

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DEL AGUA EN SEMILLAS DE *AMARANTHUS CRUENTUS* REHUMECTADAS

DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENT OF WATER IN REHYDRATED *AMARANTHUS CRUENTUS* SEEDS

**María L. Balmaceda¹, Adriana N. Bochetto¹, Stella M. Zaniolo¹,
Odil N. Fernandez¹, Renata M. Bomben¹, María T. Malka¹**

(1) Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias,
autopista 55, 5730 Villa Mercedes, San Luis - Argentina
(e-mail: tmalka@fices.unsl.edu.ar)

Recibido: 19/11/2014 - Evaluado: 15/01/2015 - Aceptado: 17/04/2015

RESUMEN

En este trabajo se estima experimentalmente los coeficientes de difusión efectivos de agua en semillas de amaranto rehumectadas para posteriores estudios del rendimiento y calidad del popeado o reventado del grano. Las semillas se rehumectaron por inmersión en agua a temperaturas de 11, 35 y 50 °C durante intervalos de tiempo de 0.5, 1, 2 y 4 h, determinándose gravimétricamente la humedad adquirida en cada condición estudiada. Para estimar el coeficiente de difusión se empleó el modelo difusional basado en la solución analítica de la segunda ley de Fick, considerando a la semilla de amaranto como una esfera de radio 0.6 mm. Se midieron las humedades de equilibrio en las condiciones estudiadas luego de un tiempo de 24 h de rehumectación. Los resultados obtenidos fueron similares a los encontrados por otros autores para semillas de quinua y otras variedades de amaranto, con características semejantes. Los valores de los coeficientes de difusión efectivos aumentaron con el incremento de la temperatura.

ABSTRACT

In this work is estimated the effective diffusion coefficients of water in rehydrated amaranth seeds for further efficiency and quality studies of popped grain. The seeds were rehydrated by immersion in water at 11, 35 and 50°C during time intervals of 0.5, 1, 2 and 4 h in order to determine gravimetrically the moisture content in each condition studied. The diffusion coefficient was estimated by diffusional model based on Fick's second law analytical solution, considering amaranth seed as a sphere of radius 0.6 mm. The equilibrium moisture under the studied conditions was measured after 24 h of rehydrating. The results were similar to those found by other authors for quinoa seeds and other varieties of amaranth, with similar features. The values of the effective diffusion coefficients increased with increasing temperature.

Palabras clave: amaranto, rehumectación, modelo difusional, coeficiente de difusión
Keywords: amaranth, rehydrating, diffusional model, diffusion coefficient

INTRODUCCIÓN

El consumo de amaranto es una tradición milenaria en Centro América. Fue cultivado fundamentalmente entre las civilizaciones prehispánicas del Nuevo Mundo. Su presencia en América Latina data del año 4.000 a. C. En las últimas décadas, no sólo se ha cultivado en México y América Central sino también, en los demás países de América Latina, Asia, Europa y algunos países de África. Actualmente el principal productor es China con 150.000 ha. cultivadas, seguido por India, Perú, México y EE. UU. En Argentina, su cultivo se practicaba originalmente en Jujuy (Purmamarca, Humahuaca), Salta, Tucumán y Catamarca, en pequeñas parcelas cerca de viviendas de agricultores. En la actualidad la siembra se ha concentrado en las provincias de La Pampa, Córdoba (traslasierra) y San Luis. Los datos de producción son escasos dado que la semilla no se comercializa por el mercado tradicional y se cultiva con compromiso previo de compra. Según entrevistas realizadas a productores de la provincia de San Luis el amaranto se siembra desde el año 2008 registrándose un aumento anual de su producción, a principios del 2013 se han cultivado 70 ha y 170 ha en el año 2014. (R. Castillo, entrevista personal, mayo de 2014; N. Centeno, entrevista personal, Marzo de 2013)

