



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 382 268**

②1 Número de solicitud: 201000024

⑤1 Int. Cl.:
G01N 27/22 (2006.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

④2 Fecha de presentación: **29.12.2009**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
06.06.2012

⑦1 Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT. Edif. 6G
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES**

⑦2 Inventor/es: **Fito Suñer, Pedro José;
Castro Giráldez, Marta;
Fito Maupoey, Pedro y
Chenoll Cuadros, María de la Creu**

⑦4 Agente/Representante:
No consta

⑤4 Título: **Método de discriminación de piezas de fruta según su grado de madurez, procedimiento de calibración de dicho método y dispositivo que lleva a cabo dicha discriminación.**

⑤7 Resumen:

Método de discriminación de piezas de fruta según su grado de madurez, procedimiento de calibración de dicho método y dispositivo que lleva a cabo dicha discriminación.

La presente invención consiste en un método que permite discriminar piezas de fruta según su grado de madurez, por ejemplo para poder llevar a cabo un método de discriminación en procesos continuos de clasificación de frutos recolectados, mediante técnicas de espectroscopia dieléctrica y que no requiere la destrucción del producto. La invención consiste en realizar dos medidas del factor de pérdidas donde cada una de las medidas se lleva a cabo en un rango de frecuencias distinto para establecer en base a ambas medidas el grado de madurez de las piezas de fruta. Es también objeto de la invención el procedimiento de calibración de dicho método.

DESCRIPCIÓN

Método de discriminación de piezas de fruta según su grado de madurez, procedimiento de calibración de dicho método y dispositivo que lleva a cabo dicha discriminación.

5

Objeto de la invención

La presente invención consiste en un método que permite discriminar frutas según su grado de madurez, por ejemplo para poder llevar a cabo un método de discriminación en procesos continuos de clasificación de frutos recolectados, mediante técnicas de espectroscopia dieléctrica y que no requiere la destrucción del producto. La invención consiste en realizar dos medidas del factor de pérdidas donde cada una de las medidas se lleva a cabo en un rango de frecuencias distinto para establecer en base a ambas medidas el grado de madurez de la fruta. Es también objeto de la invención el procedimiento de calibración de dicho método.

15

Antecedentes de la invención

La industria alimentaria, y en particular la relacionada con la producción de fruta, ha progresado mucho últimamente gracias a los avances aplicados a nivel productivo, de almacenamiento y de posterior comercialización.

20

Es posible llevar a cabo mejoras y alcanzar mayores niveles competitivos mejorando las técnicas que permiten determinar el grado de madurez de la fruta. Al mejorar la determinación de estos valores es posible decidir con mayor precisión los tiempos de almacenamiento y de uso de la fruta.

25

Se conoce el uso de índices de madurez basados en procedimientos destructivos de una muestra de frutas tomada sobre un cierto cargamento a partir de la cual se valora el nivel de azúcares y de acidez para determinar si la fruta es o no comercializable.

30

Se denomina habitualmente índice de madurez a la relación entre el contenido de sólidos solubles y la concentración de ácidos orgánicos siendo éste el modo habitual en la industria de parametrizar el estado de la mayoría de frutas.

Por ejemplo, en manzana el índice de madurez más utilizado en la industria es el índice de Thiault.

35

El índice de Thiault se determina mediante la ecuación:

$$IT = c_s + 10Ac$$

40

donde Ac es la acidez valorada que se expresa como el peso en gramos de ácido mélico por litro de zumo; y c_s que es la concentración de azúcares expresada como el peso en gramos de azúcar por litro de zumo.

Los límites comerciales para cualquier variedad de manzana son:

45

- IT igual a 170 es el mínimo aceptable de calidad de la fruta.
- IT igual a 180 es recomendable recolectar la fruta.
- IT mayor de 180 la calidad de la fruta es excelente.

50

En este contexto, las técnicas de control de productos de tipo no destructivo mediante procedimientos electromagnéticos están suponiendo un gran avance en la industria alimentaria debido a que pueden aportar información sobre características de calidad del alimento.

55

La técnica basada en la radiación de señal para obtener algunos parámetros de interés ha sido utilizada sobre todo para medidas en alimentos líquidos y semisólidos. La empresa "Keam Holdem" está comercializando este tipo de sensores para medir la humedad en queso procesado; humedad y contenido en sal de mantequilla y proporción de grasa/magro en cerdos.

60

En el estado de la técnica, la radiación se lleva a cabo en una frecuencia en la que se ha encontrado que el alimento ofrece una medida electromagnética variable respecto a una determinada propiedad. Estos métodos están descartados para casos más complejos porque no son válidos para todos los estados posibles del alimento ni tienen en cuenta efectos acoplados entre distintas fases, composición o los efectos derivados de la evolución del producto a lo largo del tiempo por ejemplo en el proceso de madurez. De ahí que este tipo de análisis no se considere en el estado de la técnica aplicable a este tipo de control de calidad.

65

En particular, el proceso de madurez de la fruta conlleva cambios fisiológicos que afectan a la estructura interna de sus tejidos y su composición. Igualmente, los índices de madurez calculados a partir de análisis químicos destructivos y la base física sobre la que se sustentan tales índices no aportan un conocimiento extrapolable a las técnicas basadas en la aplicación de una radiación y posterior medida de las propiedades dieléctricas.

Existen intentos en el estado de la técnica de establecer propiedades dieléctricas en manzanas frescas durante su almacenamiento [Guo, W., Nelson, S., Trabelsi, S. & Kays, S.J. (2007), Journal of Food Engineering, 83(4), 562-569] pero estos resultados no muestran altas correlaciones entre las propiedades dieléctricas y el contenido de sólidos solubles.

La presente invención establece un método que resuelve los inconvenientes citados ya que permite, a partir de medidas no destructivas, establecer criterios de discriminación que pueden ser aplicados incluso en tiempo real en una línea de producción de tipo industrial.

Descripción de la invención

La presente invención consiste en un método para la discriminación de piezas de fruta según su grado de madurez basado en técnicas no destructivas que comprenden medidas del espectro dieléctrico en dicha fruta. A lo largo de la presente descripción se interpretará “pieza de fruta” a un elemento o unidad de fruta, no a un trozo de fruta. De este modo, el plural “piezas de fruta” establece varias unidades de fruta y siempre del mismo tipo de fruta evitando el uso del plural “frutas” que podría interpretarse como una mezcla de distintos tipos de fruta.

En particular, es objeto de esta invención un primer procedimiento de calibración que permite determinar un índice de madurez que denominaremos MI_{die} (“Dielectric Maturity Index”) basado únicamente en medidas del espectro dieléctrico. También es objeto de la presente invención el método que establece los criterios que indican el grado de madurez en base a dicho índice MI_{die} .

El procedimiento de calibración comprende las siguientes etapas:

- *Establecer una frecuencia de trabajo f_{low} en bajas frecuencias y una frecuencia de trabajo f_{high} en altas frecuencias.*

Será en la exposición detallada de la invención donde se justifique la selección de dos rangos de frecuencias para la calibración en manzanas como fruta seleccionada para llevar a cabo un ejemplo de realización de este método así como la justificación física de porqué mediante tales frecuencias es posible obtener información sobre el grado de madurez de esta fruta.

- *Proveer de piezas de fruta con distinto grado de madurez.*

En el procedimiento de calibración es importante emplear piezas de fruta que tengan un grado de madurez distinto ya que el procedimiento de calibración ha de emplear muestras que determinen correlaciones válidas para grados de madurez que se encontrarán posteriormente cuando se utilice el método para discriminar las piezas de fruta según el grado de madurez en un proceso productivo. En la descripción detallada de la invención se describirá un modo particular de obtener de forma controlada piezas de fruta con un grado de madurez distinto.

- *Agrupar las piezas de fruta de acuerdo a grados de madurez distintos.*

En este estadio, sólo se ha de saber que el grado de madurez es distinto, no tiene porqué estar valorado por ejemplo mediante experimentos de laboratorio. En el ejemplo de realización de la invención se establece un modo particular de obtener piezas de fruta con un grado de madurez distinto basado en formar grupos para los que se deja pasar un mayor o menor tiempo de almacenamiento. Se sabe que tienen un grado de madurez distinto porque se sabe que han estado más tiempo almacenadas, no porque se haya valorado en laboratorio.

- *Cortar las piezas de fruta en al menos dos partes conservando la agrupación.*

Una de las partes de la fruta se utiliza para establecer el grado de maduración según procedimientos destructivos del estado de la técnica y el otro para llevar a cabo medidas en la pieza de fruta sin que ésta esté destruida para posteriormente establecer la calibración del método de la invención.

- *Para cada grupo de piezas de fruta, extraer zumo de al menos una de las partes no destruyendo, para la obtención del zumo, todas las partes en las que se ha dividido cada pieza de fruta.*

Esta etapa es la que para cada pieza de fruta se asegura que se tiene zumo para obtener las medidas en laboratorio según procedimientos del estado de la técnica y una o más porciones sin destruir para las medidas de las propiedades dieléctricas.

- *Medir el espectro dieléctrico para f_{low} y f_{high} en las porciones de pieza de fruta no licuadas en zumo.*

ES 2 382 268 A1

Las frecuencias elegidas, tal y como se verá en la descripción detallada de la invención, permiten establecer contenido de azúcares y ácidos orgánicos según sustentan los experimentos realizados.

5 • Para cada grupo de piezas de fruta, establecer una función de correlación $\varepsilon''f_{\text{low}}$ entre la concentración de ácidos orgánicos determinado a partir del zumo mediante medidas experimentales y las medidas del espectro dieléctrico a la frecuencia f_{low} .

10 • Para cada grupo de piezas de fruta, establecer una función de correlación $\varepsilon''f_{\text{high}}$ entre la concentración de azúcares determinado a partir del zumo mediante medidas experimentales y las medidas del espectro dieléctrico a la frecuencia f_{high} .

Los experimentos llevados a cabo, los mostrados en los ejemplos de realización de la invención descritos más adelante, y que permiten demostrar que la invención permite la determinación del grado de madurez en frutas, por ejemplo de las manzanas, aseguran que para f_{low} y f_{high} tales funciones de correlación existen. Para f_{low} la función de correlación tiene signo positivo y para f_{high} la función de correlación es negativa.

• Establecer dos constantes positivas k_1 y k_2 dando lugar a un estimador MI_{die} del grado de madurez de la forma $MI_{\text{die}} = k_1\varepsilon''f_{\text{high}} - k_2\varepsilon''f_{\text{low}}$.

20 Tales constantes positivas no son sino un factor de escalado que permiten ponderar una y otra correlación compensando el grado de variación de azúcares o ácidos orgánicos con respecto al grado de madurez. En el ejemplo de realización preferente estas constantes son 1.

• Valorar el grado de madurez de cada grupo de piezas de fruta empleando el zumo extraído y un estimador MI patrón basado en medidas experimentales que hacen uso del zumo.

• Establecer por extrapolación los criterios de madurez del estimador MI_{die} a partir del estimador MI .

30 Esta etapa cuantifica el grado de madurez según un estimador conocido y permite establecer una tabla de conversión al nuevo estimador de modo que ya se dispone de criterios de discriminación cuando se haga uso del nuevo índice MI_{die} .

Se consideraran incorporados por referencia los procedimientos de calibración particulares que resultan de cualquier combinación de las reivindicaciones dependientes 2 a 6.

