

<i>Nereis. Revista Iberoamericana Interdisciplinar de Métodos, Modelización y Simulación</i>	3	45-51	Universidad Católica de Valencia "San Vicente Mártir"	Valencia (España)	ISSN 1888-8550
--	---	-------	---	-------------------	----------------

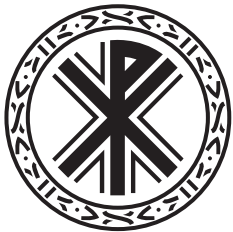
Isotermas de sorción y transición vítrea de la pulpa de borojó (*Borojoa patinoi* Cuatr.)

Fecha de recepción y aceptación: 15 de noviembre de 2010, 10 de diciembre de 2010

L. H. Mosquera†, G. Moraga‡, N. Martínez‡ y M.^a A. Chiralt‡

† Grupo de Valoración de la Biodiversidad Universidad Tecnológica del Chocó (Colombia), hicela.mosquera@yahoo.es.

‡ Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia (España), 46022. nmartin@tal.upv.es.



ABSTRACT

The physicochemical properties of fresh borojó pulp and lyophilised pulp humidified to different moisture levels were evaluated. Humidity (x_w), soluble solids, °Brix, carbohydrates (major sugars, pectin (TP) and fibre (TF)), pH, titratable acidity (Ac) and total polyphenols were determined. The sorption isotherms were also determined and appropriately fitted to the BET, GAB, Henderson and Caurie models. The phase transitions were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The glass transition temperature (T_g) for the samples as a function of humidity, the T_g of the maximally cryoconcentrated solution ($T_g' = -46.9$ °C) and the temperature of formation of the last ice crystal in the product ($T_m' = -30.1$) were identified. The variation of T_g as a function of x_w was fitted to the Gordon and Taylor model, which enabled us to obtain the amount of unfreezable water in the sample ($W_g' = 0.177$ g water/g sample). The combined analysis of the data enabled us to show that ambient storage conditions (20 °C and relative humidity of between 35% and 65%) do not ensure that the vitreous state of lyophilised borojó pulp is maintained. Therefore, the addition of high molecular weight substances is recommended.

KEYWORDS: *borojó, glass transition, sorption isotherms.*

RESUMEN

Se han evaluado propiedades fisicoquímicas de la pulpa de borojó fresco y liofilizado, humectado a diferentes niveles de humedad. Se realizaron análisis de humedad (x_w), sólidos solubles, °Brix, carbohidratos (azúcares mayoritarios, pectina (TP) y fibra (TF)), pH, acidez valorable (Ac) y polifenoles totales. Igualmente, se analizaron las isotermas de sorción y se ajustaron adecuadamente a los modelos de BET, GAB, Henderson y Caurie. Las transiciones de fase fueron determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se identificó la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras en función de la humedad, la T_g de la disolución máximamente crioconcentrada ($T_g' = -46,9$ °C) y la temperatura de formación del último cristal de hielo en el producto ($T_m' = -30,1$). La variación de T_g en función de la x_w se ajustó al modelo de Gordon y Taylor, lo que permitió obtener la cantidad de agua no congelable de la muestra ($W_g' = 0,177$ g agua/g muestra). El análisis conjunto de los datos permitió identificar qué condiciones de almacenamiento ambiente (20 °C y humedad relativa entre un 35 y un 65%) no aseguran el estado vítreo del borojó liofilizado. Por este motivo, se recomienda la adición de algunas sustancias de alto peso molecular.

PALABRAS CLAVE: *borojó, transición vítrea, isotermas de sorción.*

INTRODUCCIÓN

El borojó es una fruta selvática de unos 7 a 12 centímetros de diámetro, de color verde, que cambia a color chocolate cuando madura. La pulpa es también de color chocolate, ácida y bastante densa. Su fruto pesa entre 740 y 1.000 gramos y el 88% de su masa corresponde a la pulpa. Este fruto perteneciente a la familia Rubiaceae, es nativo de América tropical y existen dos especies: *Borojoa patinoi* Cuatrec. y *Borojoa sorbilis* Cuatrec., ambas arbóreas y restringidas al Chocó geográfico. En particular, las especies del género *Borojoa* están estrechamente relacionadas con seis de las especies del género *Alibertia* (Persson, 1999).

El fruto del borojó se utiliza comúnmente en Colombia. Sin embargo, se ha dado a conocer en otros países debido a su alta capacidad energética y nutricional relacionada con su contenido de fructosa y glucosa, cantidades importantes de proteínas, fósforo y vitaminas B y C, así como aportes de calcio y hierro, además de las supuestas propiedades afrodisíacas atribuidas por los grupos indígenas y negros de la región (quienes lo utilizan como alimento y medicina, para embalsamar cadáveres y preparar brebajes que aumentan la potencia sexual). No obstante, hasta el momento, son pocos los trabajos científicos sobre su composición para fundamentar esta información: Arango & Quijano, 1986; Ríos et al. 2005; Mosquera, Ríos & Zapata, 2006. Existen en el país algunas pequeñas empresas



transformadoras que comercializan pulpa de la fruta y otros elaborados como jaleas, mermeladas y jugos. Así mismo, empresas como Ecoflora, en colaboración con la Universidad Tecnológica del Chocó, han incursionado en la producción de un pulverizado mediante secado por atomización (una técnica eficaz y barata en la producción de pulverizados), abriendo nuevas alternativas para su comercialización en mercados internacionales teniendo en cuenta las dificultades para el manejo de la fruta, el transporte en relación con el peso de carga, el embalaje y la apariencia del producto.

