



Universitat de Girona

ESPECTROSCÒPIA NIR PER A LA DETERMINACIÓ ON-LINE DE L'AW I DEL CONTINGUT D'AIGUA I SAL DURANT L'ASSECAT DE PRODUCTES CRUS- CURATS

Carles COLLELL I COROMINAS

Dipòsit legal: GI. 1401-2012

<http://hdl.handle.net/10803/7xxx>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Girona

TESI DOCTORAL

**ESPECTROSCÒPIA NIR PER A LA DETERMINACIÓ *ON-LINE*
DE L' α_w I DEL CONTINGUT D'AIGUA I SAL DURANT
L'ASSECAT DE PRODUCTES CRUS-CURATS**

Carles Collell i Corominas

2012

IRTA
RECERCA | I | TECNOLOGIA
AGROALIMENTÀRIES



TESI DOCTORAL

**ESPECTROSCÒPIA NIR PER A LA DETERMINACIÓ *ON-LINE* DE
L' α_w I DEL CONTINGUT D'AIGUA I SAL DURANT L'ASSECAT DE
PRODUCTES CRUS-CURATS**

Carles Collell i Corominas

2012

Programa de Doctorat en Tecnologia

Dirigida per:

Dr. Josep Comaposada i Beringues

Dr. Pere Gou i Botó

Memòria presentada per optar al títol de doctor per la Universitat de Girona

El Dr. Josep Comaposada i Beringues, Professor Associat del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària (EQATA) de la Universitat de Girona i Investigador de l'IRTA-Tecnologia dels Aliments de Monells (Girona), i El Dr. Pere Gou i Botó, Professor Associat del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària (EQATA) de la Universitat de Girona i Investigador de l'IRTA-Tecnologia dels Aliments de Monells (Girona),

CERTIFIQUEN:

Que la present memòria titulada "Espectroscòpia NIR per a la determinació *on-line* de l' a_w i del contingut d'aigua i sal durant l'assecat de productes crus-curats" ha estat realitzada sota la seva direcció i tutela i que compleix els requeriments per tal que el doctorand CARLES COLLELL i COROMINAS pugui procedir a la seva defensa pública i optar al grau de Doctor.

I per tal que consti a tots els efectes oportuns firmen el següent document

Dr. Josep Comaposada

Dr. Pere Gou

Tesis doctoral presentada como compendi dels següents articles:

- Collell, C., Gou, P., Picouet, P., Arnau, J. and Comaposada, J. (2010) - Feasibility of near-infrared spectroscopy to predict a_w and moisture and NaCl contents of fermented pork sausages. *Meat Science*, 85, 325-330.
- Collell, C., Gou, P., Arnau, J. and Comaposada, J. (2011) - Non-destructive estimation of moisture, water activity and NaCl at ham surface during resting and drying using NIR spectroscopy. *Food Chemistry*, 129, 601-607.
- Collell, C., Gou, P., Picouet, P., Arnau, J., Muñoz, I. and Comaposada, J. - NIR technology for on-line determination of superficial a_w and moisture content during the drying process of fermented sausages. *Food Chemistry*, in press.
- Stawczyk, J., Muñoz, I., Collell, C., and Comaposada, J. (2009) - Control system for sausage drying based on on-line NIR a_w determination. *Drying Technology*, 27, 1338-1343.

Els índexs de qualitat de les publicacions mencionades es recullen a continuació:

Referència	Posició de la revista	Impact factor ³	5-year impact factor ³
Collell <i>et al.</i> , 2010 Meat Science	56/229 Food Science ¹	2,619 (any 2011)	3,000
Collell <i>et al.</i> , 2011 Food Chemistry	30/229 Food Science ¹	3,458 (any 2011)	3,922
Collell <i>et al.</i> , 2012 Food Chemistry	30/229 Food Science ¹	3,458 (any 2011)	3,922
Stawczyk <i>et al.</i> , 2009 Drying Technology	17/122 Engineering Mechanical ² 42/135 Engineering Chemical ²	1,662 (any 2010)	1,724

¹ font: www.scimagojr.com/journalrank

² font: Thomson Reuters 2010 Journal Citation Reports

³ font: web revista

A la meva família a qui els ho dec tot

ÍNDEX DE CONTINGUTS

Índex de continguts.....	5
Agraïments.....	7
Glossari.....	8
Resum.....	10
Resumen.....	12
Summary.....	14
I. Introducció i objectius.....	16
1.1. Antecedents generals.....	16
1.2. Objectius.....	18
1.2.1. Objectiu general.....	18
1.2.2. Objectius específics.....	18
II. Revisió bibliogràfica.....	20
2.1. Productes carnis crus, curats i assecats.....	20
2.1.1. El sector carni.....	20
2.1.2. Els productes crus curats.....	20
2.1.3. Sistemes d'assecat.....	21
2.2. Espectroscòpia d'infraroig proper.....	23
2.2.1. Orígens històrics de la espectroscòpia.....	23
2.2.2. Fonaments teòrics de l'espectroscòpia NIR.....	23
2.2.3. Instrumentació i modes d'anàlisi.....	27
2.2.3.1. Espectròmetres de transformada de Fourier.....	28
2.2.3.2. Modalitats de mesura.....	30
2.2.3.3. Fibres òptiques.....	33
2.2.4. La Quimiometria. Anàlisi de dades i desenvolupament de calibratges.....	34
2.2.4.1. Selecció de mostres, mètodes de referència i dades espectrals.....	35
2.2.4.2. Pre-tractament d'espectres.....	36
2.2.4.3. Els models de calibratge.....	37
2.2.4.4. Validació dels models.....	38
2.2.5. Avantatges i inconvenients.....	39

2.3. Aplicacions de la tecnologia NIRS.....	41
2.3.1. Predicció de paràmetres químics.....	41
2.3.2. Predicció de paràmetres tecnològics.....	42
2.3.3. Predicció de característiques sensorials.....	43
2.3.4. Categorització de la carn i productes carnis amb NIRS.....	43
2.4. Aplicació <i>on-line</i>	45
2.4.1. Mesura <i>on-line</i> vs. mostrejat <i>off-line</i> i <i>at-line</i>	45
III. Plantejament i estructura general del treball.....	48
IV. Publicacions.....	50
4.1. <u>Article 1</u> . Feasibility of near-infrared spectroscopy to predict a_w and moisture and NaCl contents of fermented pork sausages.....	50
4.2. <u>Article 2</u> . Non-destructive estimation of moisture, water activity and NaCl at ham surface during resting and drying using NIR spectroscopy.....	58
4.3. <u>Article 3</u> . NIR technology for on-line determination of superficial a_w and moisture content during the drying process of fermented sausages.....	66
4.4. <u>Publicació adicional</u> . Control system for sausage drying based on on-line NIR a_w determination.....	90
V. Discussió general.....	98
VI. Conclusions.....	104
VII. Referències.....	106

AGRAÏMENTS

Reconforta escriure aquest primer apartat de la tesi, ja que habitualment aquest és l'últim que s'escriu.

Un cop el trajecte s'acaba és d'agrair que un es recordi de les persones que l'han ajudat en el viatge.

Primer de tot he d'agrair a en Josep Comaposada la confiança que des del primer moment em va demostrar. Sense la seva ajuda i orientació, conjuntament amb en Pere Gou, no hauria estat possible la realització d'aquest treball.

Vull agrair a l'IRTA la possibilitat de realitzar la tesi doctoral, i particularment al seu director general Josep Maria Montfort, i al cap de la unitat de Tecnologia Alimentària Jacint Arnau.

Als meus companys de l'IRTA, sense excepció, els agraeixo l'amistat, cordialitat i ajuda en tot moment. M'he trobat molt ben acompanyat.

Especialment, estic molt agraït a la Raquel i als meus pares que sempre m'han recordat la importància d'arribar al final del viatge i gràcies a la seva insistència avui acabo aquest treball. Aquesta tesi és també una mica vostra. I també és una mica de la Magalí que tot i que porta poc entre nosaltres m'ha permès dormir a les nits i escriure als matins.

Finalment, destacar que la realització d'aquesta tesi doctoral ha estat possible gràcies a la concessió d'una beca pre-doctoral de l'Institut Nacional de Tecnologia Agraria y Alimentaria (INIA), i s'ha realitzat en el marc dels projectes TRUEFOOD - "Traditional United Europe food" (FOOD-CT-2006-016264) i Q-PORKCHAINS (FOOD-CT-2007-036245) finançats pel 6^è Programa Marc de la Unió Europea.

GLOSSARI

AGMI - àcids grassos monoinsaturats

AGPI - àcids grassos poliinsaturats

AGS - àcids grassos saturats

ATR - reflectància total atenuada (*attenuated total reflectance*)

a_w - activitat d'aigua

CRA - capacitat de retenció de l'aigua

CT - tomografia computeritzada (*computed tomography*)

CV - validació creuada (*cross validation*)

d - esbiaix (*bias*)

et al. - i col·laboradors

FIR - infraroig llunyà (*far infrared*)

FT-NIR - espectroscòpia NIR de transformada de Fourier

HR - humitat relativa

IR - infraroig/ja

LV - variable latent, en un PLS

Min-Max N. - normalització de mínims i màxims (*minimum - maximum normalisation*)

MIR - infraroig mitjà (*middle infrared*)

MLR - regressió lineal múltiple (*multiple linear regression*)

n - nombre de mostres

MSC - correcció multiplicativa de la dispersió (*multiplicative scatter correction*)

NIR - infraroig proper (*near infrared*)

NIRS - espectroscòpia d'infraroig proper (*near infrared spectroscopy*)

PAC - controlador d'automatització programable (*programmable automation controller*)

PLC - controlador lògic programable (*programmable logic controller*)

PC - component principal, en un PCA o PCR

PCA - anàlisi de components principals (*principal component analysis*)

PCR - regressió de components principals (*principal component regression*)

PLS - regressió per mínims quadrats parcials (*partial least squares*)

R^2 - coeficient de determinació

R^2_c - coeficient de determinació en calibratge (*determination coefficient in calibration*)

R^2_p - coeficient de determinació en predicció (*determination coefficient in prediction*)

RH - humitat relativa (*relative humidity*)

RMSEC - error estàndard de calibratge (*root mean square error of calibration*)

RMSECV - error estàndard de validació creuada (*root mean square error of cross validation*)

RMSEP - error estàndard de predicció (*root mean square error of prediction*)

RPD - relació entre la desviació estàndard de les dades de referència i l'error de predicció (*residual predictive deviation* o *relative predictive determinant*)

SCADA - control de supervisió i adquisició de dades (*supervisory control and data acquisition*)

SEL - error estàndard del mètode de referència (*standard error of the reference method*)

SD - desviació estàndard

SNV - normalització vectorial (*standard normal variate*)

S/N ratio - relació senyal-soroll (*signal to noise ratio*)

T^a / T - temperatura

VN - normalització vectorial (*vector normalization*)

vs. - versus

WBSF - *Warner-Bratzler shear force* (mètode de mesura instrumental de la resistència mecànica)

RESUM

Els productes carnis crus-curats constitueixen una part molt important de la indústria càrnia del nostre país i són molt valorats tant en el mercat interior com exterior. Tot i això, les empreses tenen el repte de millorar els sistemes productius per tal de aconseguir optimitzar la qualitat i maximitzar el rendiment. La aplicació de noves tecnologies en els sistemes d'assecat que permetin realitzar un control a temps real del producte en milloraria la qualitat i evitaria l'aparició de defectes. La espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS) és una tècnica usada al sector agroalimentari des de fa algunes dècades. És especialment interessant per la seva rapidesa i senzillesa en la mesura, per la naturalesa no destructiva i per la capacitat d'aplicar-se *on-line*.

L'objectiu d'aquest treball ha estat determinar si la tecnologia NIRS és una tècnica adequada per poder desenvolupar un sistema de control de l'assecat que corregeixi les condicions de treball dels assecadors evitant l'aparició de defectes en el producte. Es pretenia obtenir models de predicció de la humitat, la a_w i el contingut de sal a la superfície dels productes (llonganissa i pernil curat) en tot el procés d'elaboració, i desenvolupar un sistema de control *on-line* del procés d'assecat.

El treball es va desenvolupar en diferents etapes. Inicialment es va fer un estudi preliminar de la tecnologia NIRS estudiant la capacitat de predicció d'alguns paràmetres relacionats amb el procés d'assecat en mostres picades, i es van provar dues modalitats de mesura basades en dues sondes de reflectància difusa. En el segon treball es va definir la metodologia a utilitzar, definint-se el nombre d'espectres per mostra ideal per a desenvolupar i validar els models predictius, alhora que es determinaven les zones espectrals relacionades amb els processos de maduració dels pernils. En el tercer treball es van comparar tres espectrofotòmetres diferents, es van determinar quines són les zones concretes d'absorció NIR que estan directament relacionades amb el producte analitzat i es van posar de manifest algunes variacions espectrals relacionades amb l'assecat de les llonganisses. En el segon i tercer estudis es va treballar amb peces senceres i es van obtenir models predictius útils per poder ser utilitzats en qualsevol etapa del procés. Finalment, en el quart treball es va desenvolupar i provar un sistema de control *on-line* de l'assecat de llonganisses en funció del valor d' a_w superficial obtingut amb un model de predicció NIRS.

El principal resultat obtingut en aquests estudis ha estat comprovar que la tecnologia NIRS proporciona una resposta fiable en tot el procés d'assecat per als paràmetres químics estudiats i que els models obtinguts són suficientment acurats i tenen un error acceptable per a desenvolupar sistemes de control automàtic del procés d'assecat. Concretament, la predicció de la composició de llonganisses (peça sencera) va obtenir coeficients de determinació (R^2) superiors a 0,9 i errors de predicció (RMSEP) de 1,56 % per a la humitat, 0,007 per a la a_w i 0,22 % per al NaCl. En pernil (peça sencera) els millors models van obtenir coeficients de determinació (R^2) superiors a 0,7 i errors de validació (RMSECV) de 2,39 % per a la humitat, 0,0127 per a la a_w i 0,43 % per al NaCl. Els millors resultats es van obtenir usant una sonda de mesura sense contacte amb el producte, d'alt poder d'il·luminació i amb un diàmetre de

mesura de 10 mm. Tot i això, les diferents sondes i equips provats en els diferents experiments han obtingut resultats acceptables.

També s'ha determinat quin és el nombre òptim d'espectres a usar per a una correcta predicció tenint en compte la variació de la capacitat predictiva del sistema i l'increment del temps de mesura i de la temperatura superficial, i s'ha establert que el més adequat és registrar i fer el promig de dos espectres per mostra. Paral·lelament, s'han observat diferències de precisió degudes als pretractaments espectrals. S'ha observat, per exemple, que la primera derivada i la correcció multiplicativa de la dispersió (MSC) van donar millors resultats en els models de predicció en llonganissa que en els models de predicció en pernil. Alhora, en els nostres models, la zona compresa entre 7.500 i 4.000 cm^{-1} de l'espectre NIR és més usada que no la més pròxima a la zona del visible. També s'han definit les regions d'absorció dels espectres de llonganisses i pernils, i s'ha observat com aquestes es modifiquen en funció de l'evolució del producte, obrint la possibilitat a l'obtenció de models qualitius de classificació.

Finalment, el sistema de control *on-line* del procés d'assecat de les llonganisses creat utilitzant la tecnologia NIRS ha demostrat que és viable i podria representar una millora en el control dels sistemes d'assecat.

RESUMEN

Los productos cárnicos crudos-curados constituyen una parte muy importante de la industria cárnica de nuestro país y son muy valorados tanto en el mercado interior como en el exterior. Sin embargo, las empresas tienen el reto de mejorar los sistemas productivos con el fin de conseguir optimizar la calidad y maximizar el rendimiento. La aplicación de nuevas tecnologías en los sistemas de secado que permitan realizar un control a tiempo real del producto mejoraría la calidad y evitaría la aparición de defectos. La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) es una técnica usada en el sector agroalimentario desde hace algunas décadas. Es especialmente interesante por su rapidez y sencillez de medición, por su naturaleza no destructiva y por la capacidad de aplicarse *on-line*.

El objetivo de este trabajo ha sido determinar si la tecnología NIRS es una técnica adecuada para poder desarrollar un sistema de control del secado que corrija las condiciones de trabajo de los secaderos evitando la aparición de defectos en el producto. Se pretendía obtener modelos de predicción de la humedad, la a_w y el contenido de sal de la superficie de los productos (salchichón y jamón curado) para todo el proceso de elaboración, y desarrollar un sistema de control *on-line* del proceso de secado.

El trabajo se desarrolló en diferentes etapas. Inicialmente se hizo un estudio preliminar de la tecnología NIRS estudiando la capacidad de predicción de algunos parámetros relacionados con el proceso de secado en muestras picadas, y se probaron dos modalidades de medición basadas en dos sondas de reflectancia difusa. En el segundo trabajo se definió la metodología a utilizar, definiéndose el número de espectros por muestra ideal para desarrollar y validar los modelos predictivos, al mismo tiempo que se determinaban las zonas espectrales relacionadas con los procesos de maduración de los jamones. En el tercer trabajo se compararon tres espectrofotómetros distintos, se determinaron cuáles son las zonas concretas de absorción NIR que están directamente relacionadas con el producto analizado y se pusieron de manifiesto algunas variaciones espectrales relacionadas con el secado de los salchichones. En el segundo y tercer estudios se trabajó con piezas enteras y se obtuvieron modelos predictivos útiles para poder ser utilizados en cualquier etapa del proceso. Finalmente, en el cuarto trabajo se desarrolló y probó un sistema de control *on-line* del secado de salchichones en función del valor de a_w superficial obtenido a partir de un modelo de predicción NIRS.

El principal resultado obtenido en estos estudios ha sido comprobar que la tecnología NIRS proporciona una respuesta fiable en todo el proceso de secado para los parámetros químicos estudiados y que los modelos obtenidos son suficientemente precisos y tienen un error aceptable para desarrollar sistemas de control automático del proceso de secado. Concretamente, la predicción de la composición de salchichones (pieza entera) obtuvo coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,9 y errores de predicción (RMSEP) de 1,56 % para la humedad, 0,007 para la a_w y 0,22 % para el NaCl. En jamón (pieza entera) los mejores modelos obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,7 y errores de validación (RMSECV) de 2,39 % para la humedad, 0,0127 para la a_w y 0,43 % para el NaCl. Los mejores resultados se obtuvieron usando una sonda de medición sin contacto con el producto, de alto

poder de iluminación y con un diámetro de medición de 10 mm. Sin embargo, las diferentes sondas y equipos probados en los diferentes experimentos han obtenido resultados aceptables.

También se ha determinado cuál es el número óptimo de espectros a usar para una correcta predicción teniendo en cuenta la variación de la capacidad predictiva del sistema y el incremento del tiempo de medición y de la temperatura superficial, y se ha establecido que lo más adecuado es registrar y hacer el promedio de dos espectros por muestra. Paralelamente, se han observado diferencias de precisión debidas a los pretratamientos espectrales. Se ha observado, por ejemplo, que la primera derivada y la corrección multiplicativa de la dispersión (MSC) dieron mejores resultados en los modelos de predicción en salchichón que en los modelos de predicción en jamón. Asimismo, en nuestros modelos, la zona comprendida entre 7.500 y 4.000 cm^{-1} del espectro NIR es más usada que la más próxima a la zona del espectro visible. También se han definido las regiones de absorción de los espectros de salchichones y jamones, y se ha observado como éstas se modifican en función de la evolución del producto, abriéndose la posibilidad a la obtención de modelos cualitativos de clasificación.

Finalmente, el sistema de control *on-line* del proceso de secado de los salchichones creado a partir de la tecnología NIRS ha demostrado su viabilidad y podría representar una mejora en el control de los sistemas de secado.

SUMMARY

Raw-cured meat products are a major part of the meat industry in this country and are highly valued by both the national and international markets. However, meat production companies face challenges to improve production systems in order to achieve an optimum quality and to maximize their performance. The application of new technologies allowing real-time monitoring of products in drying systems would improve the quality of the products while avoiding the appearance of defects. Near-infrared spectroscopy (NIRS) is a technique which has been used in the food industry for several decades. It is especially interesting due to its high speed, simplicity, non-destructiveness and its suitability for on-line measurements.

The aim of this study was to determine whether NIRS technology would be suitable to develop a control system to correct drying conditions in order to avoid the appearance of defects in the product. The main goal was to obtain predictive models for moisture, a_w , and the salt content on the surface of the products (dry-cured sausages and dry-cured hams) for the entire process, and to develop an on-line control of the drying process.

This work was carried out in different stages. Initially, a preliminary study tested NIRS technology to study the predictive ability of parameters related to the drying process in minced samples, and two methods of measurement based on two diffuse reflectance probes were also tested. The second study defined the methodology to be used, the optimal number of spectra per sample for developing and validating predictive models, and the spectral zones related to the maturation of hams were also determined. The third study compared three different spectrophotometers. The specific areas which are directly related to the NIR absorption of the product and some spectral variations related to the drying of the sausages were also shown. The second and third studies involved entire meat pieces, and we obtained useful predictive models to be used at any stage of the process. Finally, in the fourth paper, we developed and tested a NIR-based on-line control system for the sausages drying process based on the value of the surface a_w .

The main conclusions and results from these studies indicate that NIRS technology can provide a reliable response throughout the drying process for the different chemical parameters, and that the obtained models were accurate enough with an acceptable error to develop automatic control systems for the drying process. From the validation of the dry-cured sausages models (entire piece) we obtained determination coefficients (R^2) greater than 0,9, and errors of prediction (RMSEP) of 1,56 % for moisture, 0,007 for a_w and 0,22 % for NaCl. For ham (entire piece) the best models achieved determination coefficients (R^2) of validation above 0,7, and errors of validation (RMSECV) of 2,39 % for moisture, 0,0127 for a_w and 0,43% for NaCl. The best results were obtained using a remote measurement probe, with high lighting power and a 10 mm measurement diameter. However, all the different probes and equipment tested in the various experiments lead to satisfactory results.

