

**RECUPERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS CON ALTA CONCENTRACIÓN DE SAPONINAS DEL PROCESO DE BENEFICIADO EN SECO DE GRANOS DE QUINUA AMARGA, MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN LECHO FLUIDIZADO DE TIPO SURTIDOR (LFTS)**

**RECOVERY OF SOLID WASTE WITH A HIGH CONTENT OF SAPONINS FROM THE DRY DESAPONIFICATION PROCESS OF BITTER QUINOA SEEDS, VIA A SPOUTED BED**

**Carla Subieta Chinchilla\*, Carla Quiroga Ledezma\*, Ramiro Escalera Vásquez\*\* y Luis Arteaga Weill\*\***

*\*Centro de Investigaciones Agrícolas y Agroindustriales Andinas – CIAAA*

*\*\*Centro de Investigaciones en Procesos Industriales – CIPI*

*Universidad Privada Boliviana*

*ccquiroga@upb.edu*

*(Recibido el 01 de diciembre 2011, aceptado para publicación el 29 de diciembre 2011)*

## RESUMEN

Se han identificado las condiciones óptimas de operación para la recuperación de saponinas, dentro del beneficiado en seco de granos de quinua amarga, mediante la aplicación de un lecho fluidizado de tipo surtidor, desarrollado por los Centros de Investigación de la Universidad Privada Boliviana.

Las pruebas experimentales se realizaron con 3 ecotipos de Quinua Real: Blanca, Amarilla y Rosada, en un reactor de vidrio a escala laboratorio, de 7,5 cm de diámetro, alimentado con aire por medio de un compresor de 400 Lmin<sup>-1</sup>, provisto de un filtro para eliminar la humedad y el aceite del aire. Se evaluaron los efectos de las variables: tiempo de procesamiento, diámetro de boquilla, ecotipo de Quinua Real y altura de lecho, en la calidad de los residuos sólidos colectados (contenido de saponinas) y en la calidad del grano de quinua (contenido de saponinas remanente y pérdida de masa). El contenido de saponinas en las muestras se cuantificó por el Método de la Espuma (afrosimétrico) y el Método Espectrofotométrico (colorimétrico).

Para los ecotipos de Quinua Real Blanca y Amarilla, el tiempo óptimo para la recuperación de saponinas es de 5 minutos, con un diámetro de boquilla de 1,1 mm y una altura de lecho de 7,5 cm, obteniéndose concentraciones de saponinas de 4,88 % y 6,18 % respectivamente. Para el ecotipo de Quinua Real Rosada, el tiempo óptimo para la recuperación de saponinas es de 3 minutos, con una concentración en saponinas de 5,75 %. A estos tiempos de procesamiento, los granos de quinua han sufrido una pérdida de masa entre 2,5 – 3 %, y el porcentaje de saponinas aún está por encima de los niveles de aceptación para consumo humano, i.e. mayores al 0,12 %, por tanto, se debe continuar con el proceso de remoción de las saponinas del episperma de los granos de quinua hasta los niveles requeridos por el consumidor. El porcentaje de saponinas en los residuos sólidos incrementa cuando se trabaja con materia prima muy bien seleccionada, i.e. materia prima con la menor cantidad de impurezas posible. En todas las pruebas realizadas, los porcentajes de saponinas son mayores al de los residuos sólidos de la etapa de escarificado de las empresas beneficiadoras que usan el método convencional.

El empleo de un lecho fluidizado de tipo surtidor en el beneficiado de ecotipos y variedades de quinua amarga, permite la recuperación total de las saponinas, obteniéndose fracciones de residuos sólidos con contenidos altos de saponinas, que tienen un mejor precio en el mercado. Siendo las principales variables de operación que se deben controlar en el proceso: el tiempo de procesamiento, el diámetro de boquilla y el ecotipo o variedad de quinua.

## ABSTRACT

The optimal operating conditions have been identified for the recovery of saponins, during the dry processing of bitter quinoa seeds, by means of a spouted bed. This innovative process for the removal of saponins was developed by the Research Centers of Universidad Privada Boliviana.

Trials were performed with three Royal Quinoa ecotypes: White, Yellow and Pink, which were processed in a laboratory-scale glass reactor of 7,5 cm in diameter, fed with air from a compressor of 400 Lmin<sup>-1</sup> capacity, the humidity and oil of which were removed by a filter. The effects of varying the primary system variables, processing time, air nozzle diameter, Quinoa Royal ecotype and bed reactor height, were evaluated in terms of the quality of the collected solid waste (saponin content) and on the quality of the quinoa seeds (final saponin content and mass loss). The saponin content of the samples was quantified by the Soap (Afrosimetric) Method and the Spectrophotometric (Colorimetric) Method.

For the White and Yellow Quinoa Royal ecotypes, the optimal processing time for the recovery of saponins is 5 minutes, in conjunction with an air nozzle diameter of 1,1 mm and a bed reactor height of 7,5 cm. The saponin content is 4,88 % and 6,18 % respectively. For the Pink Quinoa Royal ecotype, the best time for the recovery of saponins is 3 minutes and results in solid waste with a 5,75 % saponin content. At this processing time the quinoa seeds have lost mass between 2,5 – 3 % and the saponin content remains above the accepted level for human consumption of 0.12 %, therefore, the removal of the saponins from the episperm of quinoa seeds should continue until the levels required for consumption are reached. The percentage of saponins in the collected solid waste increases when higher quality raw

material, i.e. raw material with fewer impurities, is used. In all the trials, the percentage of saponins in the collected solid waste is greater than that of the harrowing step in enterprises which use the conventional method of desaponification.

The use of a spouted bed in the processing of ecotypes and varieties of bitter quinoa result in a solid waste product with higher saponin content, thus promoting the final recovery of saponins and resulting in a product of higher commercial value. The main operating variables in the process, processing time, tip diameter, and ecotype have been investigated and optimized.

**Palabras Clave:** Quinoa, Saponinas, Desaponificación, Lecho Fluidizado de Tipo Surtidor.

**Keywords:** Quinoa, Saponins, Desaponification, Spouted Bed.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, como en la época de las civilizaciones pre-colombinas de Los Andes, la quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) es apreciada por su valor nutricional, ya que la cantidad y calidad de sus proteínas (amino ácidos esenciales), lípidos (ácidos grasos esenciales), vitaminas y minerales (fósforo, magnesio y hierro) son importantes [1]. Por esta razón, este pseudocereal ha sido seleccionado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, como uno de los cultivos que puede contribuir a la seguridad alimentaria en los próximos años. El crecimiento de la demanda y los excelentes precios en el mercado internacional, se han constituido en los principales incentivos para su producción, Bolivia tiene una producción mayor a las 25 mil toneladas métricas por año, convirtiéndose en una importante fuente de ingresos para la población de las zonas productoras de los departamentos de Oruro y Potosí [2].