A pesar de que una característica atractiva del secado en spray es que el daño por efecto del calor causado al producto es pequeño (Patel & Chen, 2005), es difícil producir pulverizados de azúcares y alimentos ricos en ácidos como la miel o los jugos de fruta, debido a la dureza de su forma natural (Adhikaria et al., 2005). En este sentido, el desarrollo de estos productos deshidratados requiere conocer algunas propiedades como las isotermas de sorción y transiciones de fase, relevantes para definir tanto las condiciones del proceso tecnológico de secado como la calidad y estabilidad del producto final.

Un método apropiado y ampliamente utilizado para este fin es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que aporta información valiosa sobre los cambios que ocurren en el sistema, fundamentalmente la capacidad calorífica relativa de éste en función de la temperatura (Conejero et al., 2000). El control de las propiedades fundentes de las grasas comestibles (cacao) o de los fenómenos de cristalización en polvos deshidratados (leche en polvo), la prevención del apelmazamiento de polvos, el control de la textura (relacionada con la cantidad de hielo) de un helado y la adecuación de la formulación de productos amiláceos son algunos ejemplos donde la aplicación de los conocimientos sobre transiciones de fase han redundado en importantes mejoras tecnológicas (Martínez-Navarrete et al., 2000).

La movilidad molecular en estado vítreo es baja, debido a la alta viscosidad de la matriz (sobre 10^{12} Pas), por lo que no se espera que tengan lugar reacciones de difusión controladas (Levine & Slade, 1986). Así, la T_g (temperatura de transición vítrea) puede tomarse como parámetro de referencia para caracterizar propiedades, calidad, estabilidad y seguridad de sistemas de alimentos (Roos, 1995). Recientemente, problemas de endurecimiento y aglomeración en productos pulverizados se han relacionado con sus bajos valores de T_g (Collares, Finzer & Kieckbusch, 2004, citado por Silva et al., 2006).

Aun cuando la actividad del agua ha sido una herramienta importante para predecir el estado físico y el agua disponible en alimentos sólidos (Roos, 1995), ha mostrado ser inadecuada para la evaluación de la vida útil de algunos productos (Delgado & Sun, 2002). En este sentido, la T_g se presenta como una poderosa herramienta para entender y cuantificar la movilidad del agua en alimentos, así como también para controlar la vida útil de estos productos (Ahmed & Ramaswamy, 2006). La actividad del agua proporciona una medida relacionada con la disponibilidad de agua en los alimentos, mientras que la temperatura de transición vítrea puede considerarse como la medida más importante para caracterizar el estado amorfo de los alimentos (Martínez-Navarrete et al., 2000). Cuando la transición vítrea de un sistema se asume como una función de la composición, el cambio en los valores de la temperatura de transición indica cambios definitivos en la red vítrea (Dayanand & Salagram, 2004). Cualquier producto alimenticio a temperaturas por debajo de su T_g es estable y no habrá ningún cambio significativo en la calidad fisicoquímica o biológica (Ahmed & Ramaswamy, 2006). En el presente trabajo se ha estudiado la composición del fruto de borjón en estado natural, además de las isotermas de sorción y transiciones de fase de la pulpa liofilizada como medidas para estimar las variables críticas de estabilidad de sus

componentes, de manera que puedan ser útiles en la optimización del proceso de secado por aspersión de la fruta.

MATERIALES Y MÉTODOS

La pulpa de borjón utilizada proviene de frutos cultivados en el Centro de Investigación y Producción Agroforestal de la Universidad Tecnológica del Chocó, CIPAF (Colombia). Dicho centro está ubicado a $05^{\circ} 30'$ de latitud norte y $76^{\circ} 33'$ de longitud oeste, a 94 m sobre el nivel del mar, con una temperatura promedio anual de 29°C , 7020 mm de precipitación y una humedad relativa del 86%. Corresponde a zona de bosque húmedo tropical (bh-T) de acuerdo con la clasificación de Holdridge (Bonilla & Olave, 2003). Los frutos fueron empaquetados al vacío y transportados al laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Tecnología de Alimentos en la Universidad Politécnica de Valencia, España, en donde se procedió a retirar la piel y las semillas para obtener la pulpa. La mitad de la pulpa obtenida se depositó en bandejas de aluminio e inmediatamente se congeló a -18°C . Pasadas 24 horas fue liofilizada a $-46,2^{\circ}\text{C}$ y 6 x 10-2 mb de presión (Lioalfa 6-809, Telstar) durante 24 horas. Se trabajó con tres lotes de fruta recolectados en épocas diferentes: M1 (febrero de 2006), M2 (septiembre de 2006) y M3 (mayo de 2007). De los tres lotes, se realizaron análisis de humedad en estufa de vacío a 60°C (Vaciotem, J. P. Selecta), °Brix con refractómetro Atago 3T, actividad del agua (Decagon Aqualab, Series 3), densidad (utilizando un picnómetro de 25 ml y desaireando), proteínas según el método de Kenjdahl empleando una unidad de digestión B-426, Buchi (F = 6,24), grasas (Soxtec 2055-Foss), cenizas (Muffa Select-Horn, J. P. Selecta), pectinas siguiendo lo descrito por Yu, Reitmeier & Love, 1996; fibra total según AOAC oficial Method 985.29.

