado-maduración de queso mallorquín**

Se ha estudiado el proceso de secado-maduración del queso mallorquín mediante la determinación de isotermas de equilibrio, perfil de fusión de la grasa

del queso, curvas de secado y perfiles de humedad; y se han propuesto modelos matemáticos adecuados para su correcta simulación.

- Se determinó la variación de la actividad de agua con la humedad de equilibrio en muestras de queso mallorquín en un intervalo de humedad y temperatura comprendidos entre 0.047–0.447 kg kg ss⁻¹, y 6.3–18.2 °C, respectivamente. La isoterma de sorción mostró una forma de tipo II, y se representó satisfactoriamente mediante el modelo de Halsey (*ERM* = 8.8 % y *VAR* = 98.3 %). No se detectó un efecto de la temperatura dentro del intervalo objeto de estudio.
- El análisis calorimétrico de muestras de queso mallorquín reveló una importante fusión de las grasas dentro del intervalo de temperatura comprendido entre, aproximadamente, 9 y 20 °C, independientemente del contenido en humedad de la muestra.
- El aumento de la velocidad de secado con la temperatura del aire en los experimentos llevados a cabo en condiciones de baja humedad relativa (50 %), entre 0 y 12 °C, fue superior al observado en los experimentos llevados a cabo a una humedad relativa intermedia (71 %). Por otro lado, la diferencia de pérdida de humedad pareció disminuir dentro del intervalo de temperaturas donde se produce una importante fusión de la grasa del queso.
- Se determinaron los perfiles de humedad en muestras con transferencia de materia unidimensional y tridimensional a 16 °C y entre 6.3 y 18.2 °C, respectivamente, mediante RMN de campo bajo. En los perfiles determinados a diferentes temperaturas (entre 6.3 y 18.2 °C) se observó una ligera influencia de la temperatura de secado sobre el desarrollo de los perfiles de humedad. La forma de los perfiles de humedad y su evolución con el tiempo de secado mostraron indicios de que ambas resistencias (interna y externa) contribuyeron significativamente a controlar el proceso de transferencia de materia.

5. CONCLUSIONES

- Las cinéticas de secado llevadas a cabo en condiciones de baja humedad relativa fueron satisfactoriamente simuladas utilizando un modelo difusivo (Modelo I) representativo del transporte de materia que tiene lugar durante el secado-maduración de queso sin considerar el efecto de la resistencia externa, y considerando un coeficiente de difusión efectivo únicamente dependiente de la temperatura, tanto en muestras con geometría cúbica (1 cm de arista) ($ERM_{\bar{w}} = 2.99 \pm 0.79 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.5 \pm 0.1 \%$) como paralelepípedica (7.5 cm \times 13 cm \times 13 cm) ($ERM_{\bar{w}} = 0.42 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.8 \%$).
- En la simulación de la curva de secado y perfiles de humedad de muestras de queso mallorquín con transferencia de materia unidimensional a 16 °C, en condiciones de elevada humedad relativa y baja velocidad de aire, únicamente se obtuvieron resultados satisfactorios introduciendo en la formulación del modelo el efecto de la resistencia externa: siendo el $ERM_{\bar{w}} = 0.44 \%$ y $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \%$, en la simulación de la curva de secado; y $ERM_w = 4.42 \pm 1.49 \%$ y $VAR_w = 94.5 \pm 2.2 \%$, en la simulación de los perfiles de humedad.
- El modelo difusivo II, considerando el efecto de la resistencia externa y un coeficiente de difusión efectivo únicamente dependiente de la temperatura, se adaptó a una geometría cúbica (5 cm de arista), y se simularon las curvas de secado y perfiles de humedad entre 6.3 y 18.2 °C, en condiciones de humedad relativa y velocidad de aire intermedias (71 % y 0.9 m s⁻¹). Dicho modelo representó adecuadamente las cinéticas de secado ($ERM_{\bar{w}} = 3.24 \pm 0.96 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 98.9 \pm 0.7 \%$), pero no se ajustó satisfactoriamente a los perfiles de humedad determinados experimentalmente ($ERM_w = 13.53 \pm 1.24 \%$; $VAR_w = 87.2 \pm 1.3 \%$).
- Se propuso un modelo difusivo (Modelo III) introduciendo el efecto de la humedad local sobre el coeficiente de difusión efectivo mediante una serie de ecuaciones derivadas de una transformación de la ecuación de Arrhenius,

considerando el factor pre-exponencial o el término de la energía de activación como funciones empíricas dependientes del contenido en humedad local. El modelo de difusividad efectiva que mejor se ajustó a los perfiles de humedad experimentales fue aquél en el que se consideró al factor pre-exponencial como función de la humedad local adimensional (W/W_0) ($ERM_w = 5.36 \pm 0.10$ %; $VAR_w = 97.7 \pm 0.3$ %). Asimismo, el modelo también permitió una simulación satisfactoria de las curvas de secado ($ERM_{\bar{w}} = 1.70 \pm 0.80$ %; $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \pm 0.2$ %). En dicho modelo, el coeficiente de difusión efectivo aumenta con el contenido en humedad local y la temperatura.

En conclusión, para obtener un modelo matemático representativo de la evolución de los perfiles de humedad durante el proceso de secado-maduración de queso es aconsejable tener en cuenta el efecto del contenido en humedad local en el sólido sobre el coeficiente de difusión efectivo, así como considerar el efecto de la resistencia externa, sobretodo en condiciones de baja velocidad de aire y elevada humedad relativa.

CONCLUSIONS

The physico-chemical and sensory characterization of Majorcan cheese has been carried out and the effect of the ripening degree on these characteristics has been evaluated, identifying the variables which best distinguished and classified the different types of Majorcan cheese according to the ripening stage.

A low-field NMR method to simultaneously determine the fat and moisture content in Majorcan and Mahón-Menorca cheeses, within a wide range of fat (27.2–44.9 %) and moisture (10.3–45.3 %) content has been validated. The applicability of the proposed NMR method to study the evolution of the moisture profiles during the cheese drying-ripening process has been demonstrated.

A methodology to mathematically model and simulate the drying-ripening process was developed, on the basis of both its average moisture content and its interior water distribution.

From the present study, the following most relevant specific conclusions can be drawn, outlined below, classified into different sections:

➤ **Characterization of Majorcan cheese**

- The physico-chemical and sensory characteristics of Majorcan cheese were clearly influenced by their ripening stage ($p < 0.001$): dry matter (DM) and non-protein nitrogen (NPN) content increased significantly from half-ripened to old-ripened cheeses, whereas water activity (a_w) decreased and cheese interior became more yellow. The textural properties of Majorcan cheese also changed during ripening, the cheese becoming harder, firmer, more friable, and less elastic and cohesive, from half-ripened to old-ripened cheeses.
- The values determined for the physico-chemical and textural parameters of Majorcan cheese were consistent with those published for other pressed-type

cheeses. Comparing it with the available bibliographic data on Mahón-Menorca cheese, Majorcan cheese showed a slightly higher fat content, and presented a lower protein content, a higher NPN content, and was less salty. In general, the influence of ripeness on the cheese texture was greater in the Majorcan cheeses than in the Mahón-Menorca ones.

- The application of principal component analysis (PCA) on the data set including chemical, physical and sensory variables measured in Majorcan cheeses with different ripening stages, explained 85.6 % of the data variability by the first three principal components (PCs). This multivariate statistical technique helped to detect the most important variability factors among the different cheeses according to their ripening stage. The first PC (accounting for 61.8 % of the total information) was representative of the cheese ripeness, with high coefficients in DM, NPN, hardness, firmness, friability, intensity of odour and aroma, aftertaste and persistence, with positive values; and also high in a_w , yellowness index (Z), springiness, cohesiveness and elasticity, but with negative values. Whereas, the second PC (representing 16.1 % of the explained variance) was high in elasticity and impression of humidity, with positive values; and the third PC (7.7 % of the explained variance) was represented by the cheese colour (Z).
- PCA applied on each group of variables individually (chemical, physical and sensory) showed that the physical variables were those which exhibited the greatest ability to differentiate cheeses according to their ripening stage, the first two principal components accounting for 89.7 % of the total data variance. On the other hand, PCA performed separately on the chemical and sensory variables did not allow an adequate resolution of the samples distribution.
- Cluster analysis of variables grouped the selected variables into two clusters, in agreement with the results obtained by using PCA: one cluster formed by those variables with values that increased with the ripening degree (DM, NPN,

hardness, firmness, friability, intensity of odour and aroma, aftertaste and persistence), and a second cluster grouping those variables that decreased with the ripening time (a_w , Z, springiness, cohesiveness, elasticity and impression of humidity).

- From the application of the stepwise discriminant analysis it could be observed that the texture variables hardness, cohesiveness, springiness and friability, together with Z and the intensity of aroma, were those which best distinguished among the three types of cheeses. Furthermore, the classification functions correctly classified 93.5% of the cheese samples according to their ripening stage.

Thus, the characterization of Majorcan cheese carried out in this study has contributed to the knowledge of its physico-chemical and sensory characteristics, and also the effect that the ripening degree exerts on the different variables; as well as the identification of the variables that best distinguishes and classifies the three types of Majorcan cheeses according to their ripening stage.

➤ **Validation of the use of low-field NMR to determine the fat and moisture content in cheese**

The design of a robust calibration model to accurately determine both the fat and the moisture content in cheese samples by means of a combined relaxation analysis and using a low-field NMR spectrometer was carried out in three steps.

Determination of the moisture content

- Firstly, a calibration model which allowed for the determination of the moisture content was developed, using 17 homogeneous samples of Majorcan cheese (from the same production batch) within a moisture content range between 5.7 and 42.6 %, and applying the partial least squares (PLS) regression

to almost the whole spectral region without being pre-processed. The number of PLS vectors describing the spectral features was 5.

- The usefulness of the obtained calibration model to determine the moisture content in homogeneous cheese samples was evaluated using the root mean square error (*RMSE*) and the mean relative error (*MRE*) by cross validation (*RMSE* = 0.387 %; *MRE* = 2.06 %) and test set validation (*N* = 10) (*RMSE* = 0.434 %; *MRE* = 0.91 %).
- Secondly, with the purpose of extending the usefulness of this technique to determine the moisture content of other Majorcan and Mahón-Menorca cheeses, a second calibration model was designed by using heterogeneous (with regard to its origin, its production process, composition and ripening degree) samples of cheese within a moisture range between 5.7 and 50.5 %. This calibration model was developed by using commercial samples of Majorcan and Mahón-Menorca cheeses (made from raw or pasteurized milk), as well as salted and unsalted Majorcan cheese samples from controlled production, applying the PLS regression to the whole spectral region, and using vector normalization as a pre-processing method. The number of PLS vectors describing the spectral features was 9.
- The capacity of the calibration model to predict the moisture content in cheese samples with heterogeneous characteristics, was evaluated by cross validation (*N* = 40) (*RMSE* = 1.116 %; *MRE* = 4.40 %), as well as test set validation (*N* = 23) (*RMSE* = 0.708 %; *MRE* = 1.77 %).
- The calibration models were satisfactorily used to measure the moisture profiles during the drying-ripening process of Majorcan cheese samples.