La semilla de amaranto posee propiedades nutricionales, agronómicas e industriales, lo que la convierte en "el mejor alimento de origen vegetal para el consumo humano", designación otorgada por la Academia Nacional de Ciencias de los EE.UU. en 1979 (Manrique de Lara, 2006). Tiene mayor contenido de lisina, fósforo, calcio y hierro, que otros cereales comunes como el arroz, maíz, trigo, cebada, avena y centeno (Bressani, 2006). El amaranto ha sido utilizado principalmente como grano, el cual se destina para la siembra del cultivo y la obtención de grano reventado o popeado, harinas, polvos pregel, concentrados y aislados proteínicos, bebidas, barras de cereales (Marcone & Yada 1991; Martínez & Añón, 1996; Salcedo-Chávez *et al.*, 2002). Las altas concentraciones de calcio, fósforo, hierro, potasio, zinc, vitaminas E y del complejo B, como así también los bajos niveles de factores antinutricionales, hacen de este grano un producto de interés en la elaboración de nuevos alimentos (Mujica Sánchez *et al.*, 1997). El almidón representa el principal componente del grano y juega un papel importante en las aplicaciones en productos, tales como: espesantes para sopas, sustitutos de grasa, salsas, cereales para el desayuno, galletas, aperitivos, pastas y alimentos saludables (Armada & Burgos, 2011).

El popeado o reventado de la semilla conlleva varios propósitos: obtener sabor, color y aromas agradables, mejorar la relación de eficiencia proteínica (PER), así como la digestibilidad y la destrucción de factores antinutricionales, lo que la hace más nutritiva (Bressani *et al.*, 1992). No hay datos bibliográficos acerca de la relación existente entre el grado de popeado y la humedad del grano. Resulta interesante realizar estudios partiendo de semillas con diferentes contenidos de humedad con el objetivo de evaluar el efecto de la misma sobre el rendimiento de la semilla pochocleada. Los estudios de rehumectación de la semilla permitirán aportar información útil para posteriores estudios de los procesos de popeado, almacenamiento, separación de las partes de la semilla por molienda húmeda.

El proceso de rehumectación requiere conocer los coeficientes de difusión de agua, variación de la densidad y radio medio de los granos. La determinación de estos parámetros es útil para determinar humedades simuladas, dimensionar equipos y explicar el fenómeno de difusión del agua dentro del grano (Pumacahua-Ramos *et al.*, 1998). Varios autores han calculado el coeficiente de difusión de agua en semillas de amaranto en procesos de secado (Pagano & Mascheroni, 2011; Ruiz *et al.*, 2008; Resio *et al.*, 2004), sin embargo es escasa la bibliografía referente al estudio de procesos de rehidratación de este grano y no se han encontrado reportes del cálculo de este coeficiente en procesos de absorción de agua en amaranto.

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar el coeficiente de difusión del agua en semillas de *Amaranthus cruentus* variedad Candil, de cultivares de la Universidad Nacional de Río IV, a diferentes temperaturas (11, 35 y 50° C) y tiempos de rehumectación (0.5, 1, 2 y 4 hs). El estudio de la transferencia de agua en el grano de amaranto se realiza considerando estado transitorio, en el cual las concentraciones de humedad varían en función del tiempo y del espacio, considerando el modelo difusional expresado por la segunda ley de Fick (Cremasco, 1998).

MATERIALES Y MÉTODOS

Técnicas aplicadas

Diseño experimental: se adoptó un diseño enteramente casualizado en esquema factorial 3 x 4 combinaciones entre tres temperaturas (11, 35 y 50° C) y cuatro tiempos (0.5, 1, 2 y 4 horas) de rehumectación, determinándose gravimétricamente para cada una el contenido de humedad en base seca alcanzada por el grano.

Muestras: se prepararon muestras de 10 g de semillas con una humedad inicial en base seca del 13%, determinada por método gravimétrico, utilizando balanza marca OHAUS modelo Adventure de 0.0001 mg de precisión.

