

# UNIVERSIDAD PERUANA UNIÓN

## FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA EP de Ingeniería de Alimentos



### TESIS

#### ESTUDIO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA DE CUATRO VARIEDADES DE QUINUA (*Chenopodium quinoa* Willd) EN EL PROCESO DE MOLIENDA HÚMEDA.

Tesis presentada para optar el título profesional de  
Ingeniero de Alimentos

#### **Autor**

Bach. Augusto Pumacahua Ramos

#### **Asesor**

Dr. Sócrates Quispe Condori

Lima, octubre del 2011

 PUMACAHUA RAMOS, Augusto. Estudio de la absorción de agua de cuatro variedades de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) en el proceso de molienda húmeda. Tesis (Título en Ingeniero de Alimentos). Villa Unión, Ñaña, Lima: Universidad peruana Unión, Facultad de Ingeniería, Ingeniería de Alimentos, 2011. 47 p.: 21 cm x 29,7 cm.

Asesor: Dr. Sócrates Quispe Condori

Cinética hidratación / Modelado matemático / Variedades de quinua /  
Coeficiente efectivo difusión / Energía de activación.

## **DEDICATORIA**

A mi querida esposa Silvia Inês, mis preciosos hijos Cesar Augusto y Estevan, y a mis padres Eulogio e Isabel por el apoyo constante e incondicional a lo largo de estos años.

## INDICE GENERAL

Resumen .....	viii
CAPITULO 1: Introducción y objetivos .....	1
Introducción.....	2
Objetivos .....	3
Objetivo general .....	3
Objetivos específicos .....	3
CAPITULO 2: Marco teórico .....	5
La quinua ( <i>Chenopodium quinua</i> Willd) .....	5
Taxonomía .....	5
Generalidades.....	5
Transferencia de masa .....	6
Estado estacionario.....	6
Estado transitorio .....	7
Peleg.....	8
Energía de activación.....	9
CAPITULO 3: Materiales y Métodos.....	11
Local de investigación .....	11
Materia prima .....	11
Propiedades físicas .....	11
Densidad.....	11
Radio de la esfera.....	12
Unidades por gramo.....	12
Humedad .....	12
Maceración .....	13
Cinética de absorción de humedad.....	14
Segunda ley de Fick.....	15
Modelo de Peleg .....	15
Energía de activación.....	15

Diseño experimental y Análisis estadístico. ....	15
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	17
Propiedades físicas .....	17
Hidratación de los granos .....	19
Cinética de absorción de humedad.....	23
Segunda ley de Fick.....	23
Modelo de Peleg.....	27
Energía de Activación .....	30
Conclusiones.....	33
Referencias bibliográficas .....	33
ANEXOS .....	36
Anexo 1. Proceso de selección de quinua.....	36
Anexo 2. Procedimiento para determinación de masa, radio y densidad.....	37

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Numero de experimentos en función de las variables .....	13
Tabla 2. Propiedades físicas promedio de las cuatro variedades utilizadas en los cálculos y para referencia.....	17
Tabla 3. Humedades (b. s.) alcanzadas durante maceración con agua pura de las 4 variedades de quinua .....	19
Tabla 4. Coeficientes de difusión determinados por el modelo de la segunda ley de Fick para las tres temperaturas de maceración y 4 variedades de quinua.....	24
Tabla 5. Constantes de la ecuación de Peleg's a diferentes temperaturas de maceración en las 4 variedades de quinua. ....	27
Tabla 6. Valores para determinar las energías de activación del agua durante la maceración a las 3 temperaturas. ....	32

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Flujograma de maceración de granos de quinua para determinación humedades y de propiedades físicas .....	14
Figura 2. Fotografías de quinua tipo semilla de la variedad blanca (A), marron (B), grano partido en aumento de 30x y parte externa (C) com aumento de 270x.....	18
Figura 3. Características de absorción de agua de quinua variedad Kancolla a tres temperaturas de maceración.....	21
Figura 4. Características de absorción de agua de quinua variedad Pasankalla a tres temperaturas de maceración.....	22
Figura 5. Características de absorción de agua de quinua variedad Salcedo Inia a tres temperaturas de maceración.....	22
Figura 6. Características de absorción de agua de quinua variedad Blanca de Juli a tres temperaturas de maceración.....	23
Figura 7. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Kancolla en tres temperaturas.....	25
Figura 8. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Pasankalla en tres temperaturas.....	25
Figura 9. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Salcedo Inia en tres temperaturas.....	26
Figura 10. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Blanca de Juli en tres temperaturas.....	26
Figura 11. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Kancolla en tres temperaturas.....	28

Figura 12. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Pasankalla en tres temperaturas. ....	28
Figura 13. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Salcedo Inia en tres temperaturas. ....	29
Figura 14. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Blanca de Juli en tres temperaturas. ....	29
Figura 15. Gráfico de los coeficientes de difusión vs inverso de temperatura (K) y ajuste lineal. ....	31
Figura 16. Gráfico de $\ln D_{ef}$ vs el inverso de temperatura (K) y respectivo ajuste lineal. ....	32

## Resumen

El presente trabajo estudió el efecto del tiempo (0 a 6 h) y la temperatura (30, 40 e 50 °C) de maceración en la cinética de hidratación de granos de quinua de cuatro variedades. Las humedades experimentales fueron ajustados al modelo empírico de Peleg y al modelo difusional de Fick. Fueron determinados las constantes  $K_1$  y  $K_2$  y los coeficientes efectivos de difusión ( $D_{ef}$ ). La influencia de la temperatura en las constantes de los dos modelos fueron descritos por una ecuación del tipo Arrhenius, y determinados las energías de activación ( $E_a$ ). Los datos calculados por los modelos fueron validados estadísticamente mediante regresión no lineal a través del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), y la Media Absoluta Porcentual del Error (MA%E). El modelo de la ecuación de Peleg ajustó mejor que el modelo de la segunda ley de Fick. El coeficiente de difusión varía entre  $2.65 \times 10^{-12}$  a  $6.59 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s para las cuatro variedades. La energía de activación con la constante  $K_1$  fue de 14.6, 15.8, 13.3 y 13.6 kJ/kmol para las variedades Pasankalla, Kancolla, Salcedo Inia y Blanca de Juli respectivamente. La energía de activación con el  $D_{ef}$  fue de 39.9, 18.7, 4.47 y 16.0 kJ/kmol para las variedades Pasankalla, Kancolla, Salcedo Inia y Blanca de Juli, respectivamente.

**Palabras Clave:** Quinua, ley de Fick, coeficiente de difusión, Peleg, energía de activación.

## Abstract

This paper studied the effect of time (0-6 h) and temperature (30, 40 and 50 °C) of maceration hydration kinetics of grain quinoa four varieties. Experimental moistures were adjusted to the empirical model and Peleg Fick diffusion model. They were determined constants  $K_1$  and  $K_2$  and the effective diffusion coefficients ( $D_{ef}$ ). The influence of temperature on the constants of the two models were described by an equation of Arrhenius type, and certain activation energies ( $E_a$ ). The data calculated by the models were validated statistically by non-linear regression through the coefficient of determination ( $R^2$ ) and the Media Absolute Percentage Error (MA%E). The model equation adjusted Peleg better than the model of Fick's second law. The diffusion coefficient varies between  $6.59 \times 10^{-12}$  to  $2.65 \times 10^{-12}$   $m^2/s$  for the four varieties. The activation energy with constant  $K_1$  was 14.6, 15.8, 13.3 and 13.6 kJ/kmol for Pasankalla, Kancolla, Salcedo Inia and Blanca de Juli varieties respectively. The activation energy with  $D_{ef}$  was 39.9, 18.7, 4.47 and 16.0 kJ/kmol for Pasankalla, Kancolla, Salcedo Inia and Blanca de Juli varieties, respectively.

**Keywords:** Quinoa, Fick law, diffusion coefficient, Peleg, activation energy.

## CAPITULO 1: Introducción y objetivos

### Introducción

Dentro de la gran biodiversidad que el Perú posee, está la quinua, considerada alimento funcional, con sus diferentes variedades, colores, tamaños y propiedades. El Perú exportó más de 7 millones en dólares de quinua, siendo el 5° lugar de los productos priorizados de exportación después de la tara, cochinilla, nuez de Brasil y Achiote. Este grano andino ha despertado gran interés en la comunidad científica internacional y los consumidores en general por sus propiedades nutritivas y funcionales (Repo-Carrasco, Espinoza, & Jacobsen, 2003) al ser comparada a la carne animal y la leche materna, (Mujica, Marca, & Jacobsen, 2003).

La molienda húmeda es un proceso tecnológico para separar componentes de granos (almidón, germen, proteína, fibra) en su forma más pura. El proceso consiste primeramente en hidratar los granos en solución de ácido láctico y dióxido de azufre hasta alcanzar 50 a 60% de contenido de agua. Los granos húmedos son sometidos a diversas etapas de molienda, separación por diferencias de densidad, decantación, filtrado y secado. Los granos de quinua, tienen un potencial para la separación de sus componentes mediante la molienda húmeda porque se puede extraer el germen (luego el aceite), la proteína, el almidón y la fibra donde estos pueden tener múltiples aplicaciones semejantes a componentes de otros cereales.

Para que la molienda húmeda acontezca en tiempos adecuados y los granos tengan humedades apropiadas, es necesario conocer su capacidad de absorción de agua en función del tiempo y la temperatura. Han sido realizados varios estudios de del fenómeno de absorción de agua en granos. Por ejemplo, se estudió la cinética de absorción de agua, SO<sub>2</sub> y ácido láctico por granos de maíz, amaranto, linaza, soya, frejoles (Khazaei & Mohammadi, 2009; J. F. Lopes Filho, Ramos, & Telis-Romero, 2006; Omoto et al., 2009; Resende & Corrêa, 2007; Resio, Aguerre, & Suarez, 2006; Sopade & Obekpa, 1990).

La hidratación es un fenómeno de transferencia de masa y utiliza modelos matemáticos para prever y simular lo que acontece con el alimento seco inmerso en agua. Estos modelos matemáticos deben representar la cinética de difusión del agua

en el interior de los granos. De los diversos modelos matemáticos, los más utilizados son el modelo difusivo (Crank, 1975) y la ecuación de Peleg (Peleg, 1988). El primero es conocido como la segunda ley de Fick, que es transferencia de masa en régimen transitorio. La ecuación de Peleg relaciona el contenido de agua, tiempo y dos constantes.

El modelo difusivo fue utilizado en la hidratación de granos de maíz (José Francisco Lopes Filho, Pumacahua-Ramos, & Telis-Romero, 2006), granos de amaranto (Resio et al., 2006), quinua (A. Pumacahua-Ramos, Lopes Filho, Limaylla-Guerrero, & Mayta-Pinto, 2011; Augusto Pumacahua-Ramos, López Filho, Rocha, & Limaylla-Guerrero, 2012) y granos de arroz (Bello, Tolaba, & Suarez, 2004). Usando uno o ambos modelos fueron estudiados en la hidratación de frejol (Resende & Corrêa, 2007), granos de lupino (Solomon, 2009), frejol garbanzo (Prasad, Vairagar, & Bera, 2010), varios frejoles Italianos (Piergiovanni, 2011), granos de soja (Coutinho, M. R., Omoto, E. S., Conceição, W. A. D. S., Andrade, C. M. G., & Jorge, 2009; Gowen, Abu-Ghannam, Frias, & Oliveira, 2007), e granos de sésamo (Khazaei & Mohammadi, 2009).

Como no existen comercialmente componentes de la quinua, estudios de absorción de agua, pueden auxiliar en el proceso de molienda húmeda a nivel industrial, favoreciendo la diversificación del consumo de este superalimento.

## **Objetivos**

El presente trabajo de investigación tiene los siguientes objetivos:

### **Objetivo general**

- Evaluar la influencia del tiempo (0 a 6 h) y de la temperatura (30, 40 e 50 °C) en la cinética de absorción de agua de cuatro variedades de quinua (Kancolla, Blanca de Juli, Salcedo Inia y Pasankalla) inmersos en solución de 0,20% de SO<sub>2</sub> e 0,55% de ácido láctico.

### **Objetivos específicos**

- Determinar algunas propiedades físicas de los granos de quinua

- Obtener curvas de hidratación de las cuatro variedades de quinua
- Ajustar los contenidos de agua a los modelos matemáticos de Peleg y la segunda ley de Fick.
- Determinar la energía de activación del proceso de hidratación

## CAPITULO 2: Marco teórico

### La quinua (*Chenopodium quinua* Willd)

Como fue mencionado anteriormente, la quinua forma parte de la gran biodiversidad que el Perú posee y es un legado de los incas, actualmente es considerado el alimento más completo en calidad de nutrientes. Existen muchos colores, desde el negro, marrón, rojo, violeta, y blanco. Unas son blandas, otras duras.