Los azúcares se analizaron por cromatografía de intercambio iónico (cromatógrafo Waters 600E System controller, detector waters 464 pulsed electrochemical detector, columna Hamilton RCX-10, eluyente NaOH 0,15M temperatura $23-24^{\circ}\text{C}$), previa dilución y centrifugación de la muestra, inyectando el sobrenadante obtenido. Igualmente se midieron polifenoles totales, según el método descrito por Pastrana-Bonilla et al., 2003, pH (pH meter Crison M-40) y acidez valorable (Moraga, Martínez & Chiralt, 2002) en la fruta natural. Para la obtención de las isotermas y el análisis de la T_g , el producto liofilizado del lote M1 (aproximadamente 2 g) se acondicionó a 20°C y diferentes ambientes con distintas humedades relativas conseguidos a partir de disoluciones saturadas de sales de actividad del agua conocida, desde 0,230 hasta 0,840. Se realizó un control de la evolución del peso de las muestras y, una vez alcanzado el equilibrio (peso constante) al cabo de unas 4 semanas, se tomó una porción de cada muestra en minicápsulas de aluminio para determinar las transiciones de fase mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC 220CU SSC/5200, Seiko Instruments). Se empleó nitrógeno líquido para enfriar las muestras y se aplicó un barrido de calentamiento a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperaturas comprendido entre -100 y 90°C , dependiendo de la humedad. Se utilizó una cápsula vacía como referencia. La humedad de cada muestra fue calculada a partir de la humedad del producto liofilizado y la diferencia de peso registrada en el momento del equilibrio. La pulpa natural fue analizada también por DSC para la identificación de la temperatura de transición vítrea de la matriz máximamente crioconcentrada (T_g'). Para ello la muestra se enfrió desde 25 hasta -50°C a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantuvo a -50°C durante 30 min y se enfrió hasta -100°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El calentamiento se efectuó a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todas las medidas se tomaron por triplicado.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

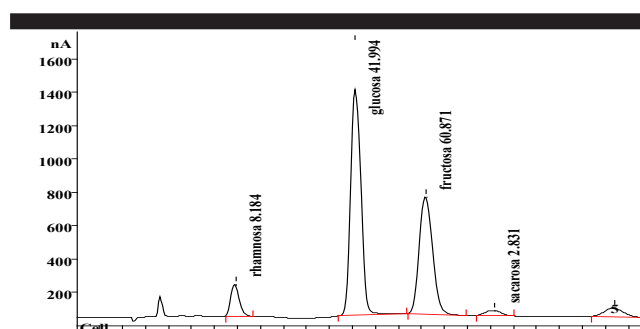
Composición de la fruta

En la actualidad se ha especulado mucho en torno al contenido nutricional del fruto del borjón. Existen algunos trabajos como los de Aranzales, 1995 y Canelo, J. A., 2004. Sin embargo, los datos científicos sobre esta fruta están relacionados generalmente con el manejo agronómico y unos pocos (Arango & Quijano, 1986; Ríos et al., 2005; Mosquera, Ríos & Zapata, 2006) tratan sobre su composición nutricional.

La tabla 1 muestra los resultados de los análisis de la humedad y de los °Brix medidos, así como del contenido en sólidos solubles calculado a partir de estos últimos, para los lotes M1, M2 y M3. Como puede observarse, el borjón presenta un porcentaje de humedad considerable, del orden del 70%, sin embargo un tanto menor que el de otras frutas tropicales como el madroño (*Calycophyllum*) (86%), pero mayor que en el caso del café (*Coffea*) (40%), géneros pertenecientes a la misma familia.

Los °Brix fueron alrededor de 27. Las mayores desviaciones estándar observadas para el lote M3 son debidas a que los análisis fueron realizados en 5 piezas de fruta distintas (en cada una de ellas por triplicado), mientras que en los otros casos corresponde a una única pieza de fruta. Los valores de actividad del agua de la fruta se presentan entre $0,984 \pm 0,001$. En cuanto a la densidad, se obtuvieron valores de $1,106 \pm 0,001$ g/ml. De igual forma fueron analizados parámetros relacionados con la fracción insoluble de la fruta, como proteínas, grasas y cenizas (tabla 1). Estos se presentan como componentes minoritarios en el fruto del borjón. En este trabajo se reporta un valor promedio de los tres lotes estudiados de 1,21% para las proteínas; 0,34% para grasas y 0,62% en el caso de cenizas. En otros trabajos se han publicado valores para estos parámetros del orden de 1,75%, 0,82% y 2,68% (Mosquera, Ríos & Zapata, 2006) y 5,51%, 0,00% y 1,49% respectivamente (Arango & Quijano, 1986). La pectina total analizada en el lote M3 fue de 2,63% y 0,09 (b.s) valores que pueden considerarse importantes si se comparan con valores de pectina total de otras frutas como la fresa, entre 0,53 y 0,66 g/100 g o la manzana, entre 0,77 y 0,844 (Moraga, Martínez-Navarrete