The optimal number of spectra per sample to be used for a correct prediction was also determined, taking into account the variation of the predictive ability of the system and the increase of the measurement time and the temperature of the surface. It was established that

it is appropriate to average two spectra per sample. Differences in precision given by the spectral pre-treatment were observed. It was observed, for example, that first derivatives and multiplicative scatter correction (MSC) achieved better results in models for dry-cured sausages than in models for dry-cured hams. In our models the NIR region from 7.500 to 4.000 cm^{-1} was commonly used than the region close to the visible spectrum. The absorption regions of the spectra of dry-cured sausages and dry-cured hams were identified. It was observed that those regions experimented changes according to the stage of the drying process, opening the possibility of obtaining qualitative models of classification.

Finally, the on-line control system of the drying process of dry-cured sausages created using NIRS technology has been proven useful and may represent an improvement in the control of drying systems.

I. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

1.1. Antecedents generals

Els embotits i el pernil curat són productes tradicionals de l'àrea mediterrània molt apreciats per les seves característiques de gust, aroma i textura. Els embotits curats s'elaboren a partir d'una barreja de carn magra, greix i diferents espècies i additius que s'amassa i emboteix en tripes naturals o artificials que i es sotmeten a un procés d'assecat que els estabilitza i els confereix la olor i gust característics (Ordóñez i de la Hoz, 2001). En el procés d'elaboració del pernil curat es realitza un procés de salat i curat seguit d'un llarg assecat que estabilitza el producte i li dona les propietats que el caracteritzen (Arnau, Guerrero, Gou i Monfort, 2001).

Avui en dia els sistemes tradicionals d'assecat natural s'han vist reemplaçats per assecadors industrials on els paràmetres de control (temperatura, humitat relativa, velocitat d'aire, temps de ventilació,...) es van canviant manualment depenent de l'evolució del producte a partir del control de la minva, de les característiques sensorials i de l'experiència dels tècnics que reajusten aquests paràmetres amb l'objectiu d'obtenir una qualitat òptima.

La qualitat d'aquests productes està vinculada tant a la qualitat de les primeres matèries com a la qualitat del procés que es segueixi per obtenir-los. Per tal de produir productes de bona qualitat és important mantenir un estricte control durant el procés d'assecat. Un control deficient en el procés d'assecat pot produir defectes en la textura, el color i el flavor dels productes com per exemple la formació de l'encrostat superficial (Ordóñez i De la Hoz, 2001).

L'increment de la temperatura combinada amb la baixada de la humitat relativa ajuda a accelerar el procés d'assecat. La modificació d'aquets paràmetres durant el procés s'ha de fer de forma adequada als requeriments del producte, ja que si la ratio d'assecat a la superfície és major que la ratio d'assecat a la part central es facilita l'aparició de l'encrostat superficial. L'encrostat endureix la superfície, impedeix la retracció del producte i pot provocar l'aparició de forats interns (Arnau *et al.*, 2001).

Diferents treballs han relacionat el problema de l'encrostat amb alguns paràmetres químics que es modifiquen durant el procés d'assecat, com per exemple l'activitat d'aigua (a_w) i el contingut d'aigua (Arnau, 1998; Gou, Comaposada, Arnau i Pakowski, 2005a; Ruiz-Ramírez, Arnau, Serra i Gou, 2005; Ruiz-Ramírez, Serra, Arnau i Gou, 2005; Serra, Ruiz-Ramírez, Arnau i Gou, 2005). En aquests treballs es demostra que per sota d'un valor determinat d' a_w o d'humitat a la superfície, el risc de formació d'encrostat s'incrementa si la humitat a l'interior del producte és encara massa alta. Això demostra la necessitat de controlar aquests paràmetres durant el procés per tal que no arribin massa aviat a aquest punt crític.

Gou, Comaposada, Reichert i Arnau (2004) varen realitzar estudis preliminars en l'hom on es relacionava la a_w i la formació de l'encrostat, així com el seu control *on-line*. Ruiz-Ramírez (2005) va concloure que la humitat és un factor determinant en la textura del pernil curat i especialment en la incidència de l'encrostat. Aquests autors també van suggerir que la mesura del contingut d'aigua *on-line* podia ser usat com a paràmetre de control del procés, per prevenir problemes texturals i millorar la qualitat del producte.

Així doncs, es va fer palès l'interès de realitzar mesures *on-line* durant el procés d'elaboració del producte, de manera que es pogués evitar l'aparició de problemes com l'encrostat o la textura tova i adhesiva als pernils. Realitzar mesures *on-line* permetria modificar les condicions del procés per eliminar o minimitzar aquests defectes en el producte final (Gou, Comaposada, Serra, Corominas, Poch i Arnau, 2005b; Muñoz, Comaposada, Stawczyk i Gou, 2007).

Alhora, donat que en els últims anys el mercat s'ha tornat més competitiu, és important desenvolupar productes que puguin sortir al mercat amb menys temps d'assecat i en formats nous. Això fa encara més necessari un control exhaustiu del procés, perquè a més d'assegurar la qualitat del producte, és convenient optimitzar el procés mitjançant la reducció de residus, el consum d'energia i, en general, la reducció dels costos.

Una de les tecnologies més prometedores per a l'avaluació *on/at-line* dels productes és la espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS). Aquesta tecnologia proporciona una resposta ràpida, sensible i simultània de diferents propietats de la mostra de forma no destructiva i amb un cost d'anàlisi molt baix (Blanco, Coello, Iturriaga, MasPOCH i de la Pezuela, 1998; Huang, Yu, Xu i Ying, 2008; Prieto, Roehe, Lavín, Batten i Andrés, 2009a). Fins ara, la seva aplicació als productes carnis s'ha restringit a la determinació de alguns pocs components en mostres de carn picada (Prevolnik, Čandek-Potokar i Škorjanc, 2004). Hi ha treballs en els que s'aplica la tecnologia NIRS a productes curats (Ortiz, Sarabia, García-Rey i Luque de Castro, 2006; García-Rey, García-Olmo, De Pedro, Quiles-Zafra i Luque de Castro, 2005; Ellekjær, Hildrum, Næs i Isaksson, 1993; Gaitán-Jurado, Ortiz-Somovilla, España-España, Pérez-Aparicio i De Pedro-Sanz, 2008; Ortiz-Somovilla, España-España, Gaitán-Jurado, Pérez-Aparicio i De Pedro-Sanz, 2007), però tret dels estudis preliminars realitzats per Gou *et al.* (2004), no s'han trobat treballs en els que aquesta tecnologia s'apliqui en tot el procés d'assecat, ja sigui per caracteritzar-lo o per controlar-ne l'evolució. Tampoc s'han trobat estudis en les que la tecnologia NIRS s'hagi utilitzat en la determinació de a_w en cap producte alimentari, ni en la determinació de la humitat o el contingut de sal superficial en productes curats enters. Si aquesta tecnologia es demostra consistent i adequada, la seva utilització en productes curats podria ser de gran ajuda a l'hora de fer un control *on-line* o *at-line* del procés d'assecat.

1.2. Objectius

1.2.1. Objectiu general

Determinar si l'espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS) és una tècnica adequada per poder desenvolupar un nou sistema de control de l'assecat, basat en la predicció de la a_w , la humitat i el contingut de sal a la superfície del producte, que corregeixi les condicions de treball dels assecadors industrials que provoquen, degut a un assecat defectuós, una pèrdua de qualitat del producte.

1.2.2. Objectius específics

Per tal d'aconseguir aquest objectiu general es van plantejar els objectius específics següents:

1. Avaluar la capacitat de l'espectroscòpia NIR per predir el contingut d'aigua, l'activitat d'aigua i el contingut sal en mostres picades de la part superficial de llonganisses durant tot el procés productiu.
2. Avaluar diferents modalitats d'adquisició d'espectres basades en l'ús de dues sondes de fibra òptica en la modalitat FT-NIR.
3. Determinar el nombre òptim d'espectres necessaris per fer una correcta determinació i definir les regions i els pre-tractaments espectrals més adequats per desenvolupar els models de predicció.
4. Definir les regions d'absorció NIR en l'espectre de llonganisses i pernils. Relacionar aquestes regions amb els components que provoquen aquesta absorció i com es veu afectada per la modificació d'aquests components durant el procés d'assecat.
5. Desenvolupar i validar models no destructius per predir humitat, a_w i sal en peces senceres de llonganisses i pernil curat durant tot el procés d'assecat.
6. Avaluar la viabilitat i comparar diferents equips NIRS amb diferències tecnològiques per al seu ús *on-line* en un procés d'assecat.
7. Provar els models de predicció basats en la tecnologia NIRS com a base per al control *on-line* en un assecador industrial.

II. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

2.1. Productes carnis crus, curats i assecats

2.1.1. El sector carni

La indústria càrnia suposa al nostre país el 30% del total de la indústria agroalimentària. Essent el porcí el principal subsector amb un volum de sacrifici proper als 17 milions de porcs (un 73,5% del total de sacrificis animals) i una producció total que al 2009 es va situar prop de 1.500.000 tones entre carn fresca i refrigerada, pernils cuits i curats, i embotits frescos, cuits i crusos curats. Catalunya és una de les sis primeres regions europees de producció porcina i és la principal àrea de producció d'Espanya (Generalitat de Catalunya, 2005; 2009a; 2009b).

L'elaboració de productes carnis continua essent, en gran part, un sector tradicional tant a Catalunya com a Espanya amb una gran condició de negoci familiar. Els productes s'elaboren seguint receptes ancestrals i són valorats per les seves característiques de qualitat. Com a conseqüència de la globalització dels mercats, la producció i el processat de productes carnis està en un estat de canvi i innovació, alhora que els hàbits de compra i de consum dels consumidors estan en canvi permanent. Els fabricants tenen el repte de complir amb les exigències dels consumidors i de servir el seu producte amb el temps i la qualitat esperada (Pérez, 2009).

2.1.2. Els productes crus-curats

Els diversos aspectes de la carn i els processos tecnològics que es donen en pernils i embotits crus-curats han estat tractats bastament a la bibliografia (Martín-Bejarano, 2001). Segons la classificació de Flores (1980) existeixen dos grans grups de productes carnis crus-curats. Per una banda tenim els constituïts per peces senceres de músculs o paquets musculars on s'inclouen els productes curats amb sal seca o amb salmorra. Per altra banda tenim els productes constituïts per pastes a base de carn més o menys trossejada.

Al primer grup s'hi inclouen productes no picats sotmesos a l'acció de sal comú o salmorra, entre ells el pernil i l'espatlla curats. El pernil curat és un producte sotmès a un procés de salat i posterior repòs, on el producte absorbeix sal i es deshidrata parcialment, seguit d'una posterior etapa d'assecat i maduració on es desenvolupen les característiques sensorials que li donen personalitat pròpia (Arnau, Gou i Comaposada, 2003).

En l'elaboració del pernil curat s'utilitzen les extremitats del porc a les que s'addiciona sals curants (barreja de clorur sòdic, nitrats i nitrits) entre altres additius. El clorur sòdic i les sals nitrificants permeten inhibir el creixement de bacteris que normalment causen l'alteració de la carn fresca, essent la disminució de la activitat d'aigua (a_w) deguda a la sal i al procés d'assecat el que estableix el producte.

Al segon grup de la classificació de Flores s'inclouen els embotits crus-curats. Aquests són productes picats amb sal i altres substàncies, que es sotmeten a un procés de maduració i

assecat. Quan en la seva fabricació hi intervenen de forma necessària microorganismes (addicionats en forma de cultius iniciadors o presents a la matèria primera) aquests productes es denominen embotits fermentats.

L'obtenció d'un embotit fermentat de qualitat requereix un procés fermentatiu en el que es produeixi un descens del pH i una etapa d'assecat i maduració en la que es desenvolupin els aromes i la textura típiques. En la fase d'assecat es produeix una reducció de l' a_w que, juntament amb la disminució del pH, permetrà la conservació i l'assoliment de la consistència adequada del producte (Frey, 1983).

Concretament la llonganissa és un embotit mescla de carn magra i greix de porc picada i adobada amb pebre i altres espècies i additius. Amassada i embotida en tripes naturals o artificials el producte es pot sotmetre a una etapa de fermentació i un posterior procés de maduració i assecat que li proporciona estabilitat i una aroma i gust característics.

2.1.3. Els sistemes d'assecat

Un dels objectius del procés d'assecat és eliminar aigua per tal de reduir la activitat d'aigua (a_w) del producte i aconseguir estabilitzar-lo per tal que es pugui conservar a temperatura ambient. A més de la pèrdua d'aigua, durant l'assecat, es produeixen altres canvis (químics, enzimàtics i microbiològics) que condueixen a obtenir un producte amb les qualitats apreciades pels consumidors.

En el procés d'assecat coexisteixen dos processos simultanis, per una banda es dona una transferència d'aigua des de la superfície del producte cap a l'aire que l'envolta, i per altra banda es produeix una transferència d'aigua de l'interior del producte cap a la superfície. Si la transferència externa és molt superior a la interna, poden aparèixer problemes de encrostat superficial que dificultaran l'assecat posterior de l'interior de la peça. Alhora, si la transferència externa és molt baixa el procés serà molt lent, provocant que l'assecat sigui excessivament llarg i afavorint el creixement de microorganismes (Gou i Comaposada, 2002). A la Figura 2.1. es mostra la relació entre l' a_w de la superfície i l'aparició dels problemes de encrostat i enllacat en pernil.

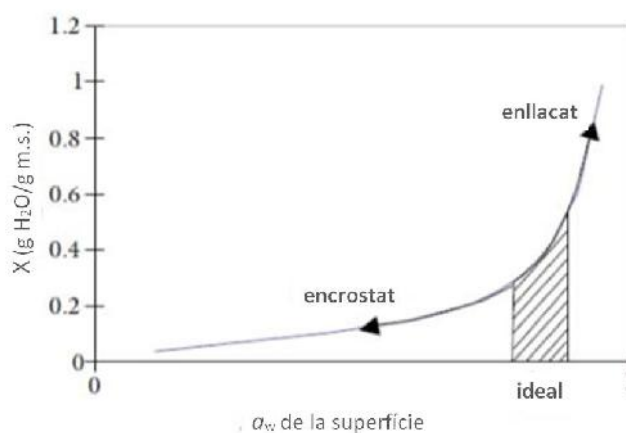


Figura 2.1. Relació entre l' a_w superficial i l'aparició de problemes d'encrostat i enllacat (adaptat de Gou i Comaposada, 2002).

Els productes crus-curats s'assequen en assecadors industrials, on es controla la humitat relativa (HR) i la temperatura de l'aire. Depenent de la evolució del producte, un expert reajusta manualment els valors de consigna de forma esglaonada. Els principals inconvenients d'aquest sistema de control són el cost de formació dels experts i la discontinuïtat en la valuació del producte que pot conduir a l'aparició de defectes.

Una mesura a temps real dels paràmetres del procés pot ser una millora important en el control de qualitat per tal d'assegurar que el producte final mantingui una qualitat constant. A la indústria alimentària la regularitat en la qualitat del producte genera lleialtat dels clients, fa créixer la reputació del producte i ajuda a mantenir o millorar les ventes. Però alhora aquests sistemes de control són una forma d'optimitzar el procés gràcies a la reducció de residus i del consum d'energia. Les tècniques que compleixen aquestes condicions i que alhora són fàcilment integrables a l'entorn del procés i tenen un baix cost d'adquisició comporten un ràpid retorn de la inversió. D'aquesta manera, l'augment de la qualitat del producte es combina amb un menor cost d'operació i així es maximitza la rendibilitat (Bulgin, 2010).

Alguns estudis (Gou *et al.*, 2005a; Gou *et al.*, 2005b; Muñoz *et al.*, 2007) proposen un sistema basat en la termometria d'infraroig conjuntament amb un sistema de control *fuzzy* per fer un control *on-line* de l'activitat d'aigua que servís per reajustar les consignes de HR. Aquests autors van concloure que el sistema de control millora el control manual i ajuda a garantir la qualitat durant el procés d'assecat evitant el desenvolupament de l'encrostat. L'estimació de la a_w superficial amb termometria IR té la limitació que les mesures s'han de fer amb una velocitat d'aire suficientment alta per tal d'arribar a una situació d'equilibri on la T^a superficial de producte pugui ser utilitzada per calcular la a_w superficial. És en aquest moment on es planteja l'ús de l'espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS) per determinar la a_w i altres paràmetres superficials (contingut d'aigua i sal) que puguin conduir a un control *on-line* dels processos d'assecat.

2.2. Espectroscòpia d'infraroig proper

2.2.1. Orígens històrics de la espectroscòpia

Es defineix l'espectroscòpia com l'estudi dels fenòmens d'absorció, emissió i dispersió de la radiació electromagnètica produïts per la interacció d'aquesta radiació amb la matèria (García-Olmo, 2002).

Els antecedents a l'espectroscòpia es poden situar en la sèrie d'experiments que va realitzar Isaac Newton a partir de 1665 (Hollas, 2004). Newton, en aquests experiments, va estudiar la descomposició de la llum blanca en bandes de diferents colors que s'aconseguia amb l'ajuda d'un prisma triangular.

El descobriment de la radiació infraroja (IR) va ser realitzat l'any 1800 per l'astrònom William Herschel quan estava estudiant el color responsable de la calor produïda per la llum solar. Herschel va mesurar la temperatura de les bandes de llum que es produïen al descompondre la llum blanca a través d'un prisma i va registrar un increment de temperatura al col·locar el termòmetre més enllà de la regió del color vermell de l'espectre visible. A aquesta radiació invisible la va anomenar radiació infraroja. Degut a que el prisma estava construït amb vidre, i que aquest absorbeix la radiació en la regió de l'espectre corresponent a l'infraroig mig, Herschel havia descobert l'infraroig proper (NIR, de l'anglès *near infrared*) (García-Olmo, 2002; Ventura, 2007).

2.2.2. Fonaments teòrics de l'espectroscòpia NIR

La radiació electromagnètica és una forma d'energia que presenta característiques de corpuscle i d'ona. El seu origen està relacionat amb el moviment de les partícules amb càrrega elèctrica, i consisteix en uns camps elèctrics i magnètics oscil·lants que es propaguen en direcció perpendicular a ells mateixos a una velocitat constant (Ventura, 2007).

La radiació electromagnètica es classifica en funció de la seva longitud d'ona característica (λ) i per la freqüència (ν). Al buit es defineix:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad [1]$$

essent c la velocitat de la llum ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). En espectroscòpia infraroja s'utilitza de forma generalitzada el nombre d'ona ($\bar{\nu}$). Aquesta magnitud es defineix com a $1/\lambda$, i la seva unitat és el cm^{-1} .

Les diferents tècniques espectroscòpiques es basen en la interacció de la radiació electromagnètica amb la matèria. Un àtom o una molècula es troben en un determinat estat energètic i, al interaccionar amb la radiació electromagnètica, l'estat de la molècula pot canviar. Així doncs, podem expressar la variació de l'energia entre dos estats (ΔE) com a:

$$E = h \cdot \nu \quad [2]$$

essent h la constant de Planck. Aquesta equació ens indica que el canvi d'energia es troba *quantitzat*, és a dir, que sols són possibles uns determinats valors d'energia.

L'energia total d'una molècula es defineix com la suma de les energies dels diferents nivells energètics possibles:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrònica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{traslacional}} \quad [3]$$

Cada un dels termes energètics es corresponen a transicions de nivells d'energia en els que estan implicats els electrons i les vibracions, rotacions i translacions de la molècula.

En les tècniques espectroscòpiques vibracionals, entre les que trobem la espectroscòpia infraroja, la absorció de radiació electromagnètica provoca canvis en la vibració dels diferents àtoms de la molècula respecte a la posició mitjana dels enllaços.

L'infraroig és la part de l'espectre electromagnètic que està relacionat amb les transicions vibracionals. Es pot definir com aquella secció de l'espectre electromagnètic compresa entre els 780 nm (final de la regió del visible) fins els 100.000 nm (Figura 2.2.). Com a conseqüència de les seves aplicacions pràctiques, aquesta regió es divideix habitualment en tres regions. Així doncs, es denomina infraroig llunyà (FIR, de l'anglès *far infrared*) a la regió espectral compresa entre 400 i 100 cm^{-1} (25.000 a 100.000 nm), infraroig mitjà (MIR, de l'anglès *middle infrared*) a la regió compresa entre 4.000 i 400 cm^{-1} (2.500 a 25.000 nm), i infraroig proper (NIR, de l'anglès *near infrared*) a la part de l'espectre més proper al visible, entre 12.800 i 4.000 cm^{-1} (780 a 2.500 nm) (Bertrand, 2006; Burns i Ciurczak, 1992).

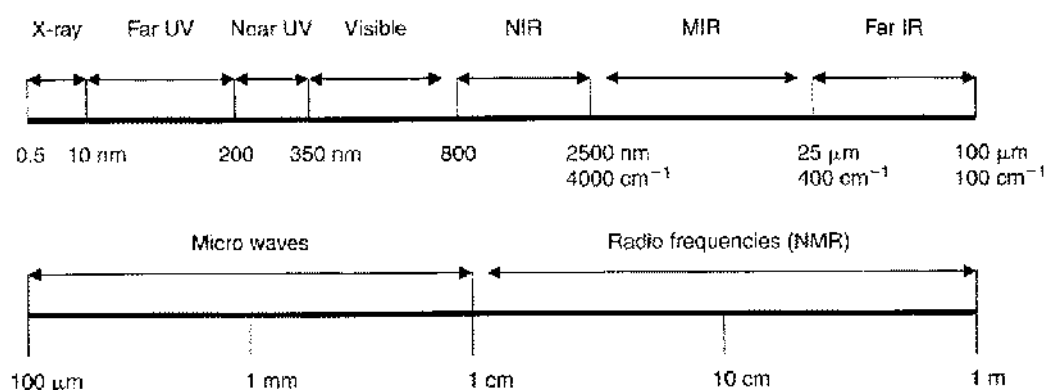


Figura 2.2. Espectre electromagnètic (adaptat de Dufour, 2009).