### ***Taxonomía***

Esta planta fue descrita por primera vez por el científico Alemán Luis Christian Willdnow, siendo la descripción taxonómica la siguiente:

Reino:	Vegetal
División:	Fanerógamas
Clase:	Dicotiledóneas
Sub-clase:	Angiospermales
Orden:	centroespermales
Familia:	Chenopodiceas
Género:	Chenopodium
Sección:	Chenopodia
Subsección:	Cellulata
Especie:	<i>Chenopodium quinua</i> Willd.

### ***Generalidades***

La quinua contiene almidón, proteína, aceite y fibra. Según Tang et al., (Tang, Watanabe, & Mitsunaga, 2002), el almidón de quinua contiene 7.1% de amilosa, lo que le da propiedades funcionales, como, agregado en la elaboración de plásticos biodegradables (Araujo-Farro, Podadera, Sobral, & Menegalli, 2010). La proteína contiene los aminoácidos esenciales para el ser humano, como la metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina. El aceite contiene 52% de ácido linoléico y

8,4% de ácido linolénico (González, Gallardo, Hilal, Rosa, & Fernando, 2009). Este grano tiene potencial para ser procesado vía molienda húmeda.

### ***Transferencia de masa***

Los fenómenos de transporte (calor, momento y masa) están basados en un gradiente, o diferencia, o desequilibrio, que viene a ser la causa al transporte. La transferencia de masa es la ciencia que estudia cómo se transfiere la masa de un lugar a otro. Los tres fenómenos pueden acontecer juntas, pero una de ellas puede prevalecer. Cuando el gradiente es cero, ya no existirá transferencia, estableciéndose el nuevo estado de equilibrio (Cremasco, 1998). El estudio de la absorción de solutos por un sólido se puede hacer por varios métodos, siendo dos de ellos, el difusivo y mediante la ecuación semi empírica de Peleg.

### ***Estado estacionario***

Así como para el estudio del calor existe la ley de Fourier, para el momento la ley de Newton, para masa existe la ley de Fick. Así la ecuación básica es análoga a los dos anteriores, pudiendo ser representada en unidades molares o másicas, siendo en unidades másicas:

$$J_1 = -D \frac{dC}{dz} \quad (1)$$

donde,

$J_1$ = flujo difusivo, (Kg/m<sup>2</sup> s)

$D$ = Coeficiente de difusión, (m<sup>2</sup>/s)

$dC$ =Diferencial de concentración, (Kg/m<sup>3</sup>)

$dz$ = Distancia a recorrer (m)

En esta ecuación la variable tiempo no está presente, por lo tanto este, está en régimen permanente, solo dependiente de la distancia.

## Estado transitorio

Cuando el factor tiempo es considerado, se inicia con un balance de velocidad de transferencia de masa en un volumen de control.

(Acumulación de masa en un volumen,  $A\Delta z$  = Velocidad de difusión para dentro de VC -  
Velocidad de difusión para fuera del VC)

$$\frac{d[(A\Delta z)c_1]}{dt} = (AJ_1)_z - (AJ_1)_{z+\Delta z} \quad (2)$$

Dividiéndose esta ecuación por  $\Delta z$ , y calculando el límite cuando  $z$  tiende a cero, se tiene:

$$\frac{d(Ac_1)}{dt} = - \frac{d(AJ_1)}{dz} \quad (3)$$

Sustituyendo la ecuación (1) del flujo difusivo o primera ley de Fick, en la (3), área constante, estado transitorio, se tiene la denominada segunda ley de Fick:

$$\frac{dc_1}{dt} = D_{ef} \frac{d^2c_1}{dz^2} \quad (4)$$

Aquí aparece el coeficiente efectivo, que considera la difusión del soluto bajo varios factores englobados. Consideramos que la concentración,  $c$ , es másica y corresponde a la humedad del sólido ( $X$ ). Esta ecuación es resuelta por el método de separación de variables para el modelo esfera, con las siguientes condiciones de frontera:

Condición inicial.  $t=0$ ,  $X = X_0$

Condición de frontera 1.  $t>0$ ,  $X = X_t$

Condición de frontera 2.  $t>0$ ,  $X = X_\infty$

Con estas condiciones de frontera, la solución a la Ecuación (4) (Crank, 1975)(Cremasco, 1998) es:

$$\frac{X_t - X_\infty}{X_0 - X_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{Exp}\left(-\frac{n^2\pi^2 D_{ef} t}{r^2}\right) \quad (5)$$

donde,  $X_t$  es la humedad durante el tiempo de maceración,  $X_0$  es la humedad inicial,  $X_\infty$  es la humedad de equilibrio,  $D_{ef}$  es la difusividad efectiva ( $m^2/s$ ),  $t$  es el tiempo (s),  $r$  es el radio medio (m) y  $n$  es el número de serie.

En el modelo difusivo o segunda ley de Fick en estado transitorio, la difusión se inicia debido al gradiente de concentración entre la solución y los granos de quinua en función del radio y del tiempo, hasta alcanzar el estado de equilibrio.

Las siguientes hipótesis fueron consideradas para la utilización de la ecuación: En el tiempo cero, la superficie del grano está en equilibrio con el ambiente. La composición de granos es homogénea con relación a la difusividad. El grano de la quinua entra en equilibrio hasta el final de la maceración. Las propiedades del agua son constantes durante el proceso de maceración. El proceso de difusión envuelve apenas la transferencia de agua para los granos, y nada de los granos para la solución. El proceso es isotérmico. Los solutos difunden solamente en la dirección radial. El efecto del aumento de volumen no es considerado, pero se usa un radio medio. Los granos de la quinua tienen la misma característica en todos los tratamientos.

En la Ecuación (5) la relación  $D_{ef} t/r^2$  es el tiempo adimensional o Fourier másico ( $F_{OM}$ ). Si este número es mayor que 0,2 ( $F_{OM} > 0,2$ ), la ecuación puede ser truncada en el primer término. La constante  $D_{ef}$  fue determinada utilizando el programa Microsoft Excel y la herramienta Solver al determinar las humedades calculadas por este modelo en las 3 temperaturas. Fueron utilizados 25 términos de la serie para los primeros tiempos.

$$X_t = X_\infty + (X_0 - X_\infty) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{Exp}\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{r^2}\right) \quad (6)$$

### **Peleg**

Las humedades y tiempos experimentales fueron ajustados al modelo matemático de Peleg (Peleg, 1988):

$$X_t = X_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 * t} \quad (7)$$

Donde,  $X_t$  es la humedad en el tiempo (% bs),  $t$  é o tiempo de maceración (s),  $X_0$  la humedad inicial,  $K_1$  ( $t/X_t$ ) y  $K_2$  ( $1/X_t$ ) son las constantes del modelo de Peleg. Las constantes  $K_1$  y  $K_2$  tienen un significado físico. Si en la Ecuación (7) las humedades son colocadas en el lado izquierdo y derivamos en función del tiempo, se obtiene la tasa de absorción igual al inverso de la constante  $K_1$ :

$$\frac{dX_t}{dt} = \frac{1}{K_1} \quad (8)$$

Si en la Ecuación (7) la humidificación continúa a un tiempo infinito, el grano absorberá un máximo, obteniéndose la humedad de equilibrio, relacionado a la humedad inicial más el inverso de la constante  $K_2$ :

$$X_\infty = X_0 + \frac{1}{K_2} \quad (9)$$

Para obtener los valores de las constantes  $K_1$  e  $K_2$ , se lineariza la Ecuación (7), obteniéndose:

$$\frac{t}{X_t - X_e} = K_1 + K_2 * t \quad (10)$$

Plotando el lado izquierdo de la Ecuación (10) vs tiempo, y realizando un ajuste lineal, se determina ambas constantes. Las constantes de este modelo típicamente varían con la temperatura y son obtenidos ecuaciones de correlación para cada una. Así, en la Ecuación 7 pueden ser substituidas las ecuaciones de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  obteniendo una ecuación simple que prevé las humedades calculadas en función de la temperatura y del tiempo de maceración.

### **Energía de activación**

Se existe dependencia de las constantes ( $D_{ef}$  y  $K_1$ ) con la temperatura, la energía de activación ( $E_a$ ) del proceso de absorción puede ser determinada. Esta puede ser modelada por la Ecuación del tipo Arrhenius:

$$D_{ef} = D_0 \text{Exp}\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Donde  $D_0$  es la constante ( $m^2/s$ ),  $E_a$  es la energía de activación ( $kJ/kmol$ ),  $R$  es la constante general de los gases ( $R=0,008314 \text{ kJ/kmol K}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta ( $K$ ). Linearizando la Ecuación (11) se obtiene:

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Plotando el  $\ln D_{ef}$  contra el inverso de la temperatura absoluta ( $1/K$ ) y ajustando a una ecuación lineal se obtiene la pendiente de la recta ( $E_a/R$ ). Esta se multiplica por la constante general de los gases ( $R$ ) obteniéndose la energía de activación ( $E_a$ ). La  $E_a$  es la energía necesaria para que las moléculas de agua difundan en los granos de quinua.

## CAPITULO 3: Materiales y Métodos

### Local de investigación

Los experimentos fueron realizados en el laboratorio de química de la Universidad Peruana Unión filial Juliaca, situada en la carretera a Arequipa km 6, provincia de San Román, departamento de Puno. Este laboratorio cuenta con equipos, insumos, vidrierías y otros materiales especificados en el proyecto. La compra de otros materiales faltantes, con aporte del Concytec, permitió que en los meses de febrero a mayo se realizaran las pruebas preliminares y definitivas.

### Materia prima

La quinua utilizada para el estudio fue de las variedades Pasankalla, Blanca de Juli, Kancolla y Salcedo Inia proveniente del departamento de Puno y adquirido del Instituto Nacional de Investigación Agraria (INIA) de la cosecha 2009/10. En el laboratorio fueron separados granos marrones, cascarillas, piedras, materiales extraños y luego fueron pasados en tamiz de 2 mm. El procedimiento de la selección está descrito en el Anexo 1. Después de la limpieza los granos fueron colocados en sacos plásticos de 5 Kg y almacenado en ambiente seco. Mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) se observó la estructura externa donde inicia la difusión de agua e interna donde el agua se difunde.

### Propiedades físicas

#### *Densidad*

El método utilizado es el de desplazamiento de líquido (tolueno). Se utilizó una muestra de 0.5 g de quinua (0,0005 kg) y se colocó en una probeta graduada de 5 ml. Se midió el incremento de altura con ayuda de una pipeta de 1 ml ( $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ), siendo este el volumen de la masa de quinua. La fórmula siguiente fue utilizada:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (13)$$

### **Radio de la esfera**

El radio de un grano de quinua fue determinado según el procedimiento mostrado en el Anexo 2. Se tomó una muestra de 0.5 g se determinó el volumen, luego se procedió a contar el número de unidades en esa masa. Por ser un grano pequeño no pudimos determinar el diámetro con parquímetro, por el tiempo que se demora y las variaciones pequeñas entre grano a grano. El volumen de una esfera es:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{m}^3) \quad (14)$$

El volumen de una unidad de quinua:

$$V_{\text{grano}} = \frac{V_{\text{desplazado}}(\text{de } 0.5 \text{ g de quinua})}{N^{\circ} \text{ granos}} \quad (\text{cm}^3) \quad (15)$$

Despejando el radio de la esfera de la Ecuación (14), determinamos el radio medio del grano de quinua:

$$r_{\text{grano}} = \left( \sqrt[3]{V \frac{3}{4\pi}} \right) / 100 \quad (\text{m}) \quad (16)$$

### **Unidades por gramo**

Es interesante conocer cuántas unidades de quinua corresponden a un gramo de masa. Se procedió a pesar 0.5 g de quinua y a contar los granos manualmente. Se hicieron tres repeticiones para cada determinación. Se expresa este valor en granos/g de quinua.

### **Humedad**

La humedad inicial y durante la maceración de las 4 variedades de quinua, fueron determinadas por el método oficial (AACC-American Association of Cereal Chemistry, 2000) a 105°C/24h, utilizando 10 g de muestra en tres repeticiones y pesados en balanza analítica de tres dígitos de precisión. Se siguió los procedimientos descritos en Anexo 3 para todas las determinaciones de humedad.

