



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DIELÉCTRICAS DE MIEL DE AZAHAR COMO MÉTODO DE CONTROL DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

MASTER EN GESTIÓN Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

Eva Ripoll Seguer

Director: Pedro J. Fito

Tutor; Marta Castro-Giráldez; Creu Chenoll

Centro: IIAD

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS DE MIEL DE AZAHAR COMO MÉTODO DE CONTROL DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Eva Ripoll-Seguer; Marta Castro-Giráldez; Creu Chenoll; Pedro J.Fito

ABSTRACT

One of the most important quality problems in the honey industry is the sugar vitreous solids (fructose and glucose) formation, forcing industry to apply a heat operation to eliminate these vitreous. Dielectric properties of honey are strongly related to its structure and composition: aggregation state changes of sugars, moisture, water activity, amount of dissolved sugars, ion content. Thus, dielectric properties measurement appears as a promising method in non-destructive and in on-line control of heat treatment in honey. Dielectric spectra were measured in the frequency range 500 MHz-20 GHz by a coaxial probe (*Agilent 85070E*) connected to a Vector Network Analyzer (*Agilent E8362B*) in: vitreous honey and heated at different temperatures reaching 80°C (liquid honey). The same samples (vitreous and treated honey) were also analyzed by DSC (differential scanning calorimetry), water activity by hygrometry (Decagon Aqualab Serie 3TE), HMF content (spectrophotometric scanning at 240-350 nm), and sugar content by refractometry (ABBE Atago). Vitreous transitions have been determined by DSC and by the water activity evolution, showing in the loss factor spectra variation through heat treatment two stages. First stage, below 50°C, represents the liquefaction of honey, removing the glass vitreous, and second stage, in range of 50°C to 60°C, is the elimination of the glass nucleus. Dielectric measures show the capacity to control the end of the second stage in order to reduce the degradation of honey by the excess of thermal treatments. Dielectric measurements can be a good method to determine the optimum heat treatment in honey.

Keywords: Dielectric properties, dielectric spectra, honey crystallization, sugars vitreous.

RESUM

Un dels problemes de la qualitat més important en la indústria apícola és la vitrificació produïda en la mel (fructosa i glucosa). Es per aquest motiu que aquesta indústria s'ha vist forçada a la aplicació de un tractament tèrmic per tal d'eliminar aquests vidres. Aquest tractament presenta un inconvenient molt important des del punt de vista de la qualitat de la mel, ja que augmenta el HMF (hidroxi-metil-furfural). En aquest sentit, apareixen les propietats dielèctriques com un mètode prometedora, no destructiu i aplicable al control en línia de processat de la mel. Les propietats dielèctriques estan estretament relacionades amb l'estructura i composició de la mel: els canvis d'estat d'agregació dels sucres, la humitat, activitat d'aigua, la quantitat de sucres dissolts i el contingut d'ions. Aquesta tècnica es va emprar per a mesurar la mel vítreia i la mel tractada tèrmicament (Mel líquida) en el rang de freqüències de 500 MHz-20 GHz amb una xarxa coaxial (*Agilent 85070E*)

connectada a un analitzador (Agilent E8362B). Les mateixes mostres (Vítrea i mel tractada) foren analitzades amb DSC (calorimetria diferencial de barrido), activitat d'aigua per higrometria (decàgon Aqualab Serie 3TE), contingut en HMF (espectrofotometria a 240-350 nm) i el contingut de sucres per Refractometria (Abbé Atago). La transició Vítrea ha sigut determinada per DSC i per l'evolució de l'activitat de l'aigua; la variació del espectre del factor de pèrdues al tractament tèrmic va mostrar dos etapes. La primera etapa, per baix de la temperatura de 50°C representa la licuació de la mel i l'eliminació dels vidres. En la segona etapa, en el rang tèrmic de 50°C-60°C, son eliminats els nuclis vítreos. Les propietats dielèctriques poden ser emprades per a controlar esta segona etapa del tractament tèrmic de la mel a fi de reduir la degradació de la mel per excess del tractament tèrmic. Per tant, es pot concloure que les propietats dielèctriques es poden emprar per a optimitzar el tractament tèrmic de la mel.

Paraules clau: propietats dielèctriques, espectres dielèctrics, cristallització de la mel, vitrificació de la mel.

RESUMEN.