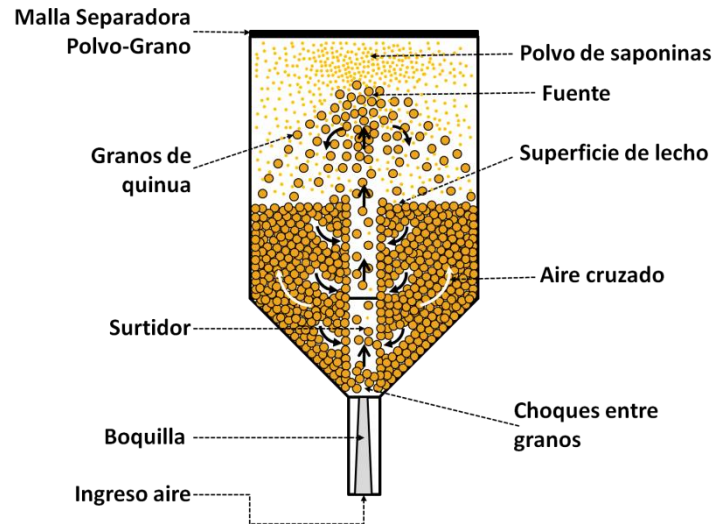
La quinua que se comercializa corresponde a los ecotipos y variedades de quinua amarga, por tanto, para su comercialización, las saponinas presentes en la superficie del grano, episperma, deben ser removidas a niveles por debajo de lo que establece la Norma Boliviana NB NA 0038 ( $< 0,12\%$ ) o el mercado internacional ( $< 0,06\%$ ). El método convencional de remoción de saponinas comprende las siguientes etapas: 1) remoción mecánica - escarificado, donde se remueven parcialmente las saponinas, generando residuos sólidos y 2) lavado, donde se completa la remoción, generando residuos líquidos contaminados con saponinas, que por la general son descargados directamente al medio ambiente, contraviniendo la Normativa Ambiental Boliviana, esta etapa demanda además el centrifugado y secado de los granos [3].

En general, en las empresas beneficiadoras, los residuos sólidos, llamados también *mojuelo*, no se comercializan y se los considera desechos, a pesar de la demanda de saponinas por varios rubros del sector industrial como el de alimentos, químico, farmacéutico, cosmetológico y agrícola, entre otros. El interés en estos compuestos se debe a sus propiedades tensoactivas, detergentes, humectantes, emulsificantes, espumantes, insecticidas, antibióticas, fungicidas y farmacológicas. En este sentido, este subproducto podría convertirse en una fuente importante de saponinas y generar ingresos adicionales.

Las saponinas de la quinua son glicósidos en los cuales varias unidades de monosacáridos se enlazan mediante un enlace glicosídico a un resto denominado aglicón o sapogenina, el aglicón es de naturaleza triterpénica. Se clasifican como mono, di, o tridesmosídicos de acuerdo al número de cadenas de azúcar en la estructura [4-7]. Se han identificado varios tipos de saponinas, siendo las principales la Saponina A y la Saponina B. También se han encontrado diferencias entre las saponinas provenientes de la quinua blanca y la de color [8-9].

Como una alternativa al proceso descrito, la Universidad Privada Boliviana (UPB) ha desarrollado un proceso para el beneficiado en seco, que fluidiza los granos mediante una corriente regulada de aire, generando un lecho en el que la fricción y los choques entre los granos remueven las capas del episperma, bajo la forma de un polvo fino, Figura 1. El sistema permite la recuperación total de saponinas, el ahorro de agua, la no generación de residuos líquidos contaminados con saponinas y el ahorro de recursos no renovables si se usa gas natural en el secado. El grano beneficiado cumple con normas de calidad en cuanto al contenido de saponinas ( $< 0,01\%$ ), proteínas ( $> 10\%$ ) y lípidos ( $> 4\%$ ) y no presenta daños en la morfología [10-11].

A pesar de haberse observado que las pérdidas de masa son mayores en los primeros minutos de procesamiento [10] y conocer que las saponinas se encuentran en la primera capa externa del episperma [12-13], las investigaciones anteriores se han concentrado únicamente en la optimización del proceso para obtener granos de quinua que cumplan con estándares de calidad, sin considerar los residuos sólidos. Por la importancia de las saponinas, en el presente estudio se determinaron las condiciones de operación bajo las cuales se pueden obtener residuos sólidos con alto contenido de saponinas dentro del beneficiado en seco de granos de Quinoa Real, en un lecho fluidizado de tipo surtidor (LFTS).



**Figura 1** – Esquema de un LFTS para la desaponificación del grano de quinua.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Equipo experimental

Las pruebas experimentales se realizaron en el mismo equipo de laboratorio del estudio anterior [10-11], las partes más importantes del equipo se describen a continuación y se muestran en la Figura 2:

- Un compresor a pistón de 400 Lmin<sup>-1</sup> de capacidad de flujo de aire a una presión manométrica de operación de 8 bar (un máximo de 12 bar), provisto de un tanque de 200 L. El compresor es accionado por un motor de 5 hp.
- Un filtro de aire, para remover la humedad y los aceites contenidos, que está provisto de un manómetro para regular la presión de alimentación del aire al lecho.
- Un medidor de flujo de aire de 10-100 Lmin<sup>-1</sup>.
- Una columna de vidrio cilíndrico-cónica de 7,44 cm de diámetro interno, cono de 30° de inclinación y una altura de 40 cm. La columna tiene un tubo de entrada de aire de 6 mm de diámetro interno, al que se pueden adaptar boquillas cónicas de distintos diámetros.
- Un filtro-manga recolector de polvos de tela de porosidad adecuada, provista de una malla que no deja pasar los granos.
- Un estante construido con angulares metálicos tipo mecano, provisto de tableros melamínicos que soportan los aparatos y accesorios.



**Figura 2** – Equipo experimental LFTS.

## 2.2. Pruebas de caracterización de lecho

Se realizaron pruebas adicionales de caracterización de lecho, condiciones de operación requeridas para generar un lecho estable y apropiado para la remoción de saponinas, para aquellas condiciones que no fueron reportadas por los investigadores de la UPB [10-11]. Para determinadas masas de quinua en función a la altura y al diámetro de lecho y determinados diámetros de boquilla, se midieron:

- Velocidades de flujo volumétrico de aire (lectura de medidor).
- Presión manométrica (lectura de manómetro con lecho funcionando).

## 2.3. Pruebas experimentales

Se seleccionaron variables independientes (factores) relacionadas con la geometría del equipo, condiciones de operación y características de la quinua. Cada uno de los factores se estudió a diferentes niveles y cada corrida se realizó por duplicado o triplicado:

- Tiempo de procesamiento (8 niveles)
- Diámetro de boquilla (5 niveles)
- Altura de lecho (4 niveles)
- Ecotipo de Quinua Real (3 niveles)

El efecto de cada uno de estos factores se evaluó sobre las siguientes variables dependientes:

- Porcentaje de saponinas en los residuos sólidos
- Porcentaje de saponinas en los granos de quinua
- Porcentaje de pérdida de masa en los granos de quinua

Los datos obtenidos se analizaron estadísticamente para determinar los factores que presentan los mayores efectos sobre la efectividad del proceso de remoción de saponinas y las condiciones óptimas de procesamiento: tiempo, diámetro de boquilla y altura de lecho, para obtener residuos sólidos con alto contenido de saponinas.

También se realizaron pruebas con: (1) una mezcla de Quinua Real: 50 % Blanca, 30 % Amarilla y 20 % Rosada, considerando que las empresas beneficiadoras muchas veces procesan mezclas de ecotipos o variedades y (2) una muestra de quinua libre de impurezas.