35 Una vez llevado a cabo el procedimiento de calibrado, el método de discriminación consiste en: determinar una valor de referencia MI_{ref} que permita establecer un criterio de discriminación para el índice MI_{die} , proveer de una pieza de fruta, medir su espectro dieléctrico en las frecuencias de trabajo f_{low} y f_{high} seleccionadas en la calibración; y, determinar el índice de madurez basado en las propiedades dieléctricas; esto es, haciendo uso de la fórmula $MI_{\text{die}} = k_1\varepsilon''f_{\text{high}} - k_2\varepsilon''f_{\text{low}}$ para los valores y funciones determinados también en la calibración. La pieza de fruta se discrimina a partir de MI_{die} comprobando si MI_{die} es mayor o menor que MI_{ref} .

45 En el caso de un proceso productivo continuo, una vez que se ha establecido el valor de referencia MI_{ref} según los criterios de madurez obtenidos de acuerdo a la tabla para el nuevo índice MI_{die} , la discriminación en el caso continuo consiste en medir para cada pieza de fruta el índice de madurez dieléctrico y compararlo con el valor de referencia tal y como recoge el método de la reivindicación 8 que se incorpora por referencia a esta descripción.

50 Desde el punto de vista práctico, el método de discriminación en un proceso productivo lo lleva a cabo un dispositivo como cualquiera de los reivindicados en las reivindicaciones 9 a 11 y que se incorporan por referencia a esta descripción. Si dicho dispositivo queda integrado en una máquina clasificadora de frutas, por ejemplo porque además de la clasificación por tamaño, peso, color, se quiere clasificar según el grado de madurez, entonces se tiene una máquina conforme a la reivindicación 12 que queda incorporada por referencia a esta descripción.

55 Un caso particular está constituido por una cinta transportadora o similar (como por ejemplo un tren de rodillos) que transporta un flujo lineal de piezas de fruta. Unos medios de emisión de una radiación electromagnética emite en dos frecuencias, las frecuencias f_{low} y f_{high} establecidas en la calibración, que se aplican a cada una de las piezas de fruta que pasa por la cinta transportadora.

60 Unos medios de lectura del factor de pérdidas en las frecuencias f_{low} y f_{high} permiten tomar medida de dichos factores sobre la pieza de fruta bajo examen para la posterior evaluación del índice MI_{die} también establecido en el procedimiento de calibración.

65 Una unidad de procesamiento lleva a cabo el método de discriminación, por ejemplo ejecutando un programa de ordenador que implementa dicho método, y establece si la pieza de fruta sobre la que se lleva a cabo la medida debe ser o no discriminada. Siguiendo este mismo ejemplo práctico, caso de que dicha pieza de fruta deba ser retirada del flujo continuo de piezas de fruta un actuador la retira por ejemplo llevándola a otra línea de transporte.

Descripción de los dibujos

Estas y otras características y ventajas de la invención, se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada que sigue de una forma preferida de realización, dada únicamente a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras que se acompañan.

En todas las figuras, cuando se utilice la indicación “mal.” se hace referencia al ácido mélico. En aquellas gráficas donde se representa tanto ε' como ε'' , las ampliaciones de los extremos solo corresponden al factor de pérdidas ε'' .

Figura 1. La figura 1 muestra el espectro dieléctrico tomado sobre una disolución de agua y azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa en proporciones 1:1:3) con diferentes concentraciones; agua (-), 7°Brix (---), 9°Brix (...), 11°Brix (-.-), 15°Brix(---). A la derecha de la figura se observan el espectro del factor de pérdida en frecuencias cercanas a la frecuencia de relajación dipolar. A la izquierda se muestra el espectro del factor de pérdida en frecuencias bajas. Ambos extremos han sido ampliados en la misma figura a modo de detalle. Igualmente se han representado flechas sobre la familia de curvas indicando la situación de aquellas curvas que corresponden a concentración de azúcares (°Brix) crecientes.

Figuras 2a-2f. Las figuras 2a a 2f muestran los espectros dieléctricos de disoluciones con distintas concentraciones de ácido málico (g/mL). El tipo de trazo de línea empleado en cada gráfica según la concentración de ácido málico es: 0 (-), 0.4 (---), 0.5 (-.-), 0.6 (...), 0.7 (-), 0.8 (---), 0.9 (-.-), 1 (...), 1.1 (==). La gráfica 2a corresponde a agua destilada y ácido málico. Las gráficas 2b a 2f incorporan azúcares: La gráfica 2b 7°Brix, la gráfica 2c 9°Brix, la gráfica 2d 11°Brix, la gráfica 2e 13°Brix y la gráfica 2f 15°Brix.

Aunque se representan las gráficas para ε' y ε'' , las ampliaciones únicamente detallan los extremos donde se representa ε'' .

Figuras 3a-3d. Las figuras 3a-3d muestran espectros del factor de pérdidas para soluciones con distintas concentraciones de ácido málico (g/100 mL), potasio (g/100 mL) y azúcares (°Brix), donde:

Figura 3a. Agua destilada y potasio K^+ en distintas concentraciones donde el tipo de trazo de línea empleado en cada gráfica según la concentración de ácido málico es: 0.017 (...), 0.025 (---), 0.033 (-), 0.042 (-).

Figura 3b. Disoluciones 135Brix con potasio K^+ en las mismas concentraciones que en la figura 3a.

Figura 3c. Disoluciones de ácido málico y potasio K^+ donde el tipo de trazo de línea empleado en cada gráfica según la concentración de ácido málico es: 0 ácido málico y 0.017 K^+ (-), 0.5 ácido málico y 0.017 K^+ (---), 0.7 ácido málico y 0.017 K^+ (...), 1 ácido málico y 0.017 K^+ (-.-), 0 ácido málico y 0.025 K^+ (), 0.5 ácido málico y 0.025 K^+ (-.-.-), 0.7 ácido málico y 0.025 K^+ (-), 1 ácido málico y 0.025 K^+ (—), 0 ácido málico y 0.033 K^+ (...), 0.5 ácido málico y 0.033 K^+ (-.-.-), 0.7 ácido málico y 0.033 K^+ (), 1 ácido málico y 0.033 K^+ (-.-.-), 0 ácido málico y 0.042 K^+ (-), 0.5 ácido málico y 0.042 K^+ (), 0.7 ácido málico y 0.042 K^+ (), 1 ácido málico y 0.042 K^+ ().

Figura 3d. Disoluciones 135Brix con ácido málico y potasio K^+ en las mismas concentraciones que el caso de la figura 3c.

En todas las figuras se incorpora una ampliación de la zona de bajas frecuencias así como una flecha indicando claramente las curvas que corresponden a concentraciones de ácido málico crecientes.

Figura 4. La figura 4 muestra espectros dieléctricos medidos en las manzanas Granny Smith empleadas en la calibración del ejemplo de realización.

Figura 5. La figura 5 muestra el índice MI_{die} dieléctrico en función del índice de Thiault para tejidos de manzana *Granny Smith* (■).

No es tan importante identificar cada una de las curvas a través del patrón de línea utilizado como la información deducida que se expresa en las conclusiones incorporadas en la descripción. En todas las figuras donde aparece la indicación “mal” se hace referencia al ácido mélico. En cada gráfica en la que se muestra una ampliación, se indica con una flecha hueca qué parte de la gráfica ha sido ampliado.

Exposición detallada de un ejemplo de realización de la invención

Si bien la descripción establece los métodos aplicables a frutas en las que el grado de madurez está establecido por la cantidad de azúcares y ácidos orgánicos, en el ejemplo de realización se ha elegido la manzana y será sobre esta fruta sobre la que lleven a cabo las medidas que demuestran la viabilidad del método. En particular, se tomará el ácido málico como ácido orgánico dado que es el ácido con mayor presencia en esta fruta.

En este apartado no sólo se va a llevar a cabo la exposición de un modo particular de llevar a cabo la invención sino que también se va a describir cómo se ha procedido a crear un modelo que permite emplear el espectro dieléctrico

ES 2 382 268 A1

para determinar el grado de madurez de la manzana. Los ejemplos de realización se han llevado a cabo empleando manzanas de la variedad *Granny Smith*.

Tal y como se ha indicado, aunque en el estado de la técnica se hace uso del contenido de azúcares y de ácidos para elaborar un índice de madurez, éste hecho no establece un camino a seguir a la hora de utilizar el espectro dieléctrico ya que éstos componentes, aunque son medibles por procedimientos de laboratorio tras ser obtenidos mediante procedimientos destructivos, no tienen porque generar una señal por alteración del espectro dieléctrico que permita elaborar un índice de madurez basado en dicho espectro.

No obstante, en el ejemplo preferente de realización se han elegido estos dos componentes como primeros candidatos ya que, si son válidos, permiten comparar la bondad en cuanto a su capacidad de discriminar según el grado de madurez respecto a los índices conocidos. A diferencia del estado de la técnica, se pretende llevar a cabo un procedimiento de discriminación que hace uso de la lectura del espectro dieléctrico en dos rangos de frecuencia distintos sobre la misma muestra de tal modo que la discriminación establezca su valoración por la combinación de la información de ambas lecturas.

Habiendo seleccionado dos componentes de la fruta para intentar establecer su concentración y a partir de ellas el grado de madurez de la fruta, es posible que un método de discriminación basado en la medida del espectro dieléctrico no funcione porque:

- El espectro dieléctrico de un componente muestre una variación en un cierto rango de frecuencias que permita determinar su concentración pero que tal variación deje de existir o se vea alterada ante la presencia del otro componente.
- Que habiendo seleccionado los dos componentes y habiendo éstos mostrado variación en su espectro dieléctrico dependiendo de la concentración para un rango de frecuencias, las frecuencias sean las mismas en ambos y no se pueda distinguir la concentración de uno y otro.
- La presencia de otras sustancias, por ejemplo el potasio en forma iónica, puedan desvirtuar fuertemente los espectros dieléctricos y los resultados obtenidos dependan fuertemente de parámetros ajenos a la madurez.

Creación de un modelo artificial

Se busca la determinación de un modelo que permita la discriminación del grado de madurez de las manzanas haciendo uso de lecturas de su espectro dieléctrico, en particular dos lecturas combinadas.

Preparación

Se propone la medida del contenido de azúcar y de ácido málico como posibles candidatos para permitir posteriormente una comparación con modelos ampliamente utilizados en la industria.

En una fase inicial se construye un modelo artificial en el que se considera la interacción de cada componente candidato con una radiación electromagnética para un amplio rango de frecuencias y para distintos grados de concentración. Para ello se toman las siguientes disoluciones:

- Agua + azúcares (sacarosa, glucosa y fructosa).
- Agua + ácido málico; y
- Agua + potasio.
- Una combinación de los tres anteriores.

Sobre cada una de estas disoluciones se llevan a cabo medidas de su espectro dieléctrico para concentraciones que varían en rangos como los presentes en las manzanas cuando éstas se encuentran en el período comercial.