Simultaneous determination of fat and water content

- Thirdly, a methodology based on the use of low-field NMR to simultaneously determine both the fat and the moisture content in commercial Majorcan and

Mahón-Menorca cheeses, with different ripening degree (from fresh to old-ripened cheeses), and regardless of the variations caused by different production methods and milk treatments, for fat and water contents which ranged within 27.2–44.9 % and 10.3–45.3 %, respectively, has been established and validated.

- Two calibration models, one for the fat content and the other for the moisture content, were set up, using a high number of calibration samples ($N = 53$ and 57 , respectively), applying the PLS regression to the whole spectral region previously pre-processed by vector normalization, and using a relatively large number of PLS vectors (rank = 10).
- The capacity of both calibration models to predict the fat ($RMSE = 0.341\%$; $MRE = 0.81\%$) and the moisture ($RMSE = 0.606\%$; $MRE = 1.99\%$) content in the calibration set was confirmed by cross validation analysis.
- The proposed NMR method to simultaneously determine both the fat and the moisture content in commercial Majorcan and Mahón-Menorca cheeses was satisfactorily validated by means test set validation ($N = 36$) ($RMSE = 0.638\%$ and $MRE = 1.45\%$ for the fat content; and $RMSE = 1.017\%$ y $MRE = 2.42\%$ for the water content). The results of this study, compared with those obtained by other authors who have applied the technique of low-field NMR, can be considered highly satisfactory, especially taking into account that in this case, the NMR method has been developed for wide ranges of both fat and moisture contents and for samples of heterogeneous nature.
- The precision of the measures obtained by using the low-field NMR method was similar or even better than those obtained by using the gravimetric method for the quantification of the fat content (FIL-IDF 5A; 1969) (average CV = 0.3 and 0.8 %, respectively); whereas for the quantification of the water content precision was found to be slightly lower than that of the gravimetric method (FIL-IDF 4A; 1982) (average CV = 1.1 and 0.5 %, respectively).

By using the proposed combined relaxation analysis, fat and water determinations can be quickly and accurately carried out in a one-step analysis, without dehydrating the sample prior to the fat determination, and without requiring additional equipment to generate magnetic field gradients, or variable temperature measuring probes.

➤ **Drying-ripening of Majorcan cheese**

The drying-ripening process of Majorcan cheese has been studied, by means of the determination of the equilibrium sorption isotherms, the fat melting temperature range, the drying curves and moisture profiles during drying; and appropriate mathematical models have been proposed for proper simulation of experimental data.

- Water activity variation with equilibrium moisture content of Majorcan cheese was determined within moisture content and temperature ranges between 0.047–0.447 kg kg⁻¹, and 6.3–18.2 °C, respectively. The sorption isotherm showed a type II shape, and was successfully represented by the Halsey model ($MRE = 8.8\%$ and $VAR = 98.3\%$). No significant effect of temperature on the sorption isotherm was detected within the range under consideration.
- Differential scanning calorimetry experiments carried out on Majorcan cheese samples revealed a significant degree of fat melting in the temperature range from, approximately, 9 to 20 °C, regardless of the moisture content of the samples.
- The increase of the drying rate by increasing the air temperature in the experiments carried out under conditions of low relative humidity (50%), between 0 and 12 °C, was higher than that observed in the experiments carried out at an intermediate relative humidity (71%). Additionally, the moisture loss rate decreased within the drying temperature range where a major melting of cheese fat was produced.

-
- Moisture profiles of cheese samples with one-dimensional and three-dimensional mass transfer directions were measured, at 16 °C and between 6.3 and 18.2 °C, respectively, by means of low-field NMR. Moisture profiles determined at different temperatures (between 6.3 and 18.2 °C) showed a small influence of the drying air temperature on the moisture profiles development. The shape and evolution of the moisture profiles during drying showed evidence that both resistances (internal and external) contributed significantly to controlling the mass transfer process.
 - Drying curves of both cubic and parallelepipedic samples obtained under low relative humidity (50%), air velocity of 1 m s^{-1} , and temperatures between 0 and 12 °C, were satisfactorily simulated by means of a diffusion model (Model I), formulated by considering the external resistance to mass transfer to be negligible, and an effective diffusion coefficient only dependent on the drying air temperature ($MRE_{\bar{w}} = 2.99 \pm 0.79 \%$ and $VAR_{\bar{w}} = 99.5 \pm 0.1 \%$, for 1 cm side cubes; and $MRE_{\bar{w}} = 0.42 \%$ and $VAR_{\bar{w}} = 99.8 \%$, for $7.5 \text{ cm} \times 13 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$ parallelepipeds).
 - The simulation of the drying curve and the moisture profiles of Majorcan cheese samples with one-dimensional mass transfer, at 16 °C, and under conditions of high relative humidity and low air velocity, was satisfactory only when the effect of the external resistance to mass transfer was considered in the model formulation: that being $MRE_{\bar{w}} = 0.44 \%$ and $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \%$, for the simulation of the drying curve; and $MRE_w = 4.42 \pm 1.49 \%$ and $VAR_w = 94.5 \pm 2.2 \%$, for the simulation of the moisture profiles.
 - The proposed model II which considered the effect of the external resistance to mass transfer, and an effective diffusion coefficient only dependent on the drying air temperature, was able to properly simulate the drying kinetics of 5 cm side cheese cubes (three-dimensional mass transfer) between 6.3 and

18.2 °C, an air velocity of 0.9 m s^{-1} , and an intermediate relative humidity (71%) ($MRE_{\bar{w}} = 3.24 \pm 0.96 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 98.9 \pm 0.7 \%$). However, this model did not provide an appropriate simulation of the moisture profiles ($MRE_w = 13.53 \pm 1.24 \%$; $VAR_w = 87.2 \pm 1.3 \%$).

- A diffusion model (Model III) was proposed by including the effect of the local moisture content on the effective diffusion coefficient by using different functions. These were derived from the Arrhenius equation, by either considering the pre-exponential factor or the activation energy as empirical functions of the local moisture content. The effective diffusivity model that best fitted the experimental moisture profiles was that in which the pre-exponential factor was considered to be a function of the dimensionless local moisture content (W/W_0) ($MRE_w = 5.36 \pm 0.10 \%$; $VAR_w = 97.7 \pm 0.3 \%$). Furthermore, the model also allowed an accurate simulation of the drying curves ($MRE_{\bar{w}} = 1.70 \pm 0.80 \%$; $VAR_{\bar{w}} = 99.7 \pm 0.2 \%$). In this model, the effective diffusion coefficient increases with the local moisture content and temperature.

In conclusion, in order to obtain a mathematical model representative of the evolution of moisture profiles during cheese drying-ripening, it is advisable to take into account the effect of the local moisture content within the product on the effective diffusion coefficient, as well as considering the effect of the external resistance on mass transfer, especially at low air velocity and high relative humidity conditions.

RECOMENDACIONES

6. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se plantean una serie de aspectos que sería interesante desarrollar en futuras investigaciones:

- Ampliar el conocimiento acerca de las características del queso mallorquín mediante el estudio del perfil de aminoácidos y ácidos grasos libres y su evolución a lo largo del periodo de maduración.
- Ampliar el campo de aplicación de la técnica de RMN de campo bajo para determinar el contenido en materia grasa y humedad en quesos elaborados a partir de leche de otras especies rumiantes.
- Estudiar la viabilidad de la técnica de RMN de campo bajo para determinar el contenido en proteína en queso, mediante una modificación de la secuencia CRelax en la que se incluya la detección de la fracción sólida (FID).
- Estudiar la aplicabilidad de los modelos de calibración propuestos para determinar perfiles de humedad en el queso Mahón-Menorca, en vistas a modelizar el proceso de secado-maduración del mismo.
- Determinar las mejores condiciones de secado-maduración del queso elaborado en Mallorca en base al desarrollo de perfiles de humedad y criterios de calidad, previamente establecidos.

NOMENCLATURA

7. NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción	Unidades
A_H	Parámetro del modelo de Henderson	$\text{kg ss kg agua}^{-1}$
A_{HA}	Parámetro del modelo de Halsey	
a_i	Actividad del componente i	
A_{IC}	Parámetro del modelo de Iglesias &Chirife	kg kg ss^{-1}
A_{OS}	Parámetro del modelo de Oswin	kg kg ss^{-1}
a_w	Actividad de agua	
A_1	Área de la primera compresión del TPA	m^2
A_2	Área de la segunda compresión del TPA	m^2
AR	Parámetro de forma del modelo del cuboide (Culham et al., 2001)	
b^*	Coordenada de color del sistema CIELab*	
B_H	Parámetro del modelo de Henderson	K
B_{HA}	Parámetro del modelo de Halsey	K^{-1}
B_{IC}	Parámetro del modelo de Iglesias &Chirife	kg kg ss^{-1}
B_{OS}	Parámetro del modelo de Oswin	$\text{kg kg ss}^{-1}\text{K}^{-1}$
B_0	Densidad de flujo magnético del campo magnético estático	T
B_1	Densidad de flujo magnético del campo magnético oscilante	T
C_g	Parámetro del modelo de GAB	
C_H	Parámetro del modelo de Henderson	
C_{HA}	Parámetro del modelo de Halsey	
C_{OS}	Parámetro del modelo de Oswin	
C_S	Concentración de vapor de agua en el aire en contacto con la superficie del sólido	kg m^{-3}
C_0	Parámetro del modelo de GAB	
C_∞	Concentración de vapor de agua en el aire fuera de la interfase	kg m^{-3}
D_{ef}	Coeficiente de difusión efectivo	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{wa}	Difusividad molecular del vapor de agua en el aire	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

7. NOMENCLATURA

D_0	Factor pre-exponencial	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_1	Parámetro en las ecuaciones 28–31	kJ kmol^{-1}
D_2	Parámetro en las ecuaciones 28–31	
E	Energía	J
E_a	Energía de activación	kJ kmol^{-1}
Elasticidad (I)	Elasticidad determinada mediante TPA	m
Elasticidad (S)	Elasticidad determinada mediante análisis sensorial	
ERM	Error relativo medio	%
ERM_w	Error relativo medio calculado para el contenido en humedad local	%
$ERM_{\bar{w}}$	Error relativo medio calculado para el contenido en humedad media	%
ES	Extracto seco	%
ES	Error estándar	
f_i	Fugacidad del componente i	kPa
f_i^0	Fugacidad de referencia del componente i	kPa
h	Constante de Plank	J s
H_m	Calor de sorción en la monocapa	kJ kmol^{-1}
H_n	Calor de sorción en la multicapa	kJ kmol^{-1}
Int.	Intensidad	
Imp.	Impresión	
k	Número de ciclos o puntos T_1 adquiridos en la secuencia de pulsos CRelax	
k_c	Coefficiente de transferencia de materia por convección	m s^{-1}
K_g	Parámetro del modelo de GAB	
K_0	Parámetro del modelo de GAB	
L	Semiespesor del cubo o de la lámina infinita	m
L_v	Calor latente de vaporización del agua pura	kJ kmol^{-1}
ℓ	Longitud característica de la geometría del sólido	m
L^*	Coordenada de color del sistema CIE Lab*	

m	Número de datos experimentales para el contenido en humedad local	
m_v	Flujo convectivo de vapor de agua por unidad de área	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
m_w	Flujo de agua por unidad de área	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
M_{xy}	Magnetización transversal	A m^{-1}
M_z	Magnetización longitudinal	A m^{-1}
M_0	Magnetización longitudinal de equilibrio	A m^{-1}
N	Número de muestras o de datos experimentales	
n	Número de datos experimentales para el contenido en humedad media	
N_p	Número de parámetros del modelo	
NNP	Nitrógeno no proteico	$\text{kg } 100 \text{ kg ss}^{-1}$
p	Número de ecos en los ciclos 1 hasta k-1 de la secuencia de pulsos CRelax	
P_M	Peso molecular del agua pura	kg kmol^{-1}
P_s	Presión de saturación del agua pura	kPa
PRESS	Sumatorio de los residuos al cuadrado	
P_v	Presión de vapor ejercida por la humedad en la interfase	kPa
q	Número de ecos del último ciclo de la secuencia de pulsos CRelax	
R	Constante universal de los gases	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r, r^*	Rango	
r^2	Coeficiente de determinación	
Re	Número adimensional de Reynolds	
RMSE	Raíz cuadrada del error cuadrático medio	%
\overline{Sh}	Número adimensional promedio de Sherwood	
Sc	Número adimensional de Schmidt	
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tiempo	s
T_{abs}	Temperatura absoluta	K
T_1	Tiempo de relajación longitudinal	ms