La calidad de los residuos sólidos obtenidos en el LFTS pudo ser comparada con los residuos sólidos de la empresa Cereales Andina de El Alto que cuenta con la tecnología del Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles (CPTS). También se comparó con los residuos sólidos del LTFS después de 30 minutos de procesamiento, tiempo identificado como óptimo para eliminar las saponinas del grano por debajo de los niveles requeridos para su comercialización.

## 2.4. Determinación del contenido de saponinas

Los patrones de saponinas de quinua fueron gentilmente facilitados por la Universidad Mayor de San Andrés. La materia prima, Quinua Real, se compró de la empresa Real Andina de Uyuni. Los reactivos utilizados, ácido sulfúrico y anhídrido acético, de grado analítico, se compraron de Sigma-Aldrich.

### 2.4.1. Método de la espuma

Este método es semicuantitativo y está basado en la propiedad de las saponinas de disminuir la tensión superficial del agua, donde la cantidad de espuma que se forma es linealmente proporcional a la concentración de saponinas en solución acuosa, en un rango determinado, Norma Boliviana NB 683 [14].

Se construyó una curva de calibración, altura de espuma [mm] versus concentración de saponinas [mg/L], a partir de una solución patrón (100 mg/L), estando el rango de la curva de calibración entre 0 y 70 mg/L, Tabla 1. Se colocó 20 mL de cada solución en un tubo de ensayo de base plana, se agitó de manera continua por 1 minuto y se dejó en reposo por 15 minutos, posteriormente se midió la altura de espuma.

Para la determinación del contenido de saponinas en los granos de quinua procesados y en los residuos sólidos, se pesó cerca de 500 mg y 15 mg, respectivamente, y se siguió el procedimiento descrito en el párrafo anterior. Las determinaciones se realizaron por duplicado.

## 2.4.2. Método espectrofotométrico

Este método es cuantitativo y está basado en la propiedad de las saponinas de reaccionar con algunos compuestos químicos, acompañado de un desarrollo de color, cuya intensidad es proporcional a la concentración de saponinas. La curva de calibración, absorbancia versus concentración de saponinas [mg/L], se construyó a partir de una solución patrón (300 mg/L), estando el rango de la curva de calibración entre 0 y 66,7 mg/L, Tabla 1.

**TABLA 1 – CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE SAPONINAS**

N°	Método de la Espuma		Método Espectrofotométrico	
	Concentración Inicial (Patrón) [g/L]	Concentración Final Curva de Calibración [mg/L]	Concentración Inicial (Patrón) [g/L]	Concentración Final Curva de Calibración [mg/L]
1	100	0	300	6,7
2	100	5	300	20,0
3	100	10	300	26,7
4	100	20	300	33,3
5	100	30	300	40,0
6	100	40	300	46,7
7	100	50	300	53,3
8	100	60	300	60,0
9	100	70	300	66,7

Para la determinación del contenido de saponinas, correspondientes a la curva de calibración y las muestras, se usó un reactivo de color que es una mezcla de anhídrido acético y ácido sulfúrico en una proporción de 1:5 (16,67 %). La muestra se mezcló con el reactivo de color en una proporción de 1:3,5 (22,23 %). Después de un barrido espectral entre 400 y 600 nm, se determinó que la máxima absorbancia corresponde a una longitud de onda de 527,5 nm, fijándose este valor para la medición de las absorbancias de las muestras, en un Espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 (Shimadzu, Kioto, Japón). Las lecturas se realizaron a los 60 minutos después de haber añadido el reactivo de color a la muestra, las mediciones se realizaron por duplicado. Los valores determinados corresponden al total de las saponinas presentes en la muestra.

El color leído corresponde a la suma de colores debido a: (1) la reacción del reactivo de color con las saponinas (vino tinto), (2) coloración propia del grano de quinua (blanco, amarillo, anaranjado, rosado, rojo, etc.) y (3) coloración del reactivo de color (amarillo suave). Aunque los autores reportaron que la técnica no tiene interferencia con colores que pueda presentar la quinua [15], se observó que si es sensible a la Quinua Real Rosada, por tanto, en este caso, se procedió a hacer las correcciones respectivas, i.e. se restaron las absorbancias de las muestras sin el reactivo de color. El blanco se restó a todas las muestras analizadas.

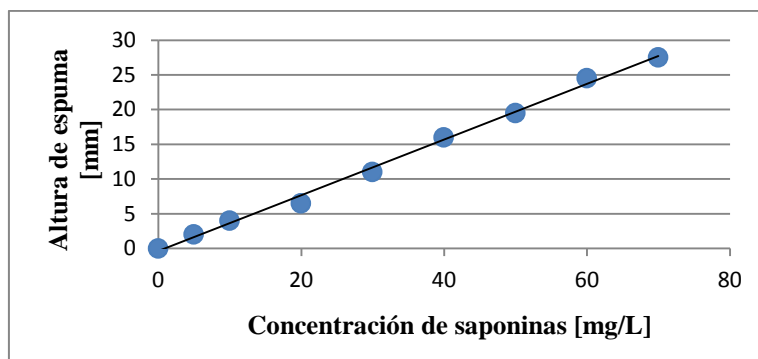
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Curvas de calibración para la determinación del contenido de saponinas

#### 3.1.1. Método de la espuma

La curva de calibración construida para la determinación del contenido de saponinas, método de la espuma, muestra una buena correlación lineal entre la altura de espuma y la concentración de saponinas en la solución, en el rango definido, con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,9963, Figura 3, a pesar de ser un método semicuantitativo, siendo la ecuación de la curva de calibración:

$$y = 0,401x - 0,365 \quad (1)$$

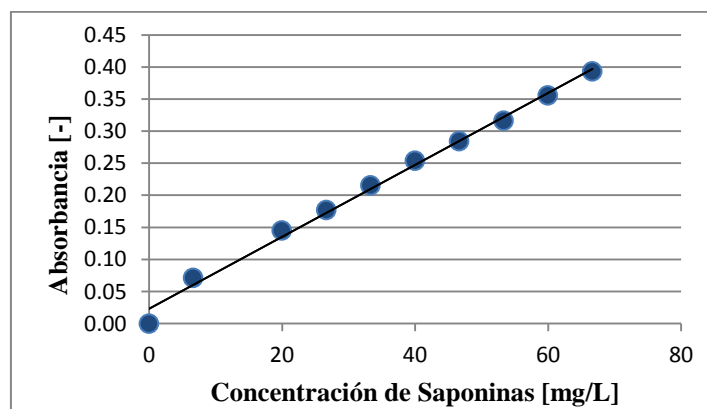


**Figura 3** - Curva de calibración para la determinación del contenido de saponinas, Método de la Espuma.

### 3.1.2. Método espectrofotométrico

El patrón de saponinas de quinua que se usó tenía una coloración blanco-amarillenta, i.e. más parecido al color de los residuos sólidos extraídos de la Quinua Real Blanca y Amarilla. Después de hacer las correcciones respectivas debido al color del reactivo de color y al color propio del grano de quinua, se construyó la curva de calibración (absorbancia versus concentración de saponinas), con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,9978, ver la Figura 4. La ecuación se describe a continuación:

$$y = 0,005x + 0,0546 \quad (2)$$



**Figura 4** - Curva de calibración para la determinación del contenido de saponinas, Método Espectrofotométrico.

### 3.2. Determinación del contenido de saponinas en la materia prima

En este estudio, se trabajó con los ecotipos de Quinua Real: Blanca, Amarilla y Rosada, que tienen mayor demanda en el mercado internacional por el tamaño grande del grano (> 2 mm); por ende, son los más cultivados en la región intersalar de los Departamentos de Oruro y Potosí. Dependiendo del ecotipo, la capa externa presenta diferentes coloraciones y puede fragmentarse durante la manipulación de los granos. Después del beneficiado los granos son de color blanco. En la Figura 5 se puede apreciar la morfología de los 3 ecotipos.

