

La cristallisation du miel

Ce TIPE se penche sur le phénomène naturel, la cristallisation du miel et a pour but de comprendre ses mécanismes et les propriétés du miel. L'ensemble des expériences a été réalisé par Oracio GILLES, Jules TUPIN et Mattieu CHOU.

Sommaire :

Introduction.....	p1
I. Les facteurs qui influencent la cristallisation.....	p1
1) La composition du miel et son influence sur la vitesse de la cristallisation.....	p1
2) La composition du miel et son influence sur la taille des cristaux.....	p3
3) La température, facteur de la vitesse de la cristallisation.....	p4
II. Du liquide au crémeux : une cristallisation maîtrisée.....	p5
1) Le miel crémeux : une transformation de la texture, non de la nature.....	p5
2) L'ensemencement : catalyseur de la cristallisation du miel crémeux.....	p5
III. Conséquence de la cristallisation sur les propriétés physiques du miel : la viscosité.....	p6

Depuis des millénaires, le miel occupe une place importante dans l'alimentation humaine. Apprécié pour ses diverses propriétés nutritives et médicinales, le miel résulte d'un processus naturel orchestré par les abeilles et utilisé par ces dernières comme réserve d'énergie pour la survie de la ruche et des futures abeilles.

Les abeilles transforment le nectar des fleurs en miel grâce à des enzymes et à une évaporation contrôlée de l'eau. Cette évaporation permet un stockage stérile, mais sursature le miel en sucres, causant un phénomène naturel : la cristallisation du miel.

La qualité du miel dépend des espèces de fleurs butinées par les abeilles, de la méthode d'extraction du miel par l'apiculteur et des conditions de stockageⁱ. De plus, la connaissance des caractéristiques physico-chimiques du miel est essentielle pour l'évaluation de la bonne qualité du miel. Ainsi, certaines d'entre-elles participent à l'identification de l'origine florale du miel, d'autres telles que les sucres, l'humidité, le pH et l'acidité, la conductivité électrique et les enzymes déterminent sa qualité et jouent un rôle sur sa stabilité dans le tempsⁱⁱ.

Le mécanisme de la cristallisation du miel suscite encore aujourd'hui des interrogations aussi bien sur le plan scientifique que pratique. Ce processus, fréquemment considéré comme indésirable pour le producteur et peu alléchant visuellement pour les consommateurs, illustre en réalité une complexité chimique et physique du miel. La cristallisation est influencée par divers facteurs, comme la composition chimique du miel et ses conditions de stockage. Étudier la cristallisation du miel permet non seulement de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu, mais également d'explorer les implications économiques et technologiques de ce processus dans l'industrie agroalimentaire.

Dans ce cadre, nous nous demandons comment la composition chimique du miel et les conditions de stockage, en particulier la température, influencent-elles le processus de cristallisation du miel et quelles conséquences cela a-t-il sur ses propriétés physiques et organoleptiques (goût, odorat, vue, toucher) ? Nous étudions donc l'influence de la composition chimique et des conditions de stockage, en particulier la température, sur la

Commenté [BG1]: respectez la page de garde donnée par le concours

a supprimé: ,

a supprimé: Etudier

a supprimé: allons

a supprimé: er

Commenté [BG2]: vous l'avez déjà plus ou moins dit

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

cristallisation du miel et quelles conséquences cela a-t-il sur ses propriétés physiques et organoleptiques (goût, odorat, vue, toucher).

Commenté [BG3]: Un problématique élégante ne se formule pas à la forme interrogative

I. Les facteurs qui influencent la cristallisation du miel

1) La composition du miel et son influence sur la vitesse de la cristallisation

Chaque miel possède une composition différente selon son origine florale ainsi que ses conditions de production, conférant au miel des propriétés sensorielles et physico-chimiques spécifiques. Cependant, on retrouve une même structure de base pour tous les miels naturels : moins de 20% d'eau, plus de 60% de fructose et de glucose (sucres principaux), moins de 5% de saccharose et d'autres composants minoritaires comme le pollen, les acides organiques, les enzymes, les vitamines etc.