& Chiralt, 2002; Contreras et al., 2005; Contreras et al., 2007). Así mismo, también es una cantidad importante comparada con la analizada en fibras de limón ($0,21 \pm 0,01$ g/100 g fibra seca), naranja ($0,26 \pm 0,01$ g/100 g fibra seca) y manzana ($0,013 \pm 0,002$ g/100 g fibra seca) según Córdoba, Martínez-Navarrete & Chiralt, 2005. La gráfica 1 muestra un ejemplo de los cromatogramas que permitieron identificar azúcares presentes en el borjón (M2). En orden de cantidad estos fueron fructosa, glucosa, sacarosa y rhamnosa, de acuerdo con los picos observados a los tiempos de retención correspondientes a estos carbohidratos. El total de azúcares analizados fue de 0,84 g/100 g de borjón, lo que contrasta bastante con los 27 °Brix analizados. Es cierto que otros componentes solubles, como la pectina, ácidos, etc., pueden contribuir también a los °Brix. Sin embargo, también es posible que el método de extracción utilizado no haya permitido la cuantificación total de los azúcares presentes. Finalmente, los resultados en cuanto a pH, acidez valorable y polifenoles totales calculados para el borjón natural (M3), son comparados con los de otras frutas de referencia para estos parámetros. Los valores de pH medidos en el borjón son similares a los reportados para uva ($3,89 \pm 0,0$) (Darias et al., 2002) y naranja ($3,62 \pm 0,03$) (Topuz et al., 2005), lo que no sucede con la acidez ($0,53$ a (Yun, Ying & Yunfei, 2006) y $0,68 \pm 0,02$ (Topuz et al., 2005) respectivamente), siendo ésta mucho menor en el caso del borjón.



Gráfica 1. Cromatograma realizado para la cuantificación de azúcares en el borjón natural.

Tabla 1. Valor medio de los componentes analizados en el fruto de borjón a partir de los diferentes lotes de muestras (M1, M2 y M3).

Componentes	Lote M1	Lote M2	Lote M3
Densidad g/cm³	1,1061 (0,001)	1,1059 (0,001)	nc nc
Actividad de agua	0,984 (0,001)	0,979 (0,001)	0,977 (0,001)
Humedad (agua/ 100g fruta)	70,23 (0,6)	68,34 (0,4)	70,90 (1,5)
°Brix	27,65 (0,6)	27,37 (0,1)	25,45 (1,6)
Sólidos solubles	26,84 (0,12)	25,75 (0,02)	24,20 (0,02)
Proteínas g/100g de fruta	1,71 (0,01)	0,70 (0,01)	nc
Grasas (g/100g de fruta)	0,14 (0,001)	0,53 (0,08)	nc
Cenizas (g/100g de fruta)	0,63 (0,002)	0,77 (0,1)	0,46 (0,1)
Carbohidratos (g/100g de fruta)			
Pectinas			2,63 (0,1)
Fibras		23,58 (3,8)	
Azúcares (g/100g de fruta)			
Rhamnosa		0,06	
Glucosa		0,31	
Fructosa		0,45	
Sacarosa		0,02	
total azúcares		0,85	
Polifenoles totales (g/100g de fruta)			0,028 (0,001)
pH			3,04 (0,03)
Acidez (gAc.Cítrico/ 100 g de fruta)			0,17 (0,01)



Hay que tener en cuenta que el cálculo de la acidez se ha hecho asumiendo que el ácido mayoritario es el cítrico, lo cual no está comprobado. En cuanto a los polifenoles totales, los valores se asemejan a los reportados para la uva, aunque son mucho menores que los de la naranja ($0,024 \pm 0,008$ (Pastrana-Bonilla et al., 2003) y $0,154 \pm 0,10$ (Gorinstein et al., 2001) respectivamente).

Isoterma de sorción

La tabla 2 muestra los datos de sorción medidos para el borjón liofilizado equilibrado a diferentes humedades y a 20 °C. Estos datos experimentales se ajustaron a los modelos de BET, GAB, Henderson y Caurie, obteniéndose los parámetros de cada uno de ellos, que se muestran en la tabla 3. Todos los puntos experimentales fueron considerados para la modelización por BET. Como puede observarse, se trata de una isoterma de tipo III, según la clasificación de Brunauer et al. (1938), comportamiento típico de productos ricos en compuestos de bajo peso molecular como azúcares. Esto lo confirman los valores del parámetro C obtenidos por BET y GAB, inferiores a 2 en ambos casos. w_e . La gráfica 2 muestra los puntos experimentales y predichos por los diferentes modelos. El modelo de GAB fue el que mejor reprodujo el comportamiento frente a la adsorción de agua según los datos analizados. El de BET fue el peor, lo cual es lógico ya que, a la vista de la forma de la isoterma, los fenómenos de disolución empiezan

a ser importantes a partir de a_w 0,600 y, por lo tanto, el modelo de BET ya no es adecuado.