Resultados obtenidos en las disoluciones Agua+azúcares

En la figura 1 se muestran tanto la constante dieléctrica ϵ' como el factor de pérdidas ϵ'' en las disoluciones de agua y azúcares con distintas concentraciones. Se observa que las moléculas de azúcar influyen en las propiedades dieléctricas dado que producen puentes de hidrógeno azúcar-agua. El resultado es un descenso de la constante dieléctrica y del espectro del factor de pérdidas cuando se compara con el espectro del agua pura en el rango de frecuencias de dispersión dipolar (en la zona de altas frecuencias en la gráfica), esto es, la frecuencia de relajación del agua se desplaza hacia frecuencias más bajas. Esta variación se encuentra en el rango entre 15 GHz y 20 GHz.

ES 2 382 268 A1

Mediante una flecha situada sobre el recuadro de ampliación de la familia de curvas del factor de pérdidas ϵ'' se indican las curvas según un contenido de azúcares en proporciones cada vez mayores.

5 Por otra parte, dado que no hay iones en las disoluciones no se puede apreciar ningún efecto a bajas frecuencias que se asocie a pérdidas iónicas, únicamente se aprecian los efectos de dispersión de las moléculas de agua hacia frecuencias más bajas producidas por la presencia de azúcares; y, cuanto mayor es el contenido de azúcares mayor es el descenso del factor de pérdidas.

10 *Resultados obtenidos en las disoluciones Agua+ácido málico*

Visto que la disolución con azúcares muestra variación del espectro dieléctrico a altas frecuencias tiene interés que el ácido málico muestre variación a bajas frecuencias para no interferir con el rango de variación asociado a los azúcares.

15 Las figuras 2a a 2f muestran que el ácido málico modifica el espectro dieléctrico a bajas frecuencias, en particular en el rango situado entre 500 MHz y 1 GHz. En estas frecuencias del espectro la conductividad iónica constituye la principal contribución al factor de pérdidas ϵ'' .

20 No se sabe a partir de los documentos presentes en el estado de la técnica si el ácido málico presente en las manzanas se encuentra en forma de malato. Mediante experimentos adicionales, se ha corroborado que existe un buen ajuste entre el comportamiento de la disolución de ácido málico y los extractos de zumo que se describirán más adelante lo que ha permitido deducir que el ácido málico presente en las manzanas sí que está en forma de malato, esto es, en su forma ionizada que es la que permite que el espectro dieléctrico sea sensible a su concentración.

25 Este efecto se puede apreciar claramente en la figura 2a en la cual aparecen los espectros correspondientes al agua destilada y a las disoluciones de ácido málico sin presencia de azúcar.

30 *Resultados obtenidos en disoluciones que contienen Agua+ácido málico+azúcares*

Las figuras 2b a 2f muestran soluciones de agua+ácido málico con contenidos de azúcares cada vez mayores; esto es: 7°Brix en la figura 2b, 9°Brix en la figura 2c, 11°Brix en la figura 2d, 13°Brix en la figura 2e, y 15°Brix en la figura 2f.

35 Tal y como ya se ha indicado cuando se ha discutido el efecto de los azúcares a altas frecuencias, a la derecha de todas las gráficas se muestran las variaciones del espectro dieléctrico para el factor de pérdidas ϵ'' . Es a la izquierda de cada una de las gráficas donde se muestra el comportamiento a bajas frecuencias afectado por el ácido málico y la influencia que ejerce la presencia de azúcares en cantidades crecientes (para la secuencia de gráficas 2b a 2f). Las variaciones del espectro para este ejemplo de realización, también en el factor de pérdidas ϵ'' , se producen en el rango de frecuencias 0,5 a 1 GHz; y lo que es más importante, la presencia de azúcares no interfiere a bajas frecuencias de modo que no sea posible determinar la concentración de ácido málico presente en la disolución.

Este último resultado permite considerar dos rangos de frecuencias independientes asociados al contenido de azúcares y de ácido málico en una disolución donde ambos componentes están presentes.

45 Se ha conseguido determinar que las frecuencias asociadas a los ácidos orgánicos se encuentran en el rango 100 MHz-1 GHz, y preferentemente en el rango 500 MHz-950 MHz. Igualmente, se ha conseguido determinar que las frecuencias asociadas a los azúcares se encuentran en el rango 15-20 GHz.

50 Ahora es necesario probar que este resultado es aplicable a un tejido real de manzana donde además de estar estructurado existen otras sustancias entre otras de carácter iónico como es el potasio.

Resultados sobre la influencia del ión potasio

55 Se ha estudiado también la influencia del ión potasio en el espectro electromagnético dada la importancia en la composición de la manzana.

60 A la vista de la figura 3a el ión potasio genera un incremento en el factor de pérdidas a bajas frecuencias. Este efecto es menor cuando se añade azúcares a la solución tal y como queda reflejado en la figura 3b. Es más, el contenido de azúcar también produce un decrecimiento del factor de pérdidas en la zona dipolar, en frecuencias cercanas a los 10 GHz.

65 Por otro lado, los efectos del ión malato quedan reflejados en las gráficas 3c y 3d donde se aprecia un incremento del factor de pérdidas a bajas frecuencias debido a la adición de pérdidas por los dos iones: malato y potasio. También es apreciable el efecto de los azúcares en el espectro del factor de pérdidas ya que produce un incremento de la viscosidad y por lo tanto una reducción en la movilidad molecular dando lugar a un decrecimiento tanto de las pérdidas iónicas y como de naturaleza dipolar.

No obstante lo observado, se ha comprobado que la influencia del ión potasio no impide establecer correlaciones con el índice de madurez. La concentración de potasio no varía durante el tiempo de maduración y por tanto el nivel de dispersión a baja frecuencia se mantiene constante; esto permite que toda variación sobre la dispersión a baja frecuencia se pueda atribuir a cambios en la concentración de malato.

5

Validación del modelo artificial

Para validar el modelo artificial se hizo uso de 20 manzanas *Granny Smith* procurando conseguir la mayor homogeneidad posible en las piezas elegidas. Durante la selección se rechazaron aquellas piezas que tenían defectos superficiales. Las manzanas fueron obtenidas un día antes de comenzar el experimento y fueron almacenadas a 6°C hasta el momento del experimento. Se llevaron a cabo medidas a intervalos de una semana durante cinco semanas. Para cada medida se eligieron cuatro manzanas que se tomaban una noche antes para que durante la noche se estabilizasen térmicamente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

15

Para llevar a cabo la medida, cada manzana se dividía en dos medias partes iguales. Una mitad fue utilizada para llevar a cabo medidas sobre los tejidos estructurados: actividad de agua, humedad y espectro dieléctrico. La otra mitad se licuó y posteriormente, el zumo obtenido fue filtrado y clarificado. El líquido obtenido se utilizó para llevar a cabo medidas de actividad de agua, concentración de azúcares, acidez valorada y espectro dieléctrico.

20

Se han comparado los espectros obtenidos en los tejidos de las muestras de manzana sin licuar y los zumos de las mismas manzanas. Se ha observado que los espectros de los zumos adquieren mayores valores que los espectros medidos sobre el tejido. Estas diferencias se interpretan como que los tejidos de la manzana establecen una compartimentación generando una matriz que afecta al espectro dieléctrico. A las frecuencias medidas, la matriz insoluble no interactúa con la radiación pero su presencia, formando parte de una estructura altamente ordenada, tiene el efecto de limitar la movilidad de las moléculas de agua y solutos.

25

No obstante, esta modificación de los espectros se verá que no impide que a las frecuencias de trabajo se puedan llevar a cabo medidas sobre el tejido de la manzana y que tales medidas permitan extrapolar los resultados obtenidos en el zumo.

30

En la figura 4 se observan los espectros dieléctricos de las manzanas *Granny Smith* con distintos grados de madurez de acuerdo al procedimiento seguido en el experimento empleado en el modo de realización; y por lo tanto, con distintos índices de Thiault. En la parte derecha de la gráfica mostrada en la figura 4 se aprecian las pérdidas dipolares que se relacionan con los diferentes contenidos en azúcares de las muestras. En la parte izquierda se observan las pérdidas iónicas que se relacionan con los distintos contenidos en ácido málico de las muestras.

35

Con este objetivo se han llevado a cabo comparaciones entre el índice de Thiault (*TI*) como indicador conocido del grado de madurez de la manzana y medidas tomadas en el espectro dieléctrico pero limitados a los rangos de frecuencias estimados en el modelo artificial para su validación.

40

Retomando la expresión del índice de Thiault (*TI*), $TI = c_s + 10Ac$, se observa que el índice es un indicador del contenido de sólidos solubles y la concentración de ácido málico. Ambos componentes están cuantificados empleando los mismos órdenes de magnitud, de ahí que la acidez se multiplique por 10.

45

De los experimentos llevados a cabo según el ejemplo de la invención se ha visto que la concentración de ácido málico está correlacionada positivamente con el factor de pérdidas a bajas frecuencias, y que la concentración de sólidos solubles (azúcares) está correlacionada negativamente con el factor de pérdidas a altas frecuencias, a frecuencias de relajación.

50

Se propone la construcción de un nuevo indicador basado en medidas dieléctricas que denominaremos MI_{die} que se puede expresar como:

55

$$MI_{die} = \varepsilon''_{f_{high}} - \varepsilon''_{f_{low}}$$

donde

60

- $\varepsilon''_{f_{high}}$ es una función creciente cuyo argumento es la medida del factor de pérdidas a una frecuencia de trabajo comprendida en el rango de altas frecuencias considerado para la estimación del contenido en azúcares; y su imagen es un valor asociado al contenido en azúcares; y,

65

- $\varepsilon''_{f_{low}}$ es una función creciente cuyo argumento es la medida del factor de pérdidas a una frecuencia de trabajo comprendida en el rango de bajas frecuencias considerado para la estimación del contenido en ácido málico; y su imagen es un valor asociado al contenido en ácido málico.

ES 2 382 268 A1

Se ha llevado a cabo la comparación entre el índice de Thiault y el índice propuesto MI_{die} evaluando el grado de correlación entre uno y otro. El resultado se muestra en la figura 5 donde se comprueba que ambos están estrechamente relacionados y que por lo tanto MI_{die} es un índice de madurez válido con la ventaja de que no requiere destruir la manzana para llevar a cabo la medida.

5

Una vez que se ha definido el índice MI_{die} en función de las funciones $\varepsilon''f_{high}$ y $\varepsilon''f_{low}$ es posible determinar los valores de MI_{die} que establecen el criterio de discriminación, por ejemplo, por comparación con el índice de Thiault y los valores propios de éste índice llevados a las medidas obtenidas con el índice MI_{die} durante la etapa de calibración.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de calibración de un índice de madurez dieléctrico para la determinación del grado de madurez de la fruta que comprende las siguientes etapas:

- establecer una frecuencia de trabajo f_{low} en bajas frecuencias y f_{high} en altas frecuencias,
- proveer de piezas de fruta con distinto grado de madurez,
- 10 • agrupar las piezas de fruta de acuerdo a grados de madurez distintos,
- cortar las piezas de fruta en al menos dos partes conservando la agrupación,
- 15 • para cada grupo de piezas de fruta, extraer zumo de al menos una de las partes no destruyendo, para la obtención del zumo, todas las partes en las que se ha dividido cada pieza de fruta,
- medir el espectro dieléctrico para f_{low} y f_{high} en las porciones de piezas de fruta no licuadas en zumo,
- 20 • para cada grupo de piezas de fruta, establecer una función de correlación $\varepsilon''f_{low}$ entre la concentración de ácido orgánico determinado a partir del zumo mediante medidas experimentales y las medidas del espectro dieléctrico a la frecuencia f_{low} .
- para cada grupo de piezas de fruta, establecer una función de correlación $\varepsilon''f_{high}$ entre el grado de azúcares determinado a partir del zumo mediante medidas experimentales y las medidas del espectro dieléctrico a la frecuencia f_{high} .
- 25 • establecer dos constantes positivas k_1 y k_2 dando lugar a un estimador MI_{die} del grado de madurez de la forma $MI_{die} = k_1\varepsilon''f_{high} - k_2\varepsilon''f_{low}$.
- 30 • valorar el grado de madurez de cada grupo de piezas de fruta empleando el zumo extraído y un estimador MI patrón basado en medidas experimentales que hacen uso del zumo,
- establecer por extrapolación los criterios de madurez del estimador MI_{die} a partir del estimador MI .