Uno de los problemas de calidad más importantes que actualmente se está produciendo en la industria apícola es la vitificación de la miel (fructosa y glucosa). Por ello, la industria ha tenido la necesidad de aplicar un tratamiento térmico al producto fresco con el fin de eliminar estos cristales. Este tratamiento, presenta un efecto negativo muy importante desde el punto de vista de la calidad de la miel, ya que aumenta el HMF (hidroxi-metil-furfural). En este sentido, las propiedades dieléctricas aparecen como un método prometedor, no destructivo y aplicable al control en línea de procesado de la miel. Las propiedades dieléctricas están estrechamente relacionadas con la estructura y composición de la miel: los cambios de estado de agregación de los azúcares, la humedad, actividad de agua, la cantidad de azúcares disueltos y el contenido de iones. En este trabajo se midieron las propiedades dieléctricas de miel vítrea y de la miel tratada térmicamente (Miel líquida) en el rango de frecuencias de 500 MHz-20 GHz con una red coaxial (Agilent 85070E) conectada a un analizador de redes (Agilent E8362B). Las mismas muestras (Vítrea y miel tratada) fueron analizadas con DSC (calorimetría diferencial de barrido), su actividad de agua se midió mediante un higrómetro de punto de rocío (decágon Aqualab Serie 3TE), contenido en HMF (espectrofotometría a 240-350 nm) y el contenido de azúcares por Refractometría (Abbé Atago). La transición vítrea fue determinada por DSC y por la evolución de la actividad del agua de las muestras; la variación del espectro del factor de pérdidas a través del tratamiento térmico mostró dos fases. La primera etapa, por debajo de 50°C, representa el licuado de la miel, eliminando los vidrios; y la segunda etapa, en el rango de 50°C a 60°C, representa la eliminación de los núcleos cristalinos. Las medidas dieléctricas muestran la capacidad de controlar el final de esta segunda etapa para reducir la degradación de la miel que se produce debido al excesivo tratamiento térmico. Por tanto, mediante este trabajo se ha demostrado que las propiedades dieléctricas pueden ser un

buen método de determinar el óptimo tratamiento térmico que debe ser aplicado a la miel.

Palabras clave: propiedades dieléctricas, espectros dieléctricos, cristalización de la miel, vitrificación de la miel.

1. INTRODUCCIÓN

La miel es un producto natural complejo, compuesto fundamentalmente por azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa), ácidos orgánicos, varios aminoácidos y numerosos componentes biológicamente activos. Por tanto, la miel se puede definir como una disolución sobresaturada de azúcares que es producida a partir del néctar de las flores y de otras secreciones extraflorales, que las abejas (*Apis mellifera* u otras subespecies) liban, transportan, transforman, combinan con otras sustancias y almacenan parcialmente digerida en su estómago, deshidratan, concentran y almacenan en panales para posteriormente utilizarla como un alimento energético (Ahmed *et al.*, 2007). Su composición específica y propiedades dependen de su origen floral así como de las condiciones climáticas de la zona de recolección (Turhan, 2009). De esta definición se puede extraer la idea de que la miel es un producto muy heterogéneo, que necesita ser investigado para tratar de optimizar su procesado, en base al mejor conocimiento de la materia prima, así como del proceso productivo.

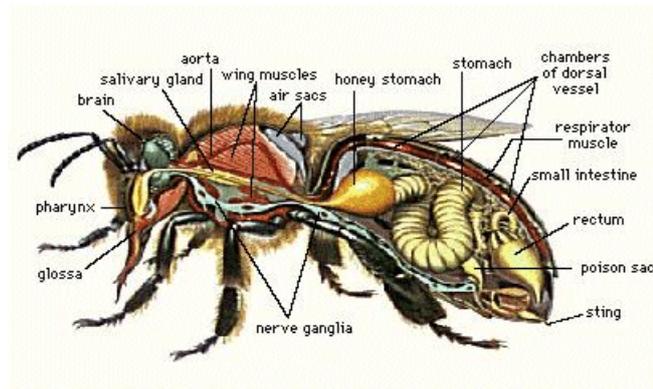


Figura 1 Anatomía de la Abeja A. Mellifera

La tendencia actual de los consumidores se encamina hacia la demanda, cada vez más creciente, de productos de alta calidad, es por ello, que la industria de la miel necesita modernizarse para competir en el mercado con las mejores garantías. Esta modernización incluye mejoras en su procesado y la disminución de las pérdidas que hoy está asumiendo el sector. Es por ello, que el desarrollo económico y social del sector apícola pasa por la investigación, innovación y transferencia tecnológica. La operación de procesado de la miel abarca desde las operaciones de recolección, extracción del panal por el apicultor hasta las etapas finales de envasado y almacenamiento. Entre estas operaciones, el tratamiento térmico es una operación unitaria, crítica desde el punto de vista de la calidad, que requiere de un control de las variables del proceso, dada la termolabilidad de la miel.