## **Maceración**

Una primera etapa en la molienda humedad de granos es la maceración. Es necesario determinar en cuanto tiempo los granos tendrán una humedad para que en la etapa de molienda gruesa pueda soltarse el germen. Es necesario también que todas las células del grano estén bien humedecidas para que haya una liberación mayor de los gránulos de almidón y proteína del endospermo. En la Tabla 1 se muestran los experimentos que se hicieron en esta primera etapa. De estos datos se determinaron las propiedades físicas utilizando los modelos apropiados.

Tabla 1. Numero de experimentos en función de las variables

Nº de Variedades	Evaluaciones en función de tiempo (0 a 6 h)	Nº de repeticiones	Temperaturas de experimentación	Nº total de ensayos*
4	7	3	3	252

\*En cada ensayo de determino humedad, densidad, radio medio, volumen y masa (5)

Muestras de 25 g de quinua fueron colocadas en envases de vidrio con tapa rosca con 75 ml de solución (0,20% de SO<sub>2</sub> y 0,55% de ácido láctico). La solución fue obtenida colocando 11 ml de ácido láctico y 5.9 g de meta bisulfito de sodio en balón volumétrico de 2000 ml y completando con agua destilada. La maceración fue realizada por 6 horas en las temperaturas de 30, 40 y 50°C, manteniendo los tubos completamente sumergidos en un baño termostático y en constante movimiento de los mismos a 60 rpm. La maceración fue realizada siguiendo el procedimiento mostrado en el flujograma de la Figura 1.

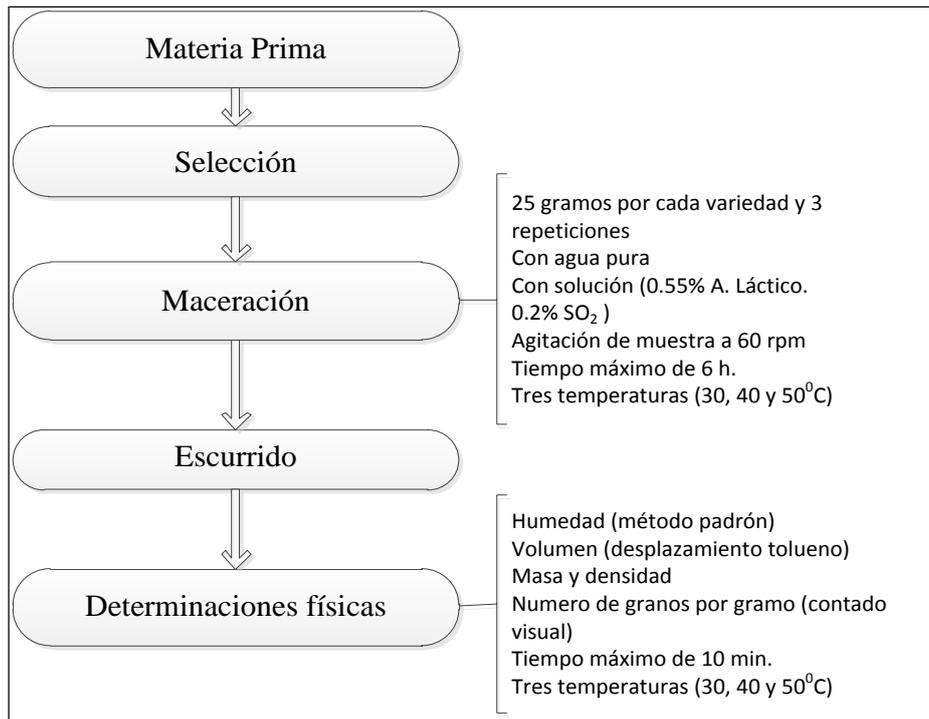


Figura 1. Flujograma de maceración de granos de quinua para determinación humedades y de propiedades físicas

### ***Cinética de absorción de humedad***

Se utilizaron dos modelos matemáticos de la segunda ley de Fick y Peleg para explicar los datos de absorción de agua por los granos de quinua. Las constantes fueron ajustados con auxilio de la herramienta Solver<sup>®</sup> del programa Microsoft Windows<sup>®</sup>.

Se determinó la velocidad de hidratación para cada temperatura de maceración mediante la ecuación:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{(X_f - X_i)}{(t_f - t_i)} \quad (17)$$

donde:  $X_f$  es la humedad después de un intervalo de 60 min de hidratación,  $X_i$  es la humedad al inicio de un intervalo de 60 min,  $t_f$  y  $t_i$  son los tiempos correspondientes.

## **Segunda ley de Fick**

Los valores de humedad experimentales de los granos de quinua fueron modelados por la ecuación (5). Para esto es necesario el conocimiento del  $D_{ef}$ . Como la ecuación (5) es una solución en serie con  $n = 1 \dots \infty$ , el  $D_{ef}$  puede ser determinado mediante la ecuación con un solo término ( $n = 1$ ) linearizanda:

$$\ln\left(\frac{X_t - X_\infty}{X_0 - X_\infty}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2 n^2}\right) - \frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{r^2} \quad (18)$$

en esta ecuación la pendiente es,

$$p = \frac{n^2 \pi^2 D_{ef}}{r^2} \quad (19)$$

Se grafica  $\ln\left(\frac{X_t - X_\infty}{X_0 - X_\infty}\right)$  vs t, y se determina el  $D_{ef}$ . Este valor de  $D_{ef}$  fue optimizado mediante la herramienta Solver<sup>®</sup> (Excel 2007) para varios términos hasta obtener un error mínimo.

## **Modelo de Peleg**

Las constantes K1 y K2 fueron determinados por la Ecuación (7) y las humedades calculadas por la Ecuación (10). Las constantes K1 y K2 fueron optimizados mediante la herramienta Solver<sup>®</sup> (Excel 2007)

## **Energía de activación**

Mediante los datos de las constantes K<sub>1</sub> y  $D_{ef}$  en tres temperaturas, se determinaron las energías de activación. Se presentan los resultados en gráficos y tablas.

## **Diseño experimental y Análisis estadístico.**

Para las humedades, el diseño experimental adoptado fue el enteramente casualizado, en el esquema factorial 3x7, formando combinaciones entre tres temperaturas de maceración (30, 40 y 50°C) y siete tiempos (0-6 horas) para cada variedad. Cada tratamiento fue realizado en triplicado. Las **variables dependientes**

son la humedad y el coeficiente de difusión. Las **variables independientes** son la temperatura, el tiempo y la variedad.

Los ajustes por los dos modelos fueron validados mediante el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y la raíz del error cuadrado (MA%E).

$$MA\%E = \frac{100}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|X_e - X_c|}{X_e} \quad (18)$$

siendo N el número de determinaciones y  $X_c$  la humedad calculada por el modelo.

## Capítulo 4: Resultados y discusión

### Propiedades físicas

Las propiedades iniciales de los granos de quinua son mostradas en la Tabla 2. Estas propiedades fueron utilizadas en los datos del tiempo 0 en los análisis de la cinética de hidratación. Las humedades en el tiempo se mostrarán en los gráficos de ajuste a la ecuación de Peleg y difusivo.

Tabla 2. Propiedades físicas promedio de las cuatro variedades utilizadas en los cálculos y para referencia.

Propiedades físicas iniciales	Unid.	Kancolla		Pasankalla		Salcedo Inia		Blanca de Juli	
		Media	D. S.	Media	D. S.	Media	D. S.	Media	D. S.
Humedad									
Inicial	%	0,11	0,07	0,10	0,04	0,10	0,03	0,11	0,02
	% (1)	1,29		1,42		1,61		1,52	
Humedad Equilibrio	% (2)	1,38		1,58		1,72		1,89	
	% (3)	1,59		1,67		2,17		2,67	
Diámetro mayor	mm	1,99	0,15	2,35	0,19	2,18	0,17	2,33	0,11
Diámetro menor	mm	1,21	0,08	1,28	0,14	1,24	0,09	1,19	0,03
Diámetro medio geométrico	mm	1,55	0,09	1,73	0,15	1,64	0,08	1,66	0,04
Volumen grano	mm <sup>3</sup>	1,97	0,33	2,78	0,78	2,33	0,34	2,41	0,17
Área de superficie	mm <sup>2</sup>	7,58	0,85	9,51	1,72	8,47	0,82	8,70	0,41
Área frontal grano	mm <sup>2</sup>	1,89	0,21	2,38	0,43	2,12	0,21	2,17	0,10
Masa unitaria	mg	3,033	0,257	3,546	0,153	2,971	0,04	2,923	0,046
Masa de 1000 granos	g	3,033	0,257	3,546	0,153	2,971	0,035	2,923	0,046
Densidad real	kg/m <sup>3</sup>	1169,4	37,2	1277,6	22,9	1226,4	42,2	1213,1	36,8
Densidad aparente	kg/m <sup>3</sup>	666,7	2,1	681,6	2,6	687,2	3,8	661,7	2,9
Porosidad	%	42,98		46,64		43,96		45,45	
Esfericidad	%	0,80	0,07	0,86	0,03	0,88	0,08	0,85	0,07
Ángulo de reposo dinámico	°	31,02	1,00	31,83	0,41	30,70	1,26	32,10	0,44

\* % de humedad a (1) 30 °C, (2) a 40 °C y (3) 50 °C.

Se verifica por los resultados de la Tabla 2, que las humedades están entre 9.5 a 9.9 % al inicio de la maceración. La densidad inicial de la Pasankalla ( $1277,6 \text{ Kg/m}^3$ ) es mayor que del Salcedo Inia ( $1226.4 \text{ Kg/m}^3$ ), Blanca de Juli ( $1213.1 \text{ Kg/m}^3$ ) y Kancolla ( $1169.4 \text{ Kg/m}^3$ ) y también ligeramente mayor en diámetro medio geométrico (2,35 mm) comparado al menor que es de la variedad Kancolla (1,99 mm). De las cuatro variedades, la variedad Pasankalla es más dura que las demás y más pesada, pues la masa unitaria es 20% más que la variedad Blanca de Juli. Esta variedad tiene pericarpio marrón y grueso en relación a las demás, por lo tanto más cantidad de fibra.

La Figura 2 muestra la estructura externa e interna de granos de quinua, para entender mejor el fenómeno de hidratación durante la maceración en el proceso de molienda húmeda.

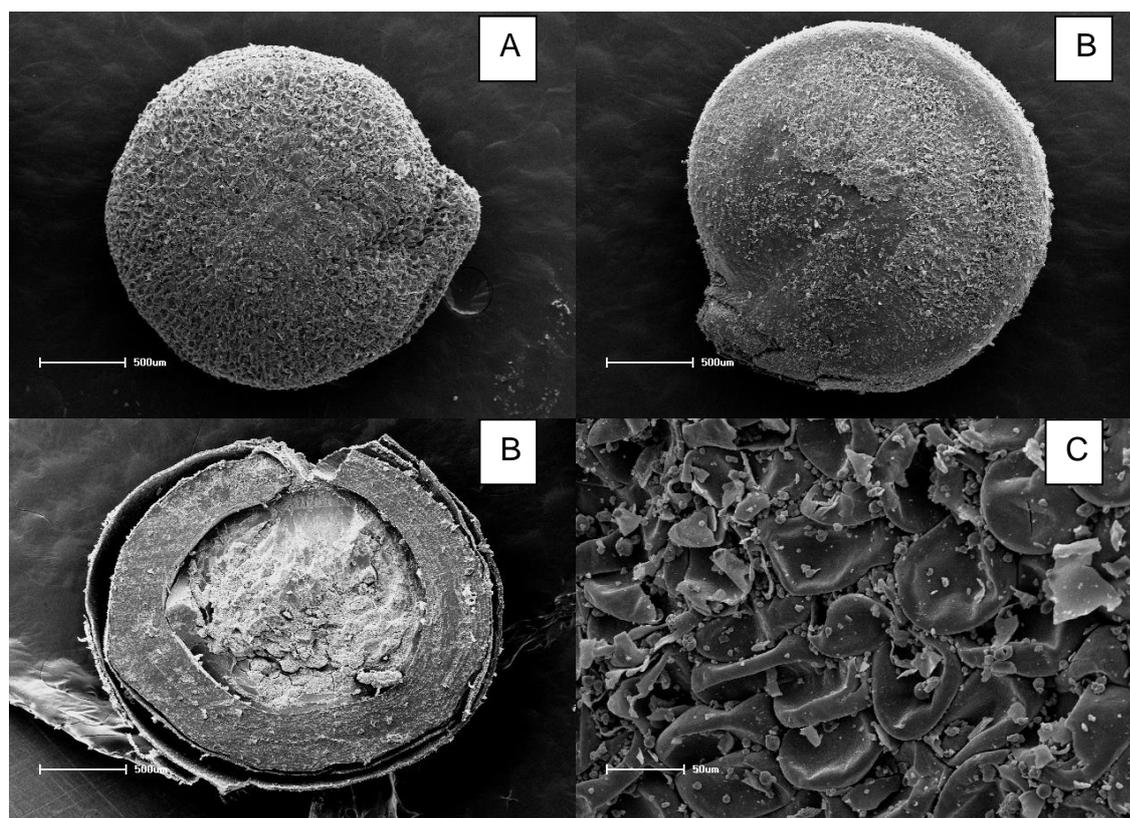


Figura 2. Fotografías de quinua tipo semilla de la variedad blanca (A), marron (B), grano partido en aumento de 30x y parte externa (C) con aumento de 270x.