El fonament de la espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS) consisteix en la emissió de un feix de llum sobre una mostra. La llum emesa interacciona amb els enllaços presents a les seves molècules (fonamentalment els de tipus -CH, -NH, -OH i -CO) fent-los vibrar. En aquest procés s'absorbeix una determinada quantitat de radiació NIR en funció de la composició de la mostra (Burns i Ciurczak, 1992).

Els modes de vibració d'una molècula depenen de la estructura espacial i del nombre d'àtoms. Poden ser, per norma general, de dos tipus:

- i) Vibracions de tensió o flexió (*stretching*), que poden ser tant simètriques com asimètriques, i que produeixen una variació en la distància que separa els àtoms.
- ii) Vibracions de deformació (*bending*), que poden ser en el mateix pla o en un altre pla, i que produeixen un canvi en els angles dels enllaços entre els diferents àtoms.

A la Figura 2.3. es presenten alguns modes de vibració de un grup $-CH_2$.

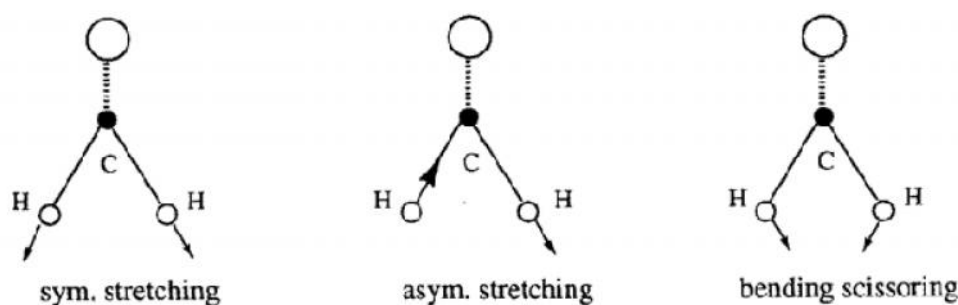


Figura 2.3. Modes de vibració del grup $-CH_2$ (adaptat de Lachenal, 2006).

La radiació infraroja produeix canvis en les vibracions de les molècules. És l'absorció d'aquesta radiació la que detectem en espectroscòpia infraroja. Alhora poden existir bandes que no siguin degudes a vibracions fonamentals. Dues freqüències fonamentals es poden sumar generant bandes de combinació, i també poden aparèixer bandes degudes a múltiples de les freqüències fonamentals (anomenats sobretons) (Steele, 2000).

A l'infraroig proper l'energia que absorbeix una molècula incrementa l'energia dels modes de vibració a través de tres mecanismes diferents (Murray i Williams, 1987):

- i) Sobretons o harmònics de les vibracions fonamentals existents en la regió de l'infraroig mig, els quals són múltiples aproximats de les vibracions fonamentals.
- ii) Combinació de dues o més vibracions fonamentals de l'infraroig mig.
- iii) Absorcions electròniques degudes al moviment d'electrons entre diferents nivells energètics.

En la regió NIR les bandes que apareixen són degudes majoritàriament a sobretons (on un mode de vibració s'excita des del seu estat més fonamental cap a un segon estat vibracional excitat) i a bandes de combinació de freqüències fonamentals (en les que un fotó excita simultàniament dos o més modes de vibració) (Bugay, 2001; Moros, 2007).

Les molècules poliatòmiques es comporten com a oscil·ladors anharmònics degut a la interacció entre els diferents àtoms (Hollas, 2004). Això justifica la presència dels sobretons a la regió NIR. Al ser transicions no permeses, la seva intensitat és entre 10 i 1.000 vegades menor que la de les vibracions fonamentals (visibles en la regió MIR). En el NIR els sobretons provenen de tensions en els enllaços X-H (O-H, S-H, C-H, N-H). A aquestes bandes se'ls hi ha

d'afegir les bandes de combinació, que també provenen de transicions no permeses i que, per tant, presenten una intensitat dèbil.

Per tal de quantificar l'absorció de la radiació, en espectroscòpia infraroja s'utilitza de manera habitual la magnitud denominada absorptància (A) que es defineix com:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad [4]$$

on I_0 és la intensitat lluminosa incident i I és la intensitat d'absorció.

Una forma usual de quantificar l'absorció d'energia de la regió NIR és a través de la determinació de l'energia reflexada. Aquesta energia reflexada s'expressa en unitats d'absorptància, definides com:

$$A = \log \frac{1}{R} \quad [5]$$

on R és el valor de reflectància o quocient entre la radiació reflexada per la mostra i la radiació incident sobre la mostra (Meurens, 2006).

L'absorptància està relacionada linealment amb la concentració de un compost:

$$A = c L \quad [6]$$

on L és l'amplada de la cel·la que conté la mostra, o pas òptic, ϵ és la absorptivitat molar i c és la concentració de la substància a quantificar. Aquesta equació es coneix com llei de *Beer-Lambert* i és el fonament dels mètodes d'anàlisi quantitius en espectroscòpia infraroja.

La tecnologia NIRS es basa en la llei de *Beer-Lambert*, de forma que el valor d'absorptància d'una mostra que contingui una substància amb capacitat d'absorbir radiació NIR és directament proporcional a la concentració de la substància que absorbeixi aquesta radiació (Osborne i Fearn, 1986). Per això, els valors d'absorptància obtinguts en una mostra es poden relacionar amb la concentració dels compostos existents sempre que aquests absorbeixin radiació NIR. En general, la linealitat d'aquesta llei es compleix en solucions diluïdes o amb concentracions baixes dels compostos (Macho, 2002). Es poden produir desviacions de la linealitat a concentracions elevades al variar la absorptivitat molar (ϵ) degut al canvi de l'índex de refracció del medi o a les interaccions intermoleculares. Altres desviacions de la linealitat poden ser degudes a la formació d'enllaços d'hidrogen, als equilibris àcid-base, a la presència de llum reflexada i dispersada, a instrumentació que no permeti utilitzar radiació monocromàtica pura o a detectors de resposta no lineal (Ventura, 2007).

La representació dels valors d'absorptància a les diferents longituds d'ona en el rang NIR ens dona com a resultat una corba a la que anomenem espectre NIR. Aquest espectre és el resultat

dels diferents sobretons, bandes de combinació i absorcions electròniques de radiació dels grups funcionals presents en les molècules de la mostra (Burns i Ciurczak, 1992).

La principal conseqüència dels diferents factors que intervenen en l'absorció NIR és la gran complexitat en la interpretació espectral de les bandes d'absorció dels espectres NIR, sobretot si ho comparem amb els espectres d'absorció a l'infraroig mig (MIR), a on els pics o bandes obtingudes es poden interpretar directament mitjançant la seva comparació amb llibreries espectrals de compostos purs. Alhora, les característiques físiques de l'instrument (compartiment de la mostra, geometria òptica ...) i les de la mostra (mida, forma i distribució de les partícules, índex de refracció ...) influeixen en els espectres i afegeixen complexitat a l'hora d'interpretar-ne el resultat (Burns i Ciurczak, 1992).

Tot i que els espectres NIR siguin molt complexos d'interpretar, els valors d'absorció es poden utilitzar per obtenir informació analítica dels enllaços moleculars o grups funcionals. Per poder extreure aquesta informació dels espectres NIR es fa necessari l'ús de mètodes quimiomètrics (Garcia-Olmo, 2002).

2.2.3. Instrumentació i modes d'anàlisi

A grans trets un instrument NIRS consta d'una font d'energia radiant, un sistema per limitar la radiació a una banda estreta, un sistema de lents per enfocar la radiació, un dispositiu par a la dispersió de les longituds d'ona, un compartiment per col·locar la mostra a l'instrument i un detector que converteixi l'energia reflexada o transmesa en senyal elèctrica. Aquesta senyal és amplificada i convertida en senyal digital mitjançant un convertidor analògic/digital i es transmet a un ordinador per poder ser emmagatzemada o processada (Garcia-Olmo, 2002).

El desenvolupament de la instrumentació NIRS des de finals dels anys 1960 fins la actualitat ha estat molt notable. Els canvis més importants que s'han produït han estat els relacionats amb la millora de la relació senyal/soroll (*signal to noise ratio*, SNR) i la precisió en la longitud d'ona, en la disponibilitat de diferents sistemes d'interacció de la radiació amb la mostra, en l'existència de gran varietat d'accessoris (càpsules i cubetes de diferent forma, en les diferents tipologies de fibres òptiques per a la seva utilització *on-line* i *at-line*), en la millora dels programes informàtics per a la obtenció i tractament dels espectres NIR i en la possibilitat de clonació entre diferents instruments per a la transferència d'equacions o models quimiomètrics (Garrido, Gómez, Guerrero i Fernández, 1996).

En funció del tipus de dispositiu utilitzat per a la obtenció del conjunt de radiacions monocromàtiques es poden diferenciar dos grans grups d'instruments NIRS: equips de filtres i instruments monocromadors. Tots dos dispositius es diferencien en el nombre de longituds d'ona que són capaços d'obtenir a partir de la radiació emesa per la font d'energia radiant.

Mitjançant un filtre únicament es pot obtenir un petit rang de longituds d'ona (p.ex.: de 10 a 20 nm d'amplitud) a partir de la radiació emesa per la làmpada. Els instruments que tenen aquest dispositiu de selecció de longituds d'ona venen equipats amb un sistema compost de diferents filtres (entre 5 i 20) de forma que poden cobrir un major interval de mesura en la regió NIR (Davies, 1999).

Per altre banda, mitjançant un sistema monocromador es pot aconseguir un rang continu de longituds d'ona en tota la regió NIR. Actualment aquests són els sistemes més utilitzats ja que proporcionen més informació espectral que els equips de filtres. Els primers monocromadors, comercialitzats a la dècada de 1980, feien servir com a sistema monocromador una xarxa de difracció mòbil (anomenada *grating*). A partir de la dècada de 1990 es van començar a desenvolupar instruments equipats amb nous sistemes monocromadors com per exemple els diodes emissors de llum infraroja (IRED), els interferòmetres de transformada de Fourier (FT-NIR), els filtres òptic-acústics modulables (AOTF) i equips amb xarxa de diodes en fila (Davies, 1999).

2.2.3.1. Espectròmetres de transformada de Fourier

La obtenció d'espectres NIR amb un equip dispersiu implica la dispersió d'un feix de llum procedent de la font d'il·luminació mitjançant un prisma o una xarxa de difracció. La longitud d'ona de la radiació que travessa la mostra és seleccionada amb un monocromador que deixa passar una fina franja de radiació. Per tal d'obtenir un espectre d'absorció, és necessari fer rotar el prisma o xarxa de difracció, de manera que la mostra sigui irradiada amb una longitud d'ona determinada, corresponent a una posició fixa de l'element dispersor. Això s'ha de fer múltiples vegades fins a completar el rang espectral. Aquest escombrat de longituds d'ona ocasiona que els temps de mesura per aconseguir un únic espectre NIR siguin de l'ordre de minuts (Spraggs, 2000).

Per contra, en un espectròmetre de transformada de Fourier, la radiació en totes les longituds d'ona es mesura simultàniament. Això s'aconsegueix gràcies a l'ús d'un interferòmetre i de la aplicació de la transformada de Fourier. D'aquesta manera els temps de escombrat que es necessiten són de l'ordre de pocs segons. Això millora molt l'eficàcia en la obtenció dels espectres (Spraggs, 2000).

A les Figures 2.4. i 2.5. es descriu l'esquema bàsic dels espectròmetres FT-NIR que utilitzen l'interferòmetre de Michelson, que és el més utilitzat. La radiació policromàtica procedent de la làmpada o font de radiació arriba al *beam splitter* (divisor del feix de llum) de l'interferòmetre, i es divideix en dos feixos de intensitat igual. Un d'aquests es reflexa en un mirall fix i l'altre en un mirall mòbil, de manera que quan els dos feixos de llum es tornen a unir de nou després de travessar per segon cop el *beam splitter*, on es produeixen interferències constructives o destructives. Al variar la posició del mirall mòbil es modifica la diferència de camí òptic entre les dos feixos de llum policromàtica i s'obté l'interferograma. La informació que es registre és aquesta senyal que arriba al detector vs. el camí òptic.

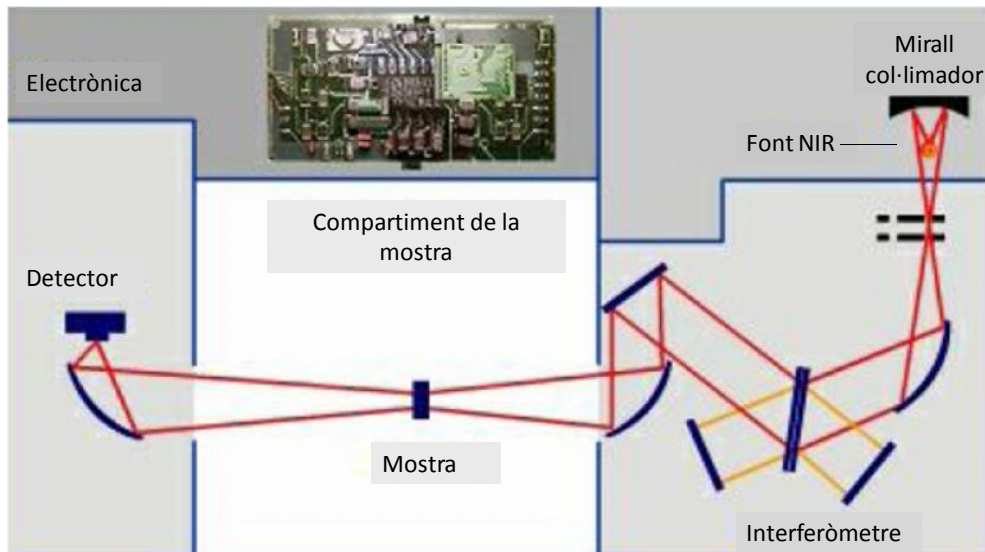


Figura 2.4. Disseny òptic d'un espectròmetre FT-NIR amb interferòmetre de Michelson (adaptat de Bruker Optics, 2006).

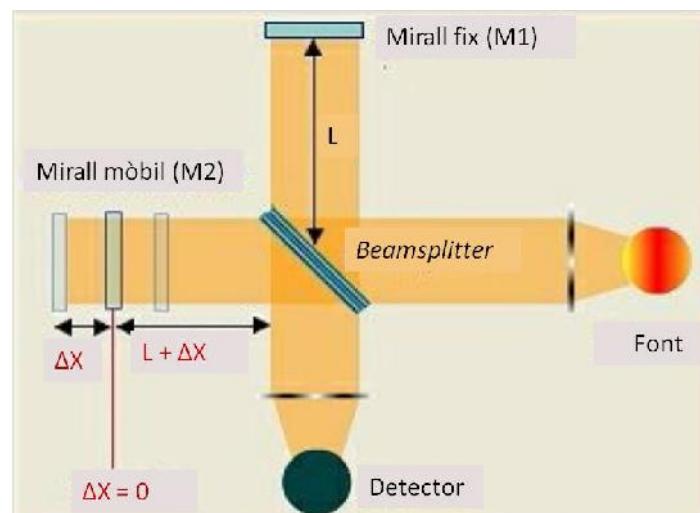


Figura 2.5. Sistema de selecció de longituds d'ona per transformada de Fourier (adaptat de Bruker Optics, 2006).

Un cop s'ha obtingut l'interferograma, l'equip digitalitza les dades i realitza automàticament la transformada de Fourier. Mitjançant la transformada de Fourier s'aconsegueix convertir la funció sinusoidal de la senyal vs. el camí òptic en un altre funció sinusoidal de la senyal vs. la longitud d'ona o la freqüència (Figura 2.6.).

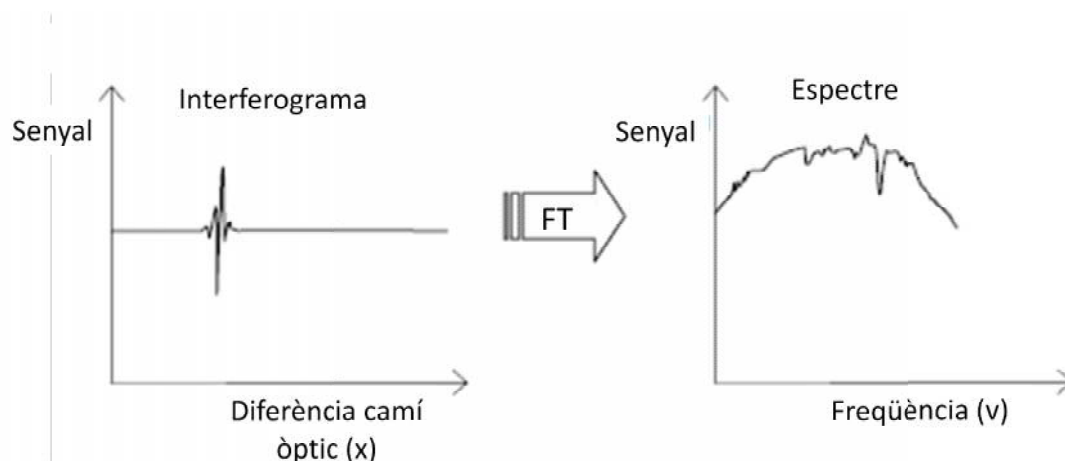


Figura 2.6. Esquema de la aplicació de la transformada de Fourier (FT) en la obtenció d'un espectre NIR (senyal vs. freqüència) (adaptat de Ventura, 2007).

La resolució de l'espectre depèn de l'espaiat de les freqüències proporcionat per la transformada de Fourier i determinat pel recorregut de l'interferòmetre. La separació de dues freqüències és la inversa de la diferència màxima de camí òptic expressada en cm. Així doncs, una resolució de 1 cm^{-1} requereix una diferència de camí òptic de 1 cm, essent aquest valor constant en tot l'espectre (Ventura, 2007). Per millorar la relació senyal/soroll en els espectres, els aparells FT-NIR fan un promig d'una sèrie d'escombrats o *scans* obtinguts de forma consecutiva i en les mateixes condicions. La relació senyal/soroll depèn del nombre de *scans* i per tant es pot millorar incrementant el nombre de *scans* registrats per cada espectre.

Un espectròmetre de transformada de Fourier requereix d'elements diferents en funció de la regió de l'infraroig en la que treballi. En els espectròmetres FT-NIR, les fonts de radiació acostumen a ser làmpades halògenes amb filament de tungstè, el *beam splitter* (divisor de feix de llum) sol ser de quars (SiO_2) o de CaF_2 , i el detector sol ser fotoconductor de PbS o d'arseniür de indi i gal·li (InGaAs), la conductivitat del qual varia quan s'hi incideix radiació electromagnètica (Schuermeyer i Pickenpaugh, 1999).

Els espectròmetres FT-NIR utilitzen fonts d'il·luminació molt més intenses i detectors molt més sensibles que els de FT-MIR, i es fan servir en mostres amb una absortivitat molt menor que la que es té en la regió MIR. L'excés d'intensitat de radiació en NIR pot arribar a cremar la mostra. El principal avantatge dels FT-NIR és la seva excel·lent resolució, que ens dona una detallada mesura de les bandes característiques d'aquesta regió que, en moltes ocasions, presenten un elevat grau de solapament.

2.2.3.2. Modalitats de mesura

Quan la radiació infraroja incideix sobre la mostra, es poden produir fenòmens d'absorció, transmissió o reflexió. Les diferents modalitats de mesura fan que l'espectroscòpia NIR permeti registrar espectres d'una gran varietat de materials, siguin mostres sòlides, líquides i gasoses sense cap tractament previ de la mostra. La Figura 2.7. mostra les tres modalitats

existents per aconseguir espectres d'una mostra. La diferència entre elles radica en la posició de la mostra en relació al instrument.

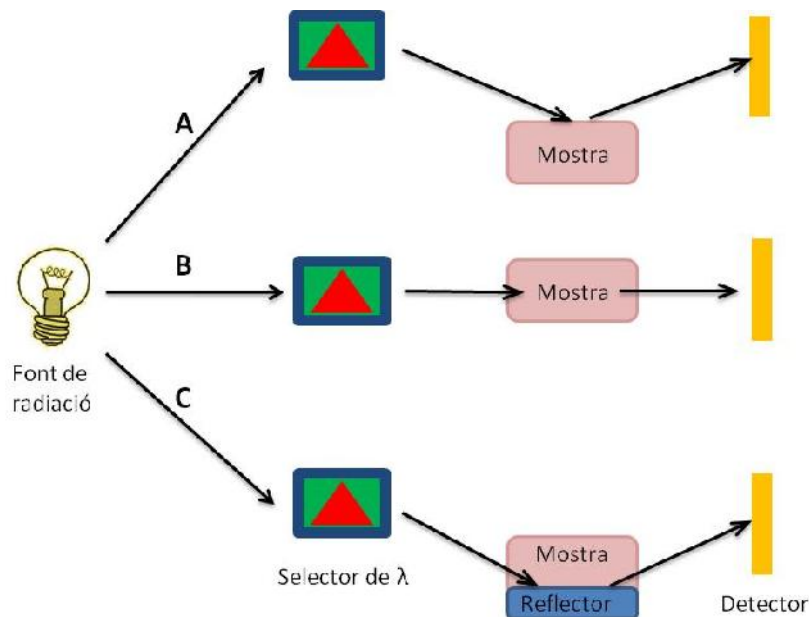


Figura 2.7. Esquema dels tres dissenys d'equips NIR. A) Reflectància, B) Transmittància i C) Transflectància (adaptat de Pou, 2002).