Actualmente, los tratamientos térmicos aplicados en la industria se engloban en la licuación y/o pasteurización. La pasteurización, objeto del presente estudio, consiste en un tratamiento térmico a altas temperaturas

(78-82°) y de corta duración (2-3 minutos). El principal objetivo industrial de este tratamiento, es retrasar la tendencia natural de la miel a la vitrificación, permitiendo que ésta permanezca en fase líquida durante su almacenamiento y destruir la flora bacteriana capaz de contaminarla (Singh *et al.*, 1988). En este sentido, la industria apícola presenta un gran interés en optimizar dicho tratamiento térmico para evitar el efecto negativo que éste presenta sobre la calidad de la miel. Dicha calidad puede ser evaluada a partir de los siguientes parámetros: índice de diastasa (ID) y concentración de hidroximetilfurfural (HMF) (White *et al.*, 1994). El HMF se forma por deshidratación de la fructosa en medio ácido y su cinética de formación esta fuertemente afectada por la temperatura. Dichos índices son considerados los más importantes a la hora de valorar el grado de frescura de la miel. Diversos estudios han demostrado el efecto negativo que produce la temperatura de procesado con el contenido de HMF, ya que valores altos de HMF reflejan un tratamiento térmico excesivo o prolongado de la miel. (White *et al.*, 1964). La Unión Europea ha impuesto un límite máximo de 40 mg de HMF por kilo de producto (EU Directive 110/2001).

En los últimos años, se ha producido una notable investigación en el desarrollo de técnicas no-destructivas como la espectroscopía dieléctrica para medir diversos parámetros de calidad (humedad, azúcares, ácidos orgánicos, etc) en el control en línea de algunos alimentos. Esta técnica se basa en la medida de las propiedades dieléctricas del alimento cuando éste es sometido a un campo electromagnético (Castro-Giráldez *et al.*, 2008). La permitividad compleja (ϵ_r) es la propiedad dieléctrica que describe el comportamiento de la materia bajo la influencia de un campo electromagnético (Metaxas y Meredith, 1993) (ecuación 1) y depende, no sólo de su composición química y naturaleza molecular, sino también de otros parámetros como son la frecuencia, temperatura (T), actividad de agua y contenido en azúcar (Nelson, 1991).

$$\epsilon_r = \epsilon' - j \cdot \epsilon'' \quad (1)$$

En la ecuación anterior $j = \sqrt{-1}$. La parte real de la permitividad compleja se llama constante dieléctrica (ϵ') y refleja la habilidad del material para almacenar energía eléctrica (polarización). La parte imaginaria se llama factor de pérdidas (ϵ'') y está relacionada con la absorción y disipación de energía en forma de calor y/o movimiento (Castro-Giráldez *et al.*, 2009). Las contribuciones más importantes en la banda de microondas y las frecuencias más altas de radio, son debidas principalmente a la orientación dipolar y a la conductividad iónica (ecuación 2).

$$\epsilon'' = \epsilon_d'' + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (2)$$

Donde:

ϵ_d'' representa el factor de pérdidas producido por la orientación dipolar o relajación dipolar.

$\sigma/\epsilon_0 \omega$ representa las pérdidas iónicas donde σ , ϵ_0 y ω son la conductividad iónica del material, constante dieléctrica del vacío y frecuencia angular, respectivamente

En el presente trabajo se pretende estudiar la vitrificación de la miel a distintos tratamientos térmicos mediante la utilización de técnicas calorimétricas y dieléctricas con el fin de desarrollar un sistema de control de calidad en línea, y fijar las variables de control del tratamiento térmico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materia Prima

La materia prima utilizada para el presente estudio fue miel de azahar solidificada por congelación.

La muestra homogenizada fue dividida en 24 tubos de vidrio y sumergida en un baño de aceite a 100°C.

2.2 Metodología Experimental

Las determinaciones analíticas realizadas a las muestras se observan en el siguiente diagrama experimental (figura 2).