Rehumectación: las muestras se sumergieron en un vaso de precipitado con 100 ml de agua desmineralizada, acondicionada a las diferentes temperaturas de trabajo, durante los siguientes períodos de tiempos: 0.5, 1, 2 y 4 horas. Cada experiencia fue realizada por triplicado. Las rehumectaciones a 11°C se realizaron en heladera convencional y las de 35 y 50° C en horno marca O.R.L-SD-CAF4664 con circulación forzada de aire a una velocidad de 1,4 m/s. Con el fin de eliminar el agua superficial retenida en la semilla durante el proceso de rehumectación se filtró haciendo uso de papel de filtro, renovándose el mismo cada 15 min durante una hora, en condiciones ambientales controladas de 24 °C y 50% de humedad relativa. De la muestra filtrada, se tomaron aproximadamente 10 g para determinar la humedad en base seca por método gravimétrico, secando a 105°C en termobalanza KERN MLB_N hasta peso constante, alcanzándose la constancia de peso a un tiempo aproximado de 3 horas. Una cantidad aproximada de 1,5 g de la misma muestra se colocó en un pesafiltro formando una monocapa y se llevó a estufa convencional SAN JOR modelo SE43T a 105°C durante 72 hs para determinar humedad en base seca, según técnica AOAC 24.002 (AOAC, 1984) y corroborar los datos obtenidos con la termobalanza.

Determinación de la humedad en el equilibrio: se rehumectaron las semillas durante 24 horas a las distintas temperaturas de trabajo. La humedad adquirida por las mismas se midió con termobalanza, según la técnica de secado expuesta anteriormente.

De las experiencias realizadas se obtuvieron las curvas de rehumectación, graficando humedad en base seca en función del tiempo, a temperatura constante.

Modelo matemático

Para el cálculo del coeficiente efectivo de difusión se supuso que el mecanismo controlante durante la absorción de agua en la rehumectación es el de difusión líquido-sólido. Este fenómeno de transferencia puede representarse matemáticamente, por la ecuación diferencial que describe el proceso de movimiento de la humedad en el interior del grano, expresado por la segunda ley de Fick (ecuación 1), considerando la semilla con una geometría esférica (Crank, 1975).

$$\frac{\partial H}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial H}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Para resolver la expresión anterior se han supuesto las siguientes condiciones:

$H(t = 0) = H_0$ Condición inicial

$H(t = \infty) = H_e$ Condición de frontera

Además se consideró que:

- La temperatura en todo el grano es uniforme y se alcanza en el tiempo igual a cero, debido al tamaño pequeño de la semilla.

- La composición del grano es homogénea en relación a la difusividad.
- A tiempo cero la superficie de la semilla está en equilibrio con el ambiente.
- La transferencia de masa es unidireccional.
- El radio del grano es un promedio de los radios de las semillas maceradas en las distintas condiciones.

La solución analítica de la segunda ley de Fick, considerando difusión en esferas de radio r , tiene la siguiente expresión (Crank, 1975) (ecuación 2).

$$\left(\frac{\overline{H_t} - H_e}{H_0 - H_e} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{Exp} \left[-n^2 \pi^2 \left(\frac{D_{ef} t}{r_p^2} \right) \right] \quad (2)$$

En las expresiones anteriores:

D_{ef} : coeficiente efectivo de difusión, m^2/s .

H_t : humedad en función del tiempo, en base seca.

H_0 : humedad inicial, en base seca.

H_e : humedad en el equilibrio, en base seca.

r_p : radio de partícula, m.

t: tiempo

Determinación del coeficiente efectivo de difusión

El primer término de la ecuación (2) expresa la relación de las humedades (HR) y se calculó a partir de los datos experimentales a distintas temperaturas y tiempos de rehumectación. A partir de los resultados obtenidos se determinaron los coeficientes de difusión, teniendo en cuenta 6 términos de la serie. Se utilizó para el cálculo iterativo el software Excel.

Análisis estadístico

Los datos obtenidos experimentalmente fueron analizados estadísticamente utilizando el programa R ProjeT versión libre 3.1.2. El método estadístico para analizar los datos fue ANOVA factorial de dos factores, tiempo y temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mediciones de humedad en base seca de las muestras rehumectadas se realizaron por triplicado para cada condición de temperatura (T) y tiempo (t). Del análisis estadístico se observa que los p valores para cada condición son mayores que 0,05, por lo que se verifica que no hay variación significativa entre los datos por triplicado para un nivel de significación $\alpha=0,05$.

En la Fig. 1 se puede observar la variación de la humedad en base seca de las semillas en función del tiempo de rehumectación a las diferentes temperaturas experimentales.