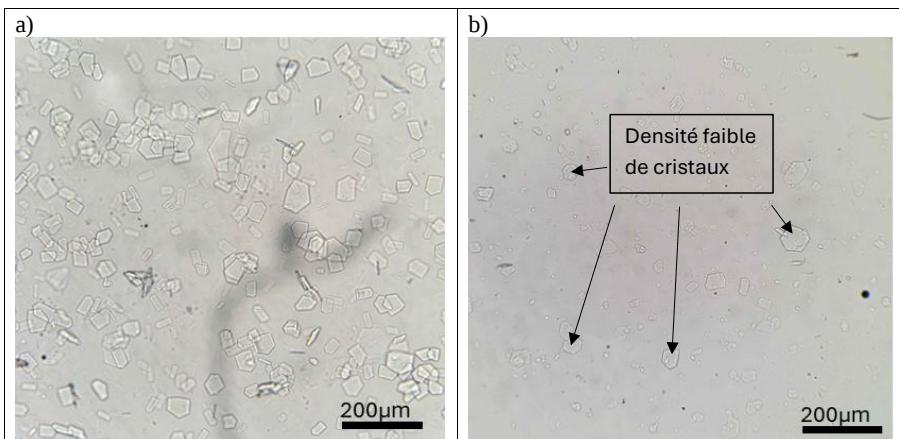
La cristallisation du miel est étroitement liée à cette composition en sucres et en eau. En effet, le miel, naturellement, est sursaturé en sucres, ce qui cause le phénomène de cristallisation.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié deux miels : un miel d'acacia qui possède un rapport Fructose/Glucose (F/G) d'environ 1.5, soit une fraction de fructose et de glucose de 60% et 40% respectivement, et un miel de pissenlit avec un rapport de 1, soit un mélange avec des proportions de fructose et de glucose identiques.

Pour étudier et comparer le taux de cristallisation du miel d'acacia et du miel de pissenlit, nous avons prélevé un échantillon de miel d'acacia et un échantillon de miel de pissenlit dans des pots stérilisés. Pour éviter tout problème de mesure, les deux miels ont été chauffés à 45°C pendant 30 minutes, afin d'éliminer tous les cristaux qui auraient pu se former avant l'expérience. Les pots ont été placés pendant 14 jours à température ambiante et fermés hermétiquement. Les deux échantillons ont donc été prélevés sur une lame millimétrée et observés au microscope optique.

Equilibre de pots en font ?

Commenté [BG4]: bien sûr vous avez contrôlé l'absence de cristaux?



a mis en forme : Droite : 0,63 cm

Figure 1 : a) Miel de pissenlit, après 14 jours de refroidissement, observé au microscope optique avec un grandissement x100 b) Miel d'acacia après 14 jours de refroidissement, observé au microscope optique en agrandissement x100.

La micrographie exposée sur la Figure 1a correspondant à l'état de cristallisation du miel de pissenlit après 14 jours de refroidissement. Elle relève une densité de cristaux solides plus importante que dans la Figure 1b) présentant du miel d'acacia. Ce dernier ayant un rapport de fructose/glucose plus élevé que celui du miel de pissenlit, on en déduit que plus le rapport fructose/glucose est faible, plus la cristallisation est favorisée et rapide. Ce résultat est cohérent avec les données bibliographiques^{iv}.

Par ailleurs, il est aussi important de s'intéresser à l'effet du taux de fructose/glucose sur la taille des cristaux formés dans le miel d'acacia et de pissenlit. Les micrographies ont été prises sur des lames micrométriques avec une précision de 0.01mm. En utilisant le logiciel Mesurim2, nous avons pu mesurer à partir des micrographies du miel d'acacia et de pissenlit la taille des cristaux après une semaine de cristallisation à température ambiante.

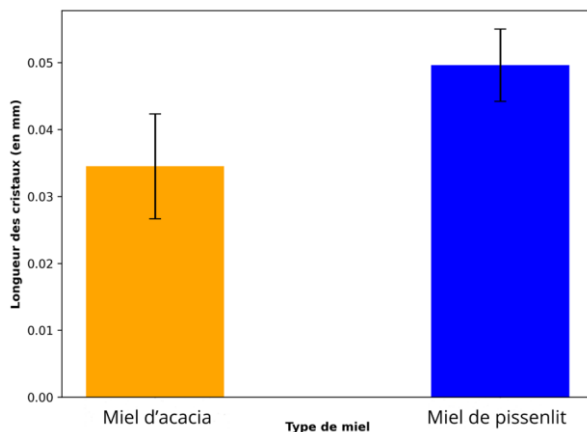


Figure 2 : Taille moyenne des cristaux de miels de pissenlit et d'acacia après une semaine de cristallisation. Les barres d'erreur correspondent à une incertitude de type A et ne se croisent pas.