La concentración inicial de saponinas, en el grano de quinua sin procesar, es mayor en la Rosada y menor en la Blanca, 0,29 % y 0,23 % respectivamente, ver la Tabla 2. Estos valores las clasifican como quinuas amargas que deben ser sometidas a un proceso de desaponificación, previo a su consumo como alimento. El contenido de saponinas de los 3 ecotipos de Quinua Real se determinó mediante los métodos afrosimétrico y colorimétrico.

El método colorimétrico es sensible a las quinuas de color, especialmente para aquellas con longitudes de onda cercanas a la longitud de onda empleada en la medición; no obstante, haberse reportado que la técnica no tiene interferencia con colores que pueda presentar la quinua [15]. Este hecho se observa en el ecotipo Rosada, los valores del contenido de saponinas es mayor según el método colorimétrico. De todas formas, los valores obtenidos por ambos métodos son bastante similares y reproducibles.



**Figura 5** – Micrografías de granos de Quinoa Real sin desaponificar: (A) Blanca, (B) Amarilla y (C) Rosada

**TABLA 2** – CONTENIDO DE SAPONINAS EN ECOTIPOS DE QUINUA REAL SIN PROCESAR

Ecotipo Quinoa Real	Método de la Espuma		Método Espectrofotométrico	
	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]
Blanca	57,02	0,23	57,52	0,23
Amarilla	64,50	0,26	64,05	0,26
Rosada	68,24	0,27	72,92	0,29

### 3.3. Determinación de las condiciones óptimas de procesamiento

#### 3.3.1. Factor tiempo de procesamiento

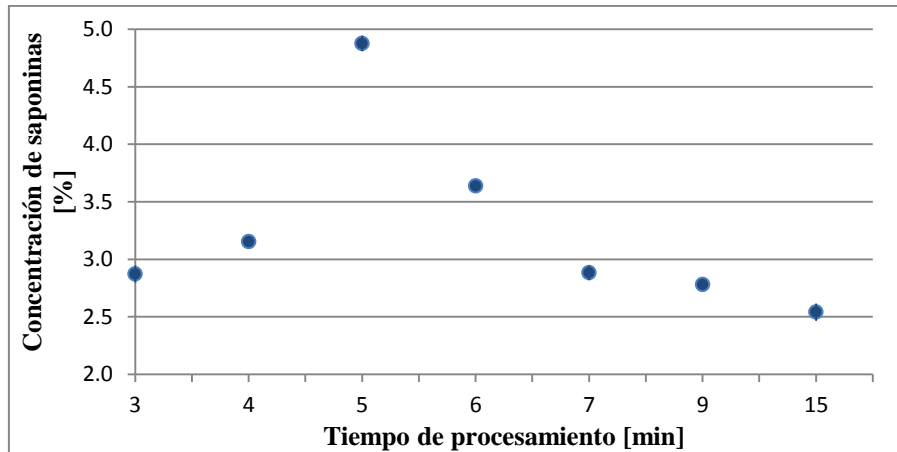
En los estudios reportados por los investigadores de la UPB [10-11], el tiempo fue constante y se fijó en 30 minutos de procesamiento, tiempo suficiente para remover las saponinas de la superficie del grano hasta los niveles requeridos por el mercado. En este estudio, el tiempo se consideró variable, siendo uno de los factores más importantes para la obtención de residuos sólidos con alta concentración de saponinas.

Las pruebas experimentales se realizaron en un LFTS de diámetro 7,5 cm, altura de lecho de 7,5 cm y diámetro de boquilla de 1,1 mm, en estas condiciones se procesó aproximadamente 190 g de quinua por corrida. Para mantener un lecho estable se requirió una presión manométrica de 2,5 - 2,9 kg<sub>f</sub> cm<sup>-2</sup> y un flujo de aire a la entrada de la boquilla de 15 - 17 Lmin<sup>-1</sup>, ver las Tablas 3, 5 y 7.

En las Figuras 6, 9 y 12 se observa que la curva de concentración de saponinas en los residuos sólidos (polvos) en función al tiempo tiene forma acampanada. Al inicio, la concentración de saponinas es baja, pero va incrementando paulatinamente hasta alcanzar un valor máximo, y a partir de ese punto vuelve a bajar permanentemente hasta la conclusión del proceso de desaponificación de los granos de quinua. Este comportamiento se explica fundamentalmente porque: (1) no hubo una buena selección de la quinua, existen impurezas presentes con y en el grano, como restos de perigonio, tierra, ramas y otros, que son removidos al inicio del proceso y (2) el episperma que recubre la semilla de quinua está compuesto por 4 capas, las saponinas se encuentran localizadas en la capa externa [12-13], debido a la fricción y choques controlados entre granos en el LFTS la remoción de las capas del episperma es secuencial, las últimas capas son las últimas en removerse y son esencialmente material celular libre de saponinas.

La remoción de saponinas de la superficie del grano, en los primeros 5 minutos de procesamiento, es rápida y lineal, ver las Figuras 7, 10 y 13, este fenómeno se debe a que la capa externa del episperma es frágil en comparación con las otras 3 capas que son compactas y lisas [12-13]. A los 15 minutos de procesamiento los granos de quinua han alcanzado los niveles de aceptación del consumidor (< 0,12 %) [3]. Para un porcentaje mayor de remoción de saponinas se deberá incrementar el tiempo de tratamiento.

La pérdida de masa en el grano también es rápida en los primeros 5 minutos de procesamiento, ver las Figuras 8, 11 y 14. A los 15 minutos de procesamiento se tienen pérdidas de masa menores al 5 %. Se observa que existe relación entre la remoción de saponinas y la pérdida de masa.



**Figura 6** – Concentración de saponinas en los residuos sólidos vs tiempo de procesamiento de la Quinua Real Blanca.

En la Tabla 3 y la Figura 6 se puede ver que la máxima concentración de saponinas en los residuos sólidos de la Quinua Real Blanca es 4,88 %, a 5 minutos de procesamiento.

A ese tiempo de concentración máxima de saponinas en los residuos sólidos, se observa que el porcentaje de saponinas en el grano es 0,15 % y la pérdida de masa es 2,92 %, ver la Tabla 4 y las Figuras 7 y 8. Al no cumplir el grano de quinua con las normas de calidad, el mismo deberá ser tratado por más de 5 minutos, hasta alcanzar los niveles de saponinas requeridos por el cliente.