Análisis de la transición vítrea

La figura 1A muestra los termogramas obtenidos para las muestras liofilizadas equilibradas a diferente a_w a partir de los cuales se determinaron, con el software del equipo, la temperatura de comienzo de la transición vítrea (T_1), el punto medio (T_g) y el punto final (T_2), así como la variación de calor específico asociado a la transición (ΔC_p). Estos valores se presentan en la tabla 2. En el análisis de calorimetría realizado se observa que para el caso de la muestra equilibrada a a_w 0,850 presenta un endodermo ($\Delta H_f = 7,39$ mJ/mg) en un intervalo de temperaturas correspondiente a la fusión del hielo. Esto supone que al menos parte del agua de esta muestra se congeló durante el enfriamiento. En este sentido, la T_g analizada no corresponde a la muestra con la humedad asignada, sino a una parcialmente criocongelada y, por lo tanto, no debe ser considerada. Ninguna de las otras muestras equilibradas presentó agua congelable. Respecto al borjón fresco, el termograma obtenido (fig. 1b) permitió identificar la T_g' de la muestra ($-46,9$ °C) y su T_m' ($-30,1$ °C), así como la variación de calor específico asociado a la transición (ΔC_p 0,1861 mJ/°C.mg) y el endodermo de fusión del agua ($\Delta H_f = 212,512$ mJ/mg).

Tabla 2. Valores de las variables de sorción: Actividad del agua (a_w), humedad expresada como g agua/g sólidos secos (w_e (b.s.)) y humedad expresada como g agua/g muestra (w_e (b.h.) y temperatura de transición vítrea (T_g) obtenidos para el borjón liofilizado equilibrado a diferentes humedades.

	<i>CH₃COOK</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>K₂CO₃</i>	<i>Mg(NO₃)₂</i>	<i>CuCl₂</i>	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>
a_w	0,230	0,330	0,430	0,520	0,680	0,755	0,850
w_e(b.s.)	0,021 (0,002)	0,032 (0,002)	0,054 (0,002)	0,078 (0,001)	0,144 (0,002)	0,195 (0,001)	0,310 (0,003)
w_e(b.h.)	0,021 (0,002)	0,031 (0,002)	0,052 (0,001)	0,072 (0,001)	0,126 (0,001)	0,163 (0,002)	0,236 (0,001)
T_g (°C)	33,6 (1,8)	26,3 (1,4)	4,0 (1,6)	-5,35 (0,8)	-27,8 (3,7)	-41,9 (1,6)	
T_1 (°C)	27,6 (5,2)	20,5 (6,7)	-2,4 (2,0)	-8,4 (5,0)	-35,25 (3,4)	-48,6 (3,5)	
T_2 (°C)	41,4 (3,5)	32,175 (2,4)	8,8 (2,6)	-1,6 (2,0)	-16,4 (10,5)	-35,98 (2,0)	
C_p (mJ)	0,3832 (0,1)	0,2602 (0,1)	0,3742 (0,1)	0,6342 (0,3)	0,4762 (0,07)	0,3127 (0,07)	

Tabla 3. Modelos ajustados a los datos de sorción y parámetros obtenidos de los ajustes.

	BET	GAB
Ecuación	$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)}$	$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)}$
Parámetros	Wo (g agua/g sólidos secos)=0,0575 C = 1,3915	Wo (g agua/g sólidos secos)=0,1070 C = 0,6950 K = 0,8980
R²	0,435	0,976
	HENDERSON	CAURIE
Ecuación	$w_e = \left[0,01 \frac{(-\log(1 - a_w))^{1/n}}{10^f} \right]^{1/n}$	$w_e = \ell \left[(a_w \cdot \ln(r)) - \left(\frac{1}{4,5 \cdot W_s} \right) \right]$
Parámetros	n = 0,7262 f = -1,1525	Ws = 0,0463 r = 70,1054
R²	0,9954	0,9969