On observe que le miel d'acacia, avec un rapport F/G de 1.5, possède des cristaux légèrement plus petits que pour le miel de pissenlit avec un rapport de 1, plus riche en glucose. Il semblerait que la vitesse de croissance des cristaux soit plus importante pour le miel riche en glucose par rapport au miel riche en fructose.

Le deuxième facteur d'intérêt de notre étude est lié aux conditions environnementales. Nous allons en effet nous intéresser à l'influence de la température de stockage sur le taux et la vitesse de cristallisation.

2) La température, facteur de la vitesse de cristallisation

Commenté [BG5]: vous pourriez écrire « le miel le plus pauvre en fructose cristallise plus rapidement (donner éventuellement un facteur de comparaison x fois plus vite) »

Commenté [BG6]: on peut supposer qu'il y a une relation mais généraliser sur 2 miels me semble bien dangereux, la différence pourraient être due à un autre facteur qui les distingue

Commenté [BG7]: 2 facteurs interviennent dans la cristallisation : la taille et le nombre de cristaux (nucléiques), pourquoi vous limiter à la taille ?

à la taille de - 95% du conf-once à l'aide du calcul à l'aide du coeff de shunt (et initial)
Termes spécifiques à la mesure de la vitesse de cristallisation
de l'échantillon

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

La différence entre la cristallisation du miel à température ambiante et dans un environnement froid réside principalement dans la vitesse et l'étendue de la cristallisation. À température ambiante, généralement autour de 20°C, la cristallisation du miel est un processus beaucoup plus lent. Le glucose, étant plus soluble dans le liquide à cette température, reste dissous pendant une période plus longue, ce qui permet au miel de rester partiellement liquide ou de cristalliser lentement. En revanche, dans un environnement plus froid, la cristallisation est accélérée. Le glucose se sépare plus rapidement du mélange et forme des cristaux, car sa solubilité diminue à basse température. Ainsi, dans un environnement froid, le miel cristallise plus rapidement et de manière plus complète, avec des cristaux souvent plus gros et visibles.

Pour observer cette différence, nous avons réalisé deux échantillons de miels de pissenlit. Les deux échantillons ont été chauffés à 45°C pendant 30 minutes, afin d'éliminer les cristaux formés avant notre expérience. Pendant que l'un reposait à l'air libre, l'autre échantillon a été placé dans un réfrigérateur à 4°C. Les échantillons ont été observés au microscope optique après 14 jours de cristallisation.

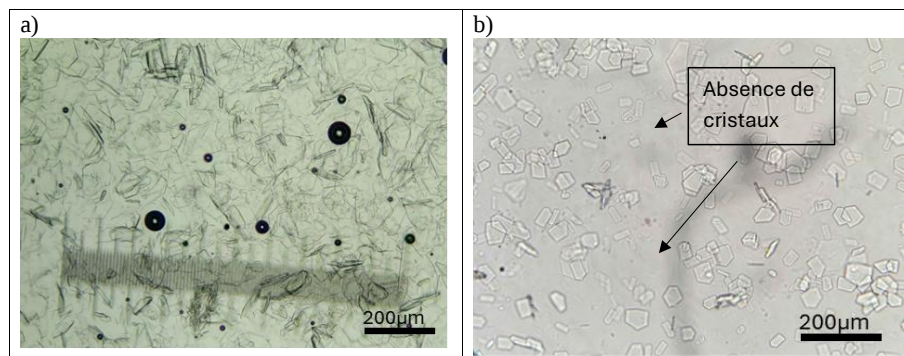


Figure 3 : a) Observation au microscope optique en agrandissement x100 du miel de pissenlit après 14 jours au réfrigérateur b) Observation au microscope optique en agrandissement x100 du miel de pissenlit après 14 jours à l'air ambiant

On observe que le miel au frigo est totalement cristallisé, avec la surface de la lame totalement saturée en cristaux, comparé au miel à l'air ambiant où on peut encore voir des zones sans cristaux, mais aussi avec des cristaux plus petits, montrant donc une différence dans la vitesse de cristallisation en fonction de la température.

3) Interprétation des résultats

Concernant l'effet de la composition et en particulier l'influence du rapport F/G sur le taux de cristallisation, nous avons montré que plus ce rapport F/G est faible, plus le taux de cristallisation est important. L'explication de ce résultat réside dans les différences de limite de solubilité de ces deux sucres. Le fructose est très soluble dans l'eau, environ 3 900 g/L à 20°C, contrairement au glucose qui est quatre fois moins soluble que le fructose. Sa limite de solubilité est en effet de 900 g/L.