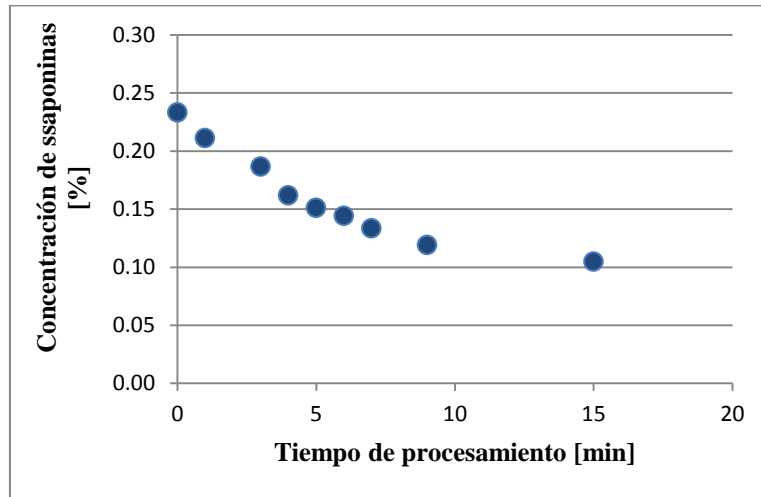
**TABLA 3 – EFECTO DEL TIEMPO DE PROCESAMIENTO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE LA QUINUA REAL BLANCA**

Tiempo de Procesamiento [min]	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]	Presión manométrica [kg/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de aire [L/min]
1	18,99	2,53	2,8	17
3	21,48	2,87	2,9	15
4	23,98	3,16	2,8	16
5	37,07	4,88	2,8	17
6	27,10	3,64	2,7	17
7	21,48	2,88	2,5	16
9	20,86	2,78	2,7	17
15	18,99	2,54	2,6	15

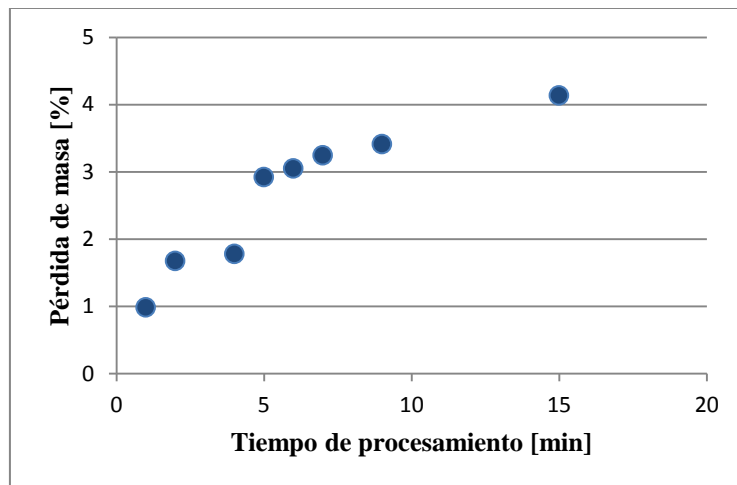
**TABLA 4 - EFECTO DEL TIEMPO DE PROCESAMIENTO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS Y EN LA PÉRDIDA DE MASA EN LOS GRANOS DE QUINUA REAL BLANCA**

Tiempo de Procesamiento [min]	Concentración de Saponinas [%]	Pérdida de Masa[%]
0	0,23	---
1	0,21	1,10
3	0,19	1,44
4	0,16	1,78
5	0,15	2,92
6	0,14	3,05
7	0,13	3,24
9	0,12	3,41
15	0,11	4,14





**Figura 7** – Concentración de saponinas en los granos de Quinoa Real Blanca versus tiempo de procesamiento.

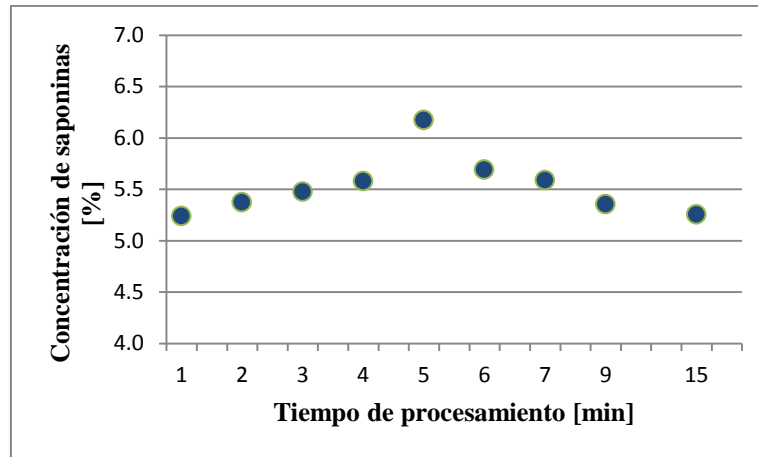


**Figura 8** – Pérdida de masa en los granos de Quinoa Real Blanca versus tiempo de procesamiento.

Para la Quinoa Real Amarilla se observa en la Tabla 5 y Figura 9 que la máxima concentración de saponinas en los residuos sólidos es 6,18 %, a los 5 minutos de procesamiento.

**TABLA 5 - EFECTO DEL TIEMPO DE PROCESAMIENTO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE LA QUINUA REAL AMARILLA**

Tiempo de procesamiento [min]	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]	Presión manométrica [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de aire [L/min]
1	39,56	5,24	2,8	17
2	40,19	5,38	2,8	19
3	40,81	5,48	2,7	18
4	42,68	5,58	2,8	18
5	45,80	6,18	2,7	18
6	42,68	5,69	2,6	17
7	42,06	5,59	2,8	19
9	39,98	5,36	2,5	17
15	39,56	5,26	2,7	17

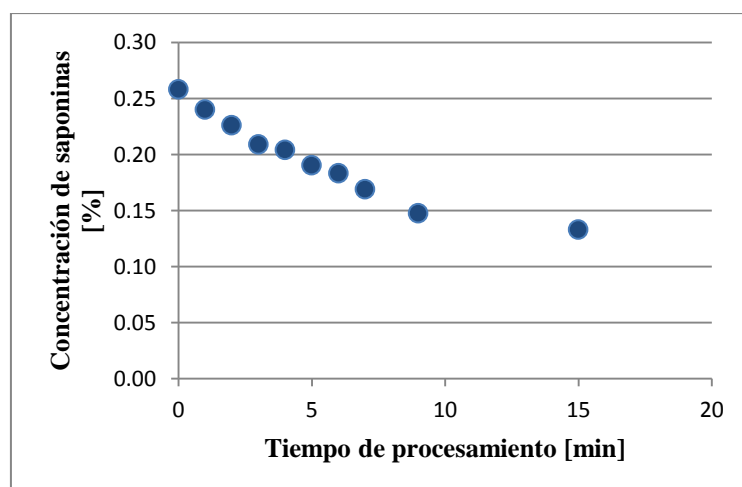


**Figura 9** – Concentración de saponinas en los residuos sólidos versus tiempo de procesamiento de los granos de Quinoa Real Amarilla.