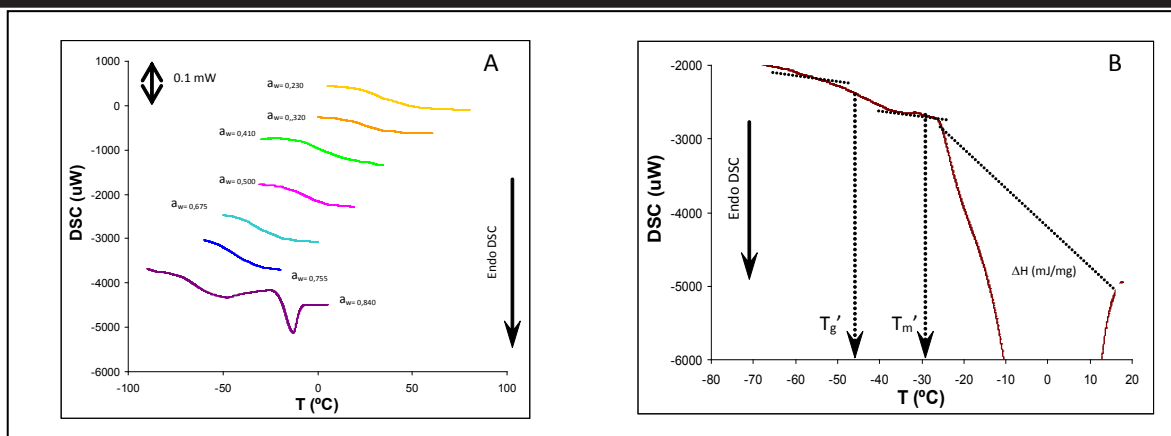
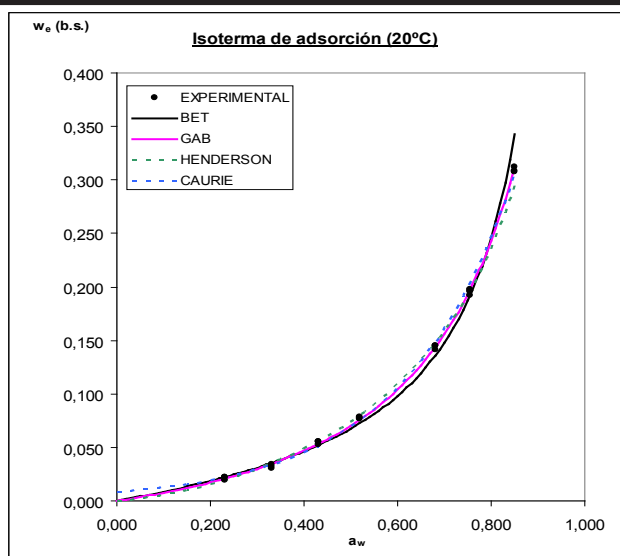


Figura 1. Termogramas obtenidos a partir de DSC, del borjón liofilizado (A); muestras equilibradas a diferentes actividades de agua y natural (B).



Gráfica 2. Isotherma de adsorción del borjón liofilizado a 20 °C. Puntos experimentales y modelos de GAB, BET, Henderson y Caurlie ajustados.

La variación de la Tg con la humedad pudo ser modelizada por la ecuación de Gordon y Taylor (1952) (ec. 1). Los valores de los parámetros de este modelo, k (5,0886) y Tgs (Tg de los sólidos anhidros) (49,375), se obtuvieron del ajuste de los datos Tg – xw experimentales a la ecuación del modelo linealizada (ec. 2). R2 = 0,973.

$$T_g = \frac{((1 - x_w)T_{g_s}) + (k \cdot x_w \cdot -135)}{(1 - x_w) + (k \cdot x_w)} \quad \text{Ec. 1}$$

$$T_g = T_{g_s} + k \frac{x_w(-135 - T_g)}{(1 - x_w)} \quad \text{Ec. 2}$$

La gráfica 3 muestra la evolución de los valores de Tg en función del contenido en humedad para cada muestra (puntos experimentales y el modelo ajustado). Puede observarse que el incremento de la temperatura de transición vítrea en las muestras estudiadas es inverso al contenido de humedad, de esta forma, cuanto menor es la cantidad de agua presente en la fruta mayor es su Tg. Componentes como la pectina y otros solutos de alto peso molecular presentes en el borjón pueden contribuir a la ocurrencia de altos valores de Tg. El modelo ajustado permite calcular la cantidad de agua no congelable del borjón (Wg'), a partir de su Tg'. Este valor fue de 0,177 g agua/g muestra. Por otra parte, la bibliografía describe una relación lineal entre la Tg y la actividad del agua, especialmente a valores intermedios de aw (Roos y Karel, 1991; Roos, 1993), aunque si se considera todo el intervalo, la relación es sigmoideal. A partir de esta linealidad es posible predecir el efecto de la humedad relativa del ambiente sobre la Tg de muestras cuando éstas alcanzan el equilibrio. En este caso, la relación obtenida es la descrita por la ecuación 3:

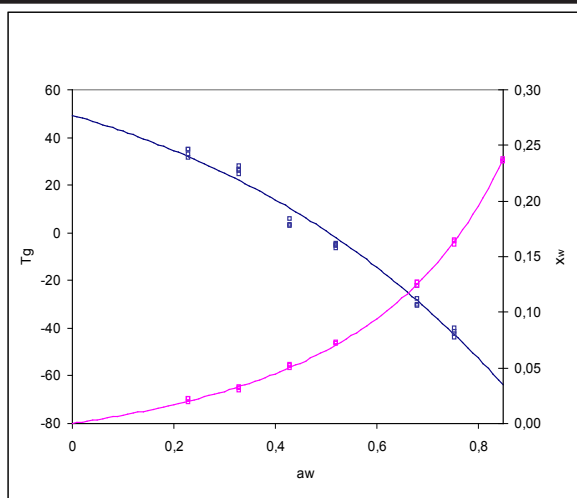
$$T_g = -145,94aw + 64,90 \quad \text{Ec. 3. (R2 = 0,986)}$$