Commenté [BG8]: savez-vous distinguer les 2 formes de cristaux?

Commenté [BG9]: on ne peut pas le faire avec seulement 2 points!

Commenté [BG10]: source?

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

Q vous savez pourquoi ?

Si on considère une teneur en eau de 20% soit environ 20ml pour 100g de miel, la valeur maximale autorisée par la législation dans un miel et que l'on néglige la présence des composés minoritaires que ce soit les autres sucres ou les résidus de pollen, nous avons approximativement dans 100g de miel, 40g de glucose et de 40g de fructose dans le miel de pissenlit de rapport F/G égal à 1 alors que les masses de glucose et de fructose pour le miel d'acacia de rapport 1.5 sont, respectivement de 32g et de 48g. Pour le miel de pissenlit, les concentrations de fructose et de glucose sont donc de 2000g/L. En revanche, pour le miel d'acacia, la concentration de glucose ne s'élève qu'à 1600 g/L pour 2400 g/L de fructose.

Dans les deux cas, compte tenu de la limite de solubilité de glucose d'environ 900g/L, le glucose va précipiter contrairement au fructose qui restera à l'état dissous dans l'eau du miel. Par conséquent, le glucose sera pour partie dissous et pour partie à l'état solide. Si l'on considère que l'équilibre thermodynamique est atteint après 14 jours, il y aura 18g de glucose à l'état dissous dans l'eau et 22g et 14g à l'état solide pour le miel de pissenlit et le miel d'acacia, respectivement. Il est donc cohérent avec ce raisonnement purement thermodynamique d'observer une densité de cristaux plus élevée pour le miel de pissenlit par rapport au miel d'acacia.

Concernant l'évolution de la taille des cristallites, ~~c'est~~ plus un problème cinétique qu'un problème thermodynamique. Il est néanmoins logique d'observer que plus la concentration de glucose solide en excès par rapport à la limite de solubilité est élevée, plus on a de glucose à disposition c'est-à-dire en forte concentration dans le miel, pour faire croître les grains ce qui augmente sensiblement la vitesse de croissance des grains.

Enfin, concernant l'effet de la température, comme l'enthalpie standard de dissolution d'un solide est négative, le produit de solubilité et donc la limite de solubilité croît avec la température. Inversement, une diminution de la température va faire diminuer la limite de solubilité et augmenter significativement la quantité de glucose solide voire, si la température est vraiment très basse, favoriser la précipitation du fructose.

Dans un second temps, nous avons essayé de fabriquer des miels crémeux à partir d'un des miels précédents, le miel de pissenlit, en maîtrisant la cristallisation.

II. Du liquide au crémeux : une cristallisation maîtrisée

1) Le miel crémeux : une transformation de la texture, non de la nature

a supprimé: t

a supprimé: t

a supprimé: t

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

Le miel crémeux doit sa dénomination à sa consistance particulièrement onctueuse. Et ce n'est ni le fruit du hasard ni une appellation commerciale, c'est un état du miel qui s'obtient à la fois naturellement, mais également grâce à un véritable savoir-faire de l'apiculteur. Le miel crémeux est caractérisé par sa texture homogène et douce. Concrètement, lorsque le miel est récolté par l'apiculteur, directement dans les rayons de la ruche, celui-ci est généralement récupéré sous forme liquide. Mais il arrive que le miel ait déjà commencé son processus de cristallisation avant la récolte. Des cristaux, plus ou moins gros, se forment donc dans le miel. C'est lorsque ces cristaux sont si fins que l'on peut à peine les voir à l'œil nu, que l'on parle de miel crémeux. Le miel crémeux est un miel, qui va naturellement être riche en glucose, qui se cristallise rapidement en générant de petits cristaux.

Un autre moyen d'obtenir un miel crémeux est l'ensemencement. Cependant le miel crémeux et le procédé d'ensemencement sont étroitement liés sans pour autant être identiques.

2) L'ensemencement : catalyseur de la cristallisation du miel crémeux

Industriellement, la technique d'ensemencement du miel^v offre une perspective intéressante pour améliorer la texture du miel. En intégrant volontairement des cristaux de miel finement moulus dans un pot de miel fluide, nous pouvons diriger la cristallisation vers une structure délicate et uniforme plutôt qu'un gros bloc solide et granuleux^{vi}. Ces fins cristaux de miel ajoutés vont agir comme un catalyseur à la cristallisation fine, en favorisant la germination (nucléation) des cristaux fins et réguliers. Les cristaux fins du miel ajouté servent de germes à la formation des cristaux de glucose de notre miel. Le processus est accompagné de mélanges fréquents, à température stable. L'ensemencement permet ainsi d'obtenir un miel crémeux, au lieu d'une cristallisation naturelle plus lente, désordonnée et grossière.