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque las piezas de fruta con distinto grado de maduración se obtienen:

- 40 • tomando un grupo homogéneo de piezas de fruta preferentemente de la misma cosecha,
- clasificando el grupo homogéneo en subgrupos,
- se almacenan todos los subgrupos de piezas de fruta bajo las mismas condiciones ambientales,
- 45 • a intervalos preestablecidos de tiempo, se extrae un subgrupo para llevar a cabo las medidas

de tal modo que cada subgrupo de piezas de fruta ha sido sometido a las medidas experimentales tras un tiempo de almacenamiento distinto.

50 3. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque las constantes k_1 y k_2 son 1.

55 4. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el estimador MI es el índice de madurez de Thiault.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la fruta es manzana y donde

- 60 • la frecuencia de trabajo f_{low} está comprendida en el intervalo de frecuencias [100 MHz, 1 GHz]; y,
- la frecuencia de trabajo f_{high} está comprendida en el intervalo de frecuencias [15 GHz, 20 GHz],

65 6. Procedimiento según la reivindicación 5 **caracterizado** porque el intervalo de frecuencias de la cual se establece la frecuencia de trabajo f_{low} es [500 MHz, 950 MHz].

7. Método de discriminación de piezas de fruta según su grado de madurez a partir de un índice de madurez MI_{die} calibrado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque consiste en:

ES 2 382 268 A1

- a) determinar un valor de referencia MI_{ref} que permita establecer un criterio de discriminación para el índice MI_{die} ,
- b) proveer de una pieza de fruta,
- c) medir el espectro dieléctrico de la pieza de fruta en las frecuencias de trabajo f_{low} y f_{high} ,
- d) determinar el valor del índice de madurez MI_{die} ,
- e) a partir de MI_{die} discriminar la pieza de fruta comprobando si MI_{die} es mayor o menor que MI_{ref} .

8. Método según la reivindicación 7 **caracterizado** porque la discriminación se lleva a cabo en un flujo continuo de piezas de fruta donde, tras determinar el valor de referencia MI_{ref} según la etapa a) se aplican las etapas b), c), d) y e) para cada pieza de fruta a discriminar.

9. Dispositivo de discriminación de piezas fruta según el grado de madurez que comprende:

- medios de soporte de una muestra de la fruta,
- medios de emisión de una radiación electromagnética en dos frecuencias f_{low} y f_{high} ,
- medios de lectura del factor de pérdidas en las frecuencias f_{low} y f_{high} ,
- una unidad de procesamiento que en modo operativo lleva a cabo un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 o 8,
- medios de salida del resultado de la comparación MI_{die} respecto MI_{ref} .

10. Dispositivo según la reivindicación 9 **caracterizado** porque los medios de soporte de la muestra de la fruta son medios de translación lineal para permitir el flujo continuo de piezas de fruta tales como una cinta transportadora.

11. Dispositivo según la reivindicación 9 o 10 **caracterizado** porque los medios de salida del resultado consisten en un actuador capaz de retirar las piezas de fruta discriminadas desviándolas del flujo continuo de piezas de fruta.

12. Máquina clasificadora de frutas **caracterizada** porque incorpora un dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para incorporar la discriminación de fruta según su grado de madurez.