La gráfica 4 muestra, de forma conjunta, la representación de los datos experimentales Tg – xw – aw. Así mismo, las curvas corresponden a las predicciones de los modelos de GAB y Gordon y Taylor. Según podemos observar, a temperatura ambiente (20 °C), la actividad del agua crítica (CWA) para el paso de vítreo a gomoso es 0,347 y, por lo tanto, la humedad relativa máxima del ambiente que aseguraría el estado vítreo del producto durante todo el almacenamiento es 34,7%.

El correspondiente contenido de humedad crítica (CWC) es de 3,59 g agua/100 g de producto. Este valor de humedad crítico es del orden del de los productos secados por atomización, por lo que pueden presentar problemas de estabilidad durante su almacenamiento a temperatura ambiente.

En este sentido, para el desarrollo de un producto pulverizado a partir de pulpa de borjón estable, puede evaluarse la posibilidad de agregar sustancias de alto peso molecular que contribuyan a incrementar los valores de Tg, tales como la maltodextrina, ampliamente utilizada en la industria de alimentos. Se ha comprobado que la adición de maltodextrina en frutas tropicales liofilizadas disminuye la naturaleza higroscópica al aumentar su valor de Tg (Silva, Sobral & Kieckbusch, 2006). El aumento de la Tg supone un aumento de CWA y CWC.





Gráfica 4. Relación de la temperatura de transición vítrea-actividad del agua-humedad del borojó construida a partir de los modelos de GAB y Gordon y Taylor.

CONCLUSIONES

El análisis de composición realizado al fruto del borojó pone de manifiesto un contenido en agua menor que el de otras frutas y mayor que en sólidos solubles. Así mismo, destaca su contenido en fibra, lo que permite suponer que es una buena fuente de carbohidratos como azúcares, pectinas y fibras. Los datos de sorción fueron adecuadamente modelizados por GAB en todo el intervalo de humedad y actividad del agua considerado en el estudio. La calorimetría diferencial de barrido mostró ser un método adecuado para la determinación de las transiciones de fase en el borojó liofilizado, que pudieron modelizarse aplicando la ecuación propuesta por Gordon y Taylor. La combinación de los datos T_g - x_w - a_w permitió establecer que a una temperatura ambiente de 20 °C el contenido de humedad crítico para la transición vítrea es de 3,5% y la correspondiente actividad del agua crítica 0,347. En este sentido, el almacenamiento del producto en estas condiciones requiere un adecuado envasado que impida su humectación, lo cual supondría el paso al estado gomoso, acelerando los fenómenos de apelmazamiento del polvo y otras reacciones de pérdida de calidad. En este sentido, valdría la pena evaluar la posibilidad de adicionar sustancias de alto peso molecular que aumenten la T_g del producto, con el fin de optimizar las condiciones de almacenamiento.