En los primeros intervalos de tiempo la humectación de la semilla ocurre a mayor velocidad y se observa una disminución a partir de las 3 h de rehumectación. Según reportes dicha absorción de agua en granos es un proceso heterogéneo, en el cual tiene lugar más de un mecanismo. Así, al inicio del proceso de hidratación parece predominar el efecto de capilaridad sobre el difusivo, lo cual se manifiesta en un incremento en la velocidad de absorción experimental. Superada esta primera etapa del proceso, la migración de agua en el grano se ajusta a un mecanismo puramente difusivo (Becker, 1960). Los ensayos representados por las tres curvas tienen formas similares, se observa que la velocidad de rehumectación aumenta con el incremento de la

temperatura. En otros artículos se reportan comportamientos análogos para la rehumectación de granos de *Amaranthus cruentus* en agua y en soluciones acuosas de SO₂ (Calzetta Resio *et al.*, 2006).

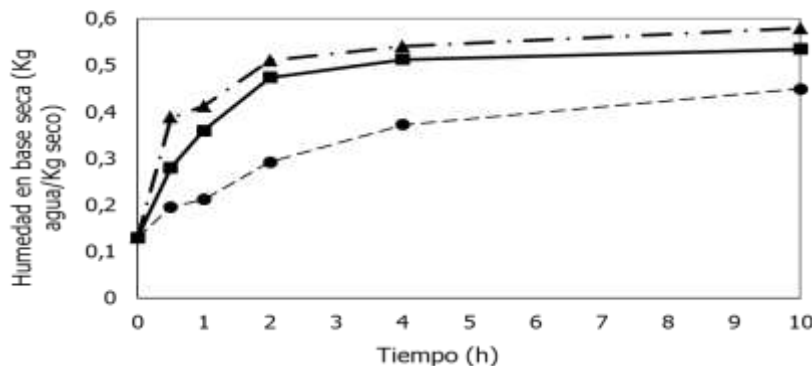


Fig. 1: Curvas de Rehumectación a las diferentes temperaturas, humedad en base seca versus tiempo en horas.
 ● T= 11°C; ■ T= 35°C; ▲ T= 50°C

El análisis estadístico de los datos representados en la Fig 1 confirma el aumento de humedad adquirida por las semillas con el aumento de la temperatura de rehumectación. Para la variable T se obtuvo un p-valor de 2.62E-08; mientras que para la variable t, el p-valor fue de 9.5E-07. Esto indica que los factores T y t, por separado, inciden significativamente en el contenido de humedad para un 95 % de nivel de confianza.

La interacción entre T:t dio un p-valor de 0.742 (> 0.05) lo que muestra que la interacción entre las dos variables no es significativa en el contenido de humedad para un 95 % de nivel de confianza. Para verificar se analizaron los datos sin considerar la interacción entre T y t y se obtuvo que las variaciones del factor T son significativas para un nivel de significación de 0.05 (p-valor 2.0E-07 para 35-11°C; p-valor 0.0E-07 para 50-11°C y p-valor 2.30E-02 para 50-35 °C), mientras que para el factor tiempo, para el mismo nivel de significación, no presenta diferencias significativas para los tiempos de exposición de 0.5 y 1 h (p-valor 0.2555918), y entre 2 y 4 h (p-valor 0.2256441); pero sí para el resto de los tiempos.

Se midieron las humedades de equilibrio en base seca a las temperaturas de 11, 35 y 50 °C, resultando los valores de 44,94%, 53,44% y 57,92% respectivamente. En la Fig. 1 puede observarse que dichas humedades de equilibrio se alcanzan a partir de las cuatro horas de rehumectación para las temperaturas de 35 y 50 °C, requiriéndose 10 h para 11°C.

A partir de los valores de humedades determinados experimentalmente se calculó el término de la izquierda de la ecuación (2) mostrado a continuación:

$$HR = \left(\frac{\overline{H}_t - H_e}{H_0 - H_e} \right) \quad (3)$$

En la ecuación (3) HR representa la relación de humedades normalizadas, calculadas a partir de los valores de humedad en función del tiempo (\overline{H}_t), humedad de equilibrio (H_e) y humedad inicial (H_0) de la semilla. Los resultados obtenidos de HR a las diferentes temperaturas y tiempos de rehumectación se presentan en la Tabla 1.