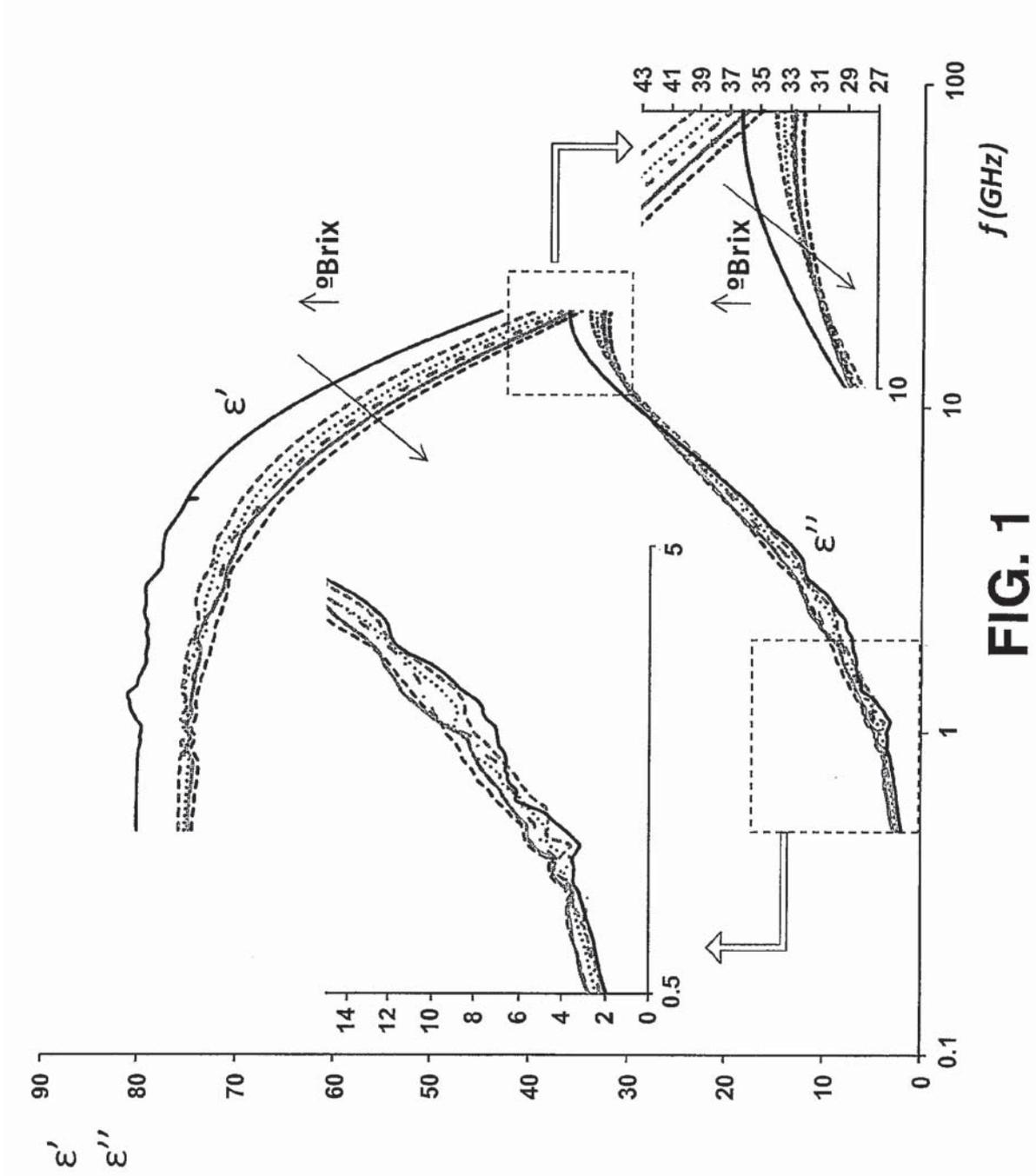


FIG. 1

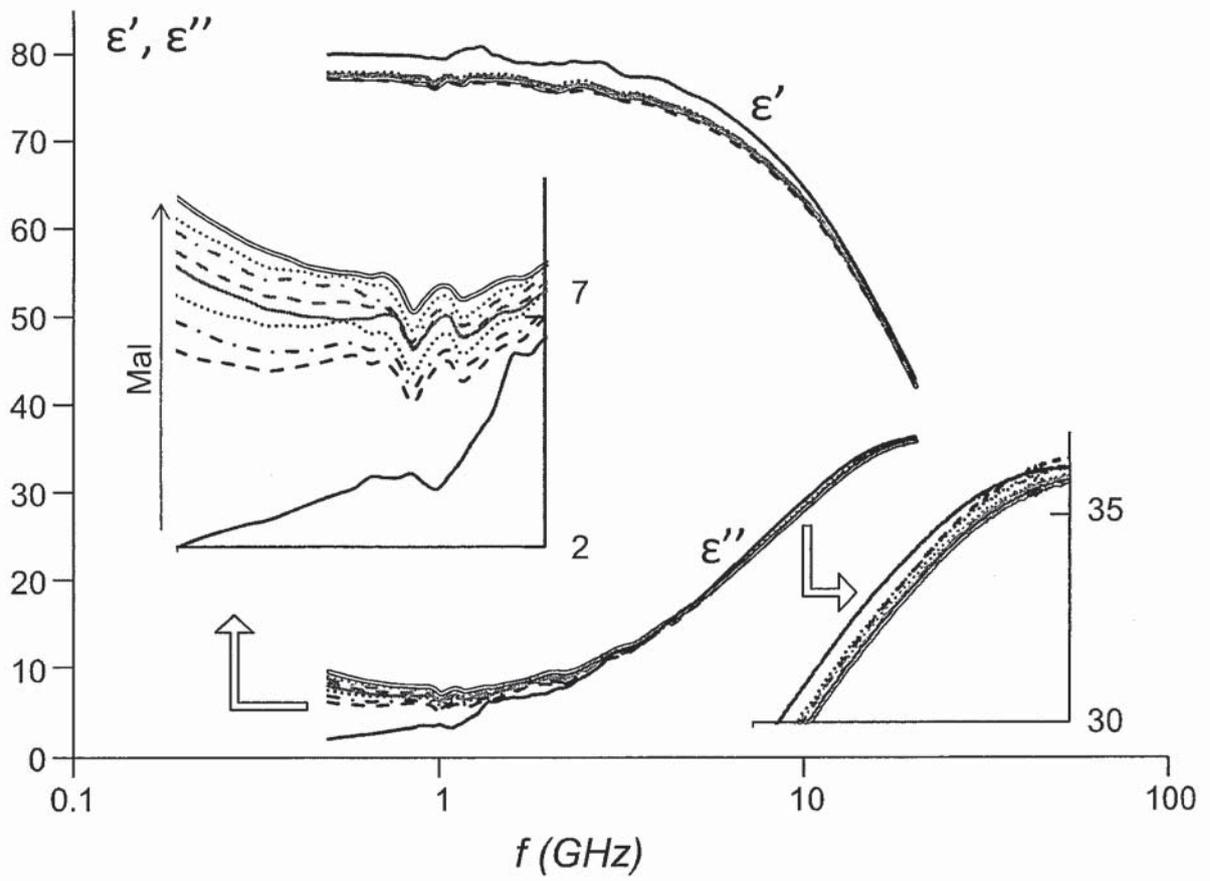


FIG. 2a

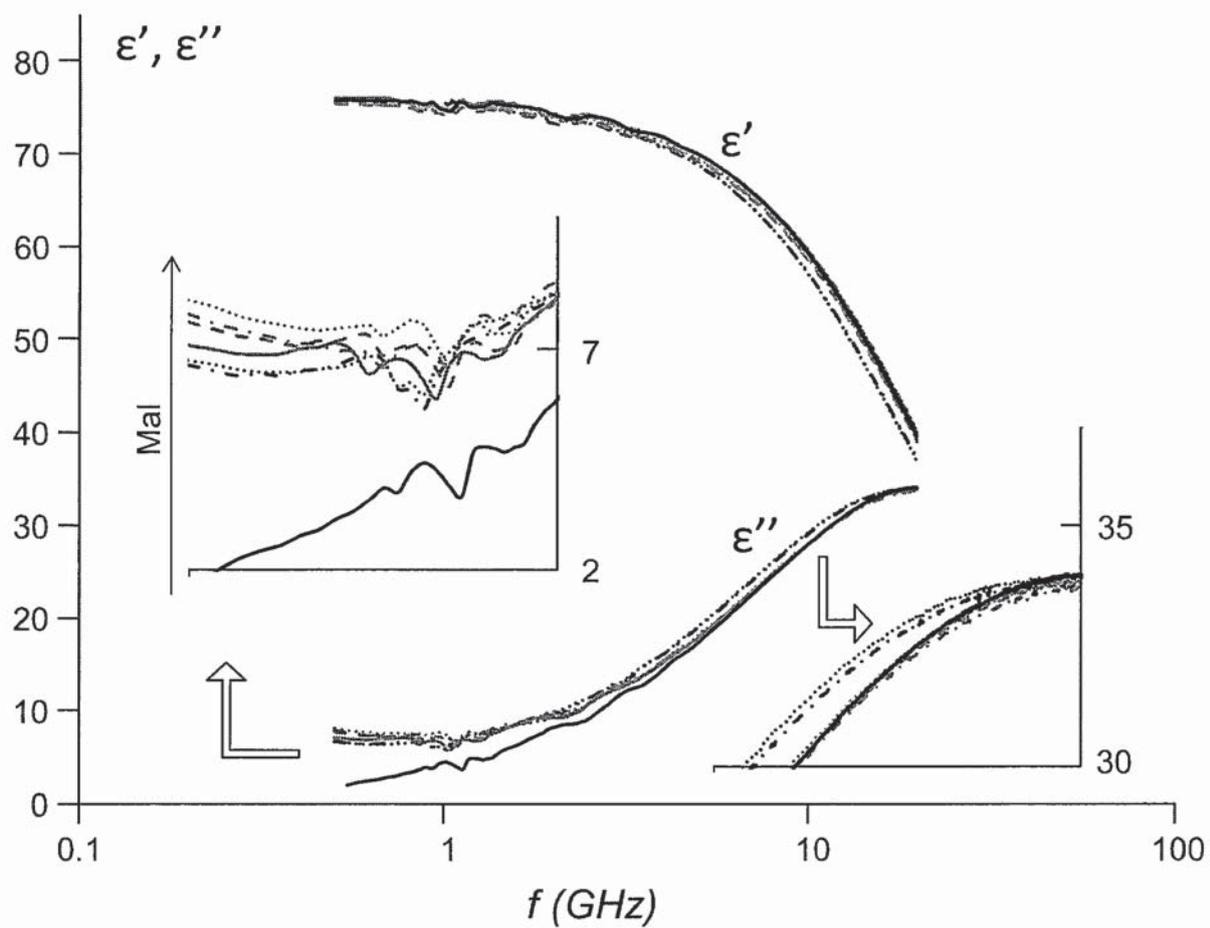


FIG. 2b

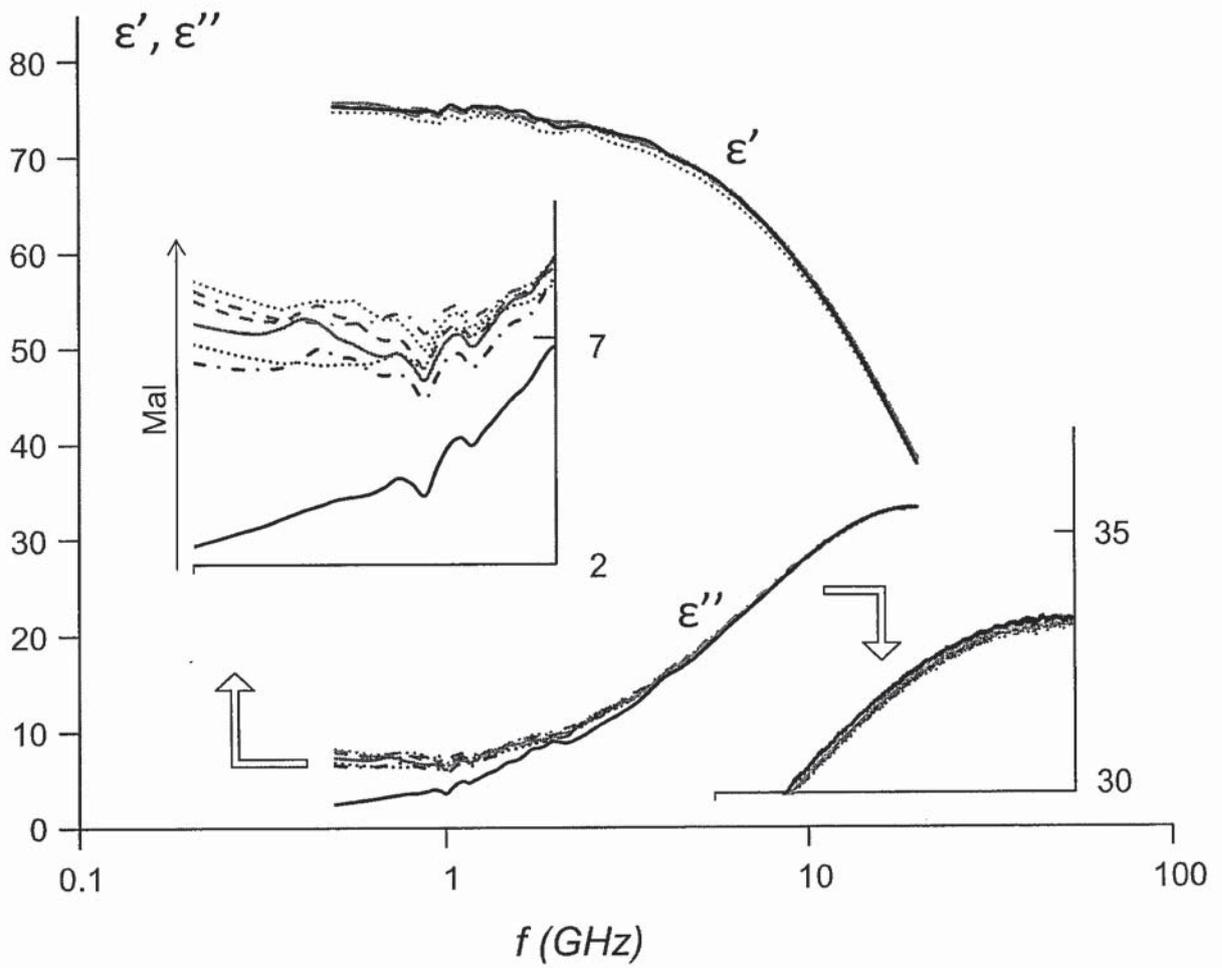


FIG. 2c

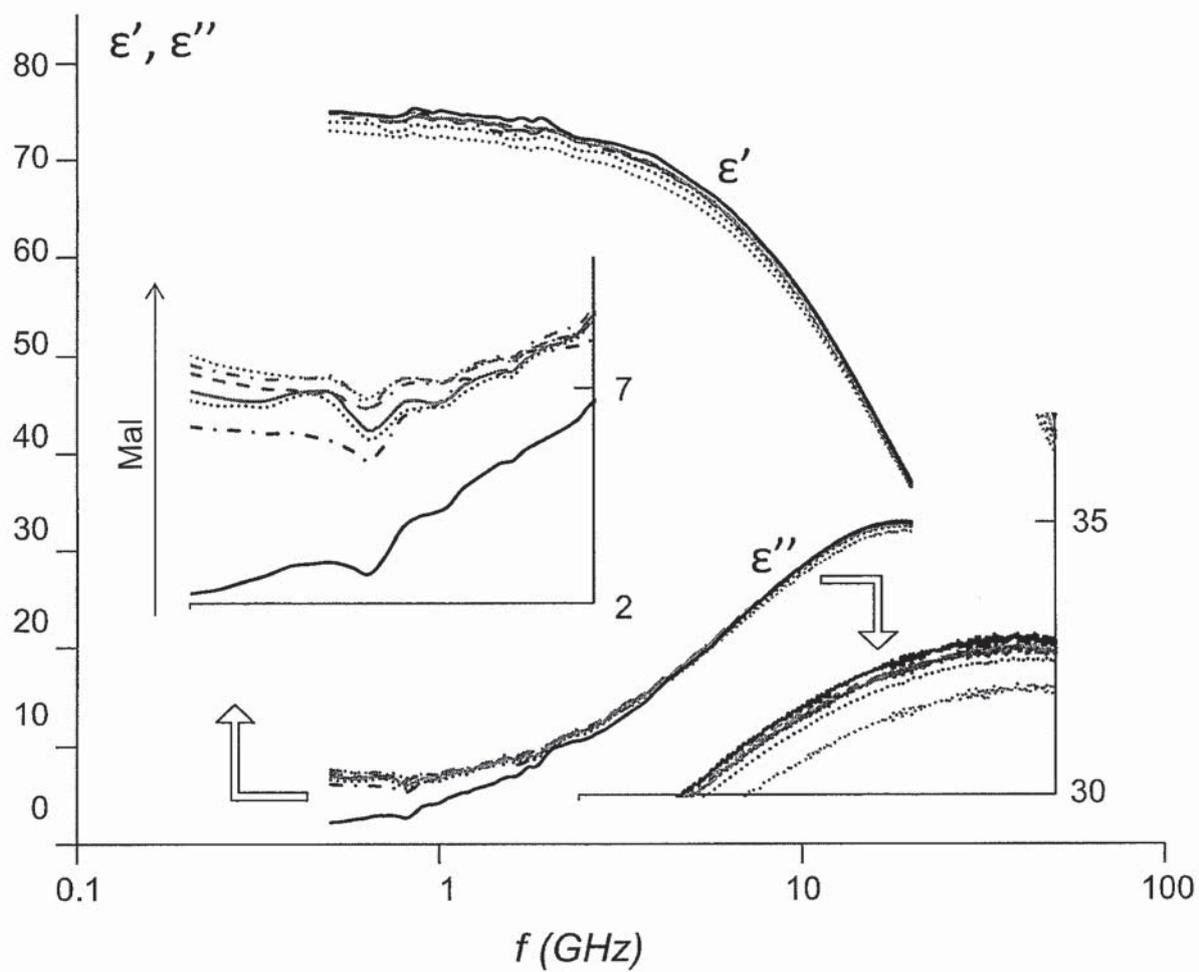


FIG. 2d

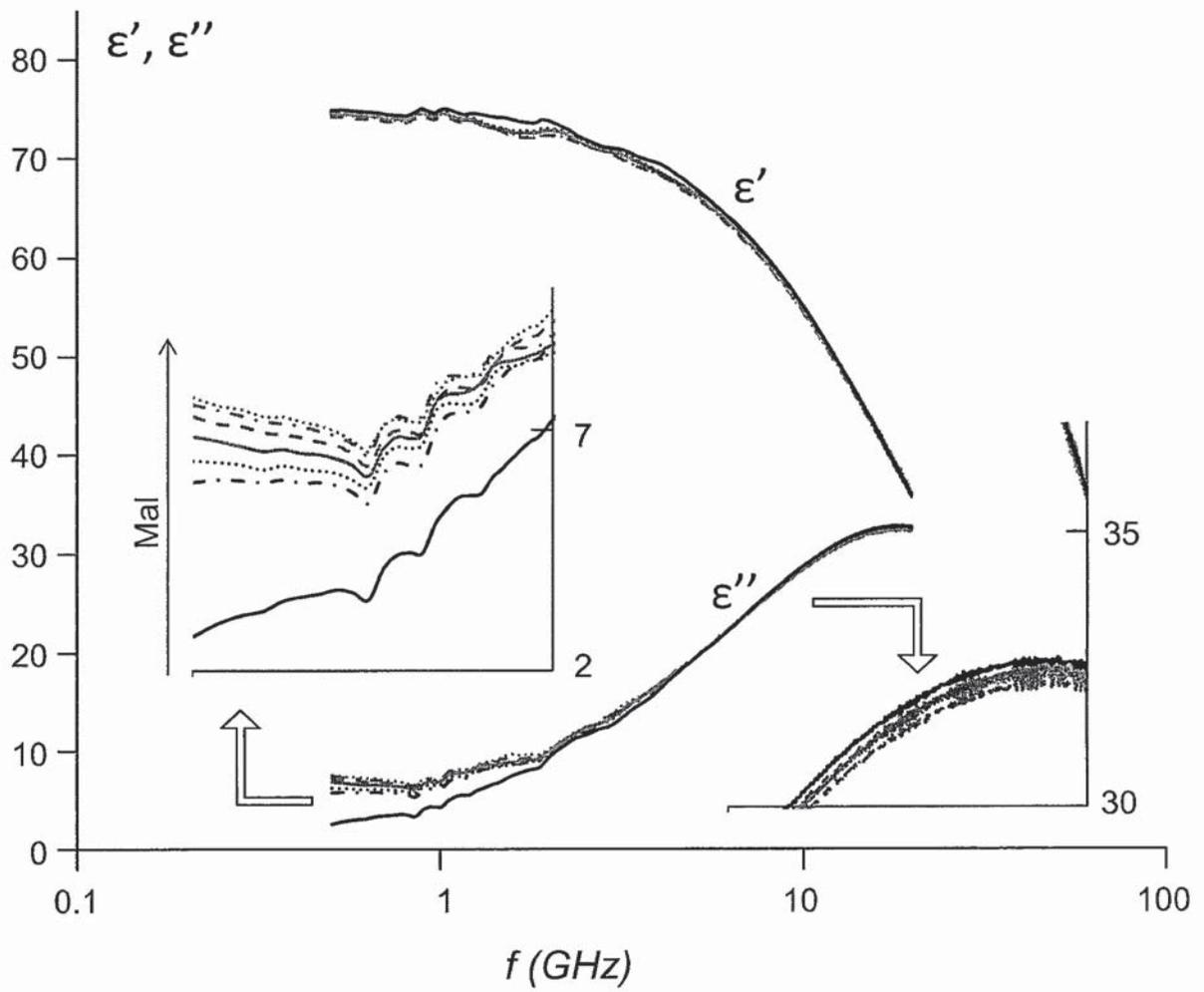


FIG. 2e

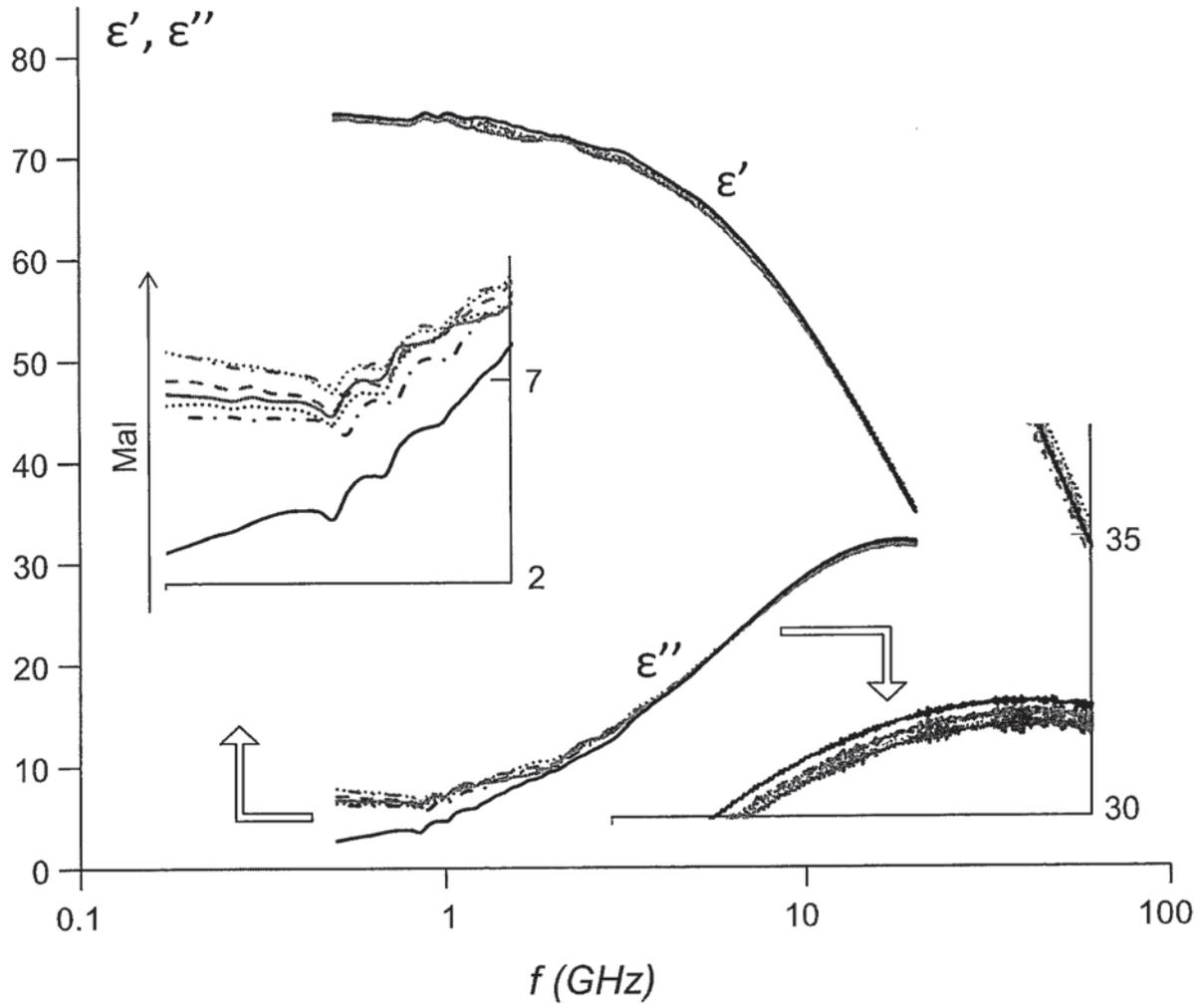


FIG. 2f

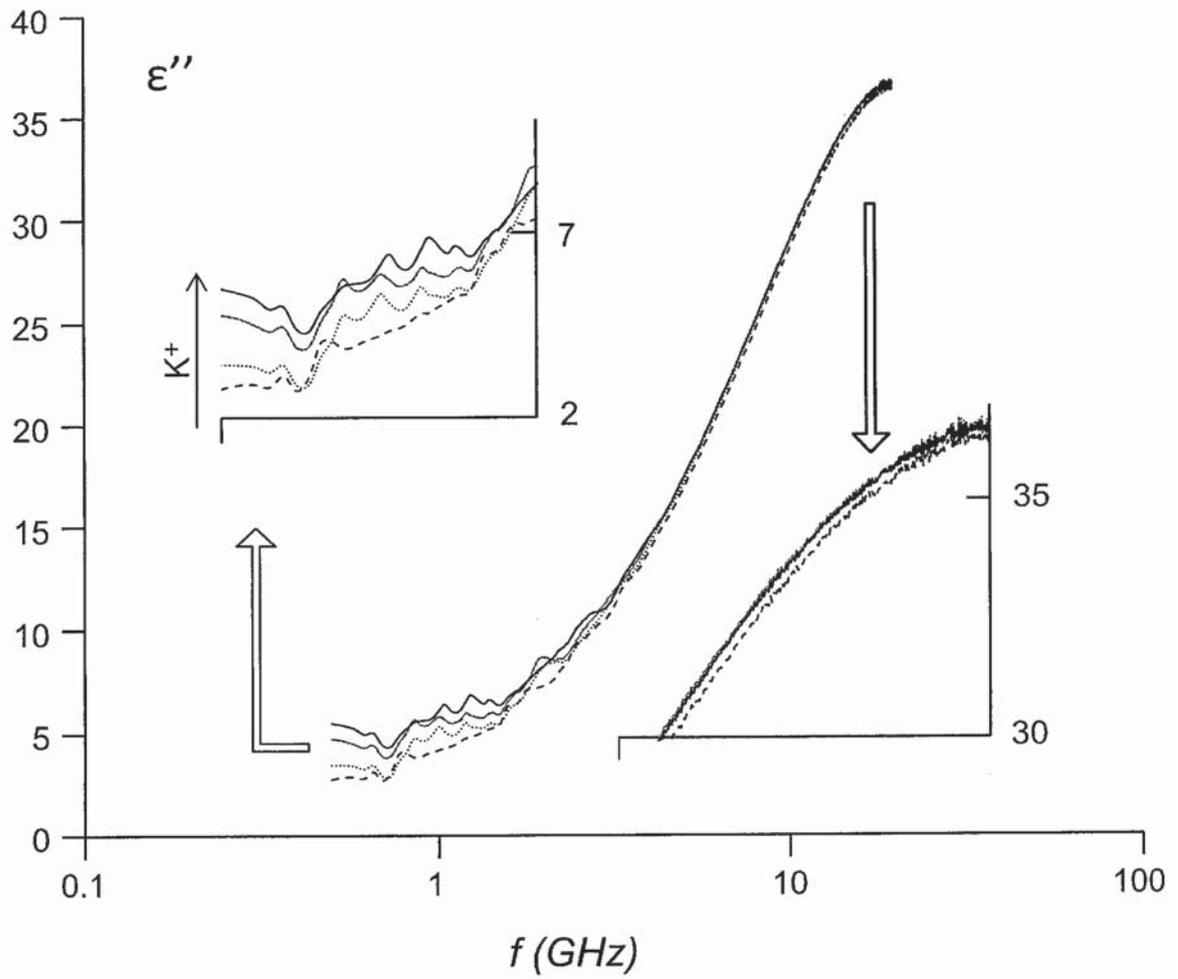


FIG. 3a

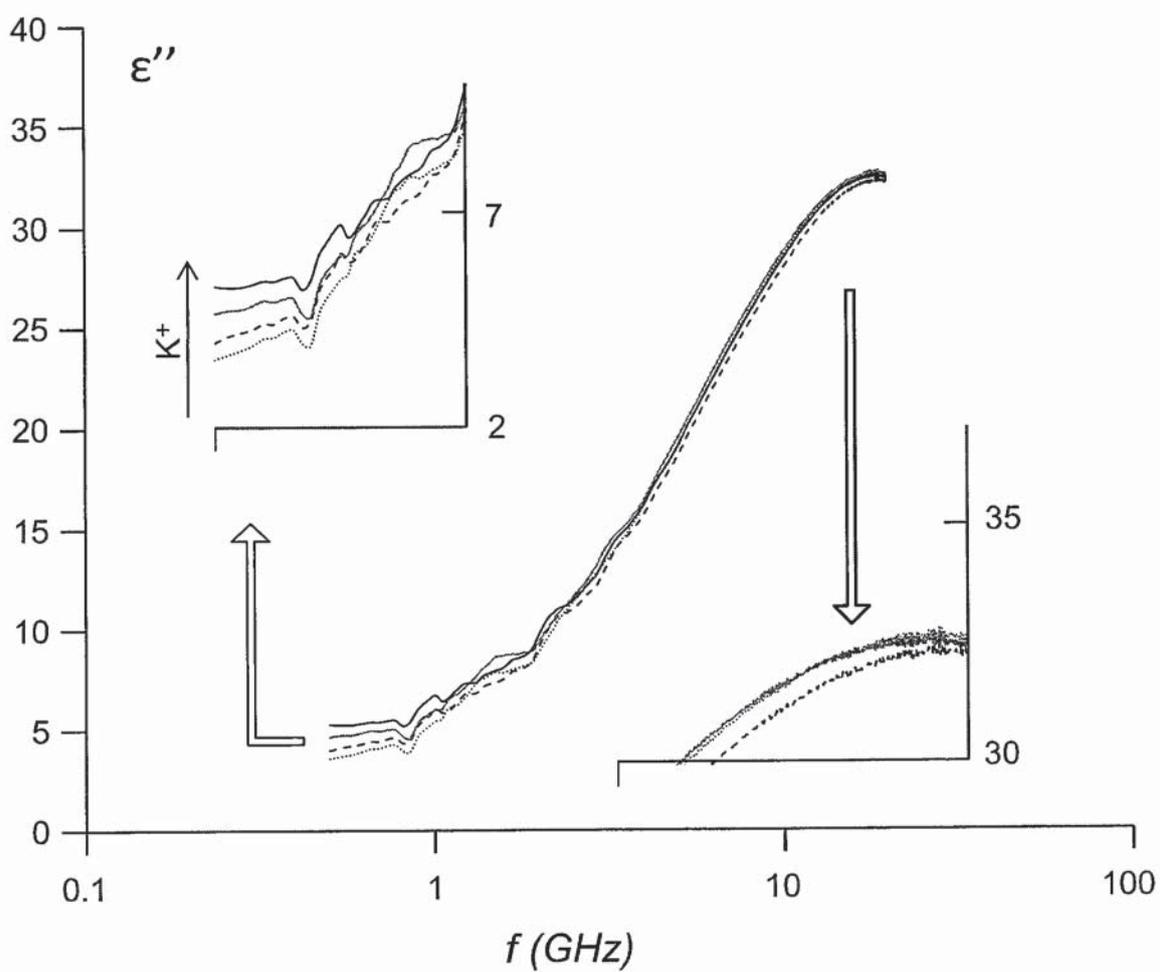


FIG. 3b

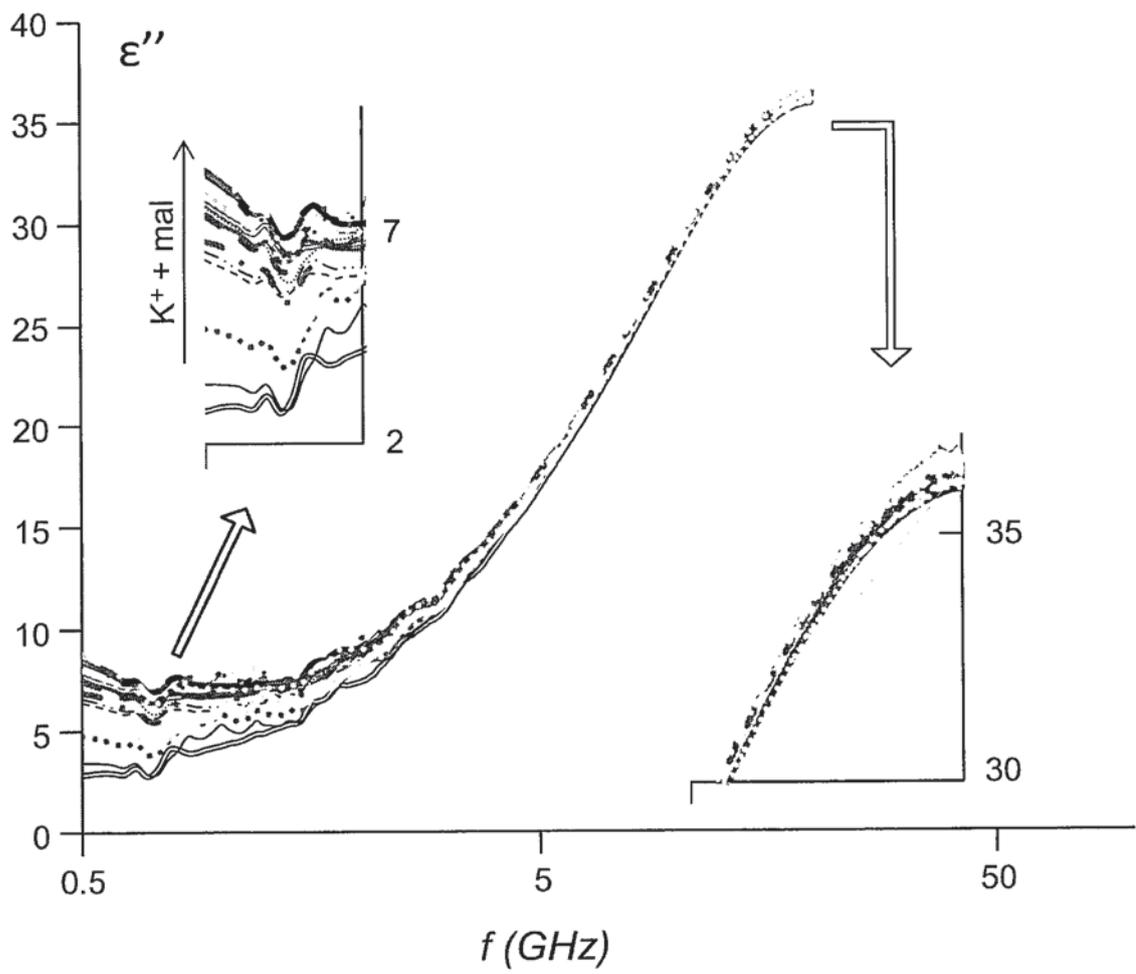


FIG. 3c

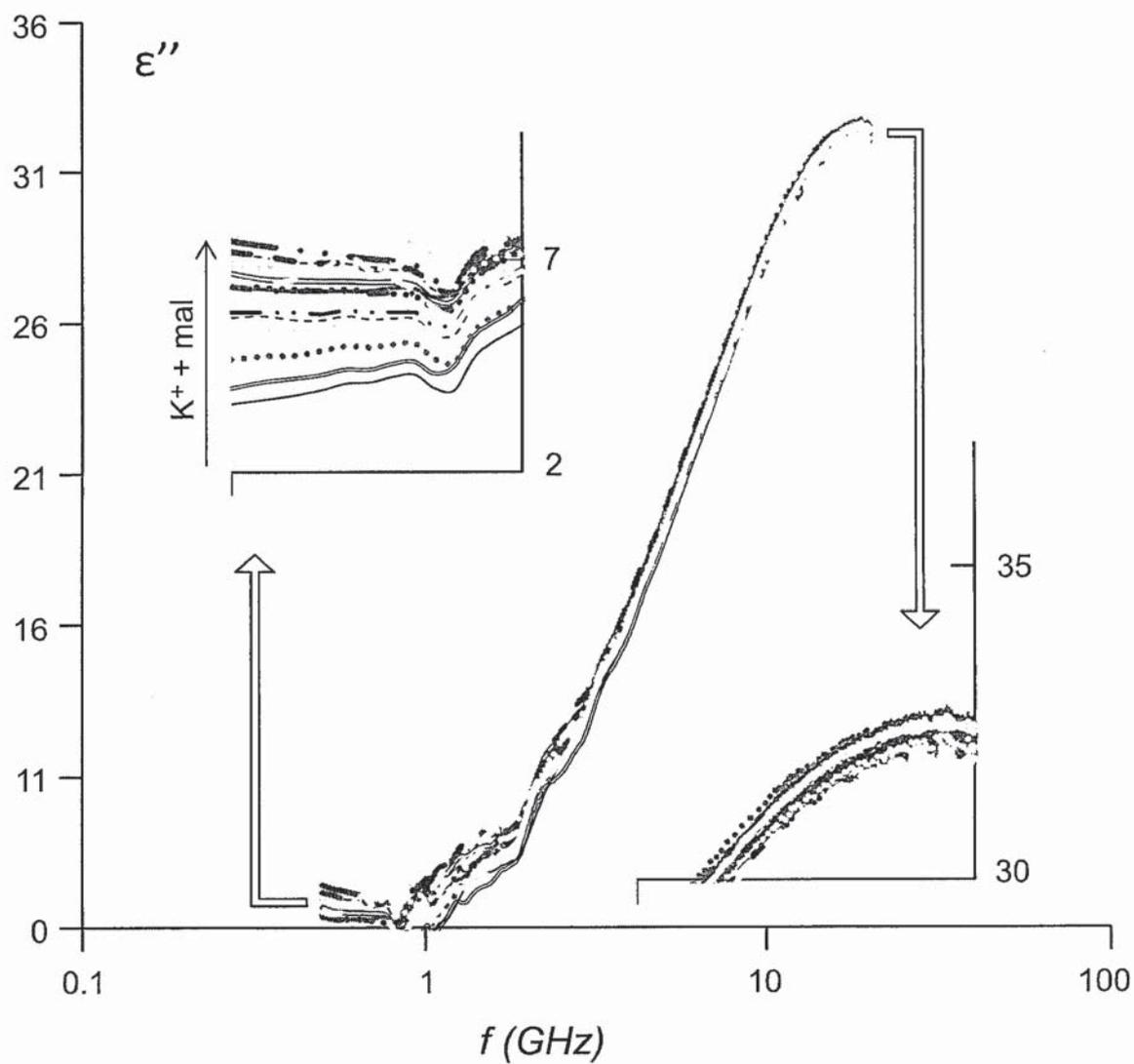


FIG. 3d

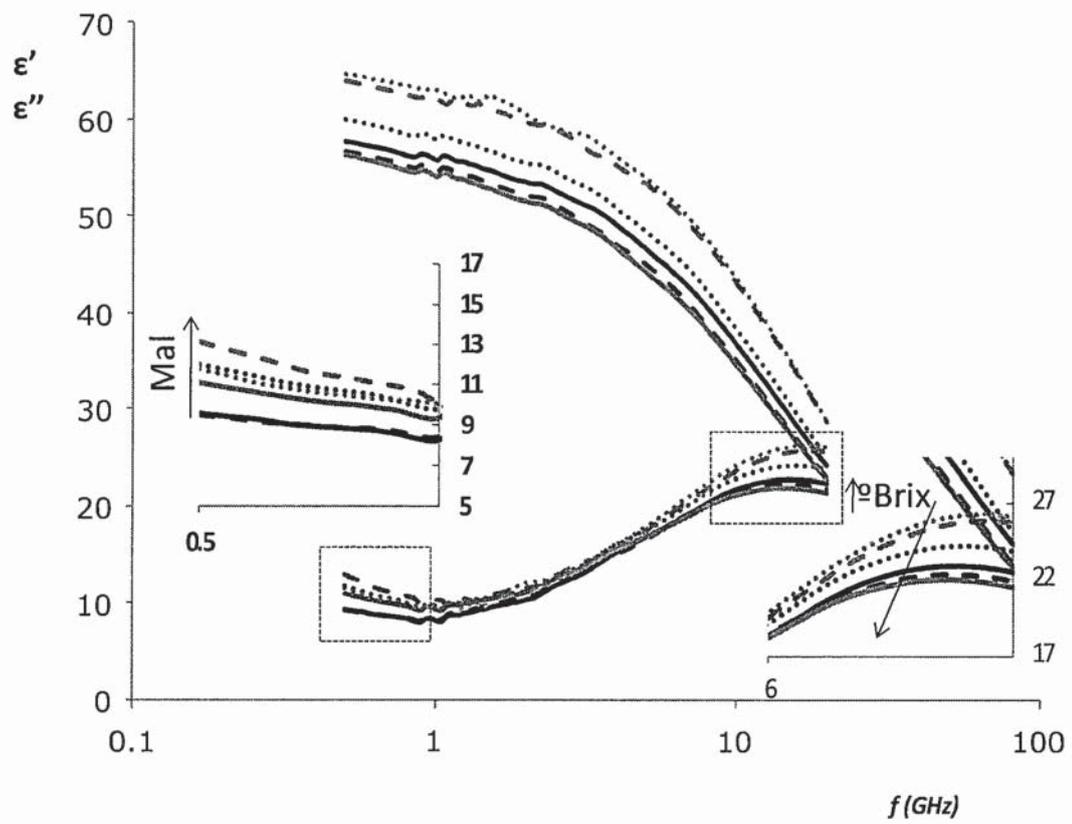


FIG. 4

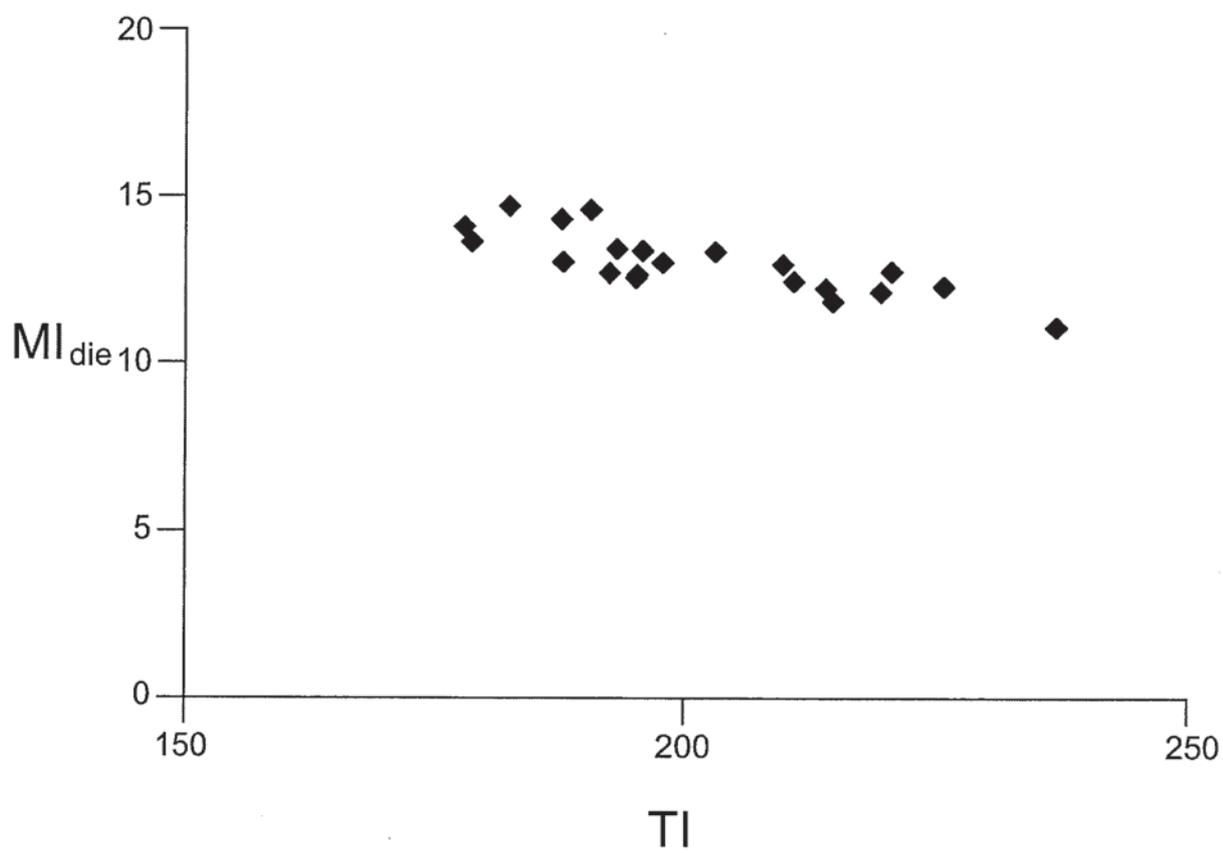


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000024

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N27/22** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 62123340 A (HITACHI LTD) 04/06/1987, todo el documento.	1-12
A	GUO et alii: "10-1800 Mhz dielectric properties of fresh apples during storage", JOURNAL OF FOOD ENGINEERING, vol 83, (2007), paginas 562-569, 19/04/2007, todo el documento.	1-12
A	Nelson et alii: "Dielectric Spectroscopy of Melons for Potential Quality Sensing", TRANSACTIONS OF THE ASABE, Vol. 51(6), paginas 2209-2214, Octubre 2008, todo el documento.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.04.2012

Examinador
Manuel Fluvià Rodríguez

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.04.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 62123340 A (HITACHI LTD)	04/06/1987
D02	GUO et alii: "10-1800 Mhz dielectric properties of fresh apples during storage", JOURNAL OF FOOD ENGINEERING, vol 83, (2007), paginas 562-569, 19/04/2007, todo el documento.	19/04/2007