7. NOMENCLATURA

T_2	Tiempo de relajación transversal	ms
v_e	Velocidad relativa basada en una linealización de la ecuación de conservación de momento en la capa límite laminar	$m s^{-1}$
v_∞	Velocidad del aire fuera de la capa límite	$m s^{-1}$
V_{cal}	Valores estimados	
V_{exp}	Valores experimentales	
\bar{V}_{exp}	Valor promedio de los datos experimentales respecto a una variable de interés V	
VAR	Porcentaje de varianza explicada	%
VAR_W	Porcentaje de varianza explicada calculada para el contenido en humedad local	%
$VAR_{\bar{W}}$	Porcentaje de varianza explicada calculada para el contenido en humedad media	%
W	Humedad local	$kg kg ss^{-1}$
W_{cal}	Humedad local calculada por el modelo	$kg kg ss^{-1}$
W_{exp}	Humedad local experimental	$kg kg ss^{-1}$
\bar{W}	Humedad media del producto	$kg kg ss^{-1}$
\bar{W}_{cal}	Humedad media calculada por el modelo	$kg kg ss^{-1}$
\bar{W}_{exp}	Humedad media experimental	$kg kg ss^{-1}$
W_{eq}	Humedad de equilibrio	$kg kg ss^{-1}$
W_m	Humedad de equilibrio en la monocapa	$kg kg ss^{-1}$
W_{m0}	Parámetro del modelo de GAB	$kg kg ss^{-1}$
W_s	Humedad de la superficie del sólido	$kg kg ss^{-1}$
W_0	Humedad inicial del producto	$kg kg ss^{-1}$
x, y, z	Coordenadas espaciales	m
x', y'	Coordenadas rotacionales	
Z	Índice de amarilleamiento	%

Símbolos griegos

$\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$	Constantes de las ecuaciones 19 y 20	
ε	Criterio de ajuste para identificar los parámetros del modelo de la difusividad efectiva (Ec. 51 y 52)	
Γ	Tiempo de retardo entre pulsos, y tiempo transcurrido entre pulsos de 180 ° y 90 ° en la secuencia CRelax	ms
γ	Parámetro de la capa límite	
γ	Radio giromagnético	$s^{-1} T^{-1}$
γ_v	Soluciones de la ecuación 34	
φ	Humedad relativa de equilibrio en la superficie	
φ_∞	Humedad relativa en el seno del fluido	
μ_a	Viscosidad dinámica del aire húmedo	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
θ	Ángulo de rotación de la magnetización	
ρ_a	Densidad del aire húmedo	$kg\ m^{-3}$
ρ_{ss}	Densidad del sólido seco	$kg\ m^{-3}$
σ_y	Desviación estándar total	
σ_{yx}	Desviación estándar de la estimación	
ω	Frecuencia de Larmor	s^{-1}
ξ	Criterio de ajuste para identificar los coeficientes de difusión efectivo y de transferencia de materia por convección (Ec.47 y 48)	
Ψ	Humedad local adimensional	
$\overline{\Psi}$	Humedad media adimensional	

BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, N.C., Schebor, C., Buera, P. (2008). Non-enzymatic browning kinetics analysed through water-solids interactions and water mobility in dehydrated potato. *Food Chemistry*, 108(3): 900-906.
- Aguirre-Cruz, A., Álvarez-Castillo, A., Castrejón-Rosales, T., Carmona-García, R., Bello-Pérez, L.A. (2010). Moisture adsorption behavior of banana flours (*Musa paradisiaca*) unmodified and modified by acid-treatment. *Starch/Staerke*, 62(12): 658-666.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61(3): 297-307.
- Alkan, S., Zhang, Y., Lam, F. (2007). Moisture distribution changes and wetwood behavior in subalpine fir wood during drying using high X-ray energy industrial CT scanner. *Drying Technology*, 25(3): 483-488.
- Anderson, R.B. (1946). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *Journal of The American Chemical Society*, 68(4): 686-691.
- Andrade, L., Micklander, E., Farhat, I., Bro, R., Engelsen, S.B. (2007). DoubleSlicing: A non-iterative single profile multi-exponential curve resolution procedure. Application to time-domain NMR transverse relaxation data. *Journal of Magnetic Resonance*, 189(2): 286-292.
- AOAC. (1990). *Official methods of analysis of AOAC International*, 15^a ed. (Association of Official and Analytical Chemists, Arlington, Virginia, USA).
- Aquilanti, L., Santarelli, S., Babini, V., Osimani, A., Clementi, F. (2013). Quality evaluation and discrimination of semi-hard and hard cheeses from the Marche region (Central Italy) using chemometric tools. *International Dairy Journal*, 29(1): 42-52.
- ASAE. (2004). Moisture relationships of plant-based agricultural products. ASAE standards, (American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, Michigan, USA).
- Assifaoui, A., Champion, D., Chiotelli, E., Verel, A. (2006). Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field ¹H NMR technique. *Carbohydrate Polymers*, 64(2): 197-204.
- Awad, S. (2006). Texture and flavour development in Ras cheese made from raw and pasteurised milk. *Food Chemistry*, 97(3): 394-400.
- Azuara, E., Beristain, C.I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, 24(11): 1501-1507.
- Bachmann, H.P., Bütikofer, U., Meyer, J. (1999). Prediction of flavour and texture development in Swiss-type cheeses. *LWT - Food Science and Technology*, 32(5): 284-289.
- Basu, S., Shivhare, U.S., Mujumdar, A.S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying Technology*, 24(8): 917-930.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Basu, S., Shivhare, U.S., Muley, S. (2013). Moisture adsorption isotherms and glass transition temperature of pectin. *Journal of Food Science and Technology*, 50(3): 585-589.
- Bergman, T.L., Lavine, A.S., Incropera, F.P., Dewitt, D.P. (2011). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7ª ed. (John Wiley & Sons, Danvers, Massachusetts, USA).
- Bérodier, F., Lavanchy, P., Zannoni, M., Casals, J., Herrero, L., Adamo, C. (1997). A guide to the sensory evaluation of smell, aroma and taste of hard and semi-hard cheeses. *LWT - Food Science and Technology*, 30(7): 653-664.
- Berruti, F.M., Klaas, M., Briens, C., Berruti, F. (2009). Model for convective drying of carrots for pyrolysis. *Journal of Food Engineering*, 92(2): 196-201.
- Biasioli, F., Gasperi, F., Aprea, E., Endrizzi, I., Framondino, V., Marini, F., Mott, D., Märk, T.D. (2006). Correlation of PTR-MS spectral fingerprints with sensory characterisation of flavour and odour profile of "Trentingrana" cheese. *Food Quality and Preference*, 17(1-2): 63-75.
- Bisquerra Alzina, R. (1989). *Introducción conceptual al Análisis Multivariable. Un enfoque con los paquetes de componentes SPSS-X, BMDP, LISREL y SPAD* (PPU, Barcelona, España).
- Bon, J., Clemente, G., Cárcel, J.A., Mulet, A. (2005). Management and optimization of curing chambers. *Journal of Food Engineering*, 68(1): 33-41.
- Bon, J., Clemente, G., Váquiro, H.A., Mulet, A. (2010). Simulation and optimization of milk pasteurization processes using a general process simulator (ProSimPlus). *Computers and Chemical Engineering*, 34(3): 414-420.
- Bon, J., Rosselló, C., Femenia, A., Eim, V., Simal, S. (2007). Mathematical modeling of drying kinetics for apricots: Influence of the external resistance to mass transfer. *Drying Technology*, 25(11): 1829-1835.
- Botosoa, E.P., Karoui, R. (2013). Characterisation of Emmental cheeses within different brand products by combining infrared and fluorescence spectroscopies. *Food and Bioprocess Technology*, 6(9): 2365-2375.
- Boudhrioua, N., Broyart, B., Bonazzi, C., Daudin, J.D. (2005). Validation of a method of determination of apparent diffusivity versus composition in solids. *Drying Technology*, 23(12): 2313-2335.
- Boutoial, K., Alcántara, Y., Rovira, S., García, V., Ferrandini, E., López, M.B. (2013). Influence of ripening on proteolysis and lipolysis of Murcia al Vino cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 66(3): 366-372.
- Brosio, E., Altobelli, G., Yu, S.Y., Dinola, A. (1983). A pulsed low resolution NMR-study of water binding to powdered milk. *Journal of Food Technology*, 18(2): 219-226.
- Bruker Corp. (2004). *Spectroscopic Software OPUS/QUANT User's guide version 5.5* (Bruker Optik GmbH, Rheinstetten, Germany).
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of The American Chemical Society*, 62(7): 1723-1732.

-
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of The American Chemical Society*, 60(2): 309-319.
- Budiman, M., Stroshine, R.L., Cornillon, P. (2002). Moisture measurement in cheese analogue using stretched and multi-exponential models of the magnetic resonance T₂ relaxation curve. *Journal of Dairy Research*, 69(4): 619-632.
- Buffa, M.N., Trujillo, A.J., Pavia, M., Guamis, B. (2001). Changes in textural, microstructural, and colour characteristics during ripening of cheeses made from raw, pasteurized or high-pressure-treated goats' milk. *International Dairy Journal*, 11(11-12): 927-934.
- Burmester, K., Eggers, R. (2012). Heat and mass transfer during drying of liquid pasty plant extract by vacuum belt drying. *Drying Technology*, 30(1): 29-36.
- Califano, A.N., Bevilacqua, A.E. (2000). Multivariate analysis of the organic acids content of Gouda type cheese during ripening. *Journal of Food Composition and Analysis*, 13(6): 949-960.
- Callaghan, P.T., Jolley, K.W., Humphrey, R.S. (1983). Diffusion of fat and water in cheese as studied by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance. *Journal of Colloid And Interface Science*, 93(2): 521-529.
- Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Riera, E., Mulet, A. (2011). Improvement of convective drying of carrot by applying power ultrasound-influence of mass load density. *Drying Technology*, 29(2): 174-182.
- Cartwright, G., McManus, B.H., Leffler, T.P., Moser, C.R. (2005). Rapid determination of moisture/solids and fat in dairy products by microwave and nuclear magnetic resonance analysis. *Journal of AOAC International*, 88(1): 107-120.
- Casiraghi, E., Alamprese, C., Pompei, C. (2007). Cooked ham classification on the basis of brine injection level and pork breeding country. *LWT - Food Science and Technology*, 40(1): 164-169.
- Çengel, Y.A. (2007). *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico.*, 3ª ed. (McGraw-Hill Interamericana, México D.F., México).
- Cerretani, L., Maggio, R.M., Barnaba, C., Toschi, T.G., Chiavaro, E. (2011). Application of partial least square regression to differential scanning calorimetry data for fatty acid quantitation in olive oil. *Food Chemistry*, 127(4): 1899-1904.
- Ceruti, R.J., Zorrilla, S.E., Sihufe, G.A. (2012). The influence of elevated initial ripening temperature on the proteolysis in Reggiano cheese. *Food Research International*, 48(1): 34-40.
- Červenka, L., Řezková, S., Hejdrychová, J., Královský, J., Brožková, I., Pejchalová, M., Vytřasová, J. (2007). Study of moisture adsorption characteristics of gingerbreads and biscuits using a hygrometric method. *Acta Alimentaria*, 36(3): 311-320.
- Cevoli, C., Cerretani, L., Gori, A., Caboni, M.F., Gallina Toschi, T., Fabbri, A. (2011). Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds. *Food Chemistry*, 129(3): 1315-1319.