Se observa que la superficie de los granos de quinua tipo semilla no es lisa. Tienen una superficie llena de cavidades tipo “pétalos de flor” donde se encuentran

las sustancias denominadas saponinas. Estas dan un sabor amargo a la quinua tipo semilla, por ese motivo que para uso alimenticio existen dos métodos de de saponificación. La primera mediante lavado en abundante agua pues la saponina es hidrosoluble. La segunda manera es por pulimiento donde las semillas son friccionadas en superficies ásperas y esa parte superior es eliminada. Un tercer método es la combinación de ambas. En usos industriales de separación de componentes de la quinua a través de la molienda húmeda, no sería necesaria la separación, ya que en el proceso de hidratación ésta es extraída. Se observa también que el germen (rico en aceite y proteína) de la quinua forma un anillo en el lado de mayor diámetro y cubriendo el endospermo, lugar donde se encuentra el almidón. Por otro lado, los modelos matemáticos que simulan la difusión de agua al interior de un grano suponen que la misma es homogénea y en dirección radial. La fotografía muestra que la matriz biológica es muy compleja, con espacios vacíos, de diferente composición, la superficie no es lisa, es rugosa, que es una semilla con vida latente y su comportamiento frente al agua será de germinar. De todas maneras los modelos matemáticos ayudarán a estimar las humedades durante el tiempo de maceración en función de la temperatura.

### ***Hidratación de los granos***

Las humedades de las cuatro variedades de quinua en las tres temperaturas de maceración se muestran en la Tabla 3. En esta misma tabla se muestran el resultado de la prueba Tukey de significancia a las medias de humedad, al 5% de probabilidad.

Tabla 3. Humedades (b. s.) alcanzadas durante maceración con agua pura de las 4 variedades de quinua

Variedad	Tiempo (h)	$X_t^*$ en tres temperaturas		
		30°C	40°C	50°C
Blanca de Juli	0	0.110 <sup>a</sup>	0.110 <sup>a</sup>	0.110 <sup>a</sup>
	1	0.514 <sup>a</sup>	0.666 <sup>b</sup>	0.779 <sup>c</sup>
	2	0.651 <sup>a</sup>	0.847 <sup>b</sup>	1.057 <sup>c</sup>
	3	0.861 <sup>a</sup>	1.050 <sup>b</sup>	1.330 <sup>c</sup>
	4	0.982 <sup>a</sup>	1.208 <sup>b</sup>	1.505 <sup>c</sup>
	5	1.061 <sup>a</sup>	1.274 <sup>b</sup>	1.699 <sup>c</sup>

	<b>6</b>	1.104 <sup>a</sup>	1.415 <sup>b</sup>	1.758 <sup>c</sup>
<b>Kancolla</b>	<b>0</b>	0.106 <sup>a</sup>	0.106 <sup>a</sup>	0.106 <sup>a</sup>
	<b>1</b>	0.569 <sup>a</sup>	0.671 <sup>ab</sup>	0.704 <sup>b</sup>
	<b>2</b>	0.681 <sup>a</sup>	0.812 <sup>b</sup>	0.864 <sup>c</sup>
	<b>3</b>	0.826 <sup>b</sup>	0.923 <sup>a</sup>	0.993 <sup>a</sup>
	<b>4</b>	0.899 <sup>a</sup>	0.966 <sup>a</sup>	1.079 <sup>a</sup>
	<b>5</b>	0.959 <sup>a</sup>	1.050 <sup>b</sup>	1.194 <sup>c</sup>
	<b>6</b>	1.018 <sup>a</sup>	1.111 <sup>b</sup>	1.358 <sup>c</sup>
<b>Pasankalla</b>	<b>0</b>	0.104 <sup>a</sup>	0.104 <sup>a</sup>	0.104 <sup>a</sup>
	<b>1</b>	0.590 <sup>a</sup>	0.654 <sup>ab</sup>	0.656 <sup>b</sup>
	<b>2</b>	0.645 <sup>a</sup>	0.740 <sup>a</sup>	0.778 <sup>b</sup>
	<b>3</b>	0.751 <sup>a</sup>	0.880 <sup>a</sup>	0.901 <sup>b</sup>
	<b>4</b>	0.949 <sup>a</sup>	0.970 <sup>a</sup>	1.022 <sup>a</sup>
	<b>5</b>	1.013 <sup>a</sup>	1.070 <sup>ab</sup>	1.129 <sup>b</sup>
	<b>6</b>	1.062 <sup>a</sup>	1.149 <sup>b</sup>	1.254 <sup>c</sup>
<b>Salcedo Inia</b>	<b>0</b>	0.102 <sup>a</sup>	0.102 <sup>a</sup>	0.102 <sup>a</sup>
	<b>1</b>	0.687 <sup>a</sup>	0.796 <sup>b</sup>	0.923 <sup>c</sup>
	<b>2</b>	0.859 <sup>a</sup>	0.952 <sup>b</sup>	1.048 <sup>c</sup>
	<b>3</b>	0.956 <sup>a</sup>	1.068 <sup>b</sup>	1.181 <sup>c</sup>
	<b>4</b>	1.015 <sup>b</sup>	1.116 <sup>a</sup>	1.295 <sup>a</sup>
	<b>5</b>	1.084 <sup>a</sup>	1.159 <sup>a</sup>	1.397 <sup>b</sup>
	<b>6</b>	1.141 <sup>a</sup>	1.180 <sup>a</sup>	1.515 <sup>b</sup>

a, b, c (línea), medias con las mismas letras en las líneas indican que no existe diferencia significativa al 5% de probabilidad.

\*Humedades de los granos durante la maceración, kg/kg base seca.

Observando los resultados de las humedades en la Tabla 3 para las tres variedades en las tres temperaturas, se verifica que las variedades Pasankalla, Salcedo Inia y Kancolla tienen un comportamiento similar en función del tiempo y la temperatura. Hay influencia de la temperatura en la absorción de agua, con la tendencia a igualarse en las horas finales de maceración. La variedad Blanca de Juli muestra una apertura de las curvas de absorción de agua en función del tiempo y temperatura al final de la maceración. Es un comportamiento diferente que las otras variedades. Se aplicó la prueba de Tukey con 5% de probabilidad para las medias de humedad de cada variedad durante la maceración. Se observa por las letras en minúsculas y en las líneas que al inicio son todas iguales (no hay diferencia significativa). Pero luego de iniciado la absorción de agua por los granos, estas se

distancian en función principalmente de la temperatura. Podemos concluir que si hay influencia de la temperatura en la capacidad de absorción de agua.

Curvas de absorción de agua similares a los de la quinua fueron observadas en hidrataciones de otros granos. Por ejemplo: En granos de maíz amarillo variedad **Zeneca 8392** en temperaturas de 45, 55 y 65°C y tiempo de 12 horas (J. F. Lopes Filho et al., 2006). Maíz híbrido de las variedades africanas **Obatampa y Mamaba** sometidos a maceración en 30, 40, 50 y 60 °C (Addo & Bart-Plange, 2006). Granos de Nigerian Acha (*Digitaria exilis*) fueron sometidos a maceración a 40, 60, 80 y 100 °C (Tunde-Akintunde, 2010). Granos de soya hidratados a 10, 20, 30, 42 y 49 °C (Gowen et al., 2007). Granos de maíz quebrados y enteros fueron hidratados a 40, 50, 60 y 70 °C durante 12 horas (Mendes, 2009).

Para una mejor visualización del fenómeno de absorción de agua, los datos de la Tabla 3 son mostradas en gráficos (Figuras 5, 6, 7 y 8).

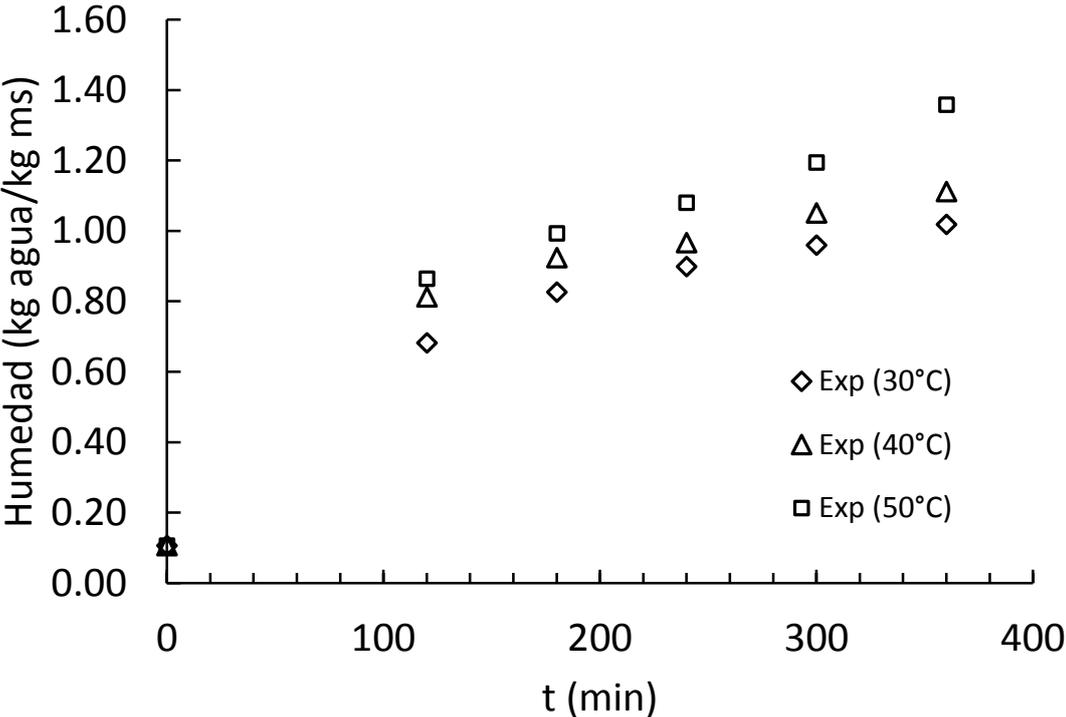


Figura 3. Características de absorción de agua de quinua variedad Kancolla a tres temperaturas de maceración.

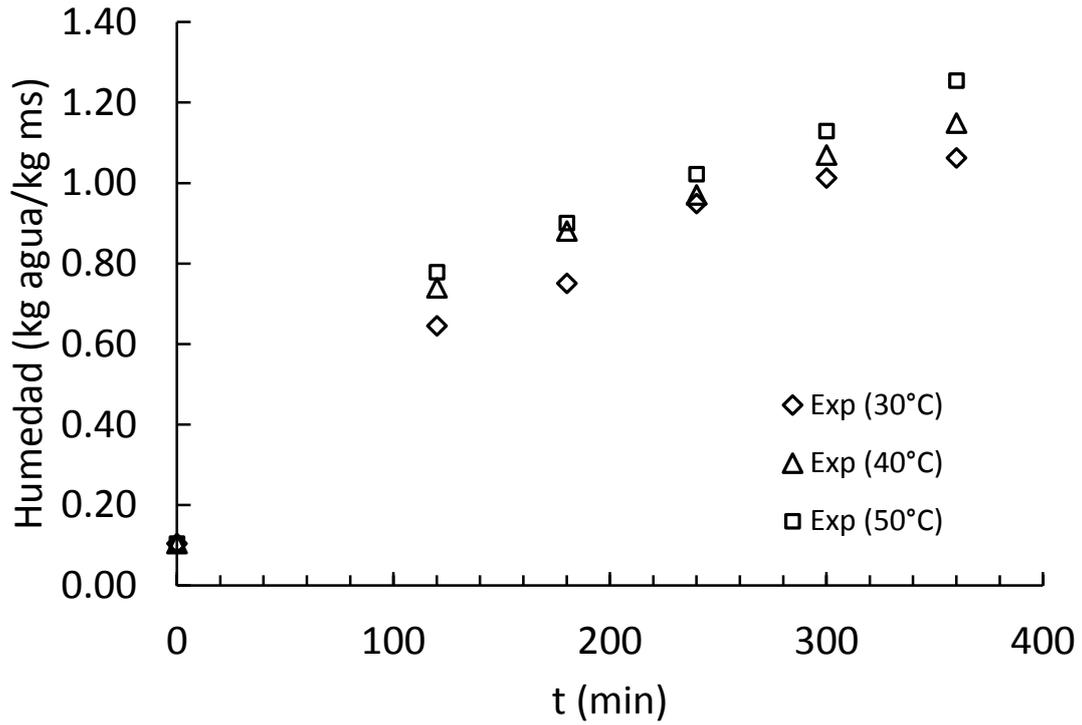


Figura 4. Características de absorción de agua de quinua variedad Pasankalla a tres temperaturas de maceración.