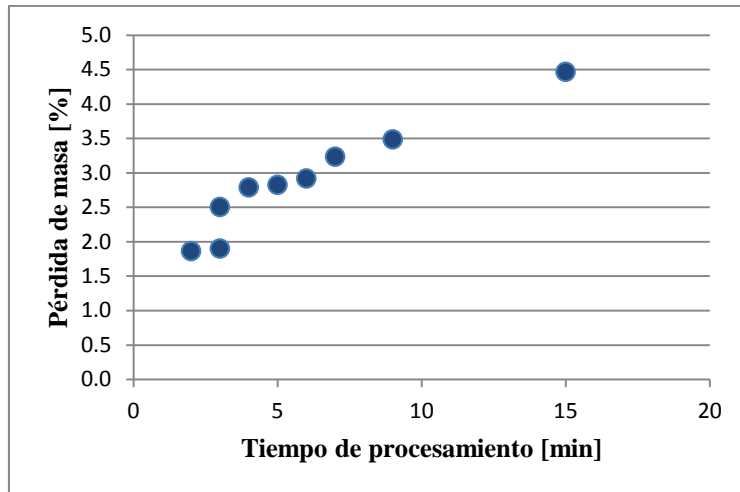
A los 5 minutos de procesamiento el porcentaje de saponinas en el grano es 0,23 % y la pérdida de masa es 2,83 %, ver la tabla 6 y las Figuras 10 y 11. En este caso, también, se debe continuar con el beneficiado del grano hasta lograr los niveles de saponinas que demanda el mercado.

**TABLA 6 - EFECTO DEL TIEMPO DE PROCESAMIENTO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS Y EN LA PÉRDIDA DE MASA EN LOS GRANOS DE QUINUA REAL AMARILLA**

Tiempo [min]	Concentración de saponinas [%]	Pérdida de masa [%]
0	0,26	---
1	0,24	0,98
2	0,32	1,67
3	0,21	1,90
4	0,24	2,79
5	0,23	2,83
6	0,22	2,92
7	0,17	3,24
9	0,19	3,48
15	0,16	4,46



**Figura 10** – Concentración de saponinas en los granos de Quinoa Real Amarilla versus tiempo de procesamiento

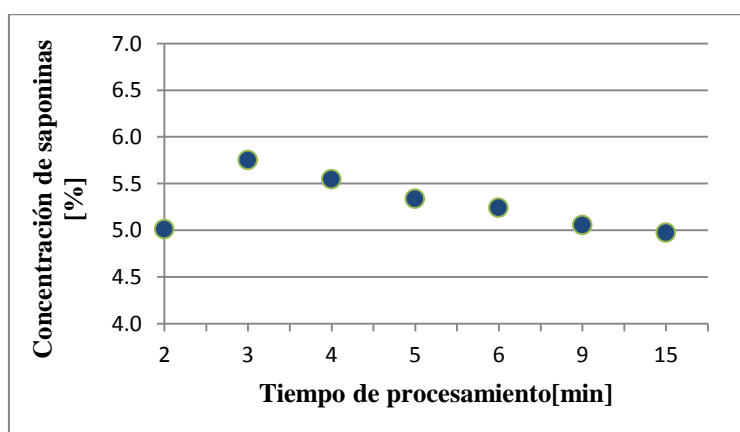


**Figura 11** – Pérdida de masa en los granos de Quinoa Real Amarilla versus tiempo de procesamiento.

La máxima concentración de saponinas en los residuos sólidos de la Quinoa Real Rosada es 5,18 %, a los 3 minutos de procesamiento, ver la Tabla 7 y Figura 12. Este tiempo es menor a los tiempos de los otros 2 ecotipos de Quinoa Real.

**TABLA 7 - EFECTO DEL TIEMPO DE PROCESAMIENTO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE LA QUINUA REAL ROSADA**

Tiempo de procesamiento [min]	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]	Presión manométrica [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de aire [L/min]
2	37,69	5,01	2,6	17
3	43,30	5,75	2,7	17
4	42,06	5,55	2,7	17
5	40,19	5,34	2,8	16
6	39,56	5,24	2,9	16
9	37,69	5,06	2,7	17
15	37,07	4,98	2,8	16



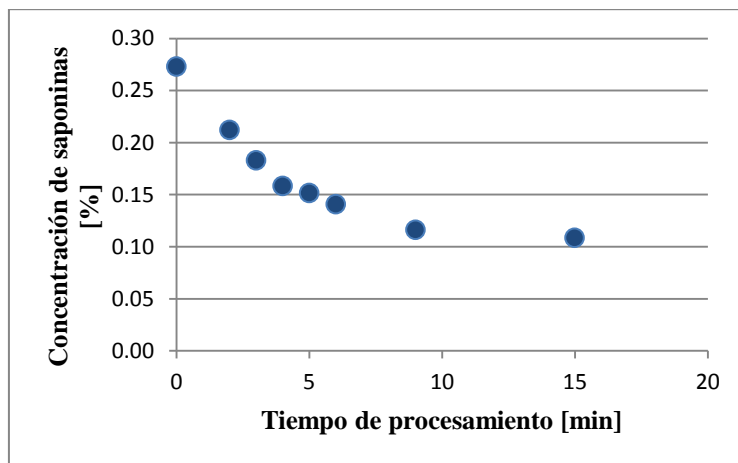
**Figura 12** – Concentración de saponinas en los residuos sólidos versus tiempo de procesamiento de los granos de Quinoa Real Rosada

Para este ecotipo de quinua, el porcentaje de saponinas en el grano es 0,18 % y la pérdida de masa es 2,52 %, a los 3 minutos de procesamiento, ver la Tabla 8 y las Figuras 13 y 14.

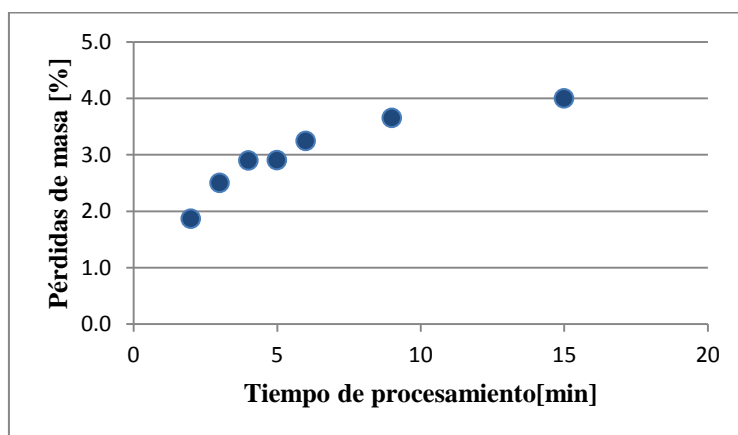
**TABLA 8 - EFECTO DEL TIEMPO DE PROCESAMIENTO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS Y EN LA PÉRDIDA DE MASA EN LOS GRANOS DE QUINUA REAL ROSADA**

Tiempo [min]	Concentración de saponinas [%]	Pérdida de masa [%]
0	0,27	
2	0,21	1,83
3	0,18	2,52
4	0,16	2,90
5	0,15	2,91
6	0,14	3,25
9	0,12	3,65
15	0,11	4,00

El contenido inicial de saponinas en el grano se refleja en el contenido de saponinas en los residuos sólidos, *e.g.* la Quinoa Real Blanca sin desaponificar tiene el menor contenido inicial de saponinas y sus residuos sólidos también tienen el menor contenido de saponinas, en comparación a los otros 2 ecotipos. Siguiendo esta lógica, los residuos sólidos de la Quinoa Real Rosada deberían tener el mayor contenido de saponinas, pero no es así, analizando la Figura 12 se observa que en un rango de tiempo el contenido de saponinas es bastante uniforme, con valores cercanos al valor máximo, lo que no pasa con el ecotipo Blanca, ver la Figura 6.