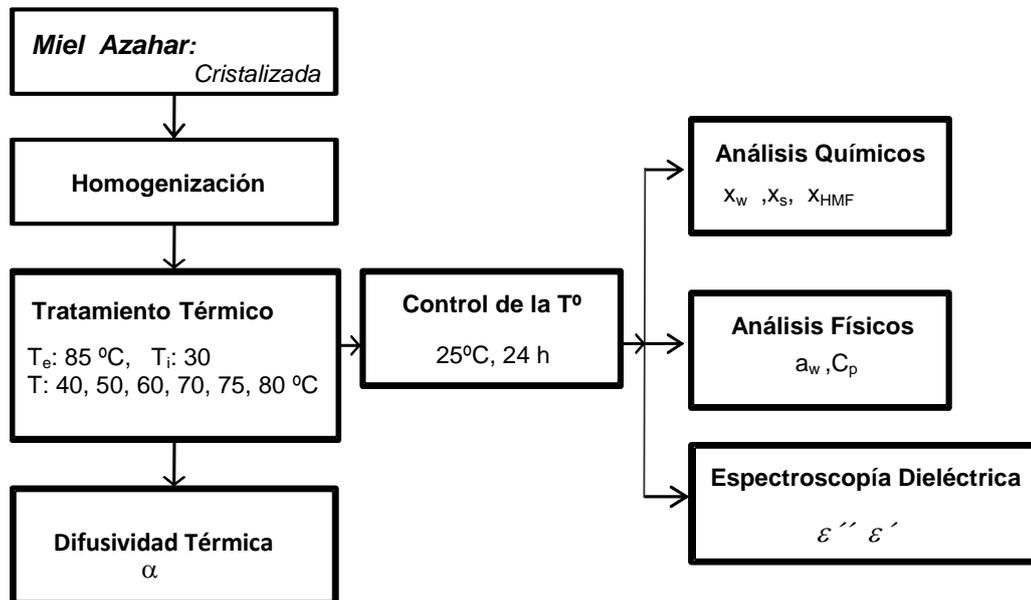


Figura 2 Diagrama experimental

Las propiedades dieléctricas fueron medidas a 25 °C en el rango de frecuencias de 500MHz-20 GHz con una sonda coaxial (*Agilent 85070E*) conectada a un analizador de redes (*Agilent E8362B*). Estas mismas muestras fueron también analizadas por DSC (calorimetría diferencial de barrido).

La actividad de agua se determinó mediante un higrómetro de punto de rocío Decagon modelo Aqualab Serie 3TE a 30°C con una precisión de ± 0.003 , el contenido de azúcar se midió por refractometría (ABBE, ATAGO Modelo 3-T, Japón) a 20°C y el contenido de HMF por espectrofotometría (Abbe Atago).

2.3. Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas descritas en el presente estudio para analizar la estructura de la miel, fueron la conductividad y la difusividad térmica.

En el cálculo de la difusividad térmica de la solución se utilizó la ley de Fourier desarrollada por Crank (1977) para tiempos cortos (ecuación 3).

$$1 - \frac{T_e - T_t}{T_e - T_0} = 4 \left(\frac{\alpha \cdot t}{\pi \cdot r^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

La determinación la conductividad térmica se determinó a partir de la ecuación de Fourier (ecuación 4)

$$\alpha = \frac{k}{C_p * \rho} \quad (4)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La miel fresca fue calentada en un baño de aceite a 100°C durante diferentes tiempos tal y como se ha explicado en el apartado de Materiales y Métodos, simulando el proceso industrial de licuado de miel. Las muestras frescas y tratadas se analizaron mediante DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) (Figura 3). En la figura 3 a) se muestra el termograma de la miel fresca a 25°C en la que se puede apreciar una curva asociada a la transición vítrea (Mathlouthi y Reiser, 1995). En la figura 3 b) se muestran los termogramas analizados para todo el barrido térmico. En la figura 3 c) se observan los termogramas obtenidos para las muestras tratadas entre 30 y 50 °C, donde se puede observar como la curva asociada a la transición vítrea va disminuyendo con el tratamiento térmico aplicado hasta llegar a un mínimo a 50°C. Por encima de esta temperatura la curva desaparece (figura 3d).