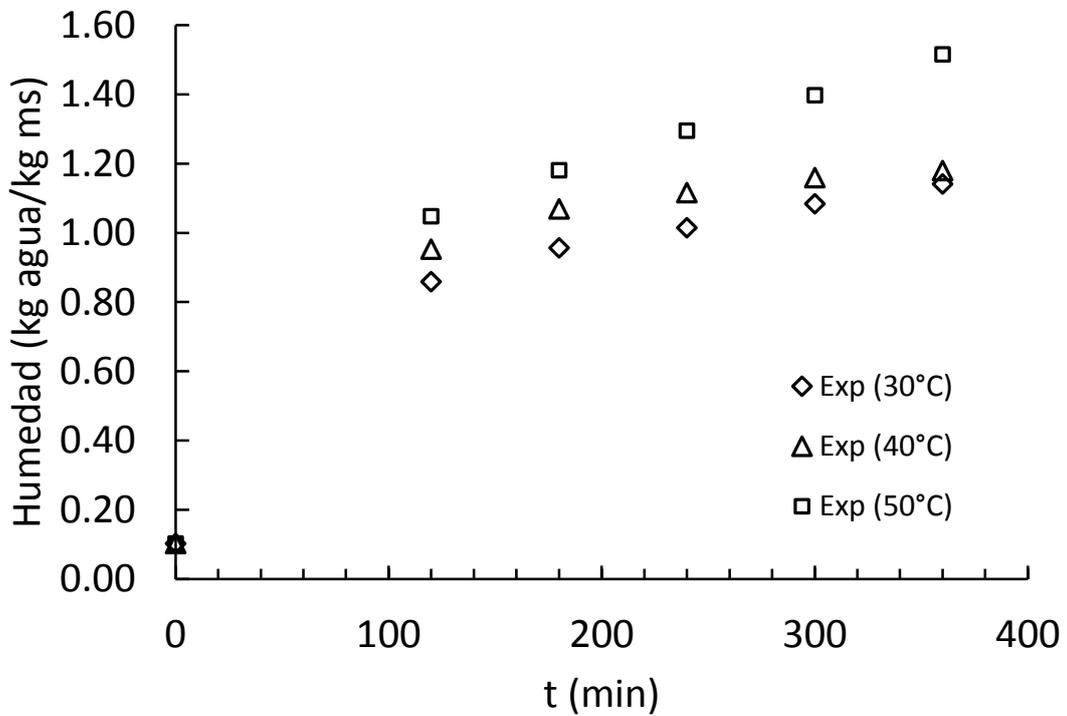


Figura 5. Características de absorción de agua de quinua variedad Salcedo Inia a tres temperaturas de maceración.

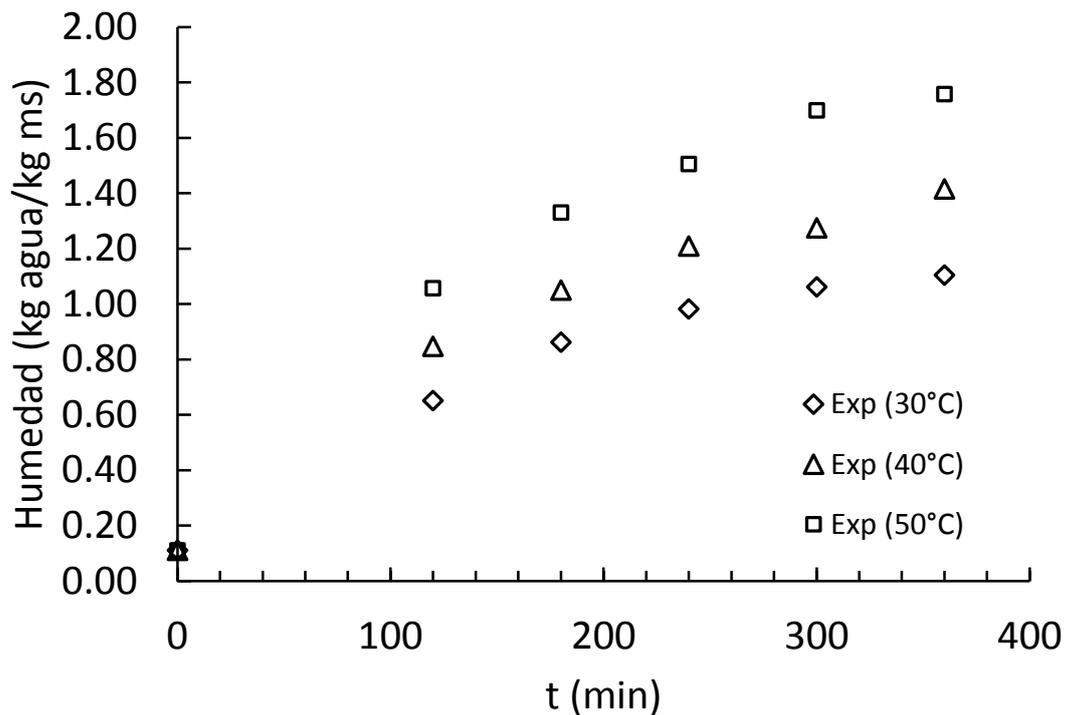


Figura 6. Características de absorción de agua de quinua variedad Blanca de Juli a tres temperaturas de maceración.

Granos de amaranto fueron hidratados a 40 °C para extraer almidón con menor tenor de proteína (Resio et al., 2006; Resio, Aguerre, & Suárez, 2003). Araujo (Araujo-Farro et al., 2010), utilizó la hidratación de la quinua para extraer almidón y elaborar plásticos biodegradables. Medeni (Maskan, 2002) estudió la cinética de absorción de tres cereales, donde se observa resultados semejantes. Otros estudios muestran semejante comportamiento (Gowen et al., 2007; Khazaei & Mohammadi, 2009; J. F. Lopes Filho et al., 2006; Oliveira et al., 2013; Omoto et al., 2009).

### Cinética de absorción de humedad

#### *Segunda ley de Fick*

Usando la ecuación (10), denominado solución de la segunda ley de Fick, se determinaron los coeficientes de difusión (Tabla 6) para cada variedad y en cada temperatura de maceración.

Tabla 4. Coeficientes de difusión determinados por el modelo de la segunda ley de Fick para las tres temperaturas de maceración y 4 variedades de quinua.

Variedad	Temperatura	$D_{ef} \times 10^{-11}$	$R^2$	MA%E
	°C	m <sup>2</sup> /s	-	%
Kancolla	30	3.91E-12	0.998	6.117
	40	4.44E-12	0.992	7.728
	50	5.11E-12	0.990	8.364
Pasankalla	30	3.83E-12	0.978	10.232
	40	3.92E-12	0.991	8.899
	50	6.29E-12	0.991	9.247
Salcedo Inia	30	3.33E-12	0.986	8.717
	40	3.75E-12	0.962	11.058
	50	4.04E-12	0.981	11.398
Blanca de Juli	30	2.65E-12	0.988	11.700
	40	2.80E-12	0.995	10.573
	50	2.95E-12	0.993	15.383

El  $D_{ef}$  es una propiedad muy importante en los estudios de transferencia de masa. Se verifico que el coeficiente de difusión aumenta con la temperatura para las cuatro variedades, variando desde  $2.65 \times 10^{-12}$  a  $6.29 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Este modelo es más trabajoso en la previsión de humedades, comparado a la ecuación de Peleg. Para las cuatro variedades los  $R^2$  son mayores a 0,981 lo que indica un buen ajuste. De la misma forma el MA%E fue entre 6.17 a 15.38% siendo considerados aceptables los menores a 10% en este tipo de experimentos. La variedad Kancolla tuvo los mejores ajustes.

Las humedades calculadas mediante los  $D_{ef}$  determinados se muestran en las siguientes figuras.

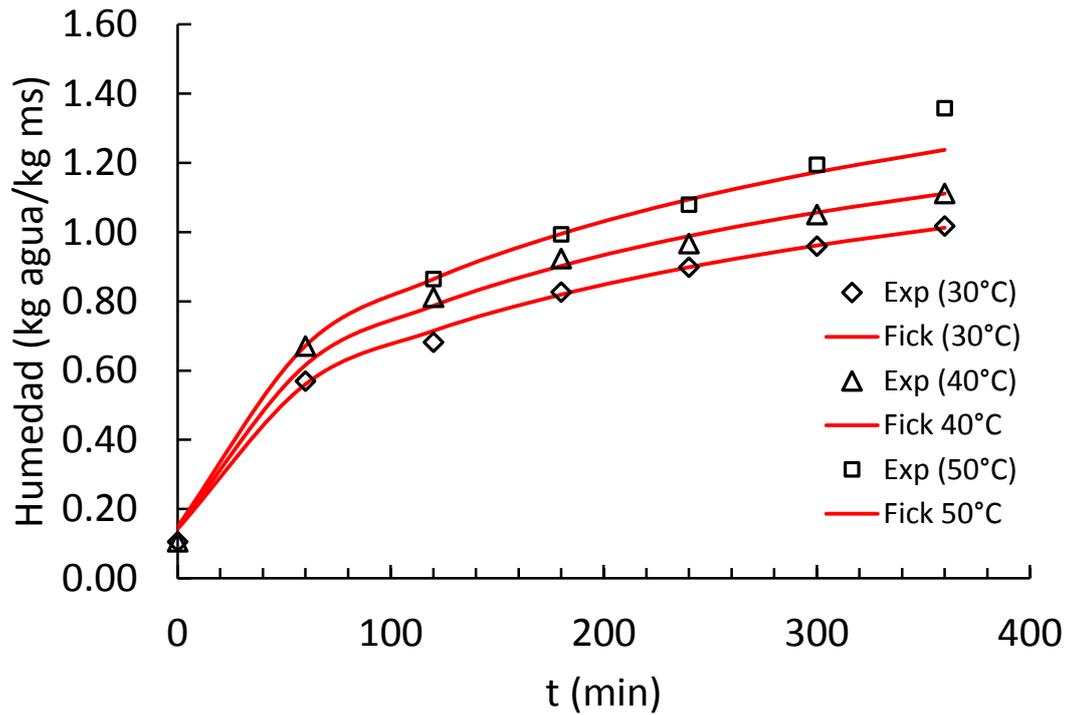


Figura 7. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Kancolla en tres temperaturas.

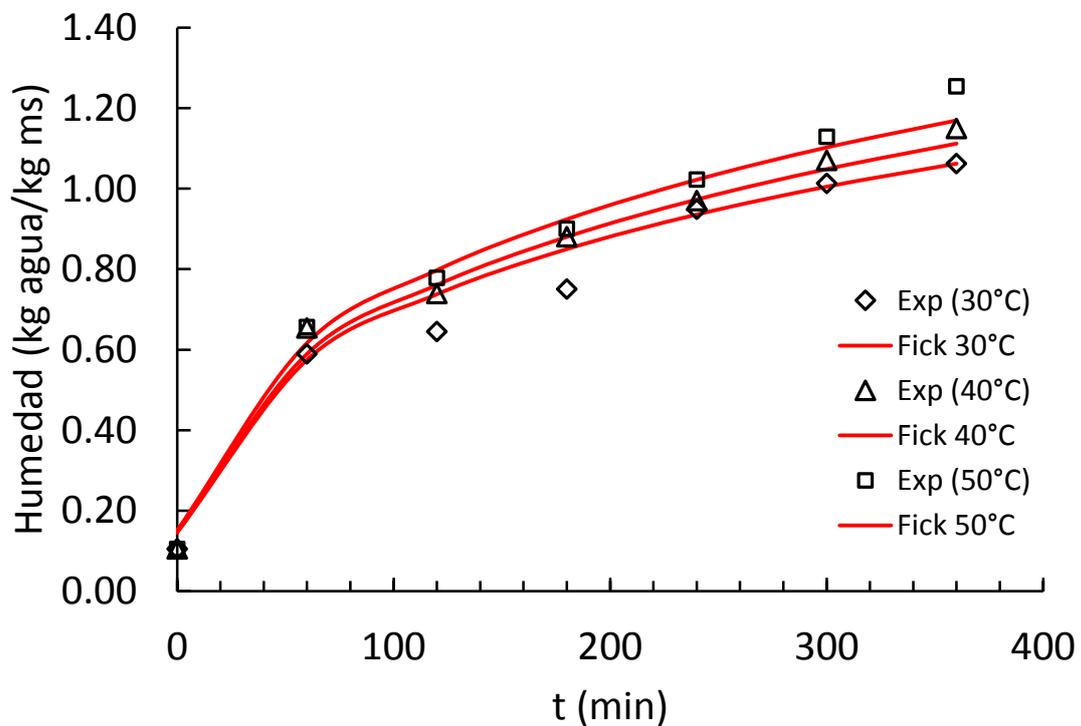


Figura 8. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Pasankalla en tres temperaturas.