En les mesures fetes en reflectància els espectres mostren l'energia reflexada per la pròpia mostra i captada pel detector. El mode de reflectància és adequat per mostres sòlides i semi-sòlides amb una superfície representativa de la totalitat de la mostra. S'aplica en casos de mostres sòlides difícils de manipular, com per exemple polímers, productes agrícoles i aliments, entre d'altres.

En les mesures fetes en transmittància, el feix de llum NIR travessa la mostra i arriba al detector. Part de la radiació és absorbida per la mostra, de manera que el detector rep una intensitat de radiació menor que la inicial. Es quantifica l'energia NIR absorbida pels enllaços moleculars durant la seva transmissió a través de la mostra, i es calcula la transmittància com la fracció de la radiació transmesa a través de la mostra respecte de la radiació incident. Aquest mode és adequat per analitzar mostres gasoses, líquides (amb una baixa absorció NIR) i per mostres sòlides transparents, fines o en les que es pugui controlar el gruix de la mostra.

Finalment, les mesures en transflectància són un cas intermedi dels dos anteriors on la llum travessa la mostra dos cops després que aquesta es reflecteixi en un reflector col·locat sota de la mostra. Aquesta modalitat d'anàlisi està sent emprada per a l'anàlisi NIRS de productes pastosos o líquids, degut a la comoditat en la manera d'omplir i netejar les càpsules respecte altres modalitats d'anàlisi.

Mesures per reflexió (Reflectància)

La majoria dels materials absorbeixen intensament radiació infraroja. Per això en transmittància, per tal de poder adquirir l'espectre de mostres sòlides aquestes han de

preparar-se en forma de fines pel·lícules o s'ha de controlar molt bé el gruix de la mostra. Aquesta limitació no es dona en cas d'adquirir l'espectre mitjançant la tècnica de reflexió i, per tant, és la tècnica molt útil per obtenir la informació espectral en mostres sòlides. S'han desenvolupat diferents espectroscòpies basades en el fenomen de la reflexió, com la reflectància total atenuada i la reflectància difusa.

Reflectància total atenuada

La reflectància total atenuada (*attenuated total reflectance, ATR*) es basa en el fenomen de la reflexió total interna i la transmissió de la llum a través d'un vidre amb un elevat índex de refracció. La mostra es col·loca en el costat exterior d'aquest vidre, de manera que la radiació viatja a través del vidre (on es produeix la reflexió total) i és atenuada al penetrar una certa distància en el medi menys dens (la mostra). Aquesta radiació atenuada per la mostra és l'espectre que es registra (Macho, 2002; Moros, 2007). Aquesta tècnica de mostreig és molt efectiva per a l'anàlisi de sòlids i líquids en infraroig mitjà i proper. És especialment útil per a mesurar mostres viscoses utilitzant passos òptics molt estrets, que serien molt difícils de mesurar per transmissió.

Reflectància difusa

Quan un feix de radiació infraroja incideix sobre una mostra, hi pot interaccionar de dues maneres. Es pot reflectir sobre la superfície de la mateixa manera que la llum visible ho fa sobre un mirall (reflexió especular) i pot interaccionar amb les partícules penetrant-hi lleugerament per després dispersar-se en qualsevol angle (reflectància difusa).

La component especular no aporta cap informació sobre les característiques d'absorció de la mostra i si la mostra té un índex de refracció molt elevat, la reflexió especular pot provocar distorsions importants (conegudes com bandes de Restahlen) en l'espectre d'infraroig. El component especular de la llum infraroja que arriba al detector es considera una interferència.

Quan la superfície de la mostra és irregular, la radiació infraroja interacciona amb les partícules i hi penetra lleugerament per després dispersar-se en qualsevol angle. La llum dispersada pot tornar a penetrar en altres partícules desplaçant-se a través d'elles o bé es pot reflectir sobre les seves superfícies (Figura 2.8.). La llum que viatja a través de les partícules de la mostra és parcialment absorbida i l'espectre resultant conté informació sobre les característiques d'absorció de la mostra (Armenta, 2006).

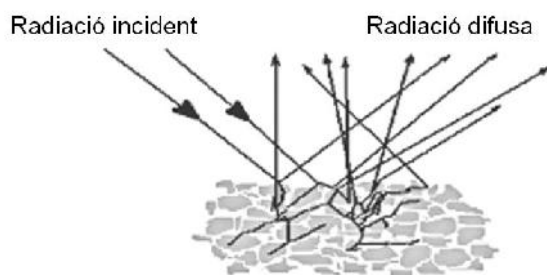


Figura 2.8. Fenomen de reflectància difusa en un sòlid picat (adaptat de Moros, 2007).

La radiació que es transmet a través de la primera interfície pot sofrir una absorció per part de la mostra, de manera que la intensitat de la llum es veurà atenuada segons la llei de *Beer-Lambert*. Aquesta radiació que ha travessat la primera capa de partícules es difon a les següents capes a través de reflexions aleatòries, refraccions i dispersions.

A la pràctica la reflectància difusa es mesura respecte a un estàndard no absorbent i posteriorment es calcula el logaritme per arribar a una relació lineal amb la concentració.

La reflectància difusa s'utilitza sovint en mostres heterogènies, sòlides o en pols, que tinguin una superfície rugosa. Els principals factors que influeixen en la qualitat espectral en les mesures de reflectància difusa són (Blanco, Coello, Iturriaga, MasPOCH, González i Pous, 1992; Moros, 2007; Blanco, Coello, Iturriaga, MasPOCH i Pagès, 1999):

- L'índex de refracció de la mostra: Quant més gran és l'índex de refracció, més important és la reflexió especular que té lloc sobre la superfície de la mostra. Quan la component especular de la reflectància difusa mesura és gran, les bandes de l'espectre resultant tendeixen a eixamplarse i les relacions entre la intensitat de les bandes i les concentracions en la mostra arriben a ser no lineals.
- La mida de partícula: Reduint la grandària de les partícules de la mostra es redueix la contribució de la reflexió especular, de manera que molturar en partícules més petites millora la qualitat de l'espectre proporcionant bandes més estretes i amb millors intensitats relatives.
- Homogeneïtat de la mostra: Com més gran és la uniformitat de la mostra més lineal resulta la relació entre la intensitat i la concentració.
- La concentració de la mostra: Com més gran és la concentració de la mostra majors són les distorsions en l'espectre obtingut degudes a la reflectància especular.

2.2.3.3. Fibres òptiques

L'ús de fibres òptiques (Figura 2.9.) ha suposat un canvi substancial respecte les modalitats d'anàlisi descrites anteriorment, atès que per a l'anàlisi de les mostres no cal omplir càpsules o cubetes porta-mostres. Així, és possible obtenir els espectres de les mostres directament sobre elles, transmetent-se a continuació la senyal al instrument mitjançant fibra òptica (Blanco, Coello, Iturriaga, MasPOCH, de la Pezuela i Russo, 1994; Osborne, Fearn i Hindle, 1993).

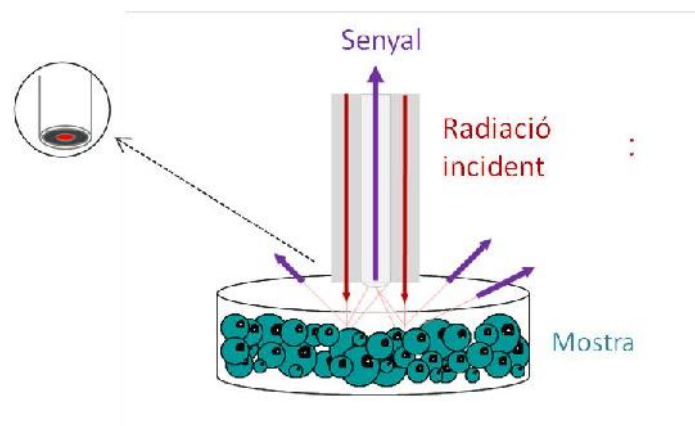


Figura 2.9. Esquema de l'ús d'una sonda de fibra òptica en anàlisi NIRS.

Generalment, a l'interior de la sonda s'inclouen dos feixos de fibra òptica concèntrics. La radiació incideix sobre la mostra a través d'una primera fibra òptica i després de interaccionar amb ella, és reflectida i torna al instrument a través d'una segona fibra òptica. Alguns autors denominen a aquesta modalitat d'anàlisi interactància-reflectància (Shenk i Westerhaus, 1995).

S'ha de tenir present que la presència de la fibra òptica suposa una disminució de la relació senyal/soroll, que en conseqüència provoca de fet una disminució del rang espectral. En concret, l'interval de mesura en aquest tipus de sondes sol considerar-se, com a màxim, fins a 2200 nm, ja que a longituds d'ona superiors el soroll és molt alt (García-Olmo, 2002).

2.2.4. Quimiometria. Anàlisi de dades i desenvolupament de calibratges.

L'anàlisi de dades en NIRS requereix de l'ús de la quimiometria. La quimiometria es defineix com l'ús de les matemàtiques, l'estadística i la computació en l'anàlisi químic. Sense una bona capacitat de computació i dels mètodes multivariants, les aplicacions NIRS no serien possibles. La quimiometria ha fet possible l'ús de la informació NIR tot i el problema que suposen els pics amples i superposats, l'alta sensibilitat a les característiques físiques i l'alta redundància d'informació (García-Olmo, 2002). En l'espectre NIR acostumen a haver-hi diferents zones que s'associen amb un mateix enllaç o compost. Aquesta redundància d'informació pot ser un avantatge ja que permet treballar en diferents rangs espectrals però alhora fa difícil determinar, sense l'ús d'eines quimiomètriques, quines longituds d'ona contenen la informació d'interès.

La Figura 2.10. mostra els passos bàsics per realitzar un calibratge NIRS. Els espectres obtinguts a partir d'una mostra irradiada amb llum NIR es correlacionen amb la concentració d'un component o amb una característica de la mostra a analitzar. El compost o característica que es mesura ha de ser de naturalesa orgànica (mesura directa) o bé ha d'estar relacionat amb característiques de la mostra física o amb un altre compost orgànic (mesura indirecte). Hi ha diferents consideracions clau en el procés de calibratge:

- Es necessita d'un mètode d'anàlisi (mètode de referència) per tal d'obtenir la variable dependent del model de calibratge.
- Les mostres que formen part del grup de calibratge han de cobrir en un nombre suficient i de manera uniforme un ampli rang de concentració del compost a determinar.
- El model de calibratge ha de ser posteriorment validat per provar la seva capacitat de predicció en futures mostres.

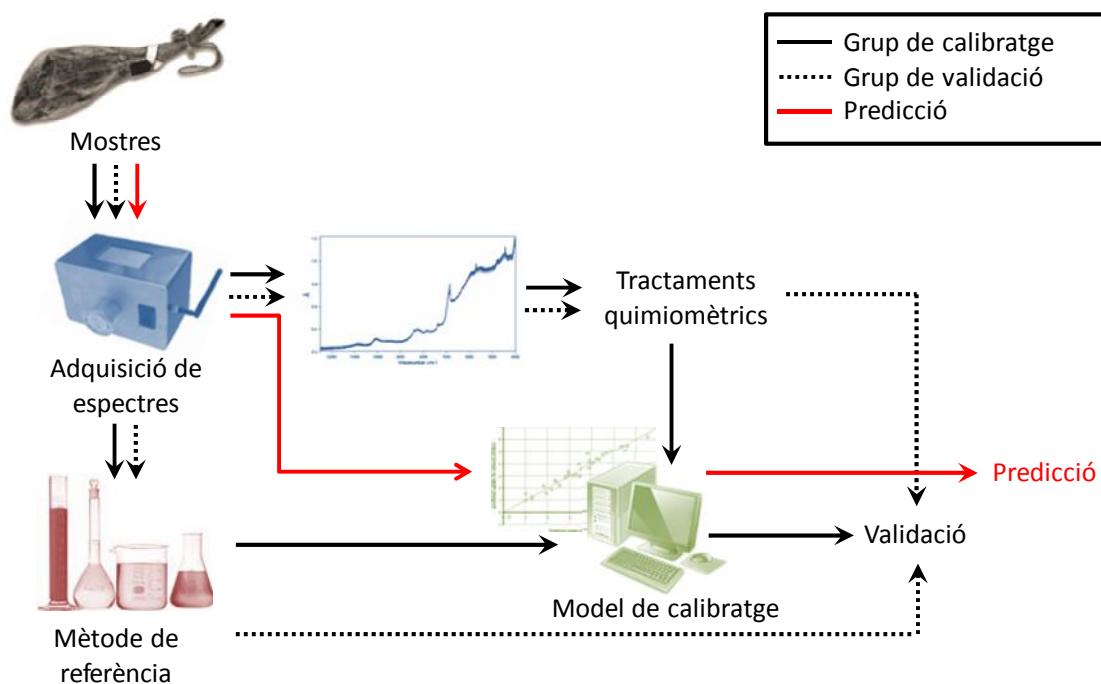


Figura 2.10. Diagrama amb els passos bàsics del procés de calibratge, validació i predicció (adaptació de Agelet i Hurburgh, 2010).

2.2.4.1. Selecció de mostres, mètodes de referència i dades espectrals

A l'hora de desenvolupar un model és molt important escollir el grup de calibratge adequat. En quant al nombre de mostres que s'han d'escollir no hi ha cap regla a seguir però es dona per vàlid que com a mínim hi ha d'haver unes 20 mostres per tal de fer estudis de viabilitat i calibratges inicials (Williams, 2001), mentre que per aconseguir models més robustos poden ser necessàries uns quants centenars de mostres. Alhora quant més complexes i heterogènies són les mostres (com és el cas de les agroalimentàries) més mostres es requeriran.

Un grup de calibratge ideal ha de cobrir la variabilitat química, física i espectral de la població a analitzar. La distribució dels valors de referència ha de ser uniforme, ja que en una distribució en forma de campana les mostres amb les concentracions més altes o més baixes tindran més rellevància en el model de calibratge, en detriment de la seva capacitat predictiva. Treballar amb un conjunt de calibratge inadequat ens conduirà a obtenir models amb baixa capacitat predictiva.

Habitualment es treballa amb una limitada disponibilitat de mostres i de pressupost. Com que els valors dels mètodes de referència no sempre es poden preveure i el cost econòmic pot ser molt elevat, s'han desenvolupat mètodes per seleccionar un conjunt de calibratge a partir únicament de les dades espectrals. Alguns mètodes utilitzen l'anàlisi de components principals (*principal component analysis* - PCA) dels espectres i un posterior *cluster analysis* de les dades per escollir quins són els espectres més adequats per a ser usats com a grup de calibratge (Naes, 1987; Naes, Isaksson, Fearn i Davies, 2002).

El PCA és una tècnica que projecta les dades espectrals a un nou espai de dimensions reduïdes. Les longituds d'ona del conjunt inicial de variables es projecten en el nou espai definit per un eix de components principals (PC). Els components principals es van creant consecutivament seguint la variabilitat de les dades en ordre descendent mantenint la ortogonalitat entre ells. Durant aquest procés, les dades inicials (absorbància a cada longitud d'ona), són substituïdes per un nou conjunt més reduït de variables no correlacionades (PC) (Agelet i Hurburgh, 2010).

La majoria dels mètodes de calibratge són molt sensibles a la aparició de *outliers*, aquestes mostres atípiques o valors extrems, poden ser-ho tant en els valors de referència com en les dades espectrals (Hubert, Rousseeuw i Van Aelst, 2008). Hi ha mètodes que poden ser utilitzats per a la avaluació de *outliers* potencials en els valors de referència. Per a les dades instrumentals, un simple control visual dels espectres pot permetre identificar possibles espectres anormals o amb un excés de soroll. Però una inspecció visual sovint no és suficient, i els possibles *outliers* poden no ser detectats fins que les dades no hagin estat pre-processades o no s'hagi realitzat un primer intent del calibratge.

Els mètodes de detecció de múltiples *outliers* ens poden donar una idea de com de diferent és una mostra de la resta. Tot i que això no faci que una mostra sigui necessàriament un *outlier*, si la mostra no s'adapta al model hi ha la possibilitat de que aquesta es pugui considerar atípica. La seva exclusió del conjunt de calibratge podria millorar el model de calibratge. No obstant això, si es retira, han de quedar suficients mostres similars en el conjunt de calibratge per evitar una reducció significativa de la representativitat d'aquell grup, especialment si es disposa de poques dades.

2.2.4.2. Pre-tractament d'espectres

Els mètodes de pre-processat espectral són un conjunt de procediments matemàtics que s'apliquen en els espectres abans de desenvolupar un model de calibratge. Aquests pre-tractaments matemàtics redueixen el soroll de fons i augmenten el senyal relacionat amb la informació química.

La correcció multiplicativa de la dispersió (*multiplicative scatter correction*, MSC) i la normalització vectorial (*standard normal variate*, SNV o VN) són dos mètodes molt utilitzats per reduir l'efecte de la dispersió als espectres. L'SNV centra i escala cada espectre de forma individual per fer que cada un tingui la mitjana igual a 0 i la desviació estàndard igual a 1. Mentre que l'SNV tracta els espectres independentment, l'MSC és més complex i depèn del conjunt dels espectres (Agelet i Hurburgh, 2010). Al aplicar MSC, primer es fa un espectre promig i posteriorment es fa una regressió per mínims quadrats parcials de cada espectre individual sobre l'espectre mig. En general, tots dos mètodes proporcionen els mateixos resultats per a la majoria dels casos (Danoa, Lister, Sanderson i Barnes 1994) com normalment passa amb tots els mètodes de pre-processat que pertanyen a la mateixa categoria. No obstant això, MSC mostra una major tendència a accentuar els valors extrems (*outliers*) (Fearn, Riccoli, Garrido-Baro i Guerrero-Ginel, 2009).

Els pre-tractaments poden ser molt útils, però sempre hi ha d'haver un equilibri entre la reducció de soroll i la pèrdua d'informació. Quan eliminem els efectes de la dispersió, els efectes de la senyal química també poden ser reduïts.

L'ús de derivades és una opció per corregir l'efecte de la superposició dels pics i eliminar el desplaçament de la línia de base dels espectres (desplaçament constant de la intensitat de línia de base en totes les longituds d'onada) i del pendent (la variació additiva de la intensitat de línia de base). Habitualment s'utilitza la primera o segona derivada i el mètode més comú és el de Savitzky-Golay. Segons Agelet i Hurburgh (2010), els calibratges que utilitzen derivades requereixen, en general, menys variables i els models resultants són considerats més robustos.

El tractament òptim en un conjunt d'espectres dependrà del tipus de senyal (transmissió, reflexió...), de les característiques de la mostra, de la conformació de l'instrument, i de l'aplicació o l'objectiu final (calibratge o discriminació) (Agelet i Hurburgh, 2010). No hi ha cap regla general per escollir el millor mètode, però en reflectància sovint s'usen mètodes que redueixin els efectes de dispersió de llum, com poden ser el MSC o el SNV.

De vegades, la capacitat predictiva d'un model pot empitjorar si apliquem massa pre-processats (suavitza excessivament el senyal), afectant la capacitat de model per a la predicció de noves mostres (Agelet i Hurburgh, 2010).

2.2.4.3. Els models de calibratge

Un model de calibratge correlaciona els espectres (originals o pre-processats) amb una o varies propietats fisicoquímiques de la mostra. Per poder realitzar això els softwares quimiomètrics han desenvolupat diferents mètodes de calibratge. La Regressió lineal múltiple (MLR), la Regressió de components principals (PCR), i la Regressió per mínims quadrats parcials (PLS) són els tres mètodes de calibratge més coneguts, i d'aquests el més habitual és el PLS. Tots tres treballen amb el supòsit que hi ha correlació lineal entre l'analit o propietat que es mesura i la seva absorbància d'acord a la llei de Beer.

El mètode MLR va ser usat en els primers treballs en NIR i és una extensió de la regressió de dues variables quan hi ha més de dues variables, però està limitada pel fet que no té en compte l'efecte de la col·linealitat i la co-dependència de les variables correlacionades. El mètodes PCR i PLS solucionen aquest problema. PCR és una aplicació directa de l'anàlisi de components principals (PCA), mentre que el PLS és una alternativa millorada del PCR desenvolupada per Wold al 1975 (Wold, 1975). El PLS fa la regressió de les dades projectades sobre una nova dimensió espacial però, a diferència del PCR, ho fa tenint en compte la informació de la matriu de valors de referència. La nova variable creada rep el nom de variable latent (LV) (en PCR rep el nom de component principal (PC)). El mètode PLS utilitza un nombre reduït de informació, ja que quan aquesta s'extreu en variables latents ho fa seguint la direcció de més a menys variabilitat de la informació de manera que les primeres LV contenen la major part de la informació rellevant, i les últimes contenen únicament soroll de fons. En cas de que el model es faci usant masses LV, el soroll de fons entra en el model, produint-se el fenomen conegut com sobreajustament, que condueix a una reducció de l'exactitud del model en les futures prediccions.

Hi ha diferents maneres per estimar el nombre més adequat de LV que es necessari usar en el model de calibratge. Una de les formes més habituals és fer diverses validacions creuades (*cross-validation*) per seleccionar el nombre de variables que doni l'error més baix de predicció. Fent el gràfic de l'error de predicció vs. el nombre de variables usades, hom pot

seleccionar visualment el primer valor que doni un error significativament més baix que l'anterior.