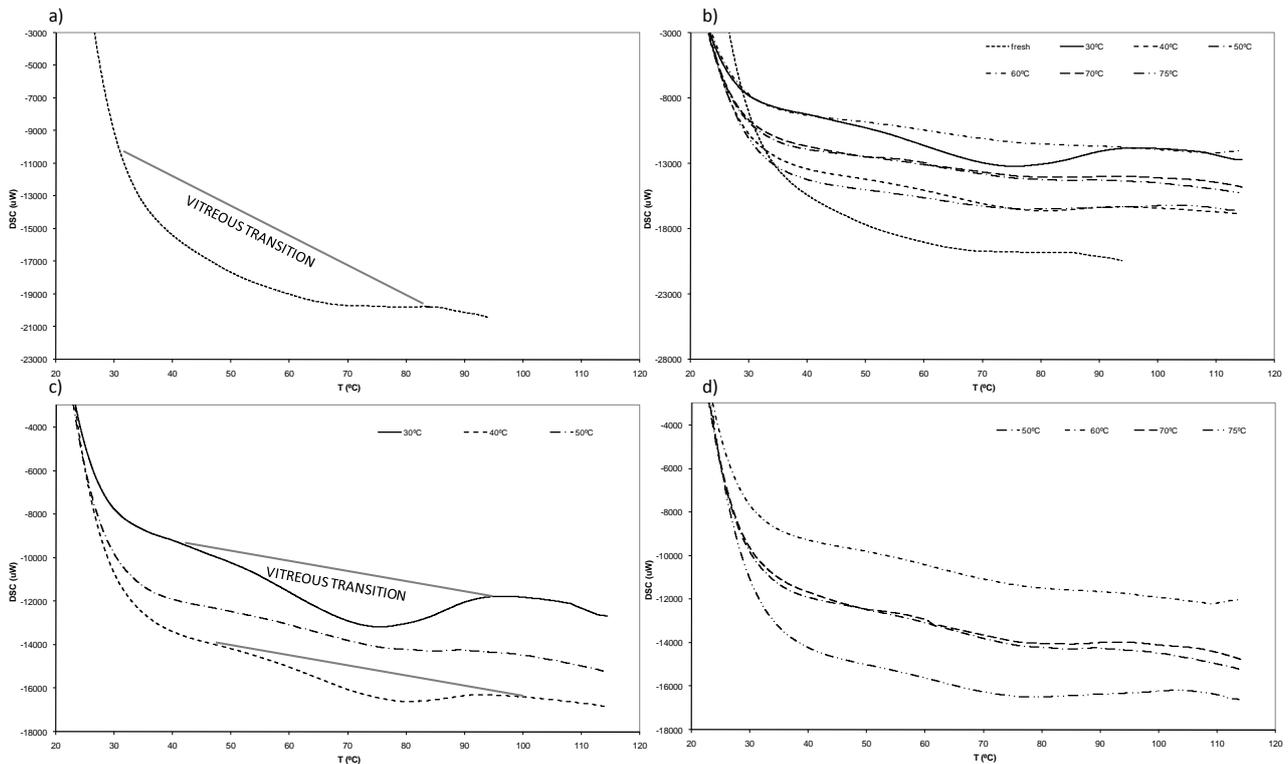


Figura 3 Análisis estructural mediante el DSC (calorimetría diferencial de barrido) para muestras de miel fresca y tratada a distintos tratamientos térmicos; a) Miel fresca; b) Muestras frescas y tratadas térmicamente; c) muestras tratadas con curvas de transición vítrea d) muestras tratadas sin curva de transición vítrea

Por tanto, la miel puede ser descrita como un líquido subenfriado, cuyo procesado industrial se realiza para eliminar los vidrios presentes en la misma. Este proceso se ve guiado por la reducción de la actividad de agua del sistema. La miel fresca es un sistema heterogéneo que presenta vidrios y una fase líquida cuya actividad de agua es mayor que la media del sistema. El higrómetro utilizado para las medidas de actividad de agua de las muestras mide este parámetro de la fase líquida de la miel, y estos valores pueden ser observados en la figura 4. En esta figura se puede observar como a medida que la miel va sufriendo el tratamiento térmico la actividad de agua de la muestra va disminuyendo. Esto es debido a que el tratamiento térmico de la miel provoca la desaparición de los vidrios y esta homogeneización de la muestra se traduce en una menor actividad de agua del sistema.

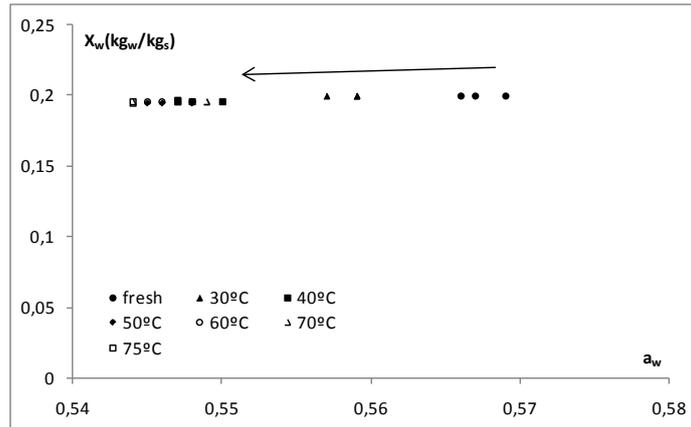


Figura 4. Relación entre la humedad y la actividad de agua para distintos tratamientos térmicos.

En la figura 5 se representa el factor de pérdidas y la constante dieléctrica en el rango de frecuencias de 500MHz a 20GHz, donde es posible observar en la figura de la izquierda como decrece la señal cuando se incrementa el tratamiento térmico para temperaturas inferiores a 50 °C. En la figura derecha, es posible observar como el factor de pérdidas y la constante dieléctrica aumenta a medida que aumenta el tratamiento para temperaturas superiores a 50°C.