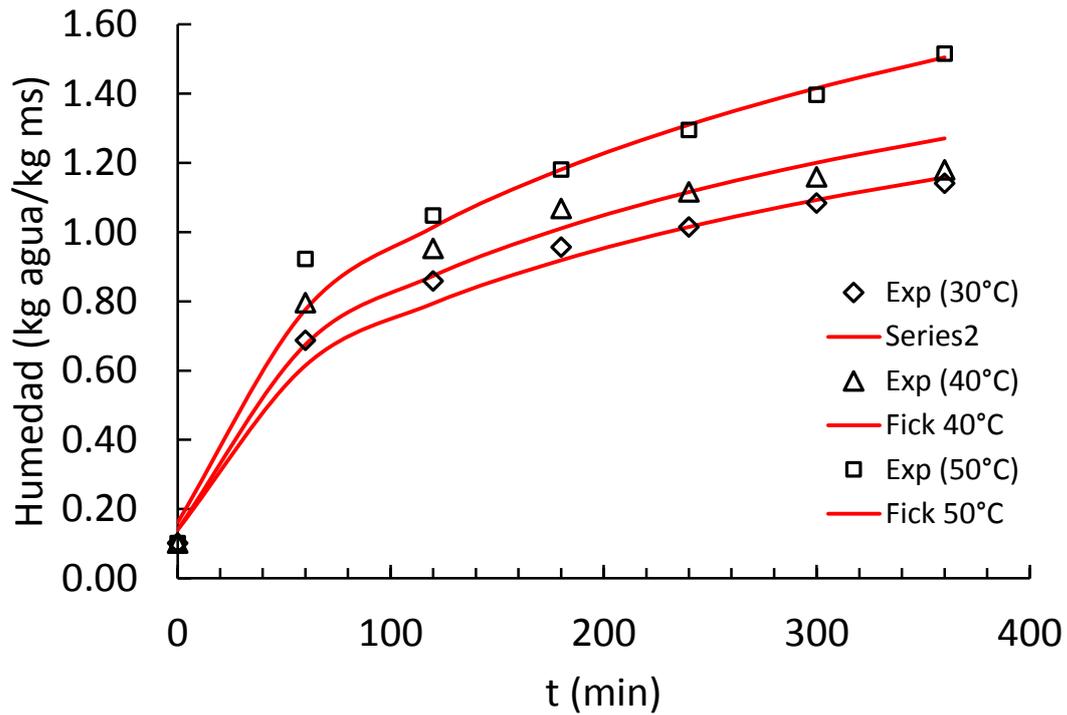


Figura 9. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Salcedo Inia en tres temperaturas.

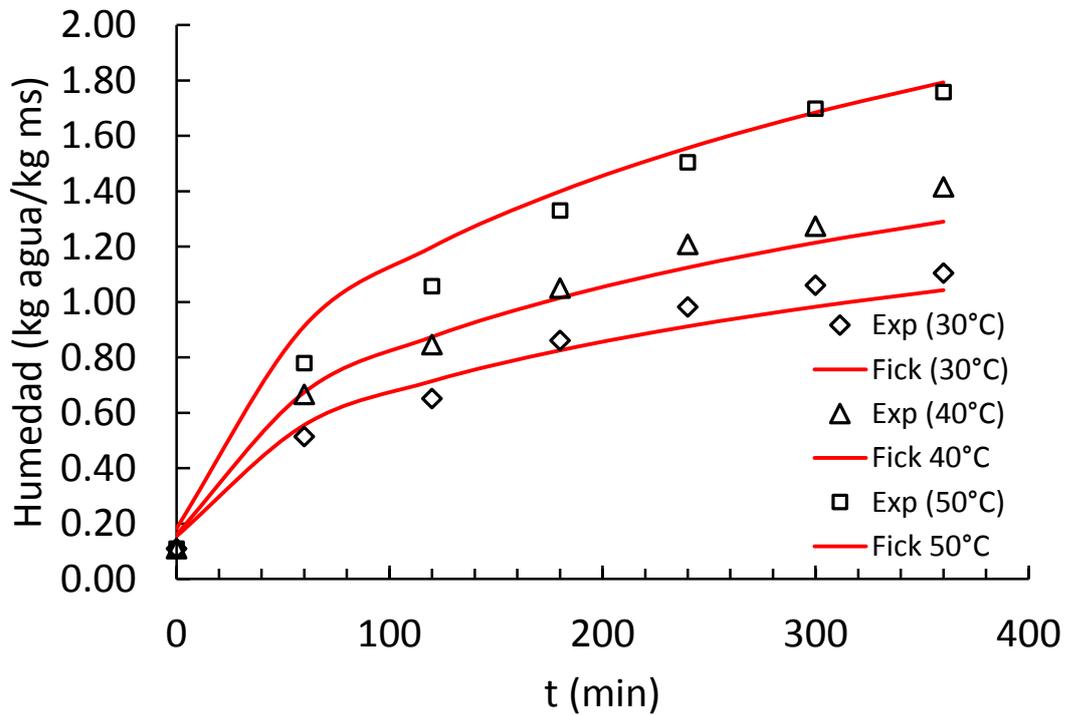


Figura 10. Curvas de ajuste mediante la ley de Fick para una esfera, Ec. (6) para la variedad Blanca de Juli en tres temperaturas.

### **Modelo de Peleg.**

Para este análisis se utilizaron las humedades en base seca. Se determinaron las constantes  $K_1$  y  $K_2$  (Tabla 5) en base a la Ecuación (18).

Tabla 5. Constantes de la ecuación de Peleg's a diferentes temperaturas de maceración en las 4 variedades de quinua.

Variedad	Temperatura(°C)	$K_1$ (s/X)	$K_2$ (1/X )	$\hat{R}^2$	MA%E
Kancolla	30	90,0	0,846	0,993	3,07
	40	80,0	0,784	0,988	3,08
	50	70,0	0,673	0,979	4,57
Pasankalla	30	91,2	0,664	0,975	5,51
	40	88,3	0,619	0,942	7,85
	50	81,1	0,482	0,955	6,10
Salcedo Inia	30	110,9	0,711	0,992	2,74
	40	95,0	0,562	0,993	4,16
	50	80,0	0,391	0,997	2,79
Blanca de Juli	30	112,6	0,759	0,968	6,26
	40	107,6	0,677	0,976	3,89
	50	101,7	0,637	0,979	4,29

$\hat{R}^2$ , es el coeficiente de correlación. Valores próximos de 1 indican influencia directa del tiempo en los datos calculados y los experimentales. MA%E, es la Media Absoluta Porcentual del Error. Valores por debajo de 10% indican buen ajuste.

Mediante estas constantes se determinaron las humedades calculadas. En las siguientes figuras se muestran las respectivas curvas.

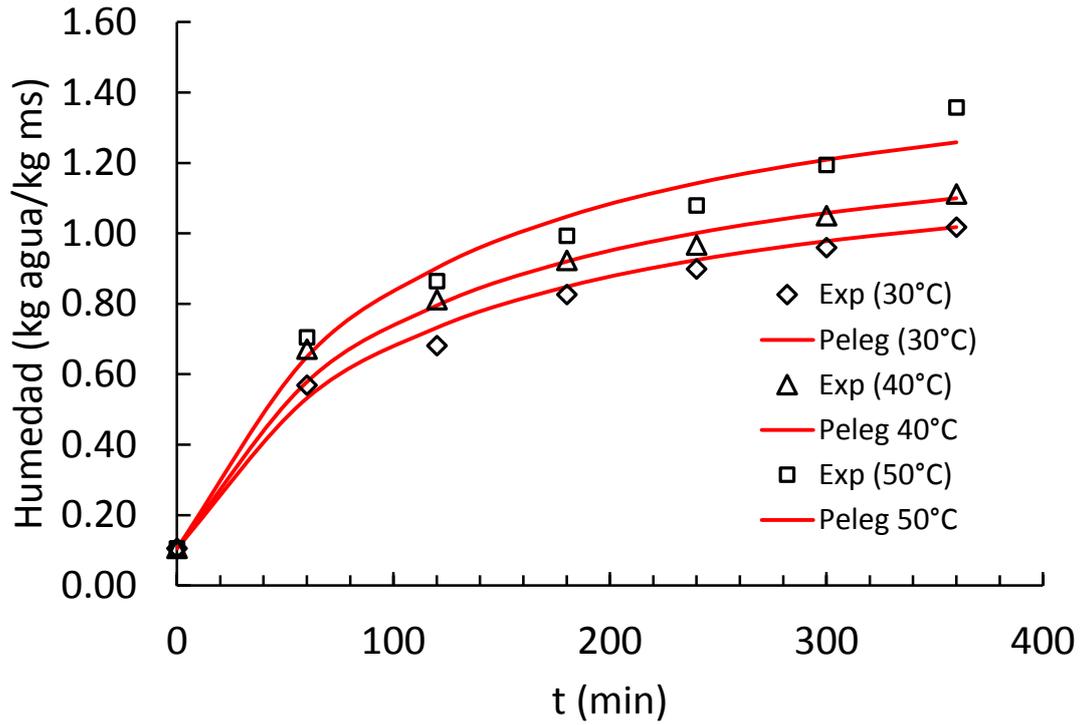


Figura 11. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Kancolla en tres temperaturas.

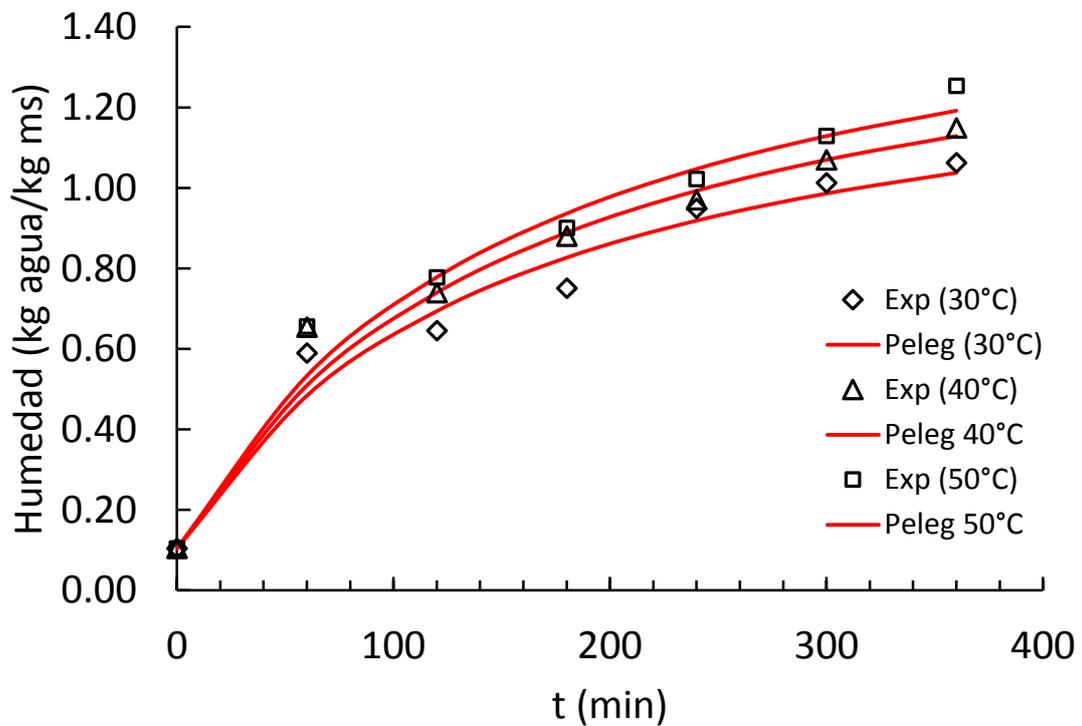


Figura 12. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Pasankalla en tres temperaturas.