El mètode PLS és el més usat pel fet que l'algoritme és més ràpid i els models tenen una major precisió (Agelet i Hurburgh, 2010). Hi ha diversos mètodes basats en PLS (*modified PLS*, *hybrid PLS*, *robust PLS*) que poden millorar la precisió en conjunts de dades amb característiques específiques, per exemple molt sorolloses. Aquests mètodes, però, no acostumen a estar inclosos en els programaris quimiomètrics comercials.

2.2.4.4. Validació dels models

L'últim pas per determinar la idoneïtat del model de calibratge desenvolupat és la seva validació. Aquest pas és necessari, i s'ha de fer amb mostres ben distribuïdes en tot el rang químic i espectral, i que no hagin sigut usades en el procés de calibratge. Moltes vegades no és possible fer aquestes validacions independents, és per això que sovint s'utilitza la validació creuada per tenir una avaluació bàsica del model de calibratge. El funcionament del mètode de *cross validation* és mantenir una mostra o un grup de mostres fora del procés de calibratge i validar el calibratge desenvolupat amb la/les mostra/es excloses. Aquest procediment es realitza diverses vegades fins que totes les mostres han estat usades una vegada per testar el model. El model resultant segueix sense ser validat però si que ho han fet els diversos submodels desenvolupats. Els estadístics obtinguts en els processos de *cross validation* no poden ser comparats amb els estadístics obtinguts en processos de validació real. De fet els errors estàndard de validació creuada són sovint massa "optimistes" (Agelet i Hurburgh, 2010; Naes, Isaksson, Fearn i Davies, 2002). No obstant això, és preferible donar els estadístics de validació creuada que donar solament els estadístics de calibratge.

Els estadístics de validació més utilitzats en NIRS es presenten a la Taula 2.1. (adaptada de Agelet i Hurburgh, 2010). El coeficient de determinació (R^2) proporciona una estimació de quina quantitat de variació entre els valors predits i els de referència és explicada en front de la variació total. Segons alguns autors, aquest coeficient s'utilitza erròniament per a l'avaluació de la validació sense tenir en compte la gran dependència que té del rang dels valors de referència (Fean, 2002). L'error estàndard de predicció (RMSEP, o RMSECV en validació creuada) proporciona informació sobre la precisió del calibratge.

Finalment l'estadístic RPD (*residual predictive deviation* o *relative predictive determinant*) relaciona la capacitat del model per predir dades futures amb la variabilitat inicial de les dades de calibratge (Williams i Norris, 1987). Alguns autors (Williams, 2001; Cozzolino i Murray, 2002; Conzen, 2006) han definit els valors de RPD a partir dels quals els models obtinguts són idonis. Segons Williams (2001), valors superiors a 8 indiquen que el model es pot utilitzar per a qualsevol propòsit, mentre que valors per sota de 2,3 indiquen una pobra capacitat de predicció del model i desaconsella el seu ús. Cozzolino i Murray (2002) consideraven que una equació és acceptable si el valor de RPD és superior a 3. Conzen (2006) estableix com a norma de treball per la indústria alimentària que un mètode amb RPD entre 2,5 i 3 és vàlid per una primera aproximació, un $RPD > 3$ és vàlid per una aproximació més afinada, un $RPD > 5$ defineix un mètode apte per al control de qualitat, mentre que un $RPD > 8$ indica que el mètode és excel·lent per a totes les tasques analítiques.

Taula 2.1. Estadístics de validació més usats en NIRS.

Estadístic	Símbol	Equació
Coeficient de determinació	R^2	$R^2 = \frac{(\sum_{i=1}^n \hat{y}_i y_i - (\sum_{i=1}^n \hat{y}_i)(\sum_{i=1}^n y_i)/n)^2}{(\sum_{i=1}^n \hat{y}_i^2 - (\sum_{i=1}^n \hat{y}_i)^2/n)(\sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2/n)}$
Error estàndard de predicció	RMSEP	$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$
Relative prediction deviation	RPD	$RPD = \frac{SD_y}{SEP}$

\hat{y}_i = valor predit per a la mostra de validació i
 y_i = valor de referència de la mostra de validació i
 n = nombre de mostres del grup de validació
 SD_y = desviació estàndard de les mostres de referència del grup de validació

2.2.5. Avantatges i inconvenients

Els principals avantatges de l'espectroscòpia NIR per a la seva utilització per a l'anàlisi qualitatiu i quantitatiu són:

- És una tècnica no invasiva i no destructiva.
- La preparació i anàlisi de la mostra és ràpida i senzilla, i es realitza amb un mínim de manipulació.
- L'absència de reactius químics i materials per preparar la mostra fa que els costos d'aplicació de la tècnica siguin baixos i l'anàlisi pràcticament automàtic. La seva utilització no produeix cap residu.
- Amb una sola mesura es poden determinar simultàniament tots els components o paràmetres que hagin estat prèviament calibrats.
- Es poden determinar tant paràmetres químics com paràmetres físics.
- Els aparells i les sondes que s'utilitzen en espectroscòpia NIR són força robustos, això els fa idonis per processos de control *on-line* a temps real.
- En molts casos l'exactitud de la tècnica és comparable a la d'altres tècniques analítiques. Es pot millorar la seva precisió augmentant el tractament previ de la mostra.

La tècnica, però, també té una sèrie d'inconvenients:

- L'adquisició d'un espectrofotòmetre NIR és una inversió inicialment cara.
- La senyal NIR per si sola no dóna pràcticament cap informació i obliga a aplicar complexes tècniques quimiomètriques per tal de modelitzar les dades.

- El calibratge és un procés llarg i complex, ja que és necessari disposar de gran quantitat de mostres que han de cobrir un ampli rang de concentració del compost a analitzar. Moltes vegades no es disposa d'aquest rang de forma natural.
- El procés de calibratge ha de ser constant per així tenir en compte els progressius canvis del producte que s'analitza.
- No es poden analitzar mostres amb una variabilitat química o física no contemplada en el calibratge.
- Transferir calibratges d'un aparell a un altre és un procés complex.
- En general, la tècnica és poc sensible amb els components minoritaris.

2.3. Aplicacions de la tecnologia NIRS

L'ús de l'espectroscòpia NIR ha augmentat considerablement en els últims anys degut a les demandes de la indústria. La seva rapidesa (les mesures es realitzen en pocs segons) i naturalesa no destructiva l'han convertit en una tècnica susceptible de ser utilitzada tant per anàlisis qualitius com quantitius i en el control de qualitat o de processos. Entre les múltiples aplicacions s'inclouen les relacionades amb els sectors agroalimentari, la indústria química, petroquímica i tèxtil, medicina, farmàcia, cosmètica, biologia, i sectors relacionats amb el medi ambient. Pel que fa a indústries agràries i alimentàries, la tecnologia NIRS s'ha aplicat a l'anàlisi i control de pinsos i cereals, làctics, olis i grasses, carn i productes carnis, sucres, fruita, etc.

Aquesta revisió resumida repassa alguns dels estudis realitzats en carn i derivats carnis amb espectroscòpia NIR seguint l'estela de les revisions que en el seu moment va fer Collell, Comaposada, Gou, Picouet, Muñoz i Arnau (2008), Prevolnik *et al.* (2004), Prieto *et al.* (2009a) i Weerenentaphan, Downey, Allen i Sun (2011).

Els diferents estudis realitzats han demostrat gran capacitat de la tècnica en a la determinació quantitativa de components químics majoritaris (humitat, greix i proteïna) de la carn i els productes carnis i així substituir els llargs i costosos anàlisis de referència. Per contra, la capacitat del NIRS per a la determinació de paràmetres tecnològics i sensorials ha demostrat una menor fiabilitat. En general, per als paràmetres tecnològics i sensorials, la tecnologia NIRS s'ha demostrat efectiva com a instrument de classificació, i d'igual manera s'han obtingut bons resultats utilitzant-la en la discriminació entre les carns congelades i descongelades, diferents espècies animals o diferents races de carn.

2.3.1. Predicció de paràmetres químics

La capacitat de l'espectroscòpia NIR per predir els paràmetres químics majoritaris de la carn ha estat àmpliament descrita en nombrosos treballs. Tant en carn de vedella (Alomar, Gallo, Castaneda i Fuchslocher, 2003; Prieto, Andrés, Giráldez, Mantecón i Lavín, 2006), porc (Brøndum, Munck, Henckel, Karlsson, Tornberg i Engelsen, 2000; Ortiz-Somovilla *et al.*, 2007), pollastre i aus de corral (Abeni i Bergoglio, 2001; McDevitt, Gavin, Andrés i Murray, 2005), xai (Cozzolino, Murray, Scaife i Paterson, 2000; Viljoen, Hoffman i Brand, 2007), com en conill (Masonero, Xiccato, Dalle Zotte, Parigi Bini i Bergoglio, 1994) i estruç (Viljoen, Hoffman i Brand, 2005) es demostra una bona capacitat de l'espectroscòpia NIR. Tot i dependre de cada estudi, el valor del coeficient de determinació (R^2) per a la humitat, la proteïna i la grassa és alt (generalment superior al 0,80), en la majoria dels casos els errors es van situar entre el 0 % i el 2 %, i el quocient RPD per sobre de 3,0. En alguns casos (Brøndum *et al.*, 2000; Cozzolino, De Mattos i Martins, 2002; Ripoll, Albertí, Panea, Olleta i Sañudo, 2008) la predicció obtinguda no va ser tant reeixida degut, possiblement, a la poca variabilitat química present al grup de calibratge o l'excessiu error en els anàlisis de referència. Altres consideracions a tenir en compte són l'efecte positiu d'un correcte picat i homogeneïtzació de la mostra, o en cas de mostres no picades, la correcta tria del nombre de *scans* per espectre o de l'àrea de mesura.

Per altra banda, estudis realitzats amb intenció de correlacionar la espectroscòpia NIR amb paràmetres com per exemple cendres (Alomar *et al.*, 2003; Berzaghi, Dalle Zotte, Jansson i Andrighetto, 2005) colesterol (Berzaghi *et al.*, 2005), col·lagen (Alomar *et al.*, 2003; De Marchi, Berzaghi, Boukha, Mirisola i Gallo, 2007) i hidroxiprolina (González-Martín, Fernández-Bermejo, Hernández-Hierro i Sánchez-González, 2009) en general no van donar resultats satisfactoris. Els resultats descrits posen de manifest la baixa sensibilitat de la tècnica NIRS per determinar components minoritaris. Això seria degut a la fiabilitat del mètode de referència, a la poca variabilitat de contingut en les mostres o a la poca diferenciació espectral amb altres compostos similars. En el cas de les cendres això seria degut al fet que la radiació NIR no s'absorbeix en compostos inorgànics. Cas diferent al de les cendres és la determinació de NaCl. Pocs estudis s'han fet per determinar NaCl en productes carnis (Ellekjaer *et al.*, 1993; Prevolnik, Škrlep, Janeš, Velikonja-Bolta, Škorjanc i Čandek-Potokar, 2011). Tot i tractar-se d'un compost inorgànic, la determinació d'aquest paràmetre és possible degut a la interacció amb les molècules d'aigua.

Un altre paràmetre que s'ha estudiat és la composició d'àcids grassos de la fracció lipídica, molt relacionada amb la qualitat nutricional (González-Martín, González-Pérez, Álvarez-García i González-Cabrera, 2005; Pérez-Juan, Afseth, González, Díaz, Gispert, Font i Furnols, Oliver i Realini, 2010; Realini, Duckett i Windham, 2004). Els resultats confirmen la tecnologia NIR com un bon predictor de la composició del greix, essent més acurada la predicció per grups d'àcids grassos (saturats (AGS), monoinsaturats (AGMI) o poliinsaturats (AGPI)) que individualment.

2.3.2. Predicció de paràmetres tecnològics

No abunden els estudis que avaluïn la capacitat de l'espectroscòpia NIR per a predir característiques tecnològiques. Majoritàriament els resultats obtinguts mostren una limitada capacitat del NIRS en la predicció del pH (Andersen, Borggaard, Rasmussen i Houmøller, 1999; Meulemans, Dotreppe, Leroy, Istase i Cliquart, 2003), del color (Cozzolino, Barlocco, Vadell, Ballesteros i Gallieta, 2003; Liu, Lyon, Windham, Lyon i Savage, 2004) o de la capacitat de retenció d'aigua (Chan, Walker i Mills, 2002; Forrest, Morgan, Borggaard, Rasmussen, Jespersen i Andersen, 2000).

En quant a la determinació de pH, el fet de picar la mostra i la poca variabilitat en les mostres poden ser responsables de la baixa precisió (majoritàriament amb quocients RPD inferiors a 3). Els resultats obtinguts correlacionant l'espectroscòpia NIR amb la mesura instrumental del color (efectuada amb el mètode CIELAB (CIE, 1978)) són molt variables segons els autors, però majoritàriament tenen una capacitat de predicció baixa (amb valors de RPD < 2). Finalment, la capacitat de retenció de l'aigua (CRA) es podria determinar indirectament amb NIRS al estar relacionada amb la concentració i conformació de les proteïnes, el greix intramuscular i l'aigua, però els diferents estudis demostren una limitada capacitat del NIRS en la seva predicció tot i que els resultats obtinguts varien segons la tècnica utilitzada (*press loss*, *drip loss* o *cook loss*). La heterogeneïtat de les mostres analitzades, la baixa precisió del mètode de referència, les variacions de temperatura o la baixa variabilitat espectral podrien ser les causes de la baixa precisió dels models obtinguts.

2.3.3. Predicció de característiques sensorials

Un nombre significatiu d'estudis han avaluat la possibilitat de relacionar l'espectroscòpia NIR amb paràmetres sensorials, especialment amb la tendresa (*tenderness*) de músculs de vedella. La tendresa és un paràmetre molt important en l'acceptabilitat del producte pel consumidor i la seva determinació és lenta i costosa al tractar-se d'una propietat sensorial la valoració de la qual és efectuada per un panell de tastadors entrenats o per mesures instrumentals que permeten determinar la resistència mecànica de la carn com en la tècnica *Warner-Bratzler shear force* (WBSF).

Els resultats obtinguts en diferents estudis on es pretenia determinar WBSF amb tecnologia NIRS han demostrat una limitada capacitat de predicció d'aquest paràmetre sensorial (Liu, Lyon, Windham, Realini, Pringle i Duckett, 2003; Venel, Mullen, Downey i Troy, 2001). Segons Prieto *et al.* (2009a) això pot ser degut a múltiples factors: una limitada variació en les dades de referència de WBSF, una excessiva variació en els valors mesurats per una mateixa mostra, o l'ús (en alguns estudis) de mostres homogeneïtzades no adequades per l'anàlisi WBSF.

Els estudis realitzats amb intenció de relacionar el NIRS amb característiques sensorials determinades per un panell de tastadors (tendresa, sucositat, cohesivitat, flavor, acceptabilitat...) han obtingut en general resultats pobres (García-Rey *et al.*, 2005; Prieto, Ross, Navajas, Nute, Richardson, Hyslop, Simm i Roehe, 2009b) possiblement degut, en alguns casos, a la poca variabilitat de les mostres analitzades, al fet que en molts estudis les mostres usades en l'anàlisi sensorial no són exactament les mateixes usades per la determinació NIR, a les variacions de les mesures dels tastadors i a la discontinuïtat de les valoracions.

En un altre camp d'aplicació, alguns estudis han confirmat que la tecnologia NIR és adequada per agrupar i classificar la carn segons la seva tendresa o altres paràmetres sensorials (Park, Chen, Hruschka, Shackelford i Koohmaraie, 1998; Ortiz *et al.*, 2006). Així doncs, la selecció de la carn amb NIRS en base a les seves característiques sensorials és un camp d'aplicació més adequat que la determinació dels valors particulars.

2.3.4. Categorització de la carn i els productes carnis amb NIRS

L'espectroscòpia NIR ha demostrat ser de gran utilitat a l'hora de classificar la carn en base a diversos paràmetres que permeten diferenciar l'espècie animal (Ding i Xu, 1999; Cozzolino i Murray, 2004), classificar en funció de races o músculs (Alomar *et al.*, 2003; Ding, Xu i Chan, 1999), categories o règims alimentaris (Fumière, Sinnaeve i Dardenne, 2000; Pla, Hernández, Ariño, Ramírez i Díaz, 2007) i inclús discriminar els animals portadors de un gen concret (Josell, Martinsson, Borggaard, Andersen i Tornberg, 2000).

En la línia i amb l'objectiu d'evitar frau, el NIRS ha servit per detectar hamburgueses de vedella adulterades (Ding i Xu, 2000), detectar l'ús fraudulent de promotors del creixement en bestiar boví (Berzagi, Segato, Cozzi i Andrighetto, 2006), o separar llonganisses genuïnament 100% porc ibèric d'altres amb diferents proporcions de carn d'altres races (Ortiz-Somovilla, España-España, De Pedro-Sanz i Gaitán-Jurado, 2005). També s'han obtingut bons resultats en diferents estudis realitzats amb la finalitat de diferenciar entre carn fresca, congelada i descongelada (Thyholt i Isaksson, 1997; Downey i Beauchêne, 1997).

Per acabar, com ja s'ha apuntat anteriorment, diferents estudis s'han centrat a classificar la carn o els productes carnis en funció de determinats paràmetres de qualitat, com la capacitat de retenció d'aigua (Geesink, Schreutelkamp, Frankhuizen, Veder, Faber, Kranen i Gerritzen, 2003; Savenije, Geesink, Van der Palen i Hemke, 2006), o paràmetres sensorials com la tendresa (Meullenet, Jonville, Grezes i Owens, 2004; Rødbotten, Mevik i Hildrum, 2001) o la pastositat i el color defectuós del pernil curat (García-Rey *et al.*, 2005).

2.4. Aplicació *on-line*

La espectroscòpia d'infraroig proper és una tècnica ràpida, no destructiva i no invasiva que gràcies a la utilització de sondes de reflectància de fibra òptica es pot aplicar *on-line* i *at-line* en una gran varietat de determinacions en un entorn de producció (contingut d'humitat (% base seca o humida), contingut de greix o d'oli, contingut de proteïnes, sucres...). Els sensors NIR poden ser fabricats amb materials resistents i adequats per al seu ús en línies de producció d'aliments com l'acer inoxidable i polímers de seguretat alimentària.

La primera aplicació *on-line* a la indústria càrnia va ser desenvolupada per Isaksson, Nilsen, Tøgersen, Hammond i Hildrum (1996) per determinar humitat, proteïna i greix en carn picada que es movia a través d'una cinta transportadora. Posteriorment, altres treballs (Anderson i Walker, 2003; Hildrum, Nilsen, Westad i Wahlgren, 2004; Tøgersen, Isaksson, Nilsen, Bakker i Hildrum, 1999; Tøgersen, Arnesen, Nilsen i Hildrum, 2003) han continuat en aquesta línia.

2.4.1. Mesura *on-line* vs. mostrejat *off-line* i *at-line*

En qualsevol tecnologia que s'utilitzi per a la mesura de paràmetres d'un procés, l'elecció entre l'aplicació en continu (*on-line*) o el mostrejat *at-line* dependrà de diversos factors, com per exemple el cost que suposa, la ubicació de la mesura o si es requereix homogeneïtzació prèvia de la mostra perquè sigui representativa. Les mesures *on-line* ofereixen la possibilitat d'automatitzar el control del procés.

A la Figura 2.11. s'exemplifica què pot passar quan un paràmetre de control del procés es controla utilitzant un mètode de mostreig convencional. La línia verda indica el nivell del valor, mentre que les línies vermelles discontinues indiquen els límits crítics superior i inferior per al procés. En l'exemple les quatre mostres s'agafen a intervals regulars i es mesuren *off-line*. En les dues primeres mesures el valor del paràmetre està dins dels límits crítics, però la tercera mesura es troba fora dels límits indicats. Si quan es realitza la quarta mesura el procés ha tornat als límits establerts, el mètode de mostreig haurà ocasionat una quantitat de producte eliminat (producció entre les dues mesures acceptables) on s'hi inclou una gran quantitat de producte correcte. Només es pot minimitzar la pèrdua de producte augmentant la velocitat i freqüència de la presa de mostres i dels anàlisis. Si les mesures són *at-line*, obtindrem els resultats més ràpidament del que si les mostres han de ser enviades a un laboratori pel seu anàlisi *off-line* que, a més requereix de tècnics amb certa experiència.

A la Figura 2.12. es mostra la situació per al mateix procés, però aquesta vegada la mesura es fa utilitzant un mètode continu *on-line* vinculat al sistema de control del procés. Encara que hi hagi variacions en el paràmetre a controlar, si el procés arriba al límit especificat el sistema de control corregeix les condicions del procés (per exemple condicions d'assecat) per mantenir el procés dins dels límits permesos. Això significa que no hi ha producte eliminat, ja que no s'arriba mai a estar "fora d'especificacions". Fer les mesures *on-line* té un altre benefici, ja que al estar en constant funcionament no depèn de la intervenció humana que podria ocasionar errors de mostreig alhora que tampoc requereix cap coneixement específic de l'operador.