**Figura 13** – Concentración de saponinas en los granos de Quinoa Real Rosada versus tiempo de procesamiento.



**Figura 14** – Pérdida de masa en los granos de Quinoa Real Rosada versus tiempo de procesamiento.

El episperma de la Quinoa Real Rosada es más frágil que el de los otros ecotipos, por eso el tiempo correspondiente a la máxima concentración de saponinas es 3 minutos y se tiene mayores pérdidas de masa, *e.g.* para un tiempo de

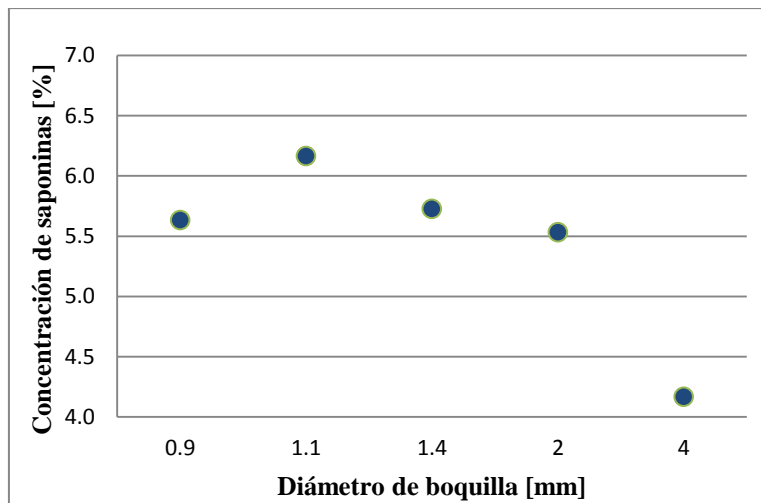
procesamiento de 5 minutos se tiene una pérdida de masa de 4,76 %. La Quinoa Real Amarilla es más dura. La estructura del episperma en los ecotipos se refleja en el contenido de saponinas y pérdida de masa en el grano.

**3.3.2. Factor diámetro de boquilla**

El diámetro de boquilla es una variable importante en la remoción de saponinas, ya que a menores diámetros de boquilla se tienen mayores velocidades lineales. Para realizar las pruebas experimentales se usó la Quinoa Real Amarilla, diámetro del LDTS de 7,5 cm, altura del lecho de 7,5 y tiempo de procesamiento de 5 minutos. En la Tabla 9 y la Figura 15 se observa que las boquillas de menor diámetro son mucho más eficientes en la remoción de saponinas, diámetros menores a 2 mm, obteniéndose porcentajes de saponina por encima a 5,5 %, aunque con consumos energéticos grandes, que no necesariamente son favorables para el proceso en su conjunto.

**TABLA 9 - EFECTO DEL DIÁMETRO DE BOQUILLA EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE LA QUINUA REAL AMARILLA**

Diámetro de Boquilla [mm]	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]	Presión manométrica [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de aire [L/min]
0,9	42,68	5,63	3,2	12
1,1	45,80	6,16	2,5	17
1,4	42,68	5,73	1,7	24
2	40,81	5,53	0,9	45
4	31,46	4,17	0,6	105



**Figura 15** – Concentración de saponinas en los granos de Quinoa Real Amarilla versus diámetro de boquilla.

Al haber un incremento en la energía cinética, así como en las fuerzas de fricción y choque entre granos, a diámetros de boquilla menores, las pérdidas de masa también son mayores, como se puede ver en la Tabla 10 y la Figura 16.

**TABLA 10 - EFECTO DEL DIÁMETRO DE BOQUILLA EN LA PÉRDIDA DE MASA EN LOS GRANOS DE QUINUA REAL AMARILLA**

Diámetro de Boquilla [mm]	Pérdida de masa [%]
0,9	4,08
1,1	3,87
1,4	3,56
2	2,77
4	2,06

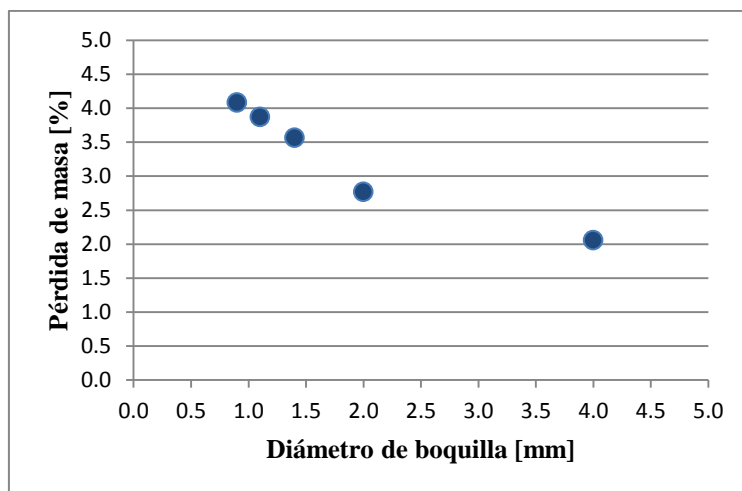


Figura 16 – Pérdida de masa en los granos de Quinoa Real Amarilla versus diámetro de boquilla.

Para un diámetro de 1,1 mm la presión manométrica es 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> y la pérdida de masa de 3,87 %, si la boquilla se incrementa a 4 mm, la presión manométrica y la pérdida de masa disminuyen en aproximadamente 4 y 2 veces, respectivamente.

### 3.3.3. Factor altura de lecho

Estas pruebas también se realizaron en un LFTS con un diámetro de 7,5 cm, diámetro de boquilla de 1,1 mm, tiempo de procesamiento de 5 minutos, ecotipo Quinoa Real Amarilla. En la Tabla 11 y la Figura 17, se observa que no hay una altura de lecho máxima, a medida que incrementa la altura de lecho en el LFTS, el contenido de saponinas en los residuos sólidos aumenta y en el grano de quinoa disminuye.

A mayores alturas de lecho se procesan mayores cantidades de materia prima, lo cual es favorable; sin embargo, en estas condiciones, el lecho tiende a ser inestable, e.g. a 17,5 cm el surtidor del lecho no es simétrico y su comportamiento es diferente al de los lechos estables.