D03	Nelson et alii: "Dielectric Spectroscopy of Melons for Potential Quality Sensing", TRANSACTIONS OF THE ASABE, Vol. 51(6), paginas 2209-2214, Octubre 2008, todo el documento.	10/2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

NOTA: Ley de Patentes, artículo 4.1: Son patentables las invenciones nuevas, que impliquen actividad inventiva y sean susceptibles de aplicación industrial,....

Ley de Patentes, artículo 6.1. Se considera que una invención es nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.

Ley de Patentes, artículo 8.1. Se considera que una invención implica una actividad inventiva si aquella no resulta del estado de la técnica de una manera evidente para un experto en la materia.

Reglamento de Patentes Artículo 29.6. El informe sobre el estado de la técnica incluirá una opinión escrita, preliminar y sin compromiso, acerca de si la invención objeto de la solicitud de patente cumple aparentemente los requisitos de patentabilidad establecidos en la Ley, y en particular, con referencia a los resultados de la búsqueda, si la invención puede considerarse nueva, implica actividad inventiva y es susceptible de aplicación industrial. (Real Decreto 1431/2008, de 29 de agosto, BOE núm. 223 de 15 de septiembre de 2008,)

Las características técnicas reivindicadas en la solicitud están agrupadas en doce reivindicaciones, sobre cuya novedad, actividad inventiva y aplicación industrial se va a opinar.