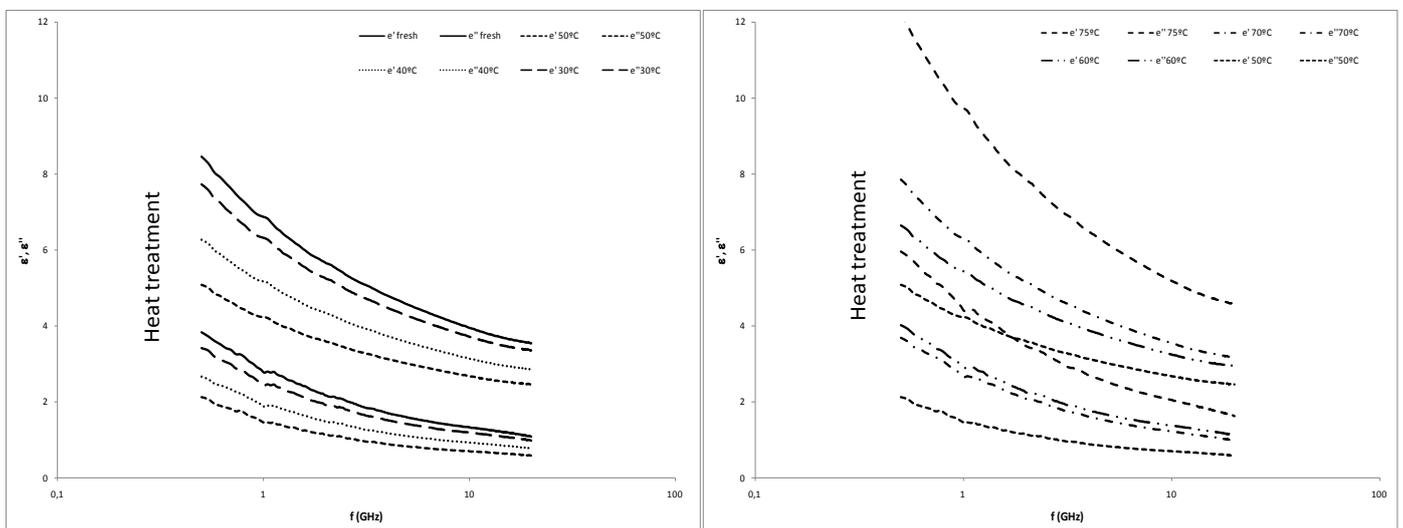


Figura 5. Espectros dieléctricos muestras de miel fresca y tratada a distintos tratamientos térmicos. La figura de la izquierda muestra un detalle de los espectros dieléctricos medidos en muestras frescas y tratadas a temperaturas menores de 50°C. La figura de la derecha muestra un detalle de los espectros dieléctricos medidos en muestras tratadas a temperatura superior a 50°C.

En la figura 6 se muestra la variación de la actividad de agua y los parámetros dieléctricos (a la frecuencia puntual de 500MHz) a distintos tratamientos térmicos. En la parte derecha se observa como la actividad de agua disminuye para tratamientos inferiores a 50°C, lo mismo sucede con los parámetros dieléctricos; sin embargo en el intervalo de temperaturas de 50-70 °C el comportamiento difiere, ya que se observa que la actividad de agua se mantiene prácticamente constante y el factor de pérdidas y la constante dieléctrica aumentan.

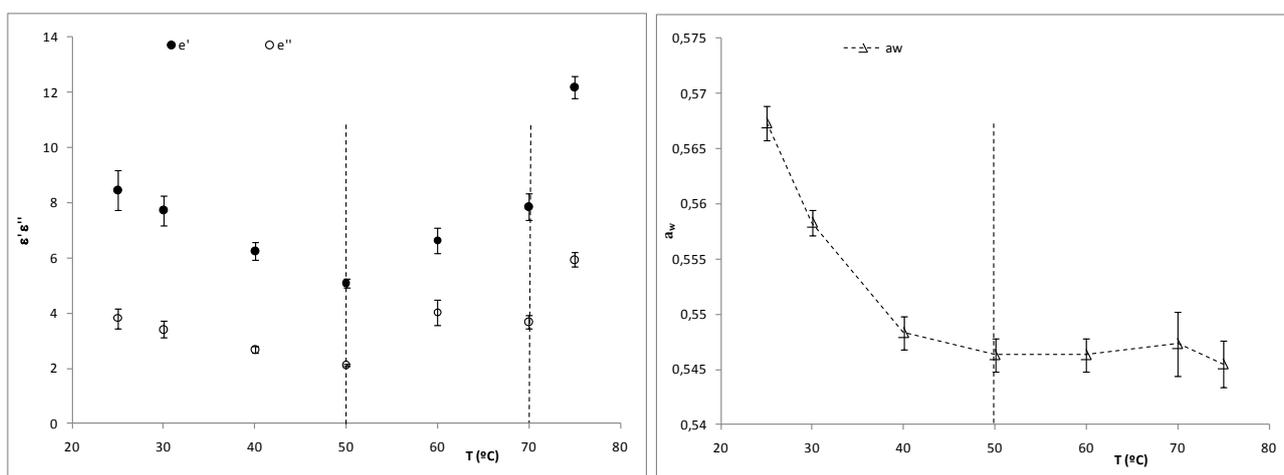


FIGURA 6. A la izquierda de la figura se muestra la variación de la actividad de agua con el tratamiento térmico y en la parte derecha de la figura se observa el estudio del efecto de la constante dieléctrica y el factor de pérdidas analizados a 25 °C a la frecuencia de 500MHz frente el tratamiento térmico.

A temperaturas inferiores a 50°C, la miel se caracteriza por tener dos fases, una disolución sobresaturada, continua y por vidrios (líquido subenfriado) dispersos, conformando un sistema heterogéneo con distintas concentraciones de agua entre la disolución y los vidrios produciéndose desequilibrios en actividad del agua y por tanto en la transferencia de agua entre las fases (ver figura 7)

En el intervalo de temperaturas de 50-70 °C se termina la transición vítrea descrita en los termogramas (ver figura 3) relacionada con la viscosidad alcanzada en la disolución y con las propiedades termodinámicas del sistema.