Pour réaliser cet ensemencement, nous avons travaillé avec un miel crémeux de lavande et un pot neuf de miel de pissenlit. Afin d'obtenir un miel crémeux, nous avons préalablement chauffé le miel de pissenlit à 30°C pour dissoudre les cristaux déjà formés avant l'ensemencement. Pour 250g de miel de pissenlit, nous avons ajouté 25g de miel crémeux de lavande, ce qui correspond à 10%^v de la masse du miel de pissenlit. Nous avons mélangé le miel tous les jours pendant la première semaine pour homogénéiser la répartition du miel crémeux. Nous l'avons ensuite laissé se reposer pendant 2 mois afin de laisser la cristallisation transformer notre miel.

a)	b)
----	----

Commenté [BG11]: existe-t-il des miels naturellement crémeux?

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

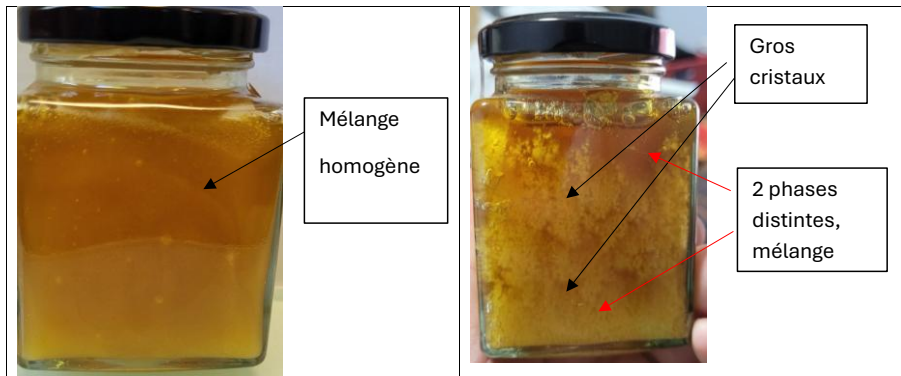


Figure 4 : a) Miel crémeux après 2 mois de cristallisation b) Miel de pissenlit brut après 2 mois de cristallisation

L'ensemencement a permis au miel crémeux une cristallisation homogène et contrôlée, aboutissant à un miel crémeux, contrairement au miel brut où l'on peut clairement distinguer une séparation entre le fond du pot totalement cristallisé et le dessus encore liquide.

III. Conséquences de la cristallisation sur les propriétés physiques du miel : la viscosité

Le miel cristallisé se distingue nettement de sa forme liquide par des caractéristiques spécifiques. En effet, alors que le miel liquide présente une consistance fluide et homogène, la cristallisation engendre une texture granuleuse et une opacité accrue due à la formation des cristaux^{vi}. Ces modifications affectent non seulement son apparence visuelle mais aussi ses propriétés rhéologiques, dont la viscosité. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé la viscosité du miel de pissenlit à différents stades de cristallisation.

Pour cela, nous avons rempli une éprouvette de 100mL de notre miel de pissenlit et avons déposé une bille de plomb de rayon de 0.5cm. Nous avons filmé la descente de la bille de plomb le long de l'éprouvette à l'aide du logiciel Haute Définition. Avec un marquage sur le logiciel Regressi, nous avons calculé la vitesse de la bille en fonction de sa position et du temps. Au bout d'une seconde, la bille obtient sa vitesse limite dans le miel. On réalise une moyenne des vitesses mesurées lorsque la bille atteint sa vitesse limite. En supposant le miel est comme un fluide newtonien incompressible, l'écoulement rampant et que la bille est lisse et se situe loin des bords, nous appliquons la relation de Stokes pour déterminer la viscosité de notre miel. Les mesures ont été réalisées sur un miel dont on avait chauffé la veille à 45°C pendant 30 min, et le même miel mais après 6 semaines de cristallisation à température ambiante. La formule utilisée pour le calcul de la viscosité est le suivant : $\eta = 2 * (\rho_b - \rho_m) * g * r^2 / 9$ avec ρ_b la masse volumique de la bille de plomb, ρ_m la masse volumique du miel, g la constante de pesanteur et r le rayon de la bille utilisée.

a)	b)
----	----

Commenté [BG12]: ça manque cruellement de mesures, vous ne pouviez pas y compter le nombre et la taille des cristaux?