- Cevoli, C., Fabbri, A., Tabanelli, G., Montanari, C., Gardini, F., Lanciotti, R., Guarnieri, A. (2014). Finite element model of salami ripening process and successive storage in package. *Journal of Food Engineering*, 132: 14-20.
- Chaland, B., Mariette, F., Marchal, P., De Certaines, J. (2000). ¹H nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese. *Journal of Dairy Research*, 67(4): 609-618.
- Chen, C. (2000). A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 75(4): 401-408.
- Chen, X.D. (2007). Moisture diffusivity in food and biological materials. *Drying Technology*, 25(7-8): 1203-1213.
- Chowdhury, M.M.I., Huda, M.D., Hossain, M.A., Hassan, M.S. (2006). Moisture sorption isotherms for mungbean (*Vigna radiata* L). *Journal of Food Engineering*, 74(4): 462-467.
- Chua, K.J., Chou, S.K., Ho, J.C., Hawlader, M.N.A. (2002). Heat pump drying: Recent developments and future trends. *Drying Technology*, 20(8): 1579-1610.
- Cichoski, A.J., Valduga, E., Valduga, A.T., Tornadijo, M.E., Fresno, J.M. (2002). Characterization of Prato cheese, a Brazilian semi-hard cow variety: Evolution of physico-chemical parameters and mineral composition during ripening. *Food Control*, 13(4-5): 329-336.
- Clemente, G., Bon, J., Benedito, J., Mulet, A. (2009). Desorption isotherms and isosteric heat of desorption of previously frozen raw pork meat. *Meat Science*, 82(4): 413-418.
- Clemente, G., Bon, J., Sanjuán, N., Mulet, A. (2011). Drying modelling of defrosted pork meat under forced convection conditions. *Meat Science*, 88(3): 374-378.
- Coker, C.J., Crawford, R.A., Johnston, K.A., Singh, H., Creamer, L.K. (2005). Towards the classification of cheese variety and maturity on the basis of statistical analysis of proteolysis data - A review. *International Dairy Journal*, 15(6-9): 631-643.
- Collins, Y.F., McSweeney, P.L.H., Wilkinson, M.G. (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: A review of current knowledge. *International Dairy Journal*, 13(11): 841-866.
- Comaposada, J., Arnau, J., Gou, P. (2007). Sorption isotherms of salted minced pork and of lean surface of dry-cured hams at the end of the resting period using KCl as substitute for NaCl. *Meat Science*, 77(4): 643-648.
- Corbella, E., Cozzolino, D. (2006). Classification of the floral origin of Uruguayan honeys by chemical and physical characteristics combined with chemometrics. *LWT - Food Science and Technology*, 39(5): 534-539.
- Crank, J. (1975). *Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, UK).
- Culham, J.R., Yovanovich, M.M., Teertstra, P., Wang, C.S., Refai-Ahmed, G., Tain, R.M. (2001). Simplified analytical models for forced convection heat transfer from cuboids of arbitrary shape. *Journal of Electronic Packaging*, 123(3): 182-188.
- Curcio, S., Aversa, M. (2014). Influence of shrinkage on convective drying of fresh vegetables: A theoretical model. *Journal of Food Engineering*, 123(0): 36-49.

-
- Dalitz, F., Cudaj, M., Maiwald, M., Guthausen, G. (2012). Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 60: 52-57.
- De Boer, J.M. (1953). *The dynamic character of adsorption* (Clarendon Press, Oxford, UK).
- De Bonis, M.V., Ruocco, G. (2011). An experimental study of the local evolution of moist substrates under jet impingement drying. *International Journal of Thermal Sciences*, 50(1): 81-87.
- De Oliveira, G.H.H., Corrêa, P.C., de Souza Santos, E., Treto, P.C., Diniz, M.D.M.S. (2011). Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(10): 2077-2084.
- Del Caro, A., Sanguinetti, A.M., Fadda, C., Murittu, G., Santoru, A., Piga, A. (2012). Extending the shelf life of fresh ewe's cheese by modified atmosphere packaging. *International Journal of Dairy Technology*, 65(4): 548-554.
- Delgado, F.J., González-Crespo, J., Cava, R., Ramírez, R. (2011). Proteolysis, texture and colour of a raw goat milk cheese throughout the maturation. *European Food Research and Technology*, 233(3): 483-488.
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., de Michelis, A., Giner, S.A. (2013). Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. *LWT - Food Science and Technology*, 52(1): 21-26.
- Djendoubi Mrad, N., Bonazzi, C., Courtois, F., Kechaou, N., Boudhrioua Mihoubi, N. (2013). Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. *Food and Bioproducts Processing*, 91(2): 121-128.
- Dogan, E., Gumrukcuoglu, M., Sandalci, M., Opan, M. (2010). Modelling of evaporation from the reservoir of Yuvacik dam using adaptive neuro-fuzzy inference systems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 23(6): 961-967.
- Drake, M.A., Cadwallader, K.R., Carunchia Whetstine, M.E. (2007). Establishing links between sensory and instrumental analyses of dairy flavors: Example Cheddar cheese. En: Cadwallader, K.R., Drake, M.A., McGorin, R.J. (eds.), *Flavor in Dairy Products Vol. 971* (American Chemical Society, Washington, USA), pp. 51-77.
- Duggan, E., Noronha, N., O'Riordan, E.D., O'Sullivan, M. (2008). Effect of resistant starch on the water binding properties of imitation cheese. *Journal of Food Engineering*, 84(1): 108-115.
- Durakova, A.G., Menkov, N.D. (2005). Moisture sorption characteristics of chickpea flour. *Journal of Food Engineering*, 68(4): 535-539.
- Eim, V.S. (2012). *Optimizació del proceso de secado en base a criterios de calidad. Aplicación al diseño de un alimento cárnico enriquecido en fibra alimentaria* (Universitat de les Illes Balears, Palma de Mallorca). Tesis Doctoral.
- Eim, V.S., García-Pérez, J.V., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2012). Influence of the addition of dietary fiber on the drying curves and microstructure of a dry fermented sausage (Sobrassada). *Drying Technology*, 30(2): 146-153.

- Eim, V.S., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2011). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. *International Journal of Food Engineering*, 7(3).
- Eim, V.S., Urrea, D., Rosselló, C., García-Pérez, J.V., Femenia, A., Simal, S. (2013). Optimization of the drying process of carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the basis of quality criteria. *Drying Technology*, 31(8): 951-962.
- Elbert, G., Tolaba, M.P., Aguerre, R.J., Suárez, C. (2001). A diffusion model with a moisture dependent diffusion coefficient for parboiled rice. *Drying Technology*, 19(1): 155-166.
- Eren, I., Yildiz-Turp, G., Kaymak-Ertekin, F., Serdaroglu, M. (2008). The effect of external mass transfer resistance during drying of fermented sausage. *Drying Technology*, 26(12): 1543-1551.
- Escalona, I., Jomaa, W., Olivera-Fuentes, C., Crine, M., Léonard, A. (2010). Convective drying of gels: Comparison between simulated and experimental moisture profiles obtained by X-ray microtomography. *Drying Technology*, 28(5): 644-650.
- Fanco, I., Prieto, B., Cruz, J.M., López, M., Carballo, J. (2002). Study of the biochemical changes during the processing of Androlla, a Spanish dry-cured pork sausage. *Food Chemistry*, 78(3): 339-345.
- Flórez, A.B., López-Díaz, T.M., Álvarez-Martín, P., Mayo, B. (2006). Microbial characterisation of the traditional Spanish blue-veined Cabrales cheese: Identification of dominant lactic acid bacteria. *European Food Research and Technology*, 223(4): 503-508.
- Floury, J., Jeanson, S., Aly, S., Lortal, S. (2010). Determination of the diffusion coefficients of small solutes in cheese: A review. *Dairy Science and Technology*, 90(5): 477-508.
- Frau, M., Massanet, J., Rosselló, C., Simal, S., Cañellas, J. (1997a). Evolution of free amino acid content during ripening of Mahon cheese. *Food Chemistry*, 60(4): 651-657.
- Frau, M., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (1997b). Application of principal component analysis to chemical characteristics of Mahon cheese. *European Food Research and Technology*, 205(6): 429-432.
- Frau, M., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (1998). Differentiation and grouping of chemical characteristics of Mahon cheese. *European Food Research and Technology*, 207(2): 164-169.
- Frau, M., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C., Sanjuán, E. (2003). Aplicación del análisis sensorial para la caracterización del queso Mahón-Menorca. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 181: 74-78.
- Frau, M., Simal, S., Femenia, A., Sanjuán, E., Rosselló, C. (1999). Use of principal component analysis to evaluate the physical properties of Mahon cheese. *European Food Research and Technology*, 210(1): 73-76.
- Fresno, M., Álvarez, S. (2012). Chemical, textural and sensorial changes during the ripening of Majorero goat cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 65(3): 393-400.