En la Tabla 1, se observa que la relación de humedad disminuye con el aumento de la temperatura y del tiempo.

Tabla 1: Relación de humedades (HR) a las diferentes temperaturas y tiempos de rehumectación.

Tiempo (h)	11 °C	35 °C	50 °C
0,5	0,78052	0,59122	0,42074
1	0,73058	0,45200	0,36768
2	0,48520	0,18477	0,15148
4	0,23674	0,09344	0,08432

A partir de los valores calculados de HR, se estimaron los coeficientes efectivos de difusión de agua en la semilla rehumectada para las distintas condiciones experimentales de temperatura y tiempo, mostrados en la Tabla 2. El radio promedio de las semillas rehumectadas en las distintas condiciones experimentales resultó de 0,6 mm.

Tabla 2: Coeficiente de difusión efectivo (Def), expresado en m²/s, a distintas condiciones de rehumectación.

Tiempo (h)	11° C	35° C	50° C
0,5	9,35E-13	2,88E-12	8,85E-12
1	7,40E-13	3,84E-12	5,58E-12
2	1,64E-12	6,07E-12	7,06E-12
4	2,42E-12	4,75E-12	5,01E-12

Analizando estadísticamente los datos de la Tabla 2 para un α : 0.05, se obtuvieron los siguientes valores de p: para T p-valor=2.0712E-23, para t p-valor=1.194E-24 y para la interacción T:t p-valor=2.09E-24. Se puede concluir que el coeficiente de difusión efectivo (Def) aumenta con el aumento de la T de manera muy significativa a un 95 % de nivel de confianza (hasta un 99 % de nivel de confianza). Lo mismo para la variable tiempo, se puede decir que incide con un nivel de significación de 0.05 (hasta de 0.01). La interacción entre las dos variables también incide significativamente para un nivel de confianza del 95%.

Los valores experimentales de los coeficientes de difusión efectivos para la rehumectación de amaranto presentaron una magnitud del mismo orden que los reportados por otros autores para quinua y de menor orden que los obtenidos para maíz (Pumacahua-Ramos *et al.*, 2011; Ruiz *et al.*, 2008). Este comportamiento está relacionado con el tamaño del grano. De acuerdo a la bibliografía consultada el tamaño de grano, como parte de la resistencia a la difusión de humedad en el proceso de remojo, es un factor clave que determina el tiempo requerido para que la humedad sea absorbida y distribuido de manera uniforme cuando se trata de reproducir el comportamiento de secado de los granos frescos (Ruiz *et al.*, 2008). Además, los coeficientes de difusión obtenidos por otros autores para el secado de amaranto en capa delgada (Pagano & Mascheroni, 2011; Resio *et al.*, 2004) presentaron una magnitud similar a la calculada en el proceso de rehumectación estudiado en el presente trabajo.

Además, puede observarse que para un tiempo de rehumectación de 4h a 11°C se obtuvo un coeficiente de difusión similar al alcanzado en la rehumectación a 35°C durante 0,5h. A 50°C el coeficiente de difusión presentó variaciones pero no evidenció tendencia de aumento o disminución con el tiempo de rehumectación. Este comportamiento se debe probablemente a interacciones entre las cadenas poliméricas abundantes en las semillas y la humedad adquirida a esta temperatura.

CONCLUSIONES

La hidratación de las semillas de *Amaranthus cruentus* variedad Candil puede ser modelada por la segunda ley de Fick. Durante la humectación hubo un incremento de los radios medios de los granos y se usó un radio promedio en el modelado. La difusividad efectiva del agua en el grano rehumectado, en las condiciones experimentales estudiadas, presentó magnitudes del mismo orden que los reportados por otros autores para semillas de tamaños similares. Se observó, tendencia de crecimiento de dichos coeficientes con el incremento de la temperatura. Además este coeficiente varió con el tiempo de exposición a temperatura constante, y disminuyó a tiempos largos de rehumectación. La humedad de equilibrio se alcanzó aproximadamente a las 4 h para 35 y 50 °C verificándose en estas condiciones experimentales una reducción del coeficiente de difusión. En la rehumectación a 11°C la humedad de equilibrio se alcanzó aproximadamente a las 10 h.