à évaluer de façon
+ folie
et peut-être à redimensionner?

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

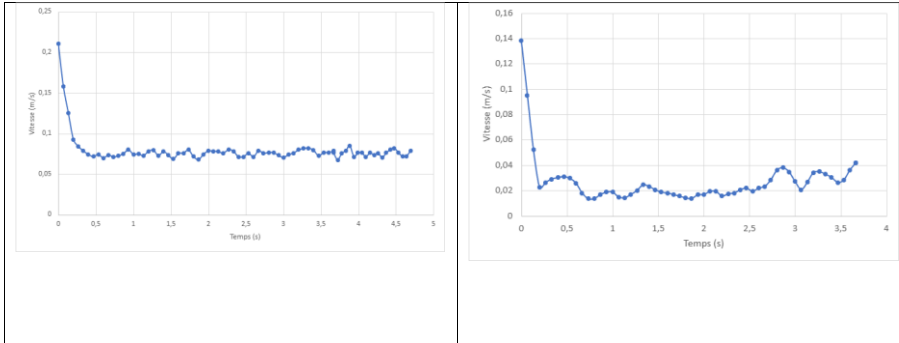


Figure 5 : a) Évolution de la vitesse de la bille de plomb dans le miel de pissenlit après 1 jours de repos b) Évolution de la vitesse de la bille de plomb dans le miel de pissenlit après 6 semaines de repos

On observe dans la Figure 5a), pour le miel de pissenlit avec 1 jours de repos que la vitesse limite est autour de 0.07m/s, tandis que pour la Figure 5b) la vitesse limite est autour de 0.02m/s, on a donc une viscosité de 7.72 Pa.s et de 27.03 respectivement. La viscosité du miel de pissenlit a augmenté au fur et à mesure que le miel s'est cristallisé.

Il est aussi important de noter que ces mesures ont été réalisées en supposant toutes les hypothèses pour appliquer la relation de Stokes vraies. La loi de Stokes se heurte à la complexité du miel cristallisé de 6 mois et la présence de cristaux solides dans le miel ralentit davantage la vitesse de la chute de la bille.

Conclusion :

La cristallisation du miel est un phénomène naturel, causé par la sursaturation en sucres, principalement le glucose. Ce mécanisme complexe est influencé par plusieurs facteurs, dont sa composition et les conditions de stockage. Le miel cristallisé, peu attirant pour les consommateurs, peut se révéler d'une texture, d'une onctuosité très appréciée, grâce à un contrôle de cette cristallisation, aboutissant à la formation du miel crémeux. Hormis le visuel, le miel cristallisé présente certaines caractéristiques physiques et rhéologiques, dont une augmentation de la viscosité de ce dernier. Le miel est un produit fascinant, se présentant principalement dans nos assiettes, il est aussi utilisé dans d'autres domaines. En raison de ses propriétés hydratantes, apaisantes et antibactériennes, il est couramment incorporé dans des produits comme les crèmes, les masques, les baumes à lèvres et même les shampoings. Le miel est apprécié pour ses vertus nourrissantes et réparatrices, ce qui en fait un ingrédient populaire dans les soins de la peau et des cheveux. Il est aussi utilisé en médecine naturelle pour ses propriétés cicatrisantes et antiseptiques, par exemple dans des baumes.

! moyenne +
bonne
d'erreur

Trop de CS
il faut 1
incertitude.

a supprimé: d'avantag

a mis en forme : Droite : 0,63 cm

ⁱ Guler ,a., bakan ,a., Nisbet ,c., yavuz ,o. (2007). Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (saccharum officinarum l.) Syrup. Food chem. 105(111):9-1125.

ⁱⁱ Amri Assia « Contribution à l'étude approfondie de Quelques miels produits en Algérie : Aspect physico-chimique et botanique » Thèse de l'Université Baji Mokhtar–Annaba, 2016.

ⁱⁱⁱ

[https://www.legifrance.gouv.fr/codes/id/LEGISCTA000006114261#:~:text=Le%20miel%20consiste%](https://www.legifrance.gouv.fr/codes/id/LEGISCTA000006114261#:~:text=Le%20miel%20consiste%20)

^{iv} <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643818304079>, article consulté le XXX

^v Dyce, E.J. 1931 « Fermentation and crystallisation of honey » Bull. Cornell agric. Exp. Sta. n° 528

^{vi} <https://texereau-apiculture.fr/blog/pourquoi-le-miel-devient-granuleux/>