LITERATURA CITADA

- ADHIKARIA, B., Howesb, T., Lecomtea, D. & Bhandaric, B.R. 2005. A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying. *Powder Technology* 149 168–179.
- AHMED, J., Ramaswamy, H.S. (2006) Physico-chemical properties of commercial date pastes (*Phoenix dactylifera*). *Journal of Food Engineering*, 76, 348 - 352.
- ARANGO, A.G. J. & Quijano, T.J. 1986. Estudio de los frutos de Boroja Patinoi(CUAT).IN: Revista Latinoamericana de Química. 17/3-4 pag. 167 – 169.
- ARANZALES, J.A. 1995. El Borojó. Laboratorio de Bioquímica, Universidad del Valle. 1-9 pag.
- BIZOT, H. 1983. Using the G.A.B. model to construct sorption isotherms. Ed. Jowitt, R.; Escher, F.; Hallstrom, B.; Meffert, H.F.; Spiess, W.E.L. y Voss, G.. Applied Science Publisher, London, pp. 43-54.
- BONILLA, F.J.A., Olave, M.E., & Ríos, H.A., 2003. Producción y valoración de Alimento Balanceado Regional para Pollos de Engorde. Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Agroforestal en la Universidad Tecnológica del Chocó "Diego Luis Córdoba" N° pag. 56 -57.
- BRUNAUER, S.; Emmett, P.H. y Teller, E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319
- CANNELO, J.A. 2004. Borojó, Energía natural In: Boletín Alimentación Sana. URL:www.alimentacion-sana.com.ar
- COLLARES, F.P., Finzer, J. R. D., & Kieckbusch, T. G. (2004) Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates. *Journal of Food Engineering* 61, 262 – 267. citado por Silva, M.A., Saboral, P.J.A., Kieckbusch, T.G. (2006). Satate diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. *Journal of Food Engineering*, 77, 426 – 432.
- CONEJERO, F. L., López M. O. & Sadqi, M. 2000. "Estudio Termodinámico de los Estados Parcialmente Plegados del Dominio SH3 de Espectrina. Memoria para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por Mourad Sadqi, Departamento de Química Física. Universidad de Granada.
- CONTRERAS, C., M.E. Martín., N. Martínez-Navarrete., A. Chiralt. 2005. Effect of vacuum impregnation and microwave application on structural changes which occurred during air-drying of apple. *LWT Food Science and Technology*.38. 471–477
- CONTRERAS, C., M. E. Martín-Esparza., N. Martínez-Navarrete., A. Chiralt. (2006) Influence of osmotic pre-treatment and microwave application on properties of air dried strawberry related to structural changes. *European Food Research and Technology*, 224, 499-504.
- CÓRDOBA, S.A., Martínez-Navarrete, N., Chiralt., B.A..2005. caracterización de propiedades relacionadas con la textura de suspensiones de fibras alimentarias. Tesis Doctoral. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- DARIAS, M. J., Martin, G.F., Pomar, G.M., Hontoria, F.M., Díaz, D.E. 2002. Potencial enológico de clones de variedades de uva tradicionalmente cultivadas en Tenerife (España) Influencia de la Virosis de la Vid. En: revista Alimentaria. No. 339, pag.85 - 88 ISSN: 03005755.
- DAYANAND, C. & Salagram M. 2004. Thermal (DSC) characterization of $x\text{PbO}-(1-x)\text{P2O5}$ glass system. In: *Ceramics International* 30 () 1731–1735.
- DELGADO, A. E., & Sun, D.W. (2002) Description isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, 55, 1 – 8.
- GORINSTEIN, S., Martín-Belloso, O. Park, Y-S., Haruenkit, R., Lojek, A., Milan C, Caspi, A., Libman, I., Trakhtenberg, S. 2001. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. In: *Food Chemistry* (74) 309–315.
- KAMLESH, C. P. & Xiao, D. C. 2005. Prediction of Spray-Dried Product Quality Using Two Simple Drying Kinetics Models. *Journal of Food Process Engineering* 28 567–594.
- LEVINE, H., & Slade, L. (1986) A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate polymers*, 6 213 – 244.



- MARTÍNEZ, N. N., Andrés, G. A.M., Chiralt, B.A., Maupoey, P.F. 2000. *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. Ed. Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia. I.S.B.N.: 84-7721-703-3.
- MORAGA, B.G., Martínez-Navarrete, N., Chiralt, B. A. 2002. Aspectos Físicoquímicos relacionados con la Crioprotección de Fresa y Kiwi. Tesis Doctoral. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- MOSQUERA, M. L.H., Ríos, H. A. & Zapata, P. S. 2006. Obtención de una materia prima con valor agregado mediante secado por aspersión a partir del fruto fresco de borojó (*Borojoa patinoi* Cuatr.). En: *Revista Institucional Universidad Tecnológica Del Chocó*, v. 11, n. 23, p. 5-10.
- PASTRANA-BONILLA, E., Akoh, C.C., Sellappan, S., Krewer, G. 2003. Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 5497 – 5503.
- PERSSON, C. 2000: "Phylogeny of the Neotropical *Alibertia* group (Rubiaceae), with emphasis on the genus *Alibertia*, inferred from ITS and 5S ribosomal DNA sequences"; *American Journal of Botany* 87:1018-1028.
- RÍOS, H. A., Cook, D. N., Mosquera, M. L. H. Zapata, P. S. 2005. Challenge and Potential of Developing a New Natural Ingredient: The Example of *Borojoa patinoi* from the Chocó rainforest. In: *Personal Care Ingredients Europe*, París. PCIE Conference Proceedings. Ukraina: STEP Exhibitions, p. 97-97.
- ROOS, Y. & Karel. M. (1991). Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science*, 56: 38-43.
- ROOS, Y.H. (1993). Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*, 16: 433-447.
- ROOS, Y.H. (1995) *Phase transitions in Foods* (1st ed.). San Diego: Academic Press Inc.
- SILVA, M.A., Saboral, P.J.A., Kieckbusch, T.G. (2006). Satate diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. *Journal of Food Engineering*. 77, 426 – 432.
- TOPUZ A., Topakci, M., Canakci, M., Akinci, I., Ozdemir. F. 2005. Physical and nutritional properties of four orange varieties. In: *Journal of Food Engineering* 66 519–523.
- VAN DEN BERG, C. y Bruin, S. 1981. Water activity and its estimation in food systems: Theoretical aspects. En Rockland, L.B.; Stewart, G.T. (Eds): *Water Activity: Influences on food quality*. Academic Press, London and New York. pp. 1-43.
- YU, L., Reitmeier, C.A. & Love M. H. 1996. Starwberry Texture and Pectin Content as Affected by Electron Beam Irradiation. In: *Jouurnal of Food Science*. Volume 61, No. 4. 844 pag.
- YUN, D., Ying, W. & Yunfei, L. 2006. Physiological responses and quality attributes of 'Kyoho' grapes to controlled atmosphere storage. In: *LWT* 39. p. 584–590. The list of references to journal articles and books, found in the Journal, should be in the following basic format.