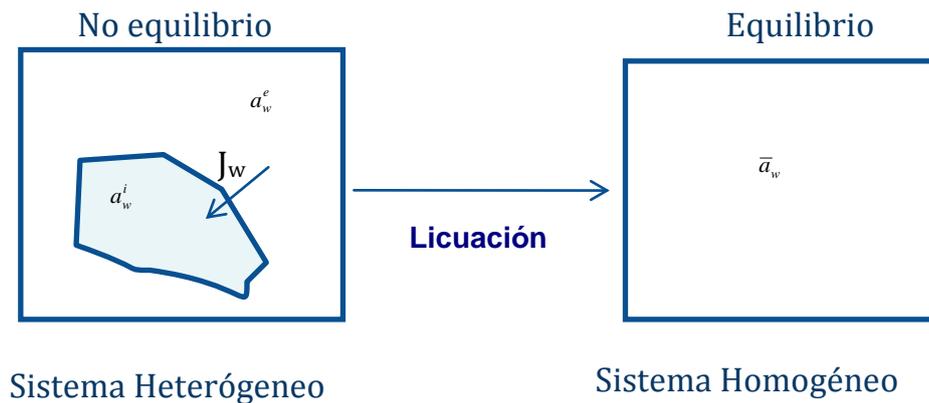


FIGURA 7. Esquema simplificado del proceso de licuación de la miel.

En la siguiente ecuación (5) se muestra el potencial químico como la fuerza impulsora de la transferencia de agua desde la solución externa a la interfase del cristal.

$$\Delta\mu_w = RTLn \frac{a_w^e}{a_w^i} \quad (5)$$

El calor específico fue determinado a partir de los termogramas (ver figura 3), en muestras frescas y tratadas, y la difusividad térmica se estimó mediante la ecuación 3. En la figura 8 se muestra la difusividad térmica y el calor específico frente al tratamiento térmico. En esta representación, se puede observar en el intervalo térmico 50-70°C, un incremento del calor específico y un descenso de la difusividad térmica. Esta variación del calor específico está asociada a transiciones vítreas en azúcares (Cassel, 2002). En la figura 9 se puede observar la variación de la conductividad térmica de la miel durante el tratamiento térmico describiéndose una discontinuidad en la variación de la conductividad térmica entre los 50 y 60°C, causada por la transición vítrea de la fase dispersa de la miel. Esto provoca un cambio en la transmisión de calor durante el tratamiento. Por encima de los 60°C, la transmisión de calor se produce de manera continua posiblemente causada por la desaparición de la fase dispersa de la miel, y por ende por la licuación total de la misma. Si hasta 50°C se producía la disolución de los vidrios de alta viscosidad, entre 50 y 60°C se produce la eliminación de los núcleos de cristalización del medio, completándose la licuación de la miel y aumentando la estabilidad de la misma frente a cristalizaciones posteriores.

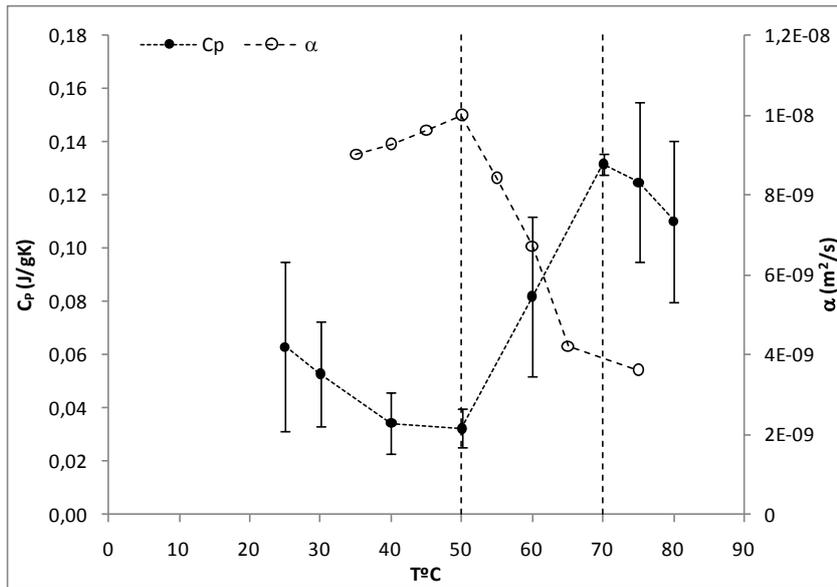


FIGURA 8. Variación del calor específico y de la difusividad térmica frente a la temperatura de tratamiento.