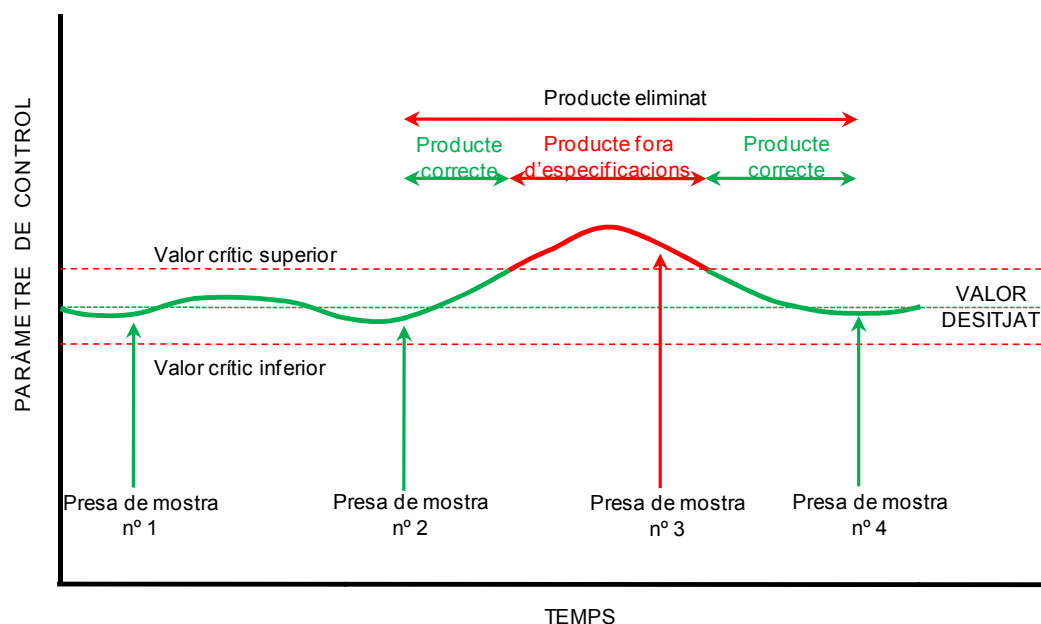


Figura 2.11. Control de producte/procés per mostreig a intervals regulars (adaptació de Bulgin, 2010).

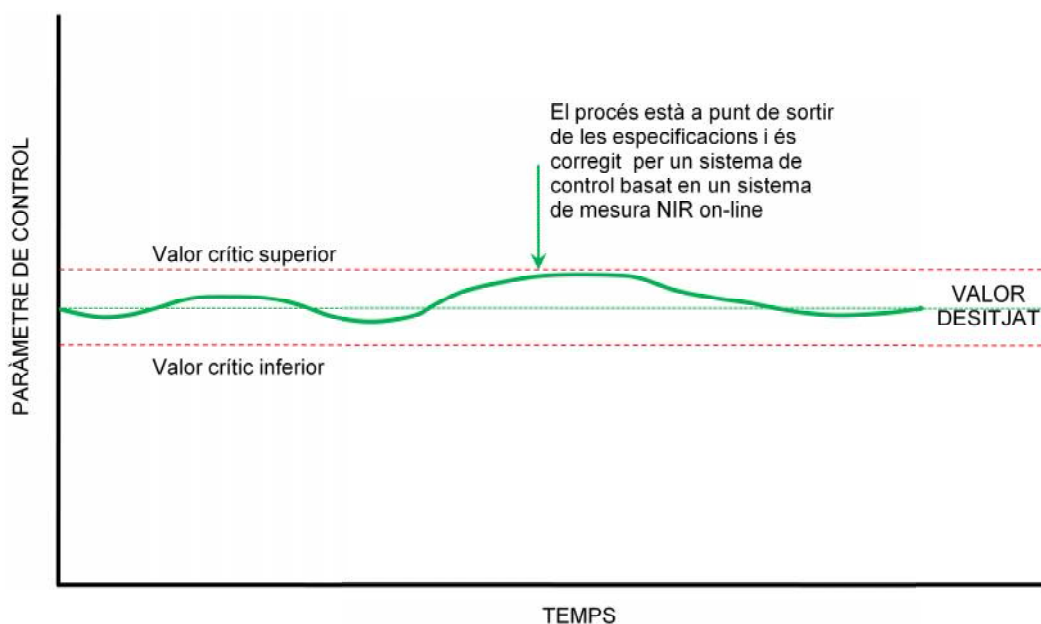


Figura 2.12. Mesura *on-line* a temps real amb control automatitzat (adaptació de Bulgin, 2010).

Tot i els seus avantatges, les mesures *on-line* tenen complicacions associades: L'equip ha de ser capaç de mesurar sempre a la mateixa posició del producte i la mesura ha de ser prou ràpida i ha de tenir suficient resolució per facilitar mesures en temps real. Les mesures han de ser precises, repetibles, fiables, sense tendència a desviacions i no han d'estar influïdes per les variacions de les condicions ambientals en les línies de producció (il·luminació, variacions de

temperatura, variacions de humitat relativa...). Per exemple, els canvis en la determinació de la humitat han de ser deguts a canvis en el contingut d'aigua del producte i no a canvis de la humitat relativa de la zona pròxima al producte. Alhora les variacions en el si del producte també poden influir en la precisió de mesura, s'han de tenir en compte les variacions estacionals o dins del lot, la mida de partícula de la mostra i les diferents mides o alçades del producte que influencia la distància de mesura. Finalment, la tecnologia de mesura ha de ser capaç d'integrar-se en el sistema de control de producció existent.

III. PLANTEJAMENT I ESTRUCTURA GENERAL DEL TREBALL

En relació amb els objectius plantejats a l'Apartat I (veure pàgina 17), tot seguit es presenten els resultats obtinguts i recollits en quatre articles científics, tres publicats i un de enviat a revistes indexades. Els articles es presenten de manera que es pugui tenir una visió més clara del procés d'estudi, la qual cosa no coincideix amb l'ordre cronològic de publicació.

L'estudi es va realitzar en 4 etapes les quals van generar una publicació científica diferent. En el primer treball (**Article 1**) es va fer un estudi preliminar de la tecnologia NIRS estudiant la capacitat de predicció d'alguns paràmetres relacionats amb el procés d'assecat (a_w , contingut d'humitat i contingut de NaCl) en mostres picades de la part superficial de llonganisses. En aquest estudi es van provar dues modalitats de mesura basades en dues sondes de reflectància diferents. Els resultats obtinguts en aquesta primera publicació ens van servir per assentar les bases per passar a treballar amb producte sencer. Aquest fet ens va portar a desenvolupar el segon i el tercer treball en el que es mostrejaven peces senceres sense ser homogeneïtzades (pernil curat i llonganissa) que van conduir a obtenir dues publicacions més. L'objectiu principal va ser comprovar si el sistema era útil en peces senceres de pernil (**Article 2**) i llonganissa (**Article 3**).

En el segon treball es defineix la metodologia a utilitzar, definint-se el nombre d'espectres ideal per a desenvolupar i validar models, i es determinen zones espectrals relacionades amb els processos de maduració dels pernills. En el tercer treball es van comparar tres espectrofotòmetres diferents, es van determinar quines són les zones concretes d'absorció NIR que estan directament relacionades amb el producte analitzat i es van posar de manifest algunes variacions espectrals relacionades amb l'assecat de les llonganisses. En aquests dos treballs es van obtenir models predictius útils per poder ser utilitzats en qualsevol etapa del procés, des de producte fresc fins a producte acabat, demostrant-se, en els dos casos, la utilitat del sistema per predir paràmetres relacionats amb el procés d'assecat i la seva aplicabilitat per ser usat *on-line* com a sistema de control de l'evolució del procés d'assecat.

Paral·lelament, un cop comprovat que la tecnologia NIRS ens permetia fer una ràpida determinació de propietats superficials amb suficient precisió, es va desenvolupar i provar un sistema de control *on-line* de l'assecat de llonganisses en funció del valor de a_w superficial determinat amb NIRS. L'últim treball presentat (**Publicació addicional - Article 4**) ens mostra els resultats d'una experiència on la informació obtinguda per una sonda connectada a un espectrofotòmetre NIR s'enviava a un ordinador que controlava el procés d'assecat tot modificant els valors de consigna de l'assecador.

La Figura 3.1. mostra tot el procés experimental realitzat de forma esquemàtica.

La descripció detallada de la metodologia usada en cada etapa es mostra a cada un dels articles que conformen aquesta tesi doctoral.

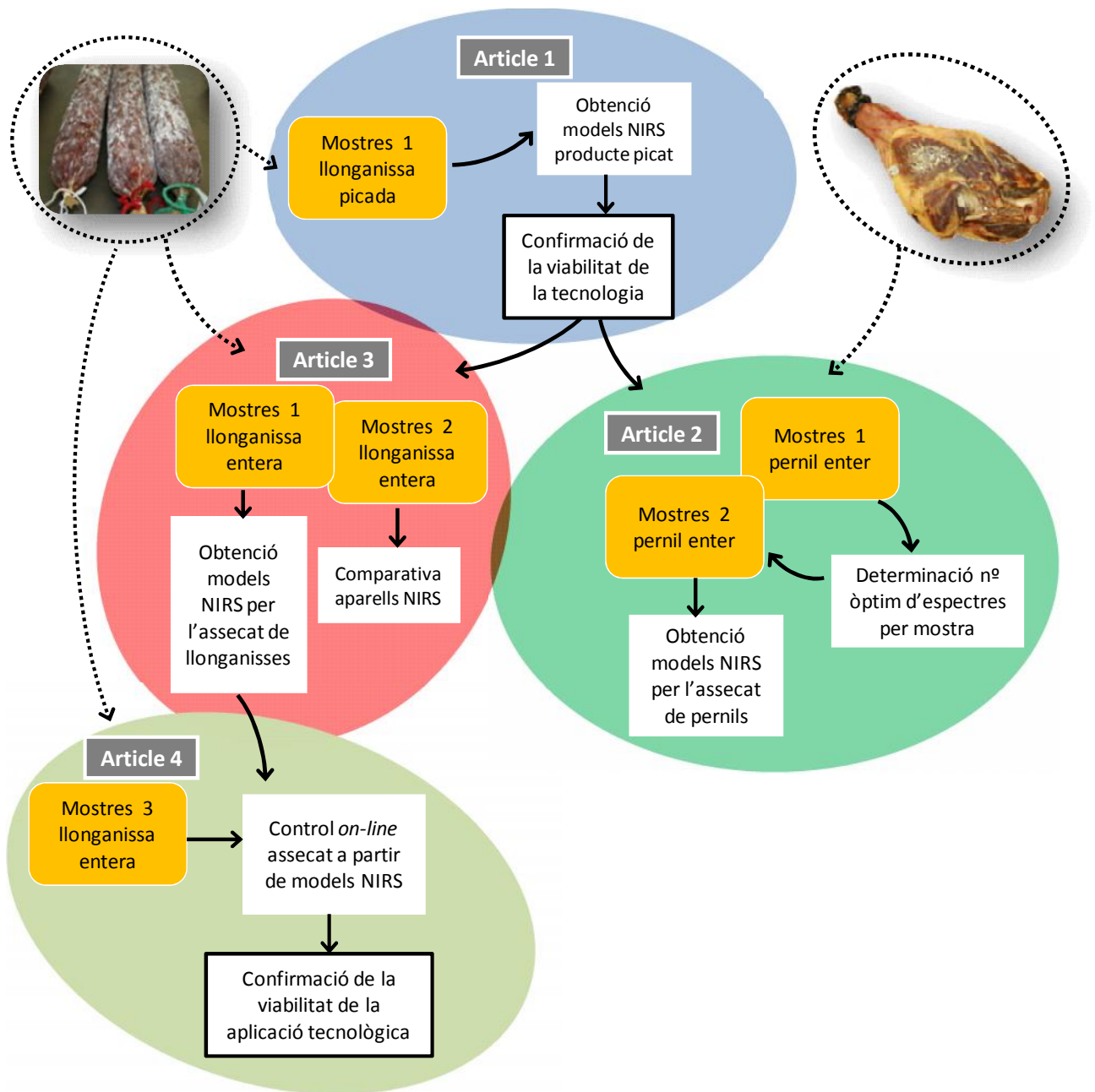


Figura 3.1. Esquema del procés experimental realitzat.

IV. PUBLICACIONS

Article 1

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

Carles Collell, Pere Gou, Pierre Picouet, Jacint Arnau, Josep Comaposada. "Feasibility of near-infrared spectroscopy to predict water activity and moisture and NaCl contents of fermented pork sausages. *Meat Science*. Vol. 85, issue 2 (June 2010) : p. 325-330

<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.01.022>

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309174010000252>

Copyright © 2010, Elsevier

Abstract

The feasibility of near-infrared spectroscopy (NIR) for predicting parameters related to the drying process of fermented sausages (water activity (a_w), moisture, and NaCl contents) was assessed. A FT-NIR spectrometer and two spectra acquisition setups with contact and remote probes were tested. NIR calibration models were developed using 207 samples scanned between 12,000 and 4000 cm^{-1} (833–2500 nm) in reflectance mode. Partial least squares (PLS) regression was used to process spectra and develop calibrations. Predictive models for moisture, a_w and NaCl yielded 0.997, 0.988 and 0.974 determination coefficients in prediction (R_p^2) respectively with the on-contact probe method, and 0.998, 0.985 and 0.974 respectively with the remote measurement head method. Furthermore 0.675, 0.006 and 0.117 root mean square errors of prediction (RMSEP) were achieved with the contact probe method, and 0.622, 0.007 and 0.116 with the remote measurement head method. The results confirmed that NIR spectroscopy is a useful technique for predicting moisture and NaCl and suggest it could also be useful to predict a_w on the surface of fermented sausages. Both setups are appropriate for further on-line applications for monitoring drying processes in a non-destructive way with non-significant differences in the predictive accuracy.

Keywords

- Near-infrared spectroscopy (NIR);
- Fermented sausages;
- Water activity;
- Moisture;
- NaCl;
- Predictive models

Article 2

Collell, C., Gou, P., Arnau, J. and Comaposada, J. (2011) - Non-destructive estimation of moisture, water activity and NaCl at ham surface during resting and drying using NIR spectroscopy. *Food Chemistry*, 129, 601-607.

Carles Collell, Pere Gou, Jacint Arnau, Josep Comaposada. "Non-destructive estimation of moisture, water activity and NaCl at ham surface during resting and drying using NIR spectroscopy". *Food chemistry*. Vol. 129, issue 27 (November 2011) : p. 601-607

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461100639X>

<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.073>

Copyright © 2011, Elsevier

Abstract

This paper describes the ability of near infra-red reflectance (NIR) spectroscopy to predict moisture, water activity (a_w) and NaCl content at the surface of dry-cured ham during the process. A Fourier Transform (FT) NIR spectrometer and two probes (on-contact and remote) were tested directly on the surface (*gracilis* muscle) of 98 hams during the process. The highest precision was achieved when two spectra per sample were used in the predictive model development. The models based on the remote measurement probe yielded acceptable results with determination coefficients (r^2) of 0.93, 0.62 and 0.91 and residual predictive deviation (RPD) of 3.74, 1.63 and 3.33 for moisture, a_w and NaCl content, respectively. These results show that NIR measurements could be included in the control system of the resting and drying processes to prevent crusting in dry-cured ham.

Highlights

► NIRS evaluation of dry-cured ham requires to take two spectra per sample. ► NIR models on *gracilis* muscle can control the drying process avoiding crusting. ► Absorption band at 5150 cm^{-1} is related with appearance of moulds on the surface.

Keywords

- Dry-cured ham;
- Near infra-red reflectance (NIR) spectroscopy;
- Moisture;
- Water activity (a_w);
- NaCl;
- Partial least square (PLS) regression;
- Drying process

Article 3

Collell, C., Gou, P., Picouet, P., Arnau, J., Muñoz, I. and Comaposada, J. - NIR technology for on-line determination of superficial a_w and moisture content during the drying process of fermented sausages. Food Chemistry (acceptat per a la seva publicació).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

**NIR technology for on-line determination of superficial a_w and
moisture content during the drying process of fermented sausages**

Carles Collell, Pere Gou, Jacint Arnau, Israel Muñoz and Josep Comaposada *

IRTA. Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries, Food Technology

Finca Camps i Armet, E-17121 Monells, Catalonia (Spain)

* josep.comaposada@irta.cat Tel.: +34 972 630 052: fax: +34 972 630 980

25 **Abstract**

26 Three different NIR equipment were evaluated based on their ability to predict
27 superficial water activity (a_w) and moisture content in two types of fermented sausages
28 (with and without moulds on surface), using partial least squares (PLS) regression
29 models. The instruments differed mainly in wavelength range, resolution and
30 measurement configuration. The most accurate equipment was used in a new
31 experiment to achieve robust models in sausages with different salt contents and
32 submitted to different drying conditions. The models developed showed determination
33 coefficients (r^2_p) values of 0.990, 0.910 and 0.984, and RMSEP values of 1.560 %,
34 0.220 % and 0.007 for moisture, salt and a_w respectively. It was demonstrated that NIR
35 spectroscopy could be a suitable non-destructive method for on-line monitoring and
36 control of the drying process in fermented sausages.

37

38

39

40 **Keywords:** NIR spectroscopy, fermented sausages, instrument comparison, water
41 activity, moisture, NaCl, partial least square regression, drying process.

42

43

44

45

46

47

48

49

Publicació addicional

Stawczyk, J., Muñoz, I., Collell, C., and Comaposada, J. (2009) - Control system for sausage drying based on on-line NIR a_w determination. *Drying Technology*, 27, 1338-1343.

Jan Stawczyk, Israel Muñoz, Carles Collell, Josep Comaposada. "Control system for sausage drying based on on-Line NIR a_w determination". *Drying Technology*. Vol. 27, issue (2009) : p. 1338-1343

<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07373930903383620>

<http://dx.doi.org/10.1080/07373930903383620>

Version of record first published: 04 Dec 2009

Abstract

Advanced control technologies have been used to monitor and control the process of drying of dry-cured meat products. The near-infrared sensor (NIR) system provides the controller with up-to-date information on the product. A control algorithm has been written in LabVIEW and runs on a programmable automation controller (PAC), Compact FieldPoint, by National Instruments. Using the on-line information from the probes and NIR, the controller calculates and modifies air relative humidity set points to properly develop the process of pork sausage drying, which enables maintaining the required superficial water activity of dry pork sausage.

V. DISCUSSIÓ GENERAL

En aquest capítol es discuteixen conjuntament els resultats més rellevants dels estudis realitzats. Tot i que aquests resultats ja han estat discutits separatament en els articles, l'objectiu d'aquesta secció és aportar una visió general i integradora dels resultats publicats.

Aquest treball ha pretès estudiar la capacitat de la tecnologia NIRS en la seva aplicació concreta en l'assecat dels productes carnis crus-curats. L'objectiu principal era obtenir models de predicció que ens servissin per determinar si la tecnologia era adequada per poder ser usada com a eina de control dels processos d'assecat. En els diferents experiments, a més d'obtenir models, també s'han plantejat qüestions relacionades amb la metodologia a aplicar per optimitzar l'ús d'aquesta tecnologia:

- a) En el primer article un estudi preliminar amb producte picat va servir per provar dues maneres de treballar basades en sondes diferents. Es va veure com la sonda de treball a distància, amb unes característiques físiques més adaptades al tipus de mostra, millorava els resultats de la sonda de contacte. La poca diferència entre els resultats va fer que es continués experimentant amb les dues sondes. Però, de fet, en proves posteriors on s'ha aplicat la tecnologia com a sistema de control (Publicació addicional – Article 4) només s'ha treballat amb la sonda de treball a distància.
- b) En el segon article es va estudiar el nombre d'espectres que s'han de registrar i *promitjar* tant en el desenvolupament dels models com en el seu posterior ús. També es va veure l'efecte tèrmic que tenia sobre la mostra realitzar més d'un espectre. Així doncs, a diferència del que a priori es podia pensar, realitzar molts espectres sobre una mateixa mostra no millora els resultats i en canvi provoca un important augment de la temperatura a la superfície de la mostra, alhora que augmenta el temps total de presa de dades espectrals.
- c) En el tercer article es van poder provar diferents models de espectrofotòmetres NIR amb característiques diverses. Es va escollir un dels aparells com a òptim però els resultats obtinguts van mostrar que tot i les variacions tècniques no hi havia una gran diferència en els resultats finals.

De forma global els tres primers articles que integren aquesta memòria han proporcionat resultats similars demostrant que la tecnologia NIRS pot ser usada per predir paràmetres superficials relacionats amb el procés d'assecat.

L'estudi s'ha completat amb un últim treball on un sistema de control *on-line* basat en la informació provinent d'un aparell NIRS s'usava per controlar i modificar la humitat relativa de l'aire d'un procés d'assecat. El sistema de control utilitzava un dels models obtinguts per a la predicció de a_w amb l'objectiu de conduir convenientment el procés d'assecat de llonganisses tot mantenint els valors d' a_w superficial requerits en cada etapa del procés.

A partir d'aquí la discussió es divideix en tres apartats on es comenten aspectes comuns apareguts en els articles i que mereixen ser discutits conjuntament. En un primer apartat s'analitzen els espectres i les seves particularitats. Al segon apartat es comenten conjuntament els resultats dels models obtinguts en els diferents articles. Finalment, al tercer apartat es plantegen algunes consideracions a tenir en compte en futures aplicacions.

Anàlisi dels espectres. Característiques pròpies del producte i del procés d'assecat.

Un anàlisi visual inicial dels espectres previ a qualsevol tractament matemàtic i estadístic permet obtenir certa informació sobre el comportament de la tecnologia NIRS i particularment de l'aparell usat (Matrix-F de Bruker) en relació amb els productes amb els que s'ha treballat i amb el procés d'assecat d'aquests productes.

En els tres primers articles s'inclouen diferents figures en les que es mostren els espectres de reflectància originals sense pretractament. A l'article 1 (Figura 2) es mostren espectres originals de la mostra picada de la part externa de llonganisses. A l'article 2 (Figures 2 i 3) es mostren espectres originals de la superfície del múscul *gracilis* en pernils enters, mostrant-se les diferències degudes a l'aparició de fongs i les degudes a la variació del producte durant l'assecat. A l'article 3 (Figura 2) es mostren espectres originals de la superfície de llonganisses enters destacant-se les diferències degudes a l'aparició de fongs.