-
- Frías, J.M., Foucat, L., Bimbenet, J.J., Bonazzi, C. (2002). Modeling of moisture profiles in paddy rice during drying mapped with magnetic resonance imaging. *Chemical Engineering Journal*, 86(1-2): 173-178.
- Garau, M.C., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (2006). Drying of orange skin: Drying kinetics modelling and functional properties. *Journal of Food Engineering*, 75(2): 288-295.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Benedito, J., Mulet, A. (2007). Power ultrasound mass transfer enhancement on food drying. *Food and Bioprocess Processing*, 85(3 C): 247-254.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Clemente, G., Mulet, A. (2008). Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT - Food Science and Technology*, 41(1): 18-25.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Riera, E., Mulet, A. (2009). Influence of the applied acoustic energy on the drying of carrots and lemon peel. *Drying Technology*, 27(2): 281-287.
- Gardiner, W.P. (1997). *Statistical analysis methods for chemists. A Software-Based Approach* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK).
- Ghodake, H.M., Goswami, T.K., Chakraverty, A. (2007). Moisture sorption isotherms, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. *Journal of Food Engineering*, 78(3): 827-835.
- Gianferri, R., D'Aiuto, V., Curini, R., Delfini, M., Brosio, E. (2007a). Proton NMR transverse relaxation measurements to study water dynamic states and age-related changes in Mozzarella di Bufala Campana cheese. *Food Chemistry*, 105(2): 720-726.
- Gianferri, R., Maioli, M., Delfini, M., Brosio, E. (2007b). A low-resolution and high-resolution nuclear magnetic resonance integrated approach to investigate the physical structure and metabolic profile of Mozzarella di Bufala Campana cheese. *International Dairy Journal*, 17(2): 167-176.
- Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasarán, I., Bello, J. (2000). Characterization of chorizo de Pamplona: instrumental measurements of colour and texture. *Food Chemistry*, 69(2): 195-200.
- Gobbetti, M., Morea, M., Baruzzi, F., Corbo, M.R., Matarante, A., Considine, T., Di Cagno, R., Guinee, T., Fox, P.F. (2002). Microbiological, compositional, biochemical and textural characterisation of Caciocavallo Pugliese cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 12(6): 511-523.
- Gori, A., Cevoli, C., Fabbri, A., Caboni, M.F., Losi, G. (2012). A rapid method to discriminate season of production and feeding regimen of butters based on infrared spectroscopy and artificial neural networks. *Journal of Food Engineering*, 109(3): 525-530.
- Górnicki, K., Kaleta, A. (2007). Drying curve modelling of blanched carrot cubes under natural convection condition. *Journal of Food Engineering*, 82(2): 160-170.
- Gou, P., Comaposada, J., Arnau, J. (2002). Meat pH and meat fibre direction effects on moisture diffusivity in salted ham muscles dried at 5 °C. *Meat Science*, 61(1): 25-31.

- Gou, P., Comaposada, J., Arnau, J. (2004). Moisture diffusivity in the lean tissue of dry-cured ham at different process times. *Meat Science*, 67(2): 203-209.
- Gudjónsdóttir, M., Arason, S., Rustad, T. (2011). The effects of pre-salting methods on water distribution and protein denaturation of dry salted and rehydrated cod - A low-field NMR study. *Journal of Food Engineering*, 104(1): 23-29.
- Guerreiro, J.S., Barros, M., Fernandes, P., Pires, P., Bardsley, R. (2013). Principal component analysis of proteolytic profiles as markers of authenticity of PDO cheeses. *Food Chemistry*, 136(3-4): 1526-1532.
- Guggenheim, E.A. (1966). *Applications of Statistical Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, UK).
- Guthausen, G., Kamlowksi, A., Schmalbein, D. (2008). Method for determining the content of at least one component of a sample by means of a nuclear magnetic resonance pulse spectrometer. *US Patent No 7397241 B2*.
- Haaland, D.M., Thomas, E.V. (1988). Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*, 60(11): 1193-1202.
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 16(10): 931-937.
- Han, Y., Wen, Q., Chen, Z., Li, P. (2011). Review of methods used for microalgal lipid-content analysis. En: *ICSGCE 2011, 27-30 September 2011, Chengdu, China*, 12 edn. (Elsevier, pp. 944-95012
- Hannon, J.A., Wilkinson, M.G., Delahunty, C.M., Wallace, J.M., Morrissey, P.A., Beresford, T.P. (2005). Application of descriptive sensory analysis and key chemical indices to assess the impact of elevated ripening temperatures on the acceleration of Cheddar cheese ripening. *International Dairy Journal*, 15(3): 263-273.
- Hansen, C.L., Thybo, A.K., Bertram, H.C., Viereck, N., Berg, F.V.D., Engelsen, S.B. (2010). Determination of dry matter content in potato tubers by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(19): 10300-10304.
- Haynes, W.N. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics (Internet Version 2014)*, 94^a ed. (CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, Florida, USA).
- Henderson, S.M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Journal of Agricultural Engineering*, 33: 29-32.
- Hernández, I., Barrón, L.J.R., Virto, M., Pérez-Elortondo, F.J., Flanagan, C., Rozas, U., Nájera, A.I., Albisu, M., Vicente, M.S., de Renobales, M. (2009). Lipolysis, proteolysis and sensory properties of ewe's raw milk cheese (Idiazábal) made with lipase addition. *Food Chemistry*, 116(1): 158-166.
- Hester, R.E., Quine, D.E.C. (1976). Quantitative analysis of food products by pulsed NMR I. Rapid determination of water in skim milk powder and cottage cheese curds. *Journal of Food Technology*, 11(4): 331-339.

-
- Hester, R.E., Quine, D.E.C. (1977). Quantitative analysis of food products by pulsed nuclear magnetic resonance II. Simultaneous analysis of water and fat in milk powder and cottage cheese. *Journal of Dairy Research*, 44(1): 125-130.
- Hickey, D.K., Guinee, T.P., Hou, J., Wilkinson, M.G. (2013). Effects of variation in cheese composition and maturation on water activity in Cheddar cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 30(1): 53-58.
- Hickey, H., MacMillan, B., Newling, B., Ramesh, M., Van Eijck, P., Balcom, B. (2006). Magnetic resonance relaxation measurements to determine oil and water content in fried foods. *Food Research International*, 39(5): 612-618.
- Hinrichs, R., Götz, J., Noll, M., Wolfschoon, A., Eibel, H., Weisser, H. (2004). Characterisation of the water-holding capacity of fresh cheese samples by means of low resolution nuclear magnetic resonance. *Food Research International*, 37(7): 667-676.
- Horn, P.J., Neogi, P., Tombakan, X., Ghosh, S., Campbell, B.T., Chapman, K.D. (2011). Simultaneous quantification of oil and protein in cottonseed by low-field time-domain nuclear magnetic resonance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(10): 1521-1529.
- Hornak, J.P. (2002). *The basics of NMR*, 3rd ed. (Rochester Institute of Technology, New York, USA).
- Hort, J., Le Grys, G. (2001). Developments in the textural and rheological properties of UK Cheddar cheese during ripening. *International Dairy Journal*, 11(4-7): 475-481.
- IDF. (1969). Milk and milk products. Determination of the fat content. IDF Standard 5A, (International Dairy Federation, Brussels, Belgium).
- IDF. (1972). Cheese. Determination of chloride content. IDF Standard 17A, (International Dairy Federation, Brussels, Belgium).
- IDF. (1982). Cheese and processed cheese. Determination of total solids content. IDF Standard 4A, (International Dairy Federation, Brussels, Belgium).
- IDF. (1993). Milk determination of the total nitrogen content. IDF Standard 20B, (International Dairy Federation, Brussels, Belgium).
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1976). Prediction of effect of temperature on water sorption isotherms of food. *Journal of Food Technology*, 11: 109-116.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1981). An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 14(2): 105-106.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1982). *Handbook of Food Isotherms* (Academic Press, New York, USA).
- Iguaz, A., Vírseda, P. (2007). Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 79(3): 794-802.
- Islam, M., Thaker, K.S., Mujumdar, A.S. (2007). A diffusion model for a drum dryer subjected to conduction, convection, and radiant heat input. *Drying Technology*, 25(6): 1033-1043.
- Jangam, S.V. (2011). An overview of recent developments and some R&D challenges related to drying of foods. *Drying Technology*, 29(12): 1343-1357.

- Janjai, S., Lamlert, N., Intawee, P., Mahayothee, B., Haewsungcharern, M., Bala, B.K., Müller, J. (2008). Finite element simulation of drying of mango. *Biosystems Engineering*, 99(4): 523-531.
- Janjai, S., Lamlert, N., Tohsing, K., Mahayothee, B., Bala, B.K., Müller, J. (2010a). Measurement and modeling of moisture sorption isotherm of litchi (*Litchi Chinensis* Sonn.). *International Journal of Food Properties*, 13(2): 251-260.
- Janjai, S., Mahayothee, B., Lamlert, N., Bala, B.K., Precoppe, M., Nagle, M., Müller, J. (2010b). Diffusivity, shrinkage and simulated drying of litchi fruit (*Litchi Chinensis* Sonn.). *Journal of Food Engineering*, 96(2): 214-221.
- Jin, X., van der Sman, R.G.M., van Boxtel, A.J.B. (2011). Evaluation of the free volume theory to predict moisture transport and quality changes during broccoli drying. *Drying Technology*, 29(16): 1963-1971.
- Kaleemullah, S., Kailappan, R. (2004). Moisture sorption isotherms of red chillies. *Biosystems Engineering*, 88(1): 95-104.
- Kanawjia, S.K., Rajesh, P., Sabikhi, L., Singh, S. (1995). Flavour, chemical and textural profile changes in accelerated ripened Gouda cheese. *LWT - Food Science and Technology*, 28(6): 577-583.
- Karoui, R., Dufour, E., Schoonheydt, R., Baerdemaeker, J.D. (2007). Characterisation of soft cheese by front face fluorescence spectroscopy coupled with chemometric tools: Effect of the manufacturing process and sampling zone. *Food Chemistry*, 100(2): 632-642.
- Karoui, R., Mazerolles, G., Dufour, É. (2003). Spectroscopic techniques coupled with chemometric tools for structure and texture determinations in dairy products. *International Dairy Journal*, 13(8): 607-620.
- Kaur, D., Wani, A.A., Sogi, D.S., Shivhare, U.S. (2006). Sorption isotherms and drying characteristics of tomato peel isolated from tomato pomace. *Drying Technology*, 24(11): 1515-1520.
- Kaya, S., Öner, M.D. (1996). Water activity and moisture sorption isotherms of Gaziantep cheese. *Journal of Food Quality*, 19(2): 121-132.
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Science and Technology*, 37(4): 429-438.
- Keeton, J.T., Hafley, B.S., Eddy, S.M., Moser, C.R., McManus, B.J., Leffler, T.P. (2003). Rapid determination of moisture and fat in meats by microwave and nuclear magnetic resonance analysis. *Journal of AOAC International*, 86(6): 1193-1202.
- Kenar, J.A. (2007). Direct determination of the lipid content in starch-lipid composites by time-domain NMR. *Industrial Crops and Products*, 26(1): 77-84.
- Kern, P., Sieber, R., Rüst, P. (1974). Experiments on fat and moisture determination in cheese, using a nuclear magnetic resonance apparatus for fat determination. *Schweizerische Milchwirtschaftliche Forschung*, 3: 6-8.
- Knicker, K., Nanny, M.A. (1997). Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Basic theory and background. En: Nanny, M.A., Minear, R.A., Leenheer, J.A. (eds.), *Nuclear*