TABLA 11 - EFECTO DE LA ALTURA DE LECHO EN EL CONTENIDO DE SAPONINAS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE LA QUINUA REAL AMARILLA

Altura de lecho [cm]	Concentración de saponinas [mg/L]	Porcentaje de saponinas [%]	Presión manométrica [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de aire [L/min]
7,5	39,56	5,36	2,5	17
12,5	40,81	5,45	2,7	20
15,0	40,83	5,53	2,9	25
17,5	41,43	5,60	3,4	30

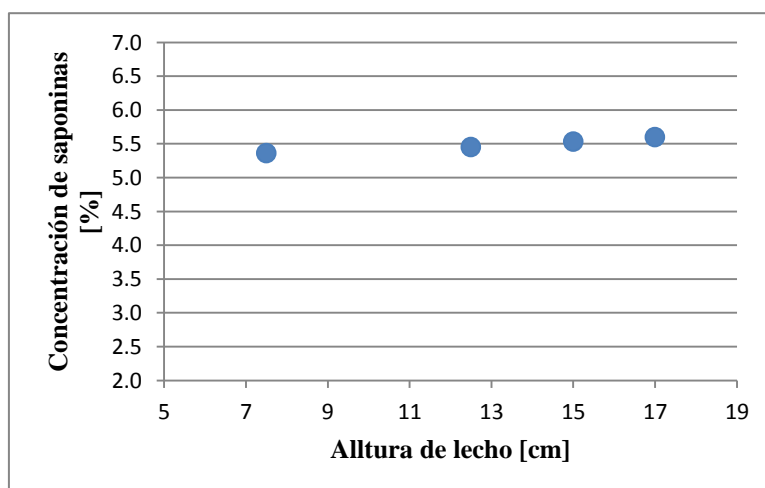
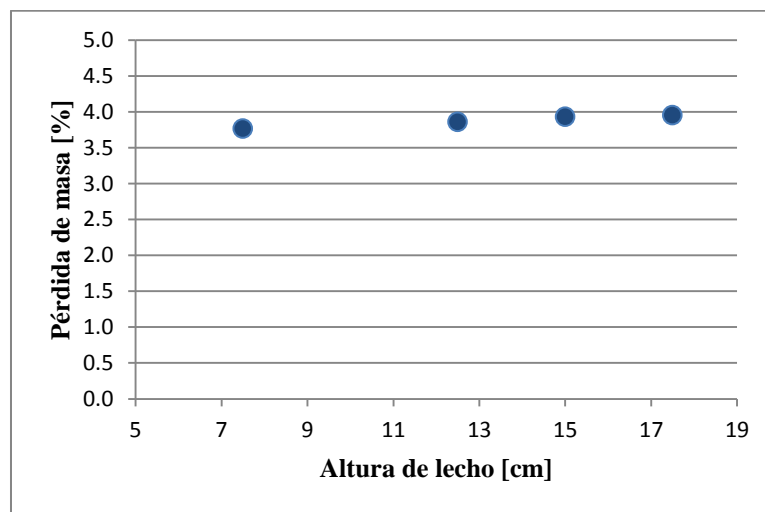


Figura 17 – Concentración de saponinas en los granos de Quinoa Real Amarilla versus altura de lecho.

Cuando se incrementa la altura de lecho, también se incrementa la pérdida de masa, esto se debe a que las fuerzas de fricción y choque son mayores, por tanto, podría ser desfavorable para la calidad final del grano beneficiado, ante la posibilidad de perder material nutritivo como proteínas y carbohidratos durante el proceso de remoción de las saponinas, ver la Tabla 12 y la Figura 18.

**TABLA 12 - EFECTO DE LA ALTURA DE LECHO EN LA PÉRDIDA DE MASA EN LOS GRANOS DE QUINUA REAL AMARILLA**

Altura de lecho [cm]	Pérdida de masa [%]
7,5	3,77
12,5	3,86
15	3,93
17,5	3,95



**Figura 18** – Pérdida de masa en los granos de Quinoa Real Amarilla versus altura de lecho.

Si bien existe una relación directa entre la altura de lecho y la remoción de saponinas, las diferencias de los valores obtenidos para una altura de lecho de 7,5 cm y 17,5 cm son mínimas.

### 3.3.4. Factor Ecotipo de Quinoa Real

El ecotipo también es una variable que influye en el proceso de remoción de las saponinas, se ha observado que en algunos casos el episperma es frágil (Rosada) y en otros casos no (Amarilla), ver la Tabla 13. Durante la determinación del contenido de saponinas por el método de la espuma, también se observó que las saponinas forman diferentes tipos de espuma, las saponinas de la Blanca forman una espuma más compacta y homogénea. En la literatura se reporta que las saponinas de la quinoa de color blanco y la de colores son diferentes [8].

**TABLA 13 – EFECTO DEL ECOTIPO DE QUINUA REAL EN LA PÉRDIDA DE MASA DE LOS GRANOS DE QUINUA**

Ecotipo Quinoa Real	Tiempo de procesamiento [min]	Pérdida de Masa [%]
Blanca	5	3,70
Amarilla	5	3,46
Rosada	5	4,76

### 3.3.5. Pruebas experimentales adicionales

Las empresas beneficiadoras procesan la mayoría de las veces mezclas de ecotipos, siendo las proporciones más comunes: 50 % Blanca: 30 % Amarilla: 20 % Rosada. En este sentido, con fines comparativos, también se corrió una muestra (mezcla), obteniéndose una concentración de saponinas en los residuos sólidos de 4,60 %. El valor está dentro del rango de concentraciones determinado para los 3 ecotipos de manera individual.

También se corrió una muestra facilitada por una empresa beneficiadora de El Alto, que cuenta con la tecnología del CPTS. Los residuos sólidos provienen de la etapa del escarificado, determinándose que la concentración de saponinas en la muestra es 3,90 %. Se debe mencionar que en el escarificado, se remueve sólo una parte de las saponinas y que el resto es removido en el lavado. En el beneficiado en seco empleando con un LFTS, se tienen mayores cantidades de residuos sólidos a mayores concentraciones de saponinas.

Finalmente, se corrió una muestra seleccionada de Quinoa Real Amarilla, para evaluar el efecto de las impurezas en la concentración de saponinas. Si bien la materia prima con la que se trabajó era quinoa previamente seleccionada, se volvió a seleccionar y se retiraron impurezas que aún estaban presentes como: restos de perigonio, quinuas inmaduras, piedras, ramas, pajas y otros, siendo el total de impurezas de aproximadamente el 3 % de la masa inicial. Los residuos sólidos obtenidos a partir de la quinoa que se volvió a seleccionar tienen una concentración de saponinas de 6,60 %, mucho mayor a los valores obtenidos cuando se usó directamente la materia prima comprada.

Todas las determinaciones mencionadas se realizaron con un diámetro de boquilla de 1,1 mm, altura de lecho de 7,5 cm y tiempo de procesamiento de 5 minutos.

## 4. CONCLUSIONES

A continuación se presenta las conclusiones más importantes:

- Los métodos para la determinación del contenido de saponinas, Método de la Espuma y Espectrofotométrico, tienen una muy buena correlación y reproducibilidad.
- Los contenidos de saponinas iniciales de los ecotipos con los que se trabajó, Quinoa Real Blanca, Amarilla y Rosada, son 0,23 %, 0,26 % y 0,28 % respectivamente. Al estar estos valores por encima del valor de aceptación del consumidor (0,12 %) son clasificadas como quinuas amargas y las saponinas deben ser removidas del episperma del grano.
- Las variables (factores) más importantes en el proceso de remoción de saponinas de la superficie del grano de quinoa son el tiempo de procesamiento, el diámetro de boquilla y el ecotipo. La altura de lecho es otra variable que influye pero en menor grado.
- Las máximas concentraciones de saponinas, en los residuos sólidos, se obtienen en los primeros 5 minutos (Quinoa Real Blanca y Amarilla) y primeros 3 minutos (Quinoa Real Rosada). En ese periodo de tiempo la concentración de saponinas está entre 4,88 y 6,12 % y los granos de quinoa aún no tienen los niveles de saponinas requeridos.
- Las pérdidas de masa en los granos de quinoa se incrementan cuando