D'entrada es va constatar que les dues sondes amb les que es va treballar tenen variacions significatives en la quantitat de senyal que capten i que aquestes diferències no són homogènies en tot el rang espectral. A l'article 1 (Figura 2) es mostra com la sonda de treball remot emfatitza més les diferències (pics i valls) de l'espectre que no pas la sonda de contacte. Alhora, la sonda de treball remot obté una senyal de reflectància més potent a la regió entre 12.000 i 7.500 cm^{-1} que la que s'obté amb la sonda de contacte, mentre que a la resta de l'espectre NIR (entre 7.500 i 4.000 cm^{-1}) aquestes diferències no són tant evidents. Aquesta diferència de senyal obtinguda en la regió més propera al visible es dona en tots els productes i en totes les presentacions (producte picat i producte enter).

Aquestes variacions en els espectres s'expliquen pel fet que la sonda de treball remot té un poder de il·luminació major. Això fa que, per una banda, hi hagi una major absorció d'energia per part dels enllaços tipus -CH, -NH, -OH i -CO presents a la mostra i, per tant, una major claredat dels pics i valls de l'espectre en relació amb les zones més planes que no s'associen a cap enllaç. Per altre banda, el fet que s'incrementi la senyal global que arriba al detector indica que, en aquesta zona inicial de l'espectre, bona part de l'energia irradiada retorna en forma de reflexió especular que, com ja s'ha comentat a la introducció, no aporta cap informació sobre les característiques químiques de la mostra i pot provocar interferències en el detector. Això explica el fet que les zones escollides en els models de predicció descartin aquesta zona amb facilitat i tendeixin a utilitzar o bé tot el rang espectral o bé la zona entre 7.500 i 4.000 cm^{-1} que és la zona on el detector és tècnicament més eficient.

Finalment també és convenient comentar que les zones finals del rang espectral de l'aparell i més concretament la zona entre 4.300 i 4.000 cm^{-1} presenten una relació senyal-soroll molt baixa i, per tant, es descarten a l'hora de crear models. Veient això, i amb l'experiència adquirida es pot concloure que es podria treballar perfectament amb un rang espectral més

estret, entre 7.500 i 4.300 cm^{-1} sense perdre informació rellevant ni condicionar la robustesa dels models, alhora que es milloraria la velocitat en la adquisició de dades i en els tractaments matemàtics.

Analitzant les diferències espectrals entre els diferents productes i les diferents presentacions no s'observen grans diferències. En els espectres de les llonganisses s'observa que tant els de mostra picada (article 1 - Figura 2) com els de producte enter (article 3 - Figura 2) no difereixen significativament. Més diferències s'observen al comparar espectres de producte diferent. Els espectres de pernils enters (article 2 - Figura 2) tenen les zones d'absorció menys marcades que les dels espectres de les llonganisses enteres. Probablement això és degut a que en el cas dels pernils es mesura una peça muscular, mentre que en el cas de la llonganissa es mesura un producte carni on les peces musculars han estat prèviament picades.

Independentment de les diferències de forma dels espectres de diferents productes i diferents presentacions, tots tenen en comú unes regions espectrals d'absorció de radiació (mostrades com a valls en els espectres de reflexió) que bibliogràficament s'han relacionat amb sobretons de l'aigua (al voltant de 10.700, 10.250, 6.800 i 5.150 cm^{-1}) i amb sobretons de greix o àcids grassos (al voltant de 8.300, 5.780 i 5.675 cm^{-1}).

En relació a aquestes zones espectrals s'ha observat que a la zona al voltant de 5.150 cm^{-1} hi ha una zona d'alta absorció de radiació que de forma general es relaciona amb un sobretò del grup -OH (i per tant amb el contingut d'aigua). A la pràctica s'ha observat que, tant en llonganisses com sobretot en pernils, aquesta zona està molt relacionada amb l'aparició de fongs del gènere *penicillium* sobre el producte. Alguns autors (Dufour, 2009) han assenyalat aquesta zona com una zona d'absorció de compostos amb grup carbonil com seria el cas d'alguns esters d'àcids orgànics que poden aparèixer lligats al desenvolupament de fongs sobre la matriu càrnia.

Una altra conseqüència sobre l'espectre NIR que té l'aparició de fongs a la superfície dels productes carnis és l'augment de la senyal global que arriba al detector en els espectres de reflexió. Això seria degut a un increment del component especular de la radiació que retorna al detector i que no aporta informació útil pel desenvolupament de models predictius.

En tot cas, l'augment de l'absorció a la zona de l'espectre pròxima a 5.150 cm^{-1} provocada per un canvi químic i l'augment global de la reflexió provocada per un canvi físic podria servir com a indicador qualitatiu de l'aparició de fongs al producte. Això es podria usar per desenvolupar mètodes qualitius de discriminació de producte i mètodes quantitius més acurats, en funció de l'aparició o no d'aquests fongs.

També s'ha observat, en les mostres de pnil, l'aparició de dues zones d'absorció a 5.783 i a 5.678 cm^{-1} que apareixen quasi exclusivament quan el múscul *gracilis* té un contingut més elevat de greix intramuscular (*vetejat*), quan hi ha greix subcutani sobre del múscul, quan apareix el fenomen del goteig de greix (*oil drip*) i, sobretot, quan el pnil és engrassat en la seva última fase de maduració. Aquestes zones s'han relacionat bibliogràficament (Cozzolino i Murray, 2004) amb l'absorció de radiació NIR per part dels àcids grassos. Similar al que passa amb els fongs, aquest augment de l'absorció en una zona particular de l'espectre podria ser útil per millorar o desenvolupar nous models qualitius o quantitius.

Finalment, al comparar l'evolució dels espectres en el procés d'assecat de les llonganisses, s'ha observat que es produeix una reducció en la quantitat de senyal captada pel detector a mesura que avançava el procés. Paral·lelament, es visualitza la aparició d'una nova banda d'absorció a 10.700 cm^{-1} que apareix en les mostres més seques. La visualització d'aquesta zona espectral és deguda, probablement, a la disminució de la senyal especular a la regió on aquest component és més elevat (entre 12.000 i 7.500 cm^{-1}) que no pas a l'aparició d'una banda que es pugui relacionar amb els canvis físico-químics deguts a l'assecat del producte.

Comparativa dels models obtinguts.

Com ja s'ha comentat anteriorment, les zones escollides en el desenvolupament de models de predicció tendeixen a utilitzar o bé tot el rang espectral o bé la zona entre 7.500 i 4.000 cm^{-1} . Pel que fa als pretractaments usats s'observa que la primera derivada és més utilitzada en els models per producte picat i també en els models de llonganisses enteres creats a partir de espectres obtinguts amb la sonda de contacte. Per altre banda, la primera derivada no dona tants bons resultats i quasi no es fa servir en els models desenvolupats en peces enteres de pernil.

També s'observen certes diferències en quan als pretractaments de correcció de la línia de base usats en relació al producte. Si, per una banda, la normalització vectorial (VN) és un pretractament comú en els dos productes, la correcció multiplicativa de la dispersió (MSC) no es fa servir en els models de pernil on el sistema té una major tendència a usar la normalització de mínims i màxims (Min-Max N.).

La discussió de les causes d'aquestes diferències en els pretractaments usats és bastant complexa i requeriria entrar a fons en conceptes matemàtics i quimiomètrics molt allunyats de l'objectiu principal d'aquesta tesi. Tot i això, s'ha observat que els models desenvolupats per predir NaCl en el tercer treball (article 3 - taula 4) no requerien mètodes que disminuïssin el *light scattering*, això ens pot indicar que de fet la concentració de NaCl pot estar relacionada amb canvis físics (de textura) de les peces i que sigui això el que realment mesuri el NIR més que no pas canvis químics.

Quan es comparen els estadístics de validació dels models obtinguts en els diferents estudis s'observa que, en general, la predicció del contingut d'aigua és sempre la més acurada i que la predicció de la α_w i del contingut de NaCl ho són menys.

Com ja s'ha indicat als resultats, la predicció de la composició de llonganisses (peça sencera) va obtenir coeficients de determinació (R^2) superiors a 0,9 i errors de predicció (RMSEP) de 1,56 % per a la humitat, 0,007 per a la α_w i 0,22 % per al NaCl. En pernil (peça sencera) els millors models van obtenir coeficients de determinació (R^2) superiors a 0,7 i errors de validació (RMSECV) de 2,39 % per a la humitat, 0,0127 per a la α_w i 0,43 % per al NaCl. Si comparem aquests errors amb els errors estàndard dels mètodes de referència (al voltant del 0,3 % per a la humitat, superior al 0,003 per la α_w , i entre el 0,035 % (en llonganissa) i el 0,120 % (en pernil) per al contingut de NaCl) veiem com els nostres models tenen un error superior al mètode de referència, en bona part degut a que l'error del model de predicció inclou l'error del mètode de referència i altres errors addicionals (mostrejat, error instrumental...).

Comparant els valors de RPD dels models de a_w i NaCl, s'observa que en llonganissa (articles 1 i 3) els estadístics de validació dels models obtinguts per a la predicció de la a_w són sempre millors que els estadístics dels models de NaCl. Això succeeix independentment de la sonda usada i tant en producte enter com picat. En tots els casos el valor de RPD és superior a 4 i en la majoria de casos està per sobre de 8. Per contra, en els models desenvolupats en pernil els valors de RPD són bastant més bons en els models de determinació del contingut de NaCl que no pas els models de predicció de la a_w i, de fet, els models per NaCl obtenen valors de RPD bastant similars als dels models de predicció del contingut d'aigua.

Com ja s'ha comentat, l'estadístic RPD és un indicador de la capacitat del model per predir dades futures. Té en compte l'error estàndard de predicció del model i la desviació estàndard de les mostres de referència del grup de validació i es pot establir un valor de $RPD > 3$ com a valor a partir del qual un model es considera òptim per al seu ús (Conzen, 2006).

L'explicació de les diferències que s'obtenen en els models de predicció dels mateixos compostos en diferents productes està en les diferències en el rang dels valors químics emprats. Si per al contingut d'aigua els valors de desviació estàndard (SD) de les dades emprades són similars en models desenvolupats per als dos productes, no és així en el cas de les dades emprades per desenvolupar els models de predicció de a_w i NaCl. Així doncs tenim que $SD(a_w)=0,055$ en llonganissa i $SD(a_w)=0,023$ en pernil, i $SD(\text{NaCl})=0,73$ en llonganissa i $SD(\text{NaCl})=3,78$ en pernil) en els models de NaCl. Es constata, doncs, la dificultat de comparar models de predicció en estudis on els diferents productes tenen rangs químics (i per tant SD) molt diferents.

Per una banda, això demostra la necessitat de disposar de un rang de variabilitat química suficient per poder obtenir bons models. Però, per altre banda, els models s'han de crear amb mostres representatives del que es vol mesurar en l'aplicació concreta per la qual s'han desenvolupat, per tant no es pot millorar el model tot apujant l'RPD a base de augmentar artificialment la SD. De fet, la aptitud d'un model pot ser avaluada en primera instància a partir dels estadístics obtinguts, però el que realment ens marcarà la utilitat del model serà la precisió requerida per la aplicació concreta per la qual s'ha desenvolupat.

Els requeriments en quan a precisió per evitar els problemes de textura s'han definit en alguns estudis previs (Serra *et al.*, 2005; Ruiz-Ramírez *et al.*, 2005) on s'ha determinat que els problemes d'encrostat apareixen (en pernil) quan la humitat superficial està per sota del 37,5% o quan la activitat d'aigua és inferior a 0,7. Tenint en compte les magnituds dels errors dels nostres models, és factible controlar els processos d'assecat mantenint el producte per sobre d'aquests valors en els estadis en que aquest és més susceptible de sofrir problemes d'encrostat superficial.

Si es comparen els errors dels models de predicció obtinguts amb tecnologia NIRS amb els obtinguts recentment per Santos (2012) amb tomografia computeritzada (CT) s'aprecia que el nivell de precisió assolit amb CT és igual o lleugerament superior a l'assolit amb NIRS. En el seu treball en pernil curat (músculs *biceps femoris*, *semimembranosus* i *semitendinosus*), Santos va assolir valors de RMSEP entre 1,75 i 5,17 % en la determinació de la humitat total, entre 0,0054 i 0,153 en la determinació del valor de a_w total, i entre 0,228 i 0,393 % en la determinació del contingut de NaCl total. Aquests resultats es van obtenir mesurant tot el volum muscular de la peça i no solament la part superficial. Per altre banda es important

comentar que els cost d'adquisició, de manteniment i de personal d'un aparell CT és molt superior al d'un aparell NIRS i que les mesures fetes amb aparells CT, a dia d'avui, només poden fer-se *at-line* i no *on-line* com és el cas de la tecnologia NIRS.

Previsions de futur. Consideracions a tenir en compte.

L'últim article demostra com els models desenvolupats per a la predicció del contingut superficial de humitat, a_w i NaCl són bons indicadors de l'estat del producte i poden ser utilitzats com a base perquè un sistema de control reguli automàticament les condicions del procés i mantingui la humitat superficial i la a_w del producte lluny dels valors per sota dels quals poden aparèixer defectes en el procés d'assecat.

Per tal de poder usar aquesta tecnologia com a base per un control instrumental de l'assecat basat en l'evolució del producte, es fa necessari realitzar més experimentació. Per una banda s'hauria de millorar els models introduint més mostres en el calibratge que n'augmentessin la variabilitat per tal d'obtenir uns models generals el més robustos possibles. També seria convenient estudiar crear models més específics en els que s'inclouï o s'elimini part de la variabilitat física que pot tenir el producte. Per altre banda es podria estudiar desenvolupar models que mesurin la variació física produïda en el producte durant l'assecat.

En aquest sentit es va fer un estudi (Collell, Comaposada, i Gou, 2008) on es creaven models amb producte sense fong i es comparaven amb models on també s'hi incloïa producte amb fong. Els models sense fong obtenien millors estadístics (comparant els valors de RMSECV) que els models on s'havia inclòs la variabilitat procedent del fong. Però quan aquests models s'usaven per predir mostres externes, els models que no incloïen fong eren menys precisos en la predicció si s'inclouïen mostres amb fong en el grup de predicció. Per contra els models creats amb fong, amb pitjors estadístics de calibratge, obtenien uns errors de predicció (en termes de RMSEP) que es mantenien invariables tant si el grup de predicció incloïa mostres amb fong com si no les incloïa.

L'experiment anterior, demostrava que incloure mostres amb una ampla variabilitat física (per exemple, mostres amb fong i sense fong) empitjora els models però els fa molt més robustos. L'estudi demostra que quan els models creats amb mostres molt homogènies es troben amb una variabilitat que no poden explicar la seva capacitat de predicció disminueix notablement i els fa poc útils.

Així doncs, es podrien crear models qualitius que determinessin en primera instància si la mostra sobre la qual es vol predir la seva composició pertany a un grup concret (alt o baix contingut de greix superficial, aparició o no de fongs, aparició de cristalls de fosfat ...) i a partir d'aquí donar la predicció utilitzant el model de predicció més adequat per aquell tipus de mostra, que bé podria ser un model molt general o un model més específic on s'hi inclogui una major proporció de mostres de similar tipologia.

Finalment, comentar que tota aquesta feina té sentit si, paral·lelament, es treballa per desenvolupar sondes, sistemes mecànics i de connexió útils per aquesta aplicació. Tant important com desenvolupar els models de predicció o el sistema de control, és desenvolupar sistemes mecànics que permetin estandarditzar la mesura en condicions industrials, així com donar més robustesa a les sondes i a les connexions.

VI. CONCLUSIONS

D'acord amb els objectius plantejats en aquesta tesi i amb els articles que la componen es pot concloure que:

L'espectroscòpia d'infraroig proper (NIRS) és una tècnica adequada per a poder desenvolupar un nou sistema de control *on-line* de l'assecat basat en les prediccions de diferents paràmetres superficials (a_w i contingut d'aigua i NaCl). Els models obtinguts en els diferents treballs permeten determinar aquests paràmetres superficials relacionats amb el procés d'assecat amb suficient precisió per poder ser usats en tot el rang de variació química del producte que es produeix durant l'assecat.

La predicció mitjançant NIRS amb les dues sondes assajades dona una aproximació ràpida, fiable i de precisió acceptable del contingut d'humitat, a_w i NaCl en un producte carni picat, amb independència de la modalitat de sonda acoblada a un aparell FT-NIR.

Es va determinar que dos espectres per mostra és el nombre òptim a usar per fer un correcte calibratge i predicció tenint en compte la variació en l'error de predicció dels models obtinguts i tenint en compte l'increment de temps de mesura i de temperatura superficial quan s'usa una sonda d'alta il·luminació i amb un diàmetre de mesura de 10 mm.

El pretractament dels espectres depèn del producte, de la modalitat de mesura i del paràmetre que es vol estimar. Hi ha una tendència a usar una zona concreta de l'espectre (entre 7.500 i 4.000 cm^{-1} , equivalent a 1333 - 2500 nm) que és la zona típica de les mesures en reflectància. Això ens permet concloure que es podria treballar amb un rang espectral més estret sense perdre informació rellevant ni condicionar la robustesa dels models, i d'aquesta manera es podrien utilitzar instruments més barats.

Les zones d'absorció de la radiació NIR que s'observen en els espectres de llonganisses i pernills s'han relacionat majoritàriament amb les regions d'absorció de l'aigua i dels àcids grassos. També s'han vist modificacions en els espectres degudes a l'evolució del procés d'assecat o a l'aparició de fongs.

Els models de predicció desenvolupats pels diferents productes donen precisions acceptables i útils en tots els casos. Tot i les diferències tècniques, s'ha pogut comprovar com els diferents equips NIRS avaluats han donat resultats suficientment precisos en tots els casos. L'aplicabilitat de cada equip per poder ser usat en l'aplicació concreta d'aquest estudi no està condicionada per les seves capacitats predictives sinó per altres consideracions com poden ser la mida, el preu, la velocitat en l'adquisició d'espectres i la potència de les fonts d'il·luminació.

Un dels models obtinguts per a la predicció de la a_w va ser útil per obtenir les dades que permetien a un sistema de control automàtic observar l'evolució de la superfície del producte durant el procés d'assecat i modificar automàticament les consignes de humitat relativa de tal manera que es mantingués la a_w superficial òptima en tot moment. Així doncs es demostra la viabilitat de l'aplicació, tot i que requereix un treball de millora per a la seva implantació industrial.

VII. REFERÈNCIES

- Abeni, F. i Bergoglio, G. (2001). Characterization of different strains of broiler chicken carcass measurements, chemical and physical parameters and NIRS on breast muscle. *Meat Science*, 57, 133-137.
- Agelet, L.E. i Hurburgh Jr., C.R. (2010). A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and its Calibration, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40, 246-260.
- Alomar, D., Gallo, C., Castaneda, M. i Fuchslocher, R. (2003). Chemical and discriminant analysis of bovine meat by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Meat Science*, 63, 441-450.
- Andersen, J.R., Borggaard, C., Rasmussen, A.J. i Houmøller, L.P. (1999). Optical measurements of pH in meat. *Meat Science*, 53, 135-141.
- Anderson, N.M. i Walker, P.N. (2003). Measuring fat content of ground beef stream using on-line visible/NIR spectroscopy. *American Society of Agricultural Engineers*, 46, 117-124.
- Armenta, S. (2006). *Desarrollo de aplicaciones cuantitativas de la espectrometría vibracional para el control de calidad*. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Arnau, J. (1998). Principales problemas tecnológicos en la elaboración del jamón curado. A: *El jamón curado: Tecnología y análisis de consumo. Simposio especial 44th ICoMST* (pp. 71-86). Eurocarne, Barcelona, Catalunya.
- Arnau, J., Gou, P. i Comaposada, J. (2003). Control del secado para uniformizar la textura del jamón curado. *Eurocarne*, 115, 51-58.
- Arnau, J., Guerrero, L., Gou, P., Monfort, J.M. (2001). Tecnología, microbiología y principales problemas tecnológicos del jamón curado. A: S. Martín-Bejarano (Ed.) *Enciclopedia de la carne y de los productos cárnicos (Vol. 2)* (pp. 1177-1204). Ediciones Martín & Macias, Cáceres, Espanya.
- Bertrand, D. (2006). Les méthodes d'analyse rapide dans les industries agroalimentaires. A: D. Bertrand i E. Dufour (Eds.) *La spectroscopie infrarouge* (pp. 32-75). Editions Tec & Doc, Paris, França.
- Berzaghi, P., Dalle Zotte, A., Jansson, L.M. i Andrighetto, I. (2005). Near-Infrared reflectance spectroscopy as a method to predict chemical composition of breast meat and discriminate between different n-3 feeding sources. *Poultry Science*, 84, 128-136.
- Berzaghi, P., Segato, S., Cozzi, G. i Andrighetto, I. (2006). Mid and near infrared spectroscopy to identify illegal treatments in beef cattle. *Veterinary Research Communications*, 30, 109-112.
- Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S., de la Pezuela, C. i Russo, E. (1994). Control analysis of a pharmaceutical preparation by near-infrared reflectance spectroscopy: A comparative study of a spinning module and fibre optic probe. *Analytica Chimica Acta*, 298, 183-191.
- Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S. i de la Pezuela, C. (1998). Near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry. Critical Review. *Analyst*, 123, 135R-150R.
- Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S. i Pagès, J. (1999). Calibration in non-linear near infrared reflectance spectroscopy: a comparison of several methods. *Analytica Chimica Acta*, 384, 207-214.
- Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S., González, F. i Pous, R. (1992). *Near infra-red spectroscopy: Bridging gap between data analysis and NIR applications*. K.I. Hildrum, T. Isaksson, T. Naes, A. Tandberg (Eds.) (pp.401-406). Ellis Horwood, Nova York, New York, Estats Units d'Amèrica.