-
- Magnetic Resonance Spectroscopy in Environmental Chemistry* (Oxford University Press, Oxford and New York), pp. 3-15.
- Korpi-Steiner, N.L., Ward, J.N., Kumar, V., McConnell, J.P. (2009). Comparative analysis of fecal fat quantitation via nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR) and gravimetry. *Clinica Chimica Acta*, 400(1-2): 33-36.
- Koyuncu, T., Pinar, Y., Lule, F. (2007). Convective drying characteristics of azarole red (*Crataegus monogyna* Jacq.) and yellow (*Crataegus aronia* Bosc.) fruits. *Journal of Food Engineering*, 78(4): 1471-1475.
- Krokida, M.K., Philippopoulos, C. (2006). Volatility of apples during air and freeze drying. *Journal of Food Engineering*, 73(2): 135-141.
- Kuo, M.I., Gunasekaran, S., Johnson, M., Chen, C. (2001). Nuclear magnetic resonance study of water mobility in pasta filata and non-pasta filata Mozzarella. *Journal of Dairy Science*, 84(9): 1950-1958.
- Kurozawa, L.E., Azoubel, P.M., Murr, F.E.X., Park, K.J. (2012a). Drying kinetic of fresh and osmotically dehydrated mushroom (*Agaricus blazei*). *Journal of Food Process Engineering*, 35(2): 295-313.
- Kurozawa, L.E., Hubinger, M.D., Park, K.J. (2012b). Glass transition phenomenon on shrinkage of papaya during convective drying. *Journal of Food Engineering*, 108(1): 43-50.
- Lagunez-Rivera, L., Ruiz-López, I.I., García-Alvarado, M.A., Salgado-Cervantes, M.A. (2007). Mathematical simulation of the effective diffusivity of water during drying of papaya. *Drying Technology*, 25(10): 1633-1638.
- Lahsasni, S., Kouhila, M., Mahrouz, M. (2004). Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Energy Conversion and Management*, 45(2): 249-261.
- Lavanchy, P., Bérodiér, F., Zannoni, M., Noël, Y., Adamo, C., Squella, J., Herrero, L. (1993). L'évaluation sensorielle de la texture des fromages à pâte dure ou semi-dure. Etude interlaboratoires. *LWT - Food Science and Technology*, 26(1): 59-68.
- Le Bourhis, A.G., Doré, J., Carlier, J.P., Chamba, J.F., Popoff, M.R., Tholozan, J.L. (2007). Contribution of *C. beijerinckii* and *C. sporogenes* in association with *C. tyrobutyricum* to the butyric fermentation in Emmental type cheese. *International Journal of Food Microbiology*, 113(2): 154-163.
- Lebecque, A., Laguet, A., Devaux, M.F., Dufour, E. (2001). Delineation of the texture of Salers cheese by sensory analysis and physical methods. *Lait*, 81(5): 609-623.
- Lee, S., Yovanovich, M.M., Jafarpur, K. (1991). Effects of geometry and orientation on laminar natural convection from isothermal bodies. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 5(2): 208-216.
- Leffler, T.P., Moser, C.R., McManus, B.J., Urh, J.J., Keeton, J.T., Claflin, A., Adkins, K., Claflin, A., Davis, C., Elliot, J., Goin, P., Horn, C., Humphries, J., Kctteler, K., Perez, P., Steiner, G. (2008). Determination of moisture and fat in meats by microwave and nuclear magnetic resonance analysis: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 91(4): 802-810.

- Le Quéré, J.M., Husson, F., Renard, C.M.G.C., Primault, J. (2006). French cider characterization by sensory, technological and chemical evaluations. *LWT - Food Science and Technology*, 39(9): 1033-1044.
- Lertworasirikul, S., Saetan, S. (2010). Artificial neural network modeling of mass transfer during osmotic dehydration of kaffir lime peel. *Journal of Food Engineering*, 98(2): 214-223.
- Lewicki, P.P. (2004). Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 61(4): 483-495.
- Lewis, W.K. (1921). The rate of drying of solid materials. *Industrial and Engineering Chemistry*, 13(5): 427-432.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part II: Milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods. *LWT - Food Science and Technology*, 18(2): 118-124.
- López, C., Briard-Bion, V., Beaucher, E., Ollivon, M. (2008). Multiscale characterization of the organization of triglycerides and phospholipids in Emmental cheese: From the microscopic to the molecular level. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(7): 2406-2414.
- López, M.B., Ferrandini, E., Rodríguez, M., Roca, J.D., Haba, E., Luna, A., Rovira, S. (2012). Physicochemical study of Murcia al Vino cheese. *Small Ruminant Research*, 106(2-3): 154-159.
- Lteif, L., Olabi, A., Kebbe Baghdadi, O., Toufeili, I. (2009). The characterization of the physicochemical and sensory properties of full-fat, reduced-fat, and low-fat ovine and bovine Halloumi. *Journal of Dairy Science*, 92(9): 4135-4145.
- MacMillan, B., Hickey, H., Newling, B., Ramesh, M., Balcom, B. (2008). Magnetic resonance measurements of French fries to determine spatially resolved oil and water content. *Food Research International*, 41(6): 676-681.
- Mahesar, S.A., Bendini, A., Cerretani, L., Bonoli-Carbognin, M., Sherazi, S.T.H. (2010). Application of a spectroscopic method to estimate the olive oil oxidative status. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(12): 1356-1362.
- Maleki Majd, K., Karparvarfard, S.H., Farahnaky, A., Jafarpour, K. (2013). Thermodynamic of water sorption of grape seed: Temperature effect of sorption isotherms and thermodynamic characteristics. *Food Biophysics*, 8(1): 1-11.
- Marinos-Kouris, D., Maroulis, Z.B. (2006). Transport properties in the drying of solids. En: Mujumdar, A.S. (ed.), *Handbook of Industrial Drying*, 3ª ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA), pp. 81-119.
- Marques, L.G., Ferreira, M.C., Freire, J.T. (2007). Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(5): 451-457.
- Márquez, C.A., de Michelis, A. (2011). Comparison of drying kinetics for small fruits with and without particle shrinkage considerations. *Food and Bioprocess Technology*, 4(7): 1212-1218.

-
- Martínez-Montegudo, S. I., Salais-Fierro, F. (2012). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mexican Mennonite-style cheese. *Journal of Food Science and Technology*, doi: 10.1007/s13197-012-0765-1.
- Mathlouthi, M. (2001). Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 12(7): 409-417.
- McSweeney, P.L.H., Hayaloglu, A.A., O'Mahony, J.A., Bansal, N. (2006). Perspectives on cheese ripening. *Australian Journal of Dairy Technology*, 61(2): 69-77.
- Métais, A., Cambert, M., Riaublanc, A., Mariette, F. (2004). Effects of casein and fat content on water self-diffusion coefficients in casein systems: A pulsed field gradient nuclear magnetic resonance study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(12): 3988-3995.
- Métais, A., Mariette, F. (2003). Determination of water self-diffusion coefficient in complex food products by low field ^1H PFG-NMR: Comparison between the standard spin-echo sequence and the T_1 -weighted spin-echo sequence. *Journal of Magnetic Resonance*, 165(2): 265-275.
- Meziane, S., Mesbahi, N. (2012). Determination of moisture diffusivity and activation energy in thin layer drying of olive pomace. *International Journal of Food Engineering*, 8(3).
- Milci, S., Goncu, A., Alpkent, Z., Yaygin, H. (2005). Chemical, microbiological and sensory characterization of Halloumi cheese produced from ovine, caprine and bovine milk. *International Dairy Journal*, 15(6-9): 625-630.
- Miranda, M., Vega-Gálvez, A., Sanders, M., López, J., Lemus-Mondaca, R., Martínez, E., Di Scala, K. (2012). Modelling the water sorption isotherms of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) and determination of sorption heats. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5): 1686-1693.
- Mohamed, L.A., Kouhila, M., Jamali, A., Lahsasni, S., Mahrouz, M. (2005). Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). *Journal of Food Engineering*, 67(4): 491-498.
- Moisio, T., Timonen, E., Kreula, M. (1972). A rapid method for the determination of the dry matter and fat content of cheese and processed cheese. *Milchwissenschaft*, 27(2): 73-75.
- Moon, J. H., Kim, M. J., Chung, D. H., Pan, C. H., Yoon, W. B. (2013). Drying characteristics of sea cucumber (*Stichopus japonicas Selenka*) using far infrared radiation drying and hot air drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, doi: 10.1111/jfpp.12113.
- Muir, D.D., Hunter, E.A., Banks, J.M., Horne, D.S. (1996). Sensory properties of Cheddar cheese: changes during maturation. *Food Research International*, 28(6): 561-568.
- Mujumdar, A.S. (2006). Principles, classification and selection of dryers. En: Mujumdar, A.S. (ed.), *Handbook of Industrial Drying*, 3^a ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA), pp. 3-32.
- Mulet, A. (1994). Drying modelling and water diffusivity in carrots and potatoes. *Journal of Food Engineering*, 22(1-4): 329-348.

- Mulet, A., García-Pascual, P., Santarelli, S., García-Reverter, J. (2002). Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). *Journal of Food Engineering*, 53(1): 75-81.
- Nagy, E., Körmendy, L. (2003). Determination of fat content in meat by pulsed nuclear magnetic resonance (P-NMR) technique. *Acta Alimentaria*, 32(3): 289-294.
- Nawirska, A., Figiel, A., Kucharska, A.Z., Sokół-Łętowska, A., Biesiada, A. (2009). Drying kinetics and quality parameters of pumpkin slices dehydrated using different methods. *Journal of Food Engineering*, 94(1): 14-20.
- Nega, A., Moatsou, G. (2012). Proteolysis and related enzymatic activities in ten Greek cheese varieties. *Dairy Science and Technology*, 92(1): 57-73.
- Noël, Y., Zannoni, M., Hunter, E.A. (1996). Texture of Parmigiano Reggiano cheese: Statistical relationships between rheological and sensory variates. *Lait*, 76(3): 243-254.
- O'Sullivan, N.A., Sousa, M.J., O'Grady-Walsh, D., Uniacke, T., Kelly, A.L., McSweeney, P.L.H. (2005). Ripening of Camembert-type cheese made from caprine milk using calf rennet or kid rennet as coagulant. *International Journal of Dairy Technology*, 58(1): 13-18.
- 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. *Journal of Sensory Studies*, 13(1): 45-55.
- Oswin, C.R. (1946). The kinetics of package life. III. Isotherm. *Journal of Society Chemical Industry*, 65: 419-421.
- Pagano, A.M., Mascheroni, R.H. (2005). Sorption isotherms for amaranth grains. *Journal of Food Engineering*, 67(4): 441-450.
- Pakowski, Z., Mujumdar, A.S. (2006). Basic process calculations and simulations in drying. En: Mujumdar, A.S. (ed.), *Handbook of Industrial Drying*, 3ª ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA), pp. 53-80.
- Pardhi, C.B., Bhagoria, J.L. (2013). Development and performance evaluation of mixed-mode solar dryer with forced convection. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 4(1): 1-8.
- Park, K.J., Ardito, T.H., Ito, A.P., Park, K.J.B., de Oliveira, R.A., Chiorato, M. (2007). Effective diffusivity determination considering shrinkage by means of explicit finite difference method. *Drying Technology*, 25(7-8): 1313-1319.
- Pavia, M., Guamis, B., Trujillo, A.J., Capellas, M., Ferragut, V. (1999). Changes in microstructural, textural and colour characteristics during ripening of Manchego-type cheese salted by brine vacuum impregnation. *International Dairy Journal*, 9(2): 91-98.
- Pearce, K.L., Rosenvold, K., Andersen, H.J., Hopkins, D.L. (2011). Water distribution and mobility in meat during the conversion of muscle to meat and ageing and the impacts on fresh meat quality attributes - A review. *Meat Science*, 89(2): 111-124.