Las reivindicaciones centran el objeto técnico del estado de la técnica, básicamente en una máquina y su procedimiento, de averiguación del grado de madurez de una fruta usando dos medidas de espectroscopia dieléctrica midiendo su factor de pérdidas en dos frecuencias distintas, generando un estimador y estableciendo la calibración.

Según el contenido de la solicitud y en especial de sus reivindicaciones, la invención parece que es susceptible de aplicación industrial ya que al ser su objeto una selección de frutos, puede ser usada en la industria agroalimentaria (la expresión "industria" entendida en su más amplio sentido, como en el Convenio de París para la Protección de la Propiedad Industrial).

Se considera preliminarmente y sin compromiso que los documentos D01 al D03 revelan el estado de la técnica, publicado antes de la fecha de prioridad de la solicitud de patente, más próximo al campo técnico de medición de madurez en frutas. La solicitud en que se describen especiales características de medición dieléctrica, cálculo de estimadores y calibración y manejo del método y máquina, y en especial sus reivindicaciones, tienen características técnicas de simplicidad y precisión, de forma distinta del estado de la técnica en la fecha de prioridad, no estando aparentemente comprendidas en el estado de la técnica que aquí se informa (ley de patentes artículo 6) ni resultan aparentemente evidentes para un experto en la materia (ley de patentes, artículo 8) respecto a dicho estado de la técnica.