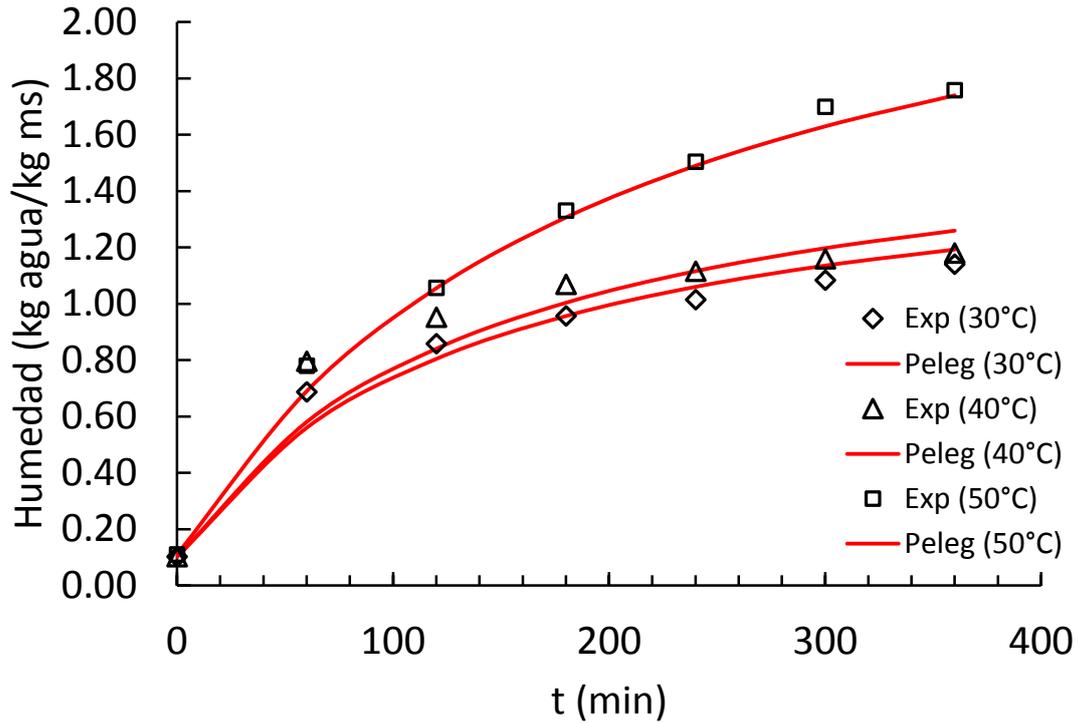


Figura 13. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Salcedo Inia en tres temperaturas.

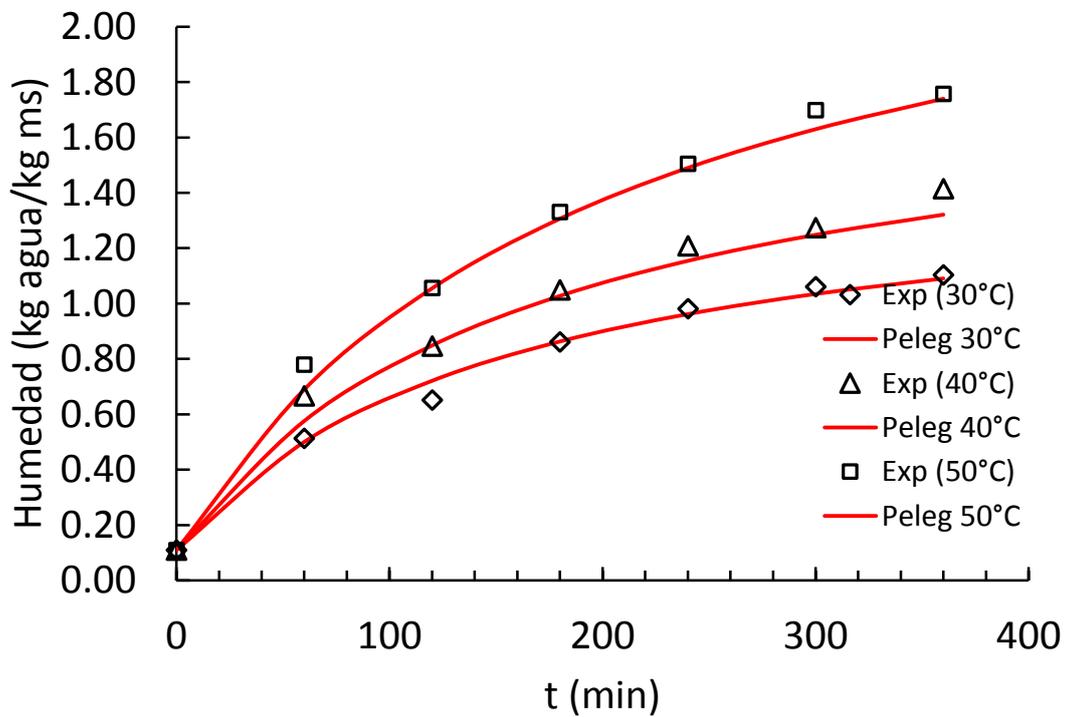


Figura 14. Curvas de ajuste mediante la ecuación de Peleg, Ec. (7) para la variedad Blanca de Juli en tres temperaturas.

Los coeficientes de difusión aumentan en función de la temperatura para las cuatro variedades, variando desde  $2.36 \times 10^{-12}$  a  $6.59 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. La ecuación (6) es una solución en serie, luego en la ecuación (7) se presenta el adimensional  $F_{OM}$  que tiene el criterio de si este valor es mayor a 0,2 la solución en serie puede truncarse en el primer término ( $n=1$ ). Se calculó el número de Fourier másico ( $F_{OM}$ ) para determinar el número de términos necesarios para el cálculo del  $D_{ef}$ . Fue observado que la maceración de la variedad pasankalla y kancolla se tiene un  $F_{OM}$  mayor a 0,2 desde 5 horas, la Salcedo Inia a partir de 4 horas y Blanca de Juli en la 6<sup>a</sup> hora. En base a esta información para tiempos mayores a 5 horas la serie debería de truncarse en el primer término. Este modelo es más trabajoso en la predicción de la humedad, pero a diferencia del modelo de la ecuación de Peleg se puede introducir el radio medio de los granos, en un supuesto caso que estos sean clasificados por tamaño. Para ambos modelos los  $R^2$  son mayores a 98.1%, lo que indica un buen ajuste, de igual manera el RMSE también está entre 0,70 y 2,23% siendo considerados aceptables en este tipo de experimentos.

Algunos trabajos de hidratación muestran resultados semejantes usando el modelo difusivo. Lopes Filho et al.(2006) utilizaron el modelo difusivo para determinar el  $D_{ef}$  durante la hidratación de maíz amarillo, determinando valores en el orden de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Con la misma metodología, Haros et al. (1995) determinaron la difusividad del agua en la maceración de tres tipos de maíz (suave, semiduro y duro) en solución de 0,25% de SO<sub>2</sub> por 48 horas, determinando en  $2,5 \times 10^{-10}$  a  $7,3 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para temperaturas de 45 y 65°C, respectivamente. Hidratación de granos de garbanzo en agua durante dos horas a 40, 50 y 60°C fueron de 1,92, 2,86 y 3,24  $\times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s siendo mayores que los granos de quinua (Prasad et al., 2010). Khazaei & Mohammadi (2009), determinaron el  $D_{ef}$  en semillas de sésamo (*Sesamum indicum* L.) de formato semiesférico y pequeñas, semejantes a la quinua, en temperaturas de 27, 40, 50 y 60°C siendo este valor de 4.16, 5.14, 6.12 y 6.97  $\times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s respectivamente.

### **Energía de Activación**

Graficando el  $\ln K_1$  y  $\ln D_{ef}$  vs la inversa del tiempo ( $1/K$ ) para cada variedad y las tres temperaturas se ajusta los tres puntos a la ecuación lineal. La inclinación de la recta de la ecuación (12) nos permite determinar la energía de activación, donde es

usada la constante general de los gases ( $R= 0.008314 \text{ kJ/kmol.K}$ ). En las Figuras 15 y 16, se presenta los gráficos con sus respectivas ecuaciones para las 4 variedades de quinua y en la Tabla 6 los valores calculados de energías de activación.

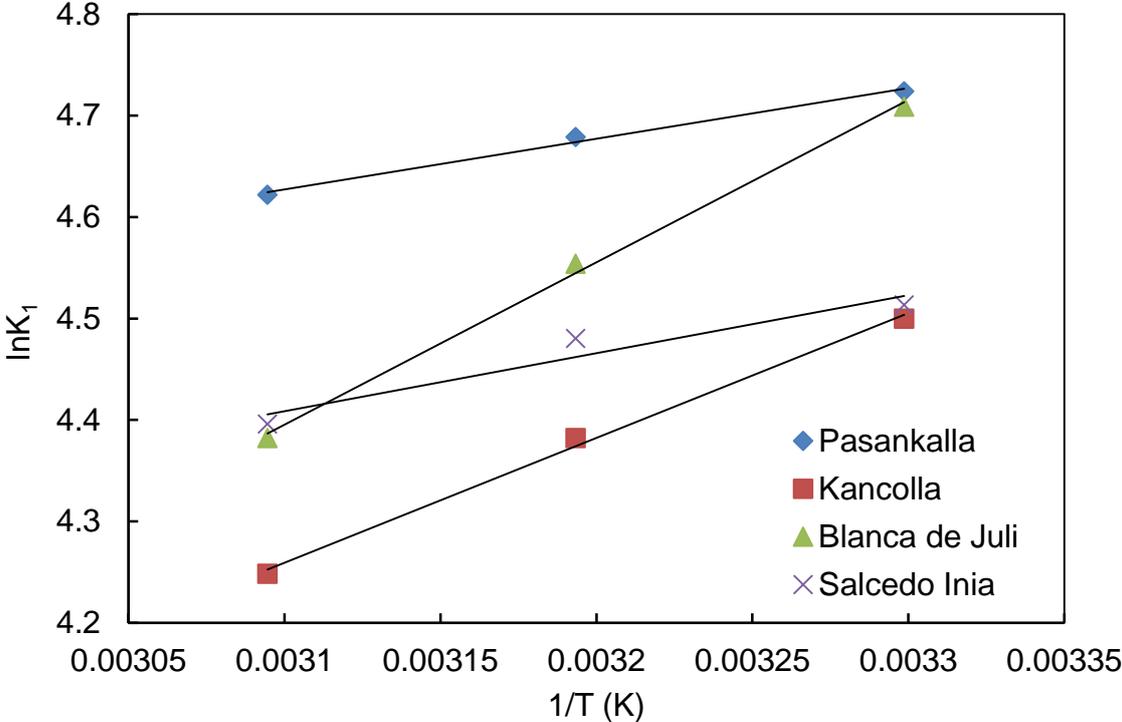


Figura 15. Gráfico de los coeficientes de difusión vs inverso de temperatura (K) y ajuste lineal.

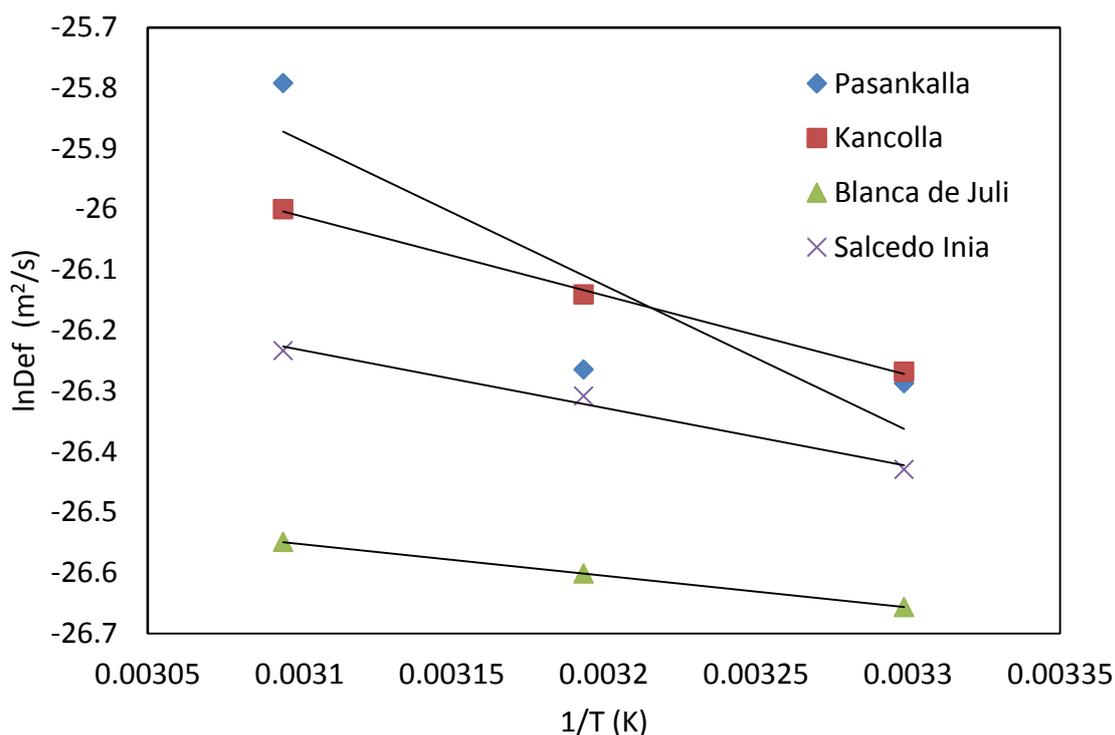


Figura 16. Gráfico de  $\text{Ln}D_{\text{ef}}$  vs el inverso de temperatura (K) y respectivo ajuste lineal.