Los resultados obtenidos representan un primer avance para el acondicionamiento previo de la semilla de amaranto con la finalidad de mejorar el rendimiento y calidad de los procesos de popeado y en la industrialización de harinas.

REFERENCIAS

1. AOAC (1984). Official Methods of Analysis 14th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington D.C.
2. Armada, M. & Burgos, V. (2011). Evaluación de propiedades funcionales: harina de amaranto (*amaranthus cruentus*) y harinas comerciales. XIII Congreso CYTAL – AATA. XIII Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos. 19-21 de Octubre de 2011. Buenos Aires, Argentina.
3. Becker, H.A. (1960). On the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chemistry*, 3 (7), 309-323.
4. Bressani, R., Sanchez-Marroquin, A. & Morales, E. (1992). Chemical Composition of grain amaranth cultivars and effects of processing on their nutritional quality. *Foods Reviews International*, 8 (1), 23-49. [versión electrónica].
5. Bressani, R. (2006). Estudios sobre la industrialización del grano de amaranto: caracterización química y nutricional de productos intermedios y finales del procesamiento. Proyecto FODECYT N°23-2002 Universidad del valle de Guatemala. Guatemala. Sitio web: <http://glifos.concyt.gob.gt/digital/fodecyt/fodecyt%202002.23.pdf>. Consultado 20/08/2014
6. Calzetta Resio A., Aguerre, R.J. & Suarez, C.A. (2006). Hydration kinetics of amaranth grain [versión electrónica]. *Journal of Food Engineering*, 72, 247–253.
7. Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Cap. 6, pp.89-95. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press.
8. Cremasco, M.A. (1998). Fundamentos de Transferência de massa. Editora da Universidade Estadual de Campinas. Brasil. <http://glifos.concyt.gob.gt/digital/fodecyt/fodecyt%202002.23.pdf>
9. Manrique de Lara, B. (2006). FAO: Explotación estratégica del recurso Amaranto en México. Sitio web: <http://www.sanmiguel.com.mx>. Consultado 15/08/2014
10. Marcone, M.F. & Yada, R.Y. (1991). Isolation, Purification, and Characterization of the Oligomeric Seed Globulin from *amaranthus hypochondriacus*. *Agricultural and Biology Chemistry*, 55 (9), 2281-2289 [versión electrónica].

11. Martínez, N. & Añón, M.C. (1996). Composition and structural characterization of amaranth protein isolates. An electrophoretic and calorimetric study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (9), 2423-2430.
12. Mujica Sánchez, A., Izquierdo, J. & Berti Díaz, M. (1997). El cultivo del amaranto (*amaranthus spp.*), producción, mejoramiento genético y utilización. Capítulo VII, Nutrición y composición química. Sitio Web: [http://rlc.fao.org/es/agricultura/ produ/cdrom/contenido/libro01/home1.htm](http://rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro01/home1.htm). Consultado 15/07/2014
13. Pagano, A. & Mascheroni, R. (2011). *Modeling Simultaneous Heat and Mass Transfer in an Amaranth Grain During Drying: a Finite Element Approach*. Mecánica Computacional Oscar Möller, Javier W. Signorelli, Mario A. Storti (Eds.) Rosario, Argentina, Vol. 30, pp. 1645-1668
14. Pumacahua-Ramos, A., Lopes Filho, J. F., Limaylla-Guerrero, K.M. & Mayta-Pinto, E. (2011). *Determinación del coeficiente de difusión del agua durante maceración de dos variedades de quinua*. VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, CIBIA8. Lima, Perú, 23 al 26 de octubre del 2011.
15. Resio, A.N.C., Aguerre, R.J. & Suarez, C. (2004). Drying characteristics of amaranth grain. *Journal of food engineering*, 65 (2), 197-203.
16. Ruiz, R., Vizcarra, M. & Martinez, C. (2008). Hydration of grain kernels and its effect on drying. *Food Science and Technology*, 41 (7), 1310-1316. [version electrónica]
17. Salcedo-Chávez, B., Osuna-Castro J.A., Guevara-Lara F., Domínguez-Domínguez J. & Paredes-López O. (2002). Optimization of the isoelectric precipitation method to obtain protein isolates from Amaranth (*Amaranthus cruentus*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6515-6520.