-
- Pedersen, H.T., Berg, H., Lundby, F., Engelsen, S.B. (2001). The multivariate advantage in fat determination in meat by bench-top NMR. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2(2): 87-94.
- Pereira, M.C.S., Štencl, J., Janštová, B., Vlášek, V. (2011). Water sorption properties of Dutch type semi-hard cheese edge in the range of common storing temperatures. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 59(5): 203-208.
- Pérez-Elortondo, F.J., Albisu, M., Barcina, Y. (1999). Brining time effect on physicochemical and microbiological parameters in Idiazábal cheese. *International Journal of Food Microbiology*, 49(3): 139-149.
- Perré, P. (2011). A Review of modern computational and experimental tools relevant to the field of drying. *Drying Technology*, 29(13): 1529-1541.
- Perry, R.H., Green, D.W. (2007). *Perry's chemical engineer's handbook*, 8^a ed. (McGraw-Hill, Inc., New York, USA).
- Petrov, O.V., Hay, J., Mastikhin, I.V., Balcom, B.J. (2008). Fat and moisture content determination with unilateral NMR. *Food Research International*, 41(7): 758-764.
- Picón, A., Alonso, R., van Wely, K.H.M., Núñez, M. (2013). Microstructural, textural and colour characteristics during ripening of Hispánico cheese made using high-pressure-treated ovine milk curd. *Food and Bioprocess Technology*, 6(11): 3056-3067.
- Piggott, J.R., Sharman, K. (1986). Methods to aid interpretation of multidimensional data. En: Piggott, J.R. (ed.), *Statistical procedures in food research* (Elsevier Applied Science, Inc., London and New York), pp. 181-232.
- Pinho, O., Ferreira, I.M.P.L., Ferreira, M. (2004). Discriminate analysis of the volatile fraction from "Terrincho" ewe cheese: Correlation with flavour characteristics. *International Dairy Journal*, 14(5): 455-464.
- Pino, A., Prados, F., Galán, E., McSweeney, P.L.H., Fernández-Salguero, J. (2009). Proteolysis during the ripening of goats' milk cheese made with plant coagulant or calf rennet. *Food Research International*, 42(3): 324-330.
- Pojić, M., Mastilović, J., Palić, D., Pestorić, M. (2010). The development of near-infrared spectroscopy (NIRS) calibration for prediction of ash content in legumes on the basis of two different reference methods. *Food Chemistry*, 123(3): 800-805.
- Poveda, J.M., Cabezas, L. (2006). Free fatty acid composition of regionally-produced Spanish goat cheese and relationship with sensory characteristics. *Food Chemistry*, 95(2): 307-311.
- Poveda, J.M., Cabezas, L., McSweeney, P.L.H. (2004a). Free amino acid content of Manchego cheese manufactured with different starter cultures and changes throughout ripening. *Food Chemistry*, 84(2): 213-218.
- Poveda, J.M., García, A., Martín-Álvarez, P.J., Cabezas, L. (2004b). Application of partial least squares (PLS) regression to predict the ripening time of Manchego cheese. *Food Chemistry*, 84(1): 29-33.

- Poveda, J.M., Sánchez-Palomo, E., Pérez-Coello, M.S., Cabezas, L. (2008). Volatile composition, olfactometry profile and sensory evaluation of semi-hard Spanish goat cheeses. *Dairy Science and Technology*, 88(3): 355-367.
- Poveda, J.M., Sousa, M.J., Cabezas, L., McSweeney, P.L.H. (2003). Preliminary observations on proteolysis in Manchego cheese made with a defined-strain starter culture and adjunct starter (*Lactobacillus plantarum*) or a commercial starter. *International Dairy Journal*, 13(2-3): 169-178.
- Powers, J.J., Glenn, O.W. (1986). Discriminant Analysis. En: Piggott, J.R. (ed.), *Statistical procedures in food research* (Elsevier Applied Science, Inc., London and New York), pp. 125-180.
- Prakotmak, P., Soponronnarit, S., Prachayawarakorn, S. (2011). Effect of adsorption conditions on effective diffusivity and textural property of dry banana foam mat. *Drying Technology*, 29(9): 1090-1100.
- Ramis Ramos, G., García Álvarez-Coque, M.C. (1988). Errores experimentales, teoría de muestreo y ensayos de significación. En: Blanco, M., Cerdà, V. (eds.), *Cuadernos de ciencias y técnicas ambientales Vol. 1* (Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, España), pp. 1-36.
- Rayaguru, K., Routray, W. (2012). Mathematical modeling of thin layer drying kinetics of stone apple slices. *International Food Research Journal*, 19(4): 1503-1510.
- Renou, J.P., Kopp, J., Valin, C. (1985). Use of low resolution NMR for determining fat-content in meat-products. *Journal of Food Technology*, 20(1): 23-29.
- Riahi, M.H., Trelea, I.C., Leclercq-Perlat, M.N., Picque, D., Corrieu, G. (2007). Model for changes in weight and dry matter during the ripening of a smear soft cheese under controlled temperature and relative humidity. *International Dairy Journal*, 17(8): 946-953.
- Rink, P. (2013). Magnetic Resonance in Medicine. The Basic Textbook of the European Magnetic Resonance Forum. Electronic version 7.0 (TRTF/EMRF).
- Ritota, M., Gianferri, R., Bucci, R., Brosio, E. (2008). Proton NMR relaxation study of swelling and gelatinisation process in rice starch-water samples. *Food Chemistry*, 110(1): 14-22.
- Roca, E., Broyart, B., Guillard, V., Guilbert, S., Gontard, N. (2008). Predicting moisture transfer and shelf-life of multidomain food products. *Journal of Food Engineering*, 86(1): 74-83.
- Rodríguez, O., Eim, V.S., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (2013). Validation of a diffusion model using moisture profiles measured by means of TD-NMR in apples (*Malus domestica*). *Food and Bioprocess Technology*, 6(2): 542-552.
- Rosselló, C., Bestard, I., Cañellas, J., Femenia, A., Simal, S. (2002). *Conèixer i gaudir els aliments de les Illes Balears* (Universitat de les Illes Balears i Conselleria d'Agricultura i Pesca, Palma de Mallorca, España).
- Rougier, T., Bonazzi, C., Broyart, B., Daudin, J.D. (2007). Impact of lipid phase on water transfer in food. *Drying Technology*, 25(2): 341-348.

-
- Rudi, T., Guthausen, G., Burk, W., Reh, C.T., Isengard, H.D. (2008). Simultaneous determination of fat and water content in caramel using time domain NMR. *Food Chemistry*, 106(4): 1375-1378.
- Ruiz-Cabrera, M.A., Foucat, L., Bonny, J.M., Renou, J.P., Daudin, J.D. (2005). Assessment of water diffusivity in gelatine gel from moisture profiles. I - Non-destructive measurement of 1D moisture profiles during drying from 2D nuclear magnetic resonance images. *Journal of Food Engineering*, 68(2): 209-219.
- Ruiz-López, I.I., Ruiz-Espinosa, H., Arellanes-Lozada, P., Bárcenas-Pozos, M.E., García-Alvarado, M.A. (2012). Analytical model for variable moisture diffusivity estimation and drying simulation of shrinkable food products. *Journal of Food Engineering*, 108(3): 427-435.
- Rutledge, D.N. (2001). Characterisation of water in agro-food products by time domain-NMR. *Food Control*, 12(7): 437-445.
- Sahu, J.K., Das, H. (2010). Moisture sorption isotherm, properties of sorbed water and heat of sorption of sandesh - an Indian milk product. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34(1): 152-166.
- Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F., Ilicali, C. (2007). Modeling the moisture transfer during baking of white cake. *Journal of Food Engineering*, 80(3): 822-831.
- Salgado, A., García Fontán, M.C., Franco, I., López, M., Carballo, J. (2005). Biochemical changes during the ripening of *Chorizo de cebolla*, a Spanish traditional sausage. Effect of the system of manufacture (homemade or industrial). *Food Chemistry*, 92(3): 413-424.
- San Martín-González, M.F., Rodríguez, J.J., Gurrám, S., Clark, S., Swanson, B.G., Barbosa-Cánovas, G.V. (2007). Yield, composition and rheological characteristics of Cheddar cheese made with high pressure processed milk. *LWT - Food Science and Technology*, 40(4): 697-705.
- Sánchez, E.S., Simal, S., Femenia, A., Benedito, J., Rosselló, C. (2001). Effect of acoustic brining on lipolysis and on sensory characteristics of Mahon cheese. *Journal of Food Science*, 66(6): 892-896.
- Sánchez, E.S., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (2000). Effect of acoustic brining on the transport of sodium chloride and water in Mahon cheese. *European Food Research and Technology*, 212(1): 39-43.
- Santapaola, J., Andrés, A., Maldonado, S., Fernández, M. (2012). Application of the response surface analysis method to the study of salt and water profiles in goat's cheese salted in layers. *Journal of Food Process Engineering*, 35(3): 355-369.
- Saurel, R., Pajonk, A., Andrieu, J. (2004). Modelling of French Emmental cheese water activity during salting and ripening periods. *Journal of Food Engineering*, 63(2): 163-170.
- Schlessler, J.E., Schmidt, S.J., Speckman, R. (1992). Characterization of chemical and physical changes in Camembert cheese during ripening. *Journal of Dairy Science*, 75(7): 1753-1760.

- Schmitz-Schug, I., Gianfrancesco, A., Kulozik, U., Foerst, P. (2013). Physical state, molecular mobility and chemical stability of powdered dairy formulations. *Food Research International*, 53(1): 268-277.
- Schrader, G.W., Litchfield, J.B. (1992). Moisture profiles in a model food gel during drying. Measurement using magnetic resonance imaging and evaluation of the Fickian model. *Drying Technology*, 10(2): 295-332.
- Scott, R., Robinson, R.K., Wilbey, R.A. (2002). *Fabricación de queso*, 2ª ed. (Acribia, S.A., Zaragoza, España).
- Shao, X., Li, Y. (2011). Application of low-field NMR to analyze water characteristics and predict unfrozen water in blanched sweet corn. *Food and Bioprocess Technology*, doi: 10.1007/s11947-011-0727-z.
- Sherwood, T.K. (1929). The drying of solids I. *Industrial and Engineering Chemistry*, 21(1): 12-16.
- Sihufe, G.A., Zorrilla, S.E., Perotti, M.C., Wolf, I.V., Zalazar, C.A., Sabbag, N.G., Costa, S.C., Rubiolo, A.C. (2010). Acceleration of cheese ripening at elevated temperature. An estimation of the optimal ripening time of a traditional Argentinean hard cheese. *Food Chemistry*, 119(1): 101-107.
- Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, A., Rosselló, C. (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80(4): 1293-1301.
- Simal, S., Femenia, A., García-Pascual, P., Rosselló, C. (2003). Simulation of the drying curves of a meat-based product: Effect of the external resistance to mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 58(2): 193-199.
- Simal, S., Garau, M.C., Femenia, A., Rosselló, C. (2006). A diffusional model with a moisture-dependent diffusion coefficient. *Drying Technology*, 24(11): 1365-1372.
- Simal, S., Sánchez, E.S., Bon, J., Femenia, A., Rosselló, C. (2001). Water and salt diffusion during cheese ripening: Effect of the external and internal resistances to mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 48(3): 269-275.
- Solís-Méndez, A.D., Estrada-Flores, J.G., Castelán-Ortega, O.A. (2013). A study on the texture diversity of the Artisan Ranchero cheese from Central Mexico. *International Journal of Dairy Technology*, 66(1): 37-44.
- Soriano, A., Quiles, R., Mariscal, C., Ruiz, A.G. (2005). Pig sire type and sex effects on carcass traits, meat quality and physicochemical and sensory characteristics of Serrano dry-cured ham. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(11): 1914-1924.
- Sørland, G.H., Larsen, P.M., Lundby, F., Rudi, A.P., Guiheneuf, T. (2004). Determination of total fat and moisture content in meat using low field NMR. *Meat Science*, 66(3): 543-550.
- Srikiatden, J., Roberts, J.S. (2007). Moisture transfer in solid food materials: A review of mechanisms, models, and measurements. *International Journal of Food Properties*, 10(4): 739-777.