- Brøndum, J., Munck, L., Henckel, P., Karlsson, A., Tornberg, E. i Engelsen, S.B. (2000). Prediction of water-holding capacity and composition of porcine meat by comparative spectroscopy. *Meat Science*, 55, 177-185.
- Bruker Optics (2006). FT-IR tutorial. Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanya.
- Bulgin, D. (2010). *Reducing manufacturing costs in the food industry with on-line and at-line NIR measurement*. NDC Infrared Engineering Ltd., Maldon, Anglaterra.
- Bugay, D.E. i Findlay, W.P. (2001). Vibrational Spectroscopy. A: L. Ohannesian (Ed.) *Handbook of Pharmaceutical Analysis* (pp.501-535). Marcel Dekker Inc., Nova York, New York, Estats Units d'Amèrica.
- Burns, D.A. i Ciurczak, E.W. (1992). Handbook of near infrared analysis. D.A. Burns i E.W.Ciurczak (Eds.). Marcel Dekker, Nova York, New York, Estats Units d'Amèrica.
- Chan, D.E., Walker, P.N. i Mills, E.W. (2002). Prediction of pork quality characteristics using visible and near-infrared spectroscopy. *American Society of Agricultural Engineers*, 45, 1519-1527.
- CIE (1978). *International Commission on illumination, recommendations on uniform colour spaces, colour, difference equations, psychometric colour terms*. CIE Publication, Paris, França.
- Collell, C., Comaposada, J. i Gou, P. (2008). Deviations in water content measurements with NIR due to the contamination with fungi in dry-cured meat sausages. *International Congress on Engineering and Food (ICEF10)*, Viña del Mar, Xile.
- Collell, C., Comaposada, J., Gou, P., Picouet, P., Muñoz, I. i Arnau, J. (2008). Capacidad de la tecnología NIR para el control de los procesos cárnicos. *Eurocarne*, 164, 71-82.
- Collell, C., Gou, P., Arnau, J. i Comaposada, J. (2011). Non-destructive estimation of moisture, water activity and NaCl at ham surface during resting and drying using NIR spectroscopy. *Food Chemistry*, 129, 601-607.
- Collell, C., Gou, P., Picouet, P., Arnau, J. i Comaposada, J. (2010). Feasibility of near-infrared spectroscopy to predict a_w and moisture and NaCl contents of fermented pork sausages. *Meat Science*, 85, 325-330.
- Conzen, J.P. (2006). *Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry*. Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanya.
- Cozzolino, D., De Mattos, D. i Martins, V. (2002). Visible/near infrared reflectance spectroscopy for predicting composition and tracing system of production of beef muscle. *Animal Science*, 74, 477-484.
- Cozzolino, D. i Murray, I. (2002). Effect of sample presentation and animal muscle species on the analysis of meat by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 10, 37-44.
- Cozzolino, D. i Murray, I. (2004). Identification of animal meat muscles by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 37, 447-452.
- Cozzolino, D., Murray, I., Scaife, J.R. i Paterson, R. (2000). Study of dissected lamb muscles by visible and near infrared reflectance spectroscopy for composition assessment. *Animal Science*, 70, 417-423.
- Cozzolino, D., Barlocco, N., Vadell, A., Ballesteros, A. i Gallieta, G. (2003). The use of visible and near-infrared reflectance spectroscopy to predict colour on both intact and homogenised pork muscle. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 36, 195-202.
- Danoa, M. S., Lister, S. J., Sanderson, R. i Barnes, R. J. (1994). The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2, 43-47.

- Davies, A.M.C. (1999). NIR instrumentation companies: the story so far. *NIR News*, 10, 14-15.
- Davies, A.M.C. i Fearn, T. (2006). Back to basics: Calibration statistics. *Spectroscopy Europe*, 18, 31-32.
- De Marchi, M., Berzaghi, P., Boukha, A., Mirisola, M. i Gallo, L. (2007). Use of near infrared spectroscopy for assessment of beef quality traits. *Italian Journal of Animal Science*, 6, 421-423.
- Ding, H., Xu, R.J. i Chan, D.K.O. (1999). Identification of broiler chicken meat using a visible/near-infrared spectroscopic technique. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 1382-1388.
- Ding, H.B. i Xu, R.J. (1999). Differentiation of beef and kangaroo meat by visible/near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Food Science*, 64, 814-817.
- Ding, H.B. i Xu, R.J. (2000). Near-Infrared Technique for detection of beef hamburger adulteration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2193-2198.
- Downey, G. i Beauchêne, D. (1997). Discrimination between fresh and frozen-then-thawed beef m. *Longissimus dorsi* by combined visible-near infrared reflectance spectroscopy: A feasibility study. *Meat Science*, 45, 353-363.
- Dufour, E. (2009). Principles of infrared spectroscopy. A: D.W. Sun (Ed.) *Infrared spectroscopy for quality analysis and control* (pp. 3-27). Academic Press, Burlington, Massachusetts, Estats Units d'Amèrica.
- Ellejær, M.R., Hildrum, K.I., Næs, T. i Isaksson, T. (1993). Determination of the sodium chloride content of sausages by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1, 65-75.
- Fearn, T. (2002). Assessing calibrations: SEP, RPD, RER, and R^2 . *NIR News*, 13, 12-14.
- Fearn, T., Riccicoli, C., Garrido-Baro, A., i Guerrero-Ginel, E. (2009). On the geometry of SNV and MSC. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96, 22-26.
- Flores, J. (1980). Control de calidad de los productos cárnicos. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos*, 20 (2), 180-188.
- Forrest, J.C., Morgan, M.T., Borggaard, C., Rasmussen, A.J., Jespersen, B.L. i Andersen, J.R. (2000). Development of technology for the early post mortem prediction of water holding capacity and drip loss in fresh pork. *Meat Science*, 55, 115-122.
- Frey, W. (1983). *Fabricación fiable de embutidos*. Ed. Acríbia, Zaragoza, Espanya.
- Fumière, O., Sinnaeve, G. i Dardenne, P. (2000). Attempted authentication of cut pieces of chicken meat from certified production using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 8, 27-34.
- Gaitán-Jurado, A.J., Ortiz-Somovilla, V., España-España, F., Pérez-Aparicio, J. i De Pedro-Sanz, E.J. (2008). Quantitative analysis of pork dry-cured sausages to quality control by NIR spectroscopy. *Meat Science*, 78, 391-399.
- García-Olmo, J. (2002). *Clasificación y autenticación de canales de cerdo ibérico mediante espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS)*. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba.
- García-Rey, R.M., García-Olmo, J., De Pedro, E., Quiles-Zafra, R. i Luque de Castro, M.D. (2005). Prediction of texture and colour of dry-cured ham by visible and near infrared spectroscopy using a fiber optic probe. *Meat Science*, 70, 357-363.
- Garrido, A., Gómez, A., Guerrero, J.E. i Fernández, V. (1996). NIRS: Una tecnología de apoyo para un servicio integral en Alimentación Animal. A: C. De Blas, G.G. Mateos, P.G. Rebollar (Eds.) *Avances en alimentación y nutrición animal* (pp. 275-300). FEDNA, Madrid, Espanya.

- Geesink, G.H., Schreutelkamp, F.H., Frankhuizen, R., Veder, H.W., Faber, N.M., Kranen, R.W. i Gerritzen, M.A. (2003). Prediction of pork quality attributes from near infrared reflectance spectra. *Meat Science*, 65, 661-668.
- Generalitat de Catalunya (2005). *Bases per a la definició d'un sistema de pesatge i classificació de canals porcines. Una proposta de futur per al sector porcí català*. Gencat, Barcelona, Catalunya.
- Generalitat de Catalunya (2009a). *Informe anual de la indústria, la distribució i el consum agroalimentaris a Catalunya 2009*. Gencat, Barcelona, Catalunya.
- Generalitat de Catalunya (2009b). *Dades bàsiques de l'agroalimentació a Catalunya 2009*. Gencat, Barcelona, Catalunya.
- González-Martín, M.I., Fernández-Bermejo, C., Hernández-Hierro, J.M. i Sánchez-González, C.I. (2009). Determination of hydroxyproline in cured pork sausages and dry cured beef products by NIRS technology employing a fibre-optic probe. *Food Control*, 20, 752-755.
- González-Martín, I., González-Pérez, C., Álvarez-García, N. i González-Cabrera, J.M. (2005). On-line determination of fatty acid composition in intramuscular fat of Iberian pork loin by NIRS with a remote reflectance fibre optic probe. *Meat Science*, 69, 243-248.
- Gou, P. i Comaposada, J. (2002). Parámetros implicados en el proceso de secado del jamón curado. *Eurocarne*, 105, 85-96.
- Gou, P., Comaposada, J., Arnau, J. i Pakowski, Z. (2005a). On-line determination of water activity at the lean surface of meat products during drying and its relationship with the crusting development. *Drying Technology*, 23, 1641-1652.
- Gou, P., Comaposada, J., Reichert, J.C. i Arnau, J. (2004). Relationship between on-line infrared measurements at the surface of meat cured products and drying process. *International Congress on Engineering and Food (ICEF9)*, Montpellier, França.
- Gou, P., Comaposada, J., Serra, E., Corominas, M., Poch, M. i Arnau, J. (2005b). Fuzzy control system in drying process of fermented sausages. *Drying Technology*, 23, 2055-2068.
- Hildrum, K.I., Nilsen, B.N., Westad, F. i Wahlgren, N.M. (2004). In-line analysis of ground beef using a diode array near infrared instrument on a conveyor belt. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12, 367-376.
- Hollas, J.M. (2004). *Modern Spectroscopy* (4ª ed.). John Wiley & Sons, Chichester, Anglaterra.
- Huang, H., Yu, H., Xu, H. i Ying, Y. (2008). Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. *Journal of Food Engineering*, 87, 303-313
- Hubert, M., Rousseeuw, P.J. i Van Aelst, S. (2008). High-breakdown robust multivariate methods. *Statistical Science*, 23, 92-119.
- Isaksson, T., Nilsen, B.N., Tøgersen, G., Hammond, R.P. i Hildrum, K.I. (1996). On-line, proximate analysis of ground beef directly at a meat grinder outlet. *Meat Science*, 43, 245-253.
- Josell, A., Martinsson, L., Borggaard, C., Andersen, J.R. i Tornberg, E. (2000). Determination of RN-phenotype in pigs at slaughter-line using visual and near-infrared spectroscopy. *Meat Science*, 55, 273-278.
- Lachenal, G. (2006). Introduction à la spectroscopie infrarouge. A: D. Bertrand i E. Dufour (Eds.) *La spectroscopie infrarouge* (2ª ed.) (pp. 32-75). Editions Tec & Doc, Paris, França.

- Liu, Y., Lyon, B.G., Windham, W.R., Lyon, C.E. i Savage, E.M. (2004). Prediction of physical, color, and sensory characteristics of broiler breasts by visible/near infrared reflectance spectroscopy. *Poultry Science*, 83, 1467-1474.
- Liu, Y., Lyon, B.G., Windham, W.R., Realini, C.E., Pringle, T.D.D. i Duckett, S. (2003). Prediction of color, texture, and sensory characteristics of beef steaks by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Meat Science*, 65, 1107-1115.
- Macho, S. (2002). *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili.
- Martín-Bejarano, S. (2001). *Enciclopedia de la carne y de los productos cárnicos*. Ediciones Martín & Macías, Cáceres, Espanya.
- Masonero, G., Xiccato, G., Dalle Zotte, A., Parigi Bini, R. i Bergoglio, G. (1994). Analysis of freeze-dried rabbit meat by NIRS. *Zootecnica e Nutrizione Animale*, 20, 319-329.
- McDevitt, R.M., Gavin, A.J., Andrés, S. i Murray, I. (2005). The ability of visible and near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict the chemical composition of ground chicken carcass and to discriminate between carcasses from different genotypes. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 13, 109-117.
- Meulemans, A., Dotreppe, O., Leroy, B., Istase, L. i Clinquart, A. (2003). Prediction of organoleptic and technological characteristics of pork meat by near infrared spectroscopy. *Sciences des Aliments*, 23, 159-162.
- Meullenet, J.F., Jonville, E., Grezes, D. i Owens, C.M. (2004). Prediction of the texture of cooked poultry pectoralis major muscles by near-infrared reflectance analysis of raw meat. *Journal of Texture Studies*, 35, 573-585.
- Meurens, M. (2006). Acquisition et traitement du signal spectrophotométrique. A: D. Bertrand i E. Dufour (Eds.) *La spectroscopie infrarouge* (2^a ed) (pp.32-75). Editions Tec & Doc., Paris, França.
- Moros, J. (2007). *Tratamiento numérico de los datos en el análisis cuantitativo por espectrometría vibracional*. Tesis doctoral. Universitat de València.
- Muñoz, I., Comaposada, J., Stawczyk, J. i Gou, P. (2007). Drying control of cured sausages through on-line measurement of product quality. *Drying Technology*, 25, 1809-1817.
- Murray, I. i Williams, P.C. (1987). Chemical principles of near infrared technology. A: P.C. Williams, i K.Norris (Eds.) *Near infrared technology in the agricultural and food industries* (pp.17-34). American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota, Estats Units d'Amèrica.
- Naes, T. (1987). The design of calibration in near reflectance analysis by clustering. *Journal of Chemometrics*, 1, 121-134.
- Naes, T., Isaksson, T., Fearn, T. i Davies, T. (2002). Selection of samples for calibration. A: *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification* (pp.191-195). NIR Publications, Chichester, Anglaterra.
- Ordóñez, J.A. i De la Hoz, L. (2001). Embutidos crudos curados. Tipos. Fenómenos madurativos. Alteraciones. A: S. Martín-Bejarano (Ed.) *Enciclopedia de la carne y de los productos cárnicos (Vol. 2)* (pp.1177-1204). Ediciones Martín & Macías, Cáceres, Espanya.
- Ortiz, M.C., Sarabia, L., García-Rey, R. i Luque de Castro, M.D. (2006). Sensivity and specificity of PLS-class modeling for five sensory characteristics of dry-cured ham using visible and near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 558, 125-131.

- Ortiz-Somovilla, V., España-España, F., Gaitán-Jurado, A.J., Pérez-Aparicio, J. i De Pedro-Sanz, E.J. (2007). Proximate analysis of homogenized and minced mass of pork sausages by NIRS. *Food Chemistry*, 101, 1031-1040.
- Ortiz-Somovilla, V., España-España, F., De Pedro-Sanz, E.J. i Gaitán-Jurado, A.J. (2005). Meat mixture detection in iberian pork sausages. *Meat Science*, 71, 490-497.
- Osborne, B.G. i Fearn, T. (1986). *Near infrared spectroscopy in food analysis*. Longman Scientific and Technical, Halow, Anglaterra.
- Osborne, B.G., Fearn, T. i Hindle, P. (1993). *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. Longman Scientific and Tecnnical, Halow, Anglaterra.
- Park, B., Chen, Y.R., Hruschka, W.R., Shackelford, S.D. i Koohmaraie, M. (1998). Near-infrared reflectance analysis for predicting beef longissimus tenderness. *Journal of Animal Science*, 76, 2115-2120.
- Pérez, C. (2009). *Adopció de polítiques lean supply chain en la cadena porcina en Catalunya*. Tesis doctoral. Universitat de Girona.
- Pérez-Juan, M., Afseth, N.K., González, J., Díaz, I., Gispert, M., Font i Furnols, M., Oliver, M.A. i Realini, C.E. (2010). Prediction of fatty acid composition using a NIRS fibre optics probe at two different locations of ham subcutaneous fat. *Food Research International*, 43, 1416-1422.
- Pla, M., Hernández, P., Ariño, B., Ramírez, J.A. i Díaz, I. (2007). Prediction of fatty acid content in rabbit meat and discrimination between conventional and organic production systems by NIRS methodology. *Food Chemistry*, 100, 165-170.
- Pou, N. (2002). *Análisis de control de preparados farmacéuticos mediante espectroscopia en el infrarrojo próximo*. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Prevolnik, M., Čandek-Potokar, M. i Škorjanc, D. (2004). Ability of NIR spectroscopy to predict meat chemical composition and quality. A review. *Czech Journal of Animal Science*, 49, 500-510.
- Prevolnik, M., Škrlep, M., Janeš, L., Velikonja-Bolta, Š., Škorjanc, D. i Čandek-Potokar, M. (2011). Accuracy of near infrared spectroscopy for prediction of chemical composition, salt content and free amino acids in dry-cured ham. *Meat Science*, 88, 299-304.
- Prieto, N., Roehe, R., Lavin, P., Batten, G. i Andres, S. (2009a). Application of near infrared reflectance spectroscopy to predict meat and meat products quality: A review. *Meat Science*, 83, 175-186.
- Prieto, N., Andrés, S., Giráldez, F.J., Mantecón, A.R. i Lavín, P. (2006). Potential use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the estimation of chemical composition of oxen meat samples. *Meat Science*, 74, 487-496.
- Prieto, N., Ross, D.W., Navajas, E.A., Nute, G.R., Richardson, R.I., Hyslop, J.J., Simm, G. i Roehe, R. (2009b). On-line application of visible and near infrared reflectance spectroscopy to predict chemical-physical and sensory characteristics of beef quality. *Meat Science*, 83, 96-103.
- Realini, C.E., Duckett, S.K. i Windham, W.R. (2004). Effect of vitamin C addition to ground beef from grass-fed or grain-fed sources on colour and lipid stability, and prediction of fatty acid composition by near-infrared reflectance analysis. *Meat Science*, 68, 35-43.
- Ripoll, G., Albertí, P., Panea, B., Olleta, J.L. i Sañudo, C. (2008). Near-infrared reflectance spectroscopy for predicting chemical, instrumental and sensory quality of beef. *Meat Science*, 80, 697-702.
- Rødbotten, R., Mevik, B.H. i Hildrum, K.I. (2001). Prediction and classification of tenderness in beef from non-invasive diode array detected NIR spectra. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 9, 199-210.

- Ruiz-Ramírez, J. (2005). *Textura de músculos de cerdo y de jamón curado con distintos niveles de NaCl, pH y contenido de agua*. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Ruiz-Ramírez, J., Arnau, J., Serra, X. i Gou, P. (2005). Relationship between water content, NaCl content, pH and texture parameters in dry-cured muscles. *Meat Science*, 70, 579-587.
- Ruiz-Ramírez, J., Serra, X., Arnau, J. i Gou, P. (2005). Profiles of water content, water activity and texture in crusted dry-cured loin and in non-crusted dry-cured loin. *Meat Science*, 69, 519-525.
- Santos, E. (2012). *Applications of computed tomography in dry-cured meat products*. Tesis doctoral. Universitat de Girona.
- Savenije, B., Geesink, G.H., Van der Palen, J.G.P. i Hemke, G. (2006). Prediction of pork quality using visible/near-infrared reflectance spectroscopy. *Meat Science*, 73, 181-184.
- Serra, X., Ruiz-Ramírez, J., Arnau, J. i Gou, P. (2005). Texture parameters of dry-cured ham *m. biceps femoris* samples dried at different levels as a function of water activity and water content. *Meat Science*, 69, 249-254.
- Shenk, J.S. i Westerhaus, M.O. (1995). *Analysis of agricultural and food products by near infrared reflectance spectroscopy*. Monograph. NIRSystems Inc., Silver Spring, Maryland, Estats Units d'Amèrica.
- Schuermeier, F. i Pickenpaugh, T. (1999). Photoconductive sensors. A: J. G. Webster (Ed.) *The measurement, instrumentation, and sensors handbook CRC Netbase 1999*. CRC Press, Florida, Estats Units d'Amèrica.
- Spraggs, R.A. (2000). IR Spectrometers. A: G. Tranten, J. Holmes i J. Lindon (Eds.) *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (pp.1048-1057). Elsevier, Amsterdam, Països Baixos.
- Stawczyk, J., Muñoz, I., Collell, C. i Comaposada, J. (2009). Control system for sausage drying based on on-line NIR a_w determination. *Drying Technology*, 27, 1338-1343.
- Steele, D. (2000). IR Spectroscopy, Theory. A: G. Tranten, J. Holmes i J. Lindon (Eds.) *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (pp.1066-1071), Elsevier, Amsterdam, Països Baixos.
- Thyholt, K. i Isaksson, T. (1997). Differentiation of frozen and unfrozen beef using near-infrared spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 73, 525-532.
- Tøgersen, G., Arnesen, J.F., Nilsen, B.N. i Hildrum, K.I. (2003). On-line prediction of chemical composition of semi-frozen ground beef by non-invasive NIR spectroscopy. *Meat Science*, 63, 515-523.
- Tøgersen, G., Isaksson, T., Nilsen, B.N., Bakker, E.A. i Hildrum K.I. (1999). On-line NIR analysis of fat, water and protein in industrial scale ground meat batches. *Meat Science*, 51, 97-102.
- Venel, C., Mullen, A.M., Downey, G. i Troy, D.J. (2001). Prediction of tenderness and other quality attributes of beef by near infrared reflectance spectroscopy between 750 and 1100 nm, further studies. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 9, 185-198.
- Ventura, J.F. (2007). *Desarrollo de métodos analíticos medioambientalmente sostenibles por espectrometría FTIR*. Tesis doctoral. Universitat de València.
- Viljoen, M., Hoffman, L.C. i Brand, T.S. (2005). Prediction of the chemical composition of freeze-dried ostrich meat with near infrared reflectance spectroscopy. *Meat Science*, 69, 255-261.
- Viljoen, M., Hoffman, L.C. i Brand, T.S. (2007). Prediction of the chemical composition of mutton with near infrared reflectance spectroscopy. *Small Ruminant Research*, 69, 88-94.
- Weerenanaphan, J., Downey, G., Allen, P. i Sun, D.W. (2011). A review of near infrared spectroscopy in muscle food analysis: 2005-2010. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19, 61-104.

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

Williams, P., Norris, K. (1987). *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, Inc.

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