En concreto, D01 antes de la fecha de prioridad, describió un sensor de medida de madurez de una fruta (título) consistente en dos semiesferas (7 y 8) en negativo (figura 3) que son un emisor y un receptor de microondas que mide amortiguamiento y deriva de fase (resumen) a una frecuencia; una recta (figura 5) relaciona lo anterior con la madurez. No efectúa la medición del factor de pérdidas a dos frecuencias, y es lo que hace que el objeto de la solicitud de patente no se encuentre incluido en D01.

D02 antes de la fecha de prioridad, describió la relación existente a lo largo de varias semanas (10) de la constante dieléctrica a varias frecuencias (51) en manzanas y su relación temporal con el contenido de sólidos, firmeza, Ph y humedad (resumen), pero no lo relaciona con el grado de madurez en un cierto instante y con solo dos frecuencias, lo que hace que el objeto de la solicitud de patente no se encuentre incluido en D02.

Y D03 antes de la fecha de prioridad, describió la correlación de humedad y contenido de sólidos con las constantes dieléctricas a varias frecuencias (resumen) y para melones, pero no lo relaciona con el grado de madurez en un cierto instante y con solo dos frecuencias, lo que hace que el objeto de la solicitud de patente no se encuentre incluido en D03.

Todos los documentos obvian la esencialidad reivindicada de especial calibrado y sencillez de uso de dos frecuencias para determinar un parámetro como la madurez en frutas a través de mediciones dieléctricas, simplemente implementado en una máquina. Por lo tanto, y siendo la solicitud susceptible de aplicación industrial en la industria agroalimentaria, preliminarmente y sin compromiso, la invención puede considerarse nueva y puede implicar actividad inventiva (Reglamento. de Patentes, artículo 29.6).