Tabla 6. Valores para determinar las energías de activación del agua durante la maceración a las 3 temperaturas.

Variedad	$K_0$	R	E. Activación	$R^2$
	s/X	kJ/kmol K	kJ/mol	-
Kancolla	4.60	0.008314	15.8	0.97
Pasankalla	2.27	0.008314	14.6	0.94
Salcedo Inia	1.76	0.008314	13.3	1.00
Blanca de Juli	2.72	0.008314	13.6	1.00
Variedad	$D_{\text{ef}}$	R	E. Activación	$R^2$
	m <sup>2</sup> /s	kJ/kmol K	kJ/mol	-
Kancolla	5.27E-09	0.008314	18.7	0.9717
Pasankalla	1.72E-05	0.008314	39.9	0.8834
Salcedo Inia	1.50E-11	0.008314	4.4	0.9989
Blanca de Juli	2.56E-09	0.008314	16.0	0.9731

R = Constante general de los gases

Las energías de activación por las constantes de la ecuación de Peleg y ley de Fick para el agua fueron inferiores a los resultados obtenidos para el maíz por (Charan & Prasad, 1996; Fan, Chen, Shellenberger, & Chung, 1965) de 45.6 a 48.5 kJ/mol y 16.3 a 21.7 kJ/mol, respectivamente. Significando menos tiempo y menos barreras a la difusión del agua. La excepción la tiene la energía de activación de la

quinua Pasankalla (39.9 kJ/kmol) que es mayor que las demás variedades. Este valor refleja la dificultad que tiene para hidratar esta variedad en comparación a las variedades blancas. Esta también está relacionado a la mayor densidad real de este grano (1277.6 kg/m<sup>3</sup>).

## Conclusiones

- Las densidad de la quinua variedad Pasankalla, es mayor que los demás granos.
- Al ser sometidos a contacto con agua, estos se hidrataron exponencialmente bajo el efecto del tiempo y temperatura en la hidratación de los granos de quinua.
- Este fenómeno puede ser representados por la segunda ley de Fick.
- Los coeficientes de difusión y las energías de activación fueron determinados.

## Referencias bibliográficas

- AACC-American Association of Cereal Chemistry. (2000). *Aproved methods*. Saint Paul, MN: American Association of Cereal Chemistry.
- Addo, A., & Bart-Plange, D. K. (2006). Water Absorption Characteristics of Obatanpa and Mamaba Maize Hybrids (*Zea mays*). *International Journal of Food Engineering*, 2(3), 7.
- Araujo-Farro, P. C., Podadera, G., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2010). Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) starch. *Carbohydrate Polymers*, 81(4), 839–848.
- Bello, M., Tolaba, M. P., & Suarez, C. (2004). Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. *LWT - Food Science and Technology*, 37(8), 811–816.
- Charan, V. D., & Prasad, S. (1996). Kinetics of absorption of wáter by maize. *Journal of Food Science and Technology*, 33(5), 383–388.
- Coutinho, M. R., Omoto, E. S., Conceição, W. A. D. S., Andrade, C. M. G., & Jorge, L. M. D. M. (2009). Modeling of the soybean grains hydration by a distributed parameters approach. *International Journal of Food Engineering*, 5(3).
- Crank, J. (1975). *Mathematic of Diffusion*. Oxford, USA (2nd ed.). London.
- Cremasco, M. A. (1998). *Fundamentos de transferência de massa*. Campinas - SP, Brasil: Editora da Universidade Estadual de Campinas.

- Fan, L. T., Chen, H. C., Shellenberger, J. A., & Chung, D. S. (1965). Comparison of the rates of absorption of water by corn kernels with and without dissolved sulfur dioxide. *Cereal Chemistry*, 42(385-396).
- González, J. A., Gallardo, M., Hilal, M., Rosa, M., & Fernando, E. (2009). Physiological responses of quinoa ( *Chenopodium quinoa* Willd .) to drought and waterlogging stresses : dry matter partitioning. *Botanical Studies*, 50, 35–42.
- Gowen, A., Abu-Ghannam, N., Frias, J., & Oliveira, J. (2007). Influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 810–819.
- Haros, M., Viollaz, P. E., & Suarez, C. (1995). Effect of temperature and SO<sub>2</sub> on the rates of water absorption of three maize hybrids. *Journal of Food Engineering*, 25(4), 473–482. [http://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00022-2](http://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00022-2)
- Khazaei, J., & Mohammadi, N. (2009). Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). *Journal of Food Engineering*, 91(4), 542–552.
- Lopes Filho, J. F., Pumacahua-Ramos, A., & Telis-Romero, J. (2006). Difusividades da Água , Dióxido de Enxofre e Ácido Lático em Grãos de Milho Durante a Maceração para o Processo de Moagem Úmida Water , Sulfur Dioxide and Lactic Acid Difusivities in Corn Grains During Steeping for Wet Milling. *Brazilian Journal of Food Technology*, 9(4), 257–263. Retrieved from <http://www.ital.sp.gov.br/bj/artigos/html/busca/PDF/v9n4258a.pdf>
- Lopes Filho, J. F., Ramos, A. P., & Telis-Romero, J. (2006). Water, sulfur dioxide and lactic acid difusivities in corn grains during steeping for wet milling. *Brazilian Journal of Food Technology*, 9(4), 257–263.
- Maskan, M. (2002). Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. *Journal of Food Engineering*, 52(4), 337–341.
- Mendes, B. F. (2009). *Absorção de água por grãos de milho com diferentes níveis de danificação mecânica*. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais - Brasil.
- Mujica, A., Marca, S., & Jacobsen, S. E. (2003). Current production and potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) in Peru. *Food Reviews International*, 19(1-2), 149–154. <http://doi.org/10.1081/fri-120018881>
- Oliveira, A. L., Colnaghi, B. G., Silva, E. Z. Da, Gouvêa, I. R., Vieira, R. L., & Augusto, P. E. D. (2013). Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). *Journal of Food Engineering*, 118(4), 417–420. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877413002240>
- Omoto, E. S., Marcos, C., Andrade, G., Maria, R., Jorge, M., Coutinho, M. R., ... Jorge, D. M. (2009). Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha Mathematical modeling and analysis of pea grains hydration. *Ciência E Tecnologia de Alimentos*, 20(1), 12–18.
- Peleg, M. (1988). An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. *Journal of Food Engineering*, 53(4), 1216–1217 e 1219.

- Piergiovanni, A. R. (2011). Kinetic of water adsorption in common bean: Considerations on the suitability of Peleg's model for describing bean hydration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35(4), 447–452.
- Prasad, K., Vairagar, P. R., & Bera, M. B. (2010). Temperature dependent hydration kinetics of Cicer arietinum splits. *Food Research International*, 43, 483 – 488.
- Pumacahua-Ramos, A., Lopes Filho, J. F., Limaylla-Guerrero, K. M., & Mayta-Pinto, E. (2011, October). Determination of the diffusion coefficient of water for maceration two varieties of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Anais VIII Congresso Iberoamericano Engenharia de Alimentos*. Lima. Retrieved from [www.cibia8.org.pe](http://www.cibia8.org.pe)
- Pumacahua-Ramos, A., Lopes Filho, J. F., Rocha, O. C. M., & Limaylla-Guerrero, K. M. (2012, November). Maceração de quinoa e modelagem matemática. *III Simposio de Engenharia E Ciência de Alimentos*, p. E7. São José do Rio Preto - SP.
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., & Jacobsen, S. E. (2003). Nutritional value and use of the andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews International*, 19(1-2), 179–189. <http://doi.org/10.1081/FRI-120018884>
- Resende, O., & Corrêa, C. (2007). Modelagem matemática do processo de hidratação de sementes de feijão. *Acta Sci. Agron.*, 29(3), 373–378.
- Resio, C. N., Aguerre, R. J., & Suarez, C. (2006). Hydration kinetics of amaranth grain. *Journal of Food Engineering*, 72(3), 247–253.
- Resio, C. N., Aguerre, R. J., & Suárez, C. (2003). Study of some factors affecting water absorption by amaranth grain during soaking. *Journal of Food Engineering*, 60(4), 391–396.
- Solomon, W. K. (2009). Hydration kinetics of roasted lupin ( *Lupinus Albus* ) Seeds. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33, 214–225.
- Sopade, P. A., & Obekpa, J. A. (1990). Modelling Water Absorption in Soybean, Cowpea and Peanuts at Three Temperatures Using Peleg's Equation. *Journal of Food Science*, 55(4), 1084–1087. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb01604.x>
- Tang, H., Watanabe, K., & Mitsunaga, T. (2002). Characterization of storage starches from quinoa , barley and adzuki seeds. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 13–22. [http://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00292-2](http://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00292-2)
- Tunde-Akintunde, T. Y. (2010). Water Absorption Characteristics of Nigerian Acha (*Digitaria exilis*). *International Journal of Food Engineering*, 6(5), 11.

## **ANEXOS**

### **Anexo 1. Proceso de selección de quinua**

#### **Materiales**

- Tamiz de acero inoxidable con agujeros circulares de 1.8 mm de diámetro.
- Bandejas
- Bolsas plásticas
- Mondadientes de madera

La selección fue realizada mediante las siguientes etapas:

#### **Tamizado**

Para estandarizar la selección, en un vaso precipitado se mide 250g de quinua. Se coloca en la zaranda y se deja en movimientos oscilantes durante 3 minutos. Los granos que pasan el tamiz se descartan. Los granos que quedaron se colocan en bolsas plásticas para la siguiente etapa.

#### **Selección manual**

En los granos seleccionados por la zaranda hay granos de color marrón y negros provenientes de otras variedades. Para eliminarlos se procede a separar manualmente esos granos de quinua con ayuda de un mondadientes o con el dedo, ya que el tamaño del grano es muy pequeño. Al realizar la selección manual se separan algunas pajas, restos que cayeron durante su cosecha y granos partidos que no se lograron retener después del tamizado.

#### **Almacenado**

Los granos seleccionados de las cuatro variedades se almacenan en bolsas de polietileno hasta el momento del pesado para el proceso de maceración.

## Anexo 2. Procedimiento para determinación de masa, radio y densidad.

### Masa

Para la determinación de masa, los granos de quinua fueron pesados en balanza analítica de precisión (0.001g).

### Radio medio

Para la determinación del radio medio se siguió el procedimiento siguiente:

1. Acondicionar 3 ml (V0) de Tolueno en un probeta de 5 ml
2. Pesar en balanza analítica 0.5 g (+/-) de quinua.
3. Colocar en la probeta y tomar apunte del volumen final (Vf) desplazado por los 0.5 g de quinua.
4. Escurrir los granos con tamiz de plástico.
5. Realizar conteo de los granos tomados como muestra, para determinar volumen de un grano de quinua.
6. Calcular el radio medio de un grano mediante la siguiente fórmula:

$$V_{grano} = \frac{V_{desplazado}(de\ 0.5\ g\ de\ quinua)}{N^{\circ}\ granos} \pi r^3 \quad (cm^3)$$

$$V_{grano} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (ml\ o\ cm^3)$$

$$r_{grano} = \left( \sqrt[3]{V \frac{3}{4\pi}} \right) / 100 \quad (m)$$

Para uso del modelo de la segunda ley de Fick, se consideró que el radio permanece constante durante la maceración.

### Densidad

Se determina dividiendo la masa (g) entre el volumen (ml) desplazado en la probeta.

$$\rho = \frac{m}{V} * 1000 \quad (kg/m^3)$$