-
- Srikiatden, J., Roberts, J.S. (2008). Predicting moisture profiles in potato and carrot during convective hot air drying using isothermally measured effective diffusivity. *Journal of Food Engineering*, 84(4): 516-525.
- Suhaj, M., Korenovská, M. (2010). The use of mineral and trace elements profiles for cows' and goats' cheese species prediction. *Journal of Food and Nutrition Research*, 49(4): 178-185.
- The MathWorks. (2007). *MATLAB user's guide* (The MathWorks Inc., South Natick, Massachusetts, USA).
- Thompson, T.L., Peart, R.M., Foster, G.H. (1968). Mathematical simulation of corn drying—a new model. *Transactions of the ASAE*, 24(3): 582-586.
- Todaro, M., Francesca, N., Reale, S., Moschetti, G., Vitale, F., Settanni, L. (2011). Effect of different salting technologies on the chemical and microbiological characteristics of PDO Pecorino Siciliano cheese. *European Food Research and Technology*, 233(6): 931-940.
- Todt, H., Burk, W., Guthausen, G., Guthausen, A., Kamlowksi, A., Schmalbein, D. (2001). Quality control with time-domain NMR. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(12): 835-840.
- Todt, H., Guthausen, G., Burk, W., Schmalbein, D., Kamlowksi, A. (2006). Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR. *Food Chemistry*, 96(3): 436-440.
- Toujani, M., Hassini, L., Azzouz, S., Belghith, A. (2013). Experimental study and mathematical modeling of silverside fish convective drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, 37(5): 930-938.
- Trujillo, F.J., Wiangkaew, C., Pham, Q.T. (2007). Drying modeling and water diffusivity in beef meat. *Journal of Food Engineering*, 78(1): 74-85.
- Tunick, M.H. (1994). Effects of homogenization and proteolysis on free oil in Mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science*, 77(9): 2487-2493.
- Van der Berg, C., Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems; theoretical aspects. En: Rockland, L.B., Stewart, G.F. (eds.), *Water activity: Influences on food quality* (Academic Press, Inc., New York, USA), pp. 1-61.
- Váquiro, H.A., Clemente, G., García-Pérez, J.V., Mulet, A., Bon, J. (2009). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research and Design*, 87: 885-898.
- Vásquez, C., Díaz-Calderón, P., Enrione, J., Matiacevich, S. (2013). State diagram, sorption isotherm and color of blueberries as a function of water content. *Thermochimica Acta*, 570: 8-15.
- Verdini, R.A., Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., Nakai, S. (2007). Multivariate statistical methods for Port Salut Argentino cheese analysis based on ripening time, storage conditions, and sampling sites. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 86(1): 60-67.
- Viswanathan, R., Jayas, D.S., Hulasare, R.B. (2003). Sorption isotherms of tomato slices and onion shreds. *Biosystems Engineering*, 86(4): 465-472.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Voon, Y.Y., Abdul Hamid, N.S., Rusul, G., Osman, A., Quek, S.Y. (2007). Characterisation of Malaysian durian (*Durio zibethinus* Murr.) cultivars: Relationship of physicochemical and flavour properties with sensory properties. *Food Chemistry*, 103(4): 1217-1227.
- Wang, X., Choi, S.G., Kerr, W.L. (2004). Water dynamics in white bread and starch gels as affected by water and gluten content. *LWT - Food Science and Technology*, 37(3): 377-384.
- Wang, X., Shi, Q., Zhao, Y., Wang, X., Zheng, Y. (2013). Moisture adsorption isotherms and heat of sorption of *Agaricus bisporus*. *Journal of Food Processing and Preservation*, 37(4): 299-305.
- Watanabe, K., Saito, Y., Avramidis, S., Shida, S. (2008). Non-destructive measurement of moisture distribution in wood during drying using digital X-ray microscopy. *Drying Technology*, 26(5): 590-595.
- Wendell, A., Gibby, M.D. (2005). Basic principles of magnetic resonance imaging. *Neurosurgery Clinics of North America*, 16: 1-64.
- Woessner, D.E. (1990). Relaxation theory with applications to biological studies. En: Pettegrew, J.W. (ed.), *NMR: Principles and Applications to Biomedical Research* (Springer-Verlag, West Hanover, Massachusetts, USA), pp. 37-67.
- Wolf, I.V., Perotti, M.C., Bernal, S.M., Zalazar, C.A. (2010). Study of the chemical composition, proteolysis, lipolysis and volatile compounds profile of commercial Reggianito Argentino cheese: Characterization of Reggianito Argentino cheese. *Food Research International*, 43(4): 1204-1211.
- Xanthopoulos, G., Yanniotis, S., Lambrinos, G. (2009). Water diffusivity and drying kinetics of air drying of figs. *Drying Technology*, 27(3): 502-512.
- Xing, H., Takhar, P.S., Helms, G., He, B. (2007). NMR imaging of continuous and intermittent drying of pasta. *Journal of Food Engineering*, 78(1): 61-68.
- Yavari, A., Heshmati, A., Hamed, M., Haghbin, S. (2011). VIS/NIR hyper-spectroscopy technique for the measurement of moisture and fat contents of breaded-fried chicken nuggets. *Food Chemistry*, 127(2): 645-650.
- Yeh, R.S., Ananteswaran, R.C., Shenk, J., Puri, V.M. (1994). Determination of moisture profile in foods during microwave heating using VIS-NIR spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 27(4): 358-362.
- Zielinska, M., Markowski, M. (2010). Air drying characteristics and moisture diffusivity of carrots. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(2): 212-218.
- Zogzas, N.P., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D. (1996). Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying Technology*, 14(10): 2225-2253.
- Zúñiga, L.A., Ciro, H.J., Osorio, J.A. (2007). Estudio de la dureza del queso Edam por medio de análisis de perfil de textura y penetrometría por esfera. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 60(1): 3797-3811.

ANEXOS

9. ANEXOS

Anexo 1. Criterio de Haaland & Thomas (1988)

- DetECCIÓN DE ESPECTROS ATÍPICOS

El criterio de Haaland y Thomas (1988) para la detección de espectros atípicos está basado en la relación F de concentraciones, calculada para cada muestra durante la validación cruzada. Para reconocer espectros atípicos, el cuadrado de los residuos de la muestra examinada durante la validación cruzada es comparado con el valor medio de los residuos del resto de muestras, mediante el cálculo del valor de F_i , definido como:

$$F_i = \frac{(N-1)(V_{exp_i} - V_{cal_i})^2}{\sum_{j \neq i} (V_{exp_j} - V_{cal_j})^2} \quad (54)$$

A partir del valor de F y el número de grados de libertad, se puede calcular la probabilidad de que una muestra sea atípica. El límite para la detección de espectros atípicos establecido por el programa QUANT (para OPUS versión 5.5, Bruker, Alemania) es del 99 %.

- SELECCIÓN DEL NÚMERO DE FACTORES (O RANGO)

El criterio de Haaland & Thomas (1988) para la selección del número de factores está basado en la necesidad de hallar un nivel de probabilidad inferior al 0.75 para el ratio $F(r)$. En primer lugar, se busca el rango (r^*) para el cual se obtiene el menor valor del sumatorio de los residuos al cuadrado ($PRESS$; Ec. 55). Para todos los rangos inferiores (r), se calcula el cociente entre el valor del $PRESS$ obtenido para cada rango (r) y el obtenido para el primero (r^*) (Ec. 56). El modelo de calibración a seleccionar será aquel con el menor rango cuyo valor de $PRESS$ no sea significativamente mayor que el obtenido para r^* .

$$PRESS = \sum_{i=1}^N (V_{exp_i} - V_{cal_i})^2 \quad (55)$$

$$F(r) = \frac{PRESS_r}{PRESS_{r^*}} \quad (56)$$

Anexo 2. Cálculo de k_c mediante correlaciones empíricas

Para la estimación del coeficiente de transferencia de materia por convección a través de correlaciones empíricas (Ec. 57) se puede utilizar el número adimensional promedio de Sherwood (\overline{Sh}).

$$\overline{Sh} = \frac{k_c \ell}{D_{wa}} \quad (57)$$

Según el modelo del cuboide propuesto por Culham et al. (2001), y considerando que los fenómenos de transferencia de materia y calor son análogos (Bergman et al., 2011), \overline{Sh} para transferencia de masa por convección forzada al exterior de un paralelepípedo puede ser calculado mediante la ecuación 58,

$$\overline{Sh} = \frac{2}{(\pi\gamma)^{1/2} \left(\frac{AR+1}{2}\right)^{1/4}} Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (58)$$

donde ℓ es la longitud característica, AR es un parámetro de forma, y Re y Sc son los números adimensionales de Reynolds y Schmidt, respectivamente. El parámetro de la capa límite γ está definido por la relación v_∞/v_e , donde v_∞ es la velocidad en el seno del fluido y v_e es una velocidad relativa basada en una linealización de la ecuación de conservación de momento en la capa límite laminar.

Para el caso de un cubo, el modelo del cuboide se reduce a la ecuación 59, sustituyendo los valores de γ y AR por 2.5 y 1, respectivamente (Culham et al., 2001), donde la longitud característica (ℓ) es equivalente a la raíz cuadrada del área superficial del cubo (Lee et al., 1991), la cual se define en función del semiespesor (L) según la ecuación 60.

$$\overline{Sh} = 0.7136 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (59)$$

$$\ell = \sqrt{6(2L)^2} = 2L\sqrt{6} \quad (60)$$

Los números adimensionales de Sherwood (\overline{Sh}), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) vienen definidos por las ecuaciones 61 y 62, respectivamente:

$$Re = \frac{\ell v_{\infty} \rho_a}{\mu_a} \quad (61)$$

$$Sc = \frac{\mu_a}{\rho_a D_{wa}} \quad (62)$$

donde ρ_a y μ_a son la densidad y la viscosidad dinámica del aire húmedo, y D_{wa} es la difusividad molecular del vapor de agua en el aire.

**CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA ASOCIADA AL
DESARROLLO DE LA TESIS**

10. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA ASOCIADA AL DESARROLLO DE LA TESIS

Artículos publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Reports (JCR)

Castell-Palou, A., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2010). Application of multivariate statistical analysis to chemical, physical and sensory characteristics of Majorcan cheese. *International Journal of Food Engineering*, 6(2), artículo nº 9.

Castell-Palou, A., Simal, S. (2011). Heat pump drying kinetics of a pressed type cheese. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2): 489-494.

Castell-Palou, A., Rosselló, C., Femenia, A., Bon, J., Simal, S. (2011). Moisture profiles in cheese drying determined by TD-NMR: Mathematical modeling of mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 104(4): 525-531.

Castell-Palou, A., Váquiro, H.A., Cárcel, J.A., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2012). Mathematical modeling of moisture distribution and kinetics in cheese drying. *Drying Technology*, 30(11-12): 1247-1255.

Castell-Palou, A., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2013). Simultaneous quantification of fat and water content in cheese by TD-NMR. *Food and Bioprocess Technology*, 6(10): 2685-2694.