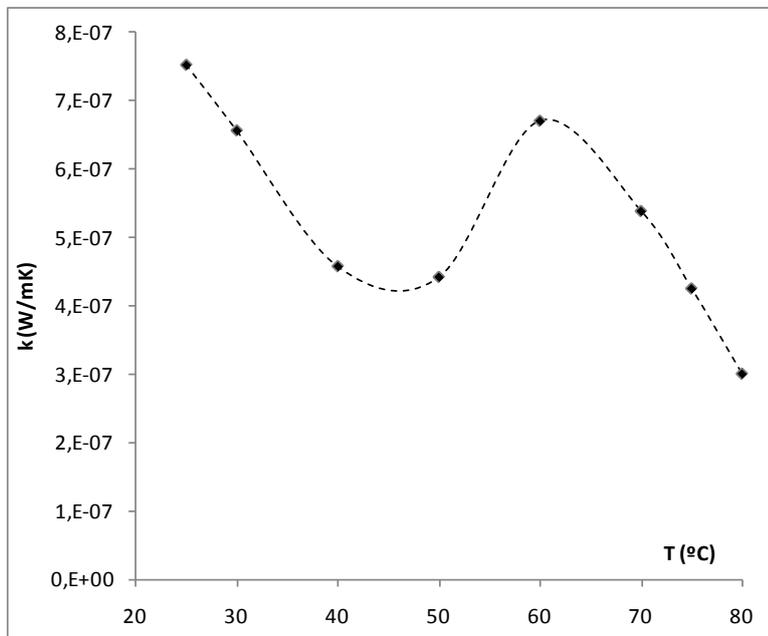


FIGURA 9. Variación de la conductividad térmica respecto a la temperatura de tratamiento

4. CONCLUSIONES

La miel fresca es sistema heterogéneo con dos fases, una disolución sobresaturada de azúcares continua y vidrios dispersos. Dicho sistema necesita de la aplicación de un tratamiento térmico para homogeneizarlo y licuarlo, reduciendo su capacidad para re-cristalizar.

El tratamiento térmico aumenta la movilidad de las moléculas de agua facilitándose el equilibrio termodinámico entre las dos fases y aportando la energía para la eliminación de los núcleos de cristalización.

Durante el tratamiento térmico se produce hasta los 50°C una eliminación de los vidrios, al hidratarse los mismos con moléculas de agua procedentes de la disolución, esto provoca una disminución de la actividad del agua de la fase continua y por ende de las propiedades dieléctricas. A partir de 50°C se produce una eliminación de los núcleos de cristalización con el consecuente cambio en las propiedades térmicas del medio, reduciéndose la capacidad de la miel para volver a cristalizar.

La variación de las propiedades térmicas del medio provoca un aumento en la capacidad del medio para almacenar energía eléctrica y para disiparla, produciéndose un aumento en las propiedades dieléctricas de la miel.

Se ha demostrado que la medida de propiedades dieléctricas permite el control del proceso de licuación térmica de la miel, determinando tanto la eliminación de los vidrios como la de los núcleos de cristalización.

5. REFERENCIAS

Ahmed, J.; Prabhua, S.T.; Raghavana, G.S.V.; NgadiSingh, M. 2007. Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *Journal of Food Engineering*. 79(4):1207-1213

Castro-Giráldez, M.; Fito, P.J.; Toldrá, F.; Fito, P. 2009. Physical sensors for quality control during processing. En Toldrá, F., Nollet, L. (eds.). *Handbook of Meat Processing*. Wiley-Blackwell Publishing, Press, U.S.A.

Cassel R.B. 2002. New DSC Technology in the Analysis of Physical Aging and Fragility of Amorphous Sucrose, TA Instruments, New Castle, DE 19720, USA.

Codex Alimentarius for honey 2000 (Alinorm 01/25 2000; Ginebra, 2,7 julio 2001)

Mathlouthi, M.; Reiser, P. 1995. Sucrose: properties and applications Chapman & Hall, London UK.

- Metaxas, A.C.; Meredith, R.J. 1993. Industrial Microwave Heating. *IEE Power Engineering series 4*, Peter Peregrinus LTD, London, UK.
- Nelson, O. 1991. Dielectric Properties of Agricultural Products. *Transactions on Electrical Insulation*, 26(5): 845-869.
- Singh, N.; Singh, S.; Bawa, A.S.; Sekhon, K.S. 1988 Honey-its food uses. *Indian Food Packer*, 42:15–25
- Turhan, K. 2009. Effects of thermal treatment and storage on hydromethylfurfural (HMF) content and diastase activity of honeys collected from Middle Anatolia in turkey, En Sener, B. (ed.) *Innovations in Chemical Biology*. Springer, Turkey, 233-240
- White, JW. 1992. Quality evaluation of honey: Role of HMF and diastase assays in honey quality evaluation. *American Bee Journal*. 132(11/12): 737-742, 792-794.
- White, JW. 1994. The role of HMF and diastase assays in honey quality evaluation. *Bee World* 75(3): 104-117.
- Crank, J. 1975. The mathematics of the diffusion. (eds). *Lorendon Press*, Oxford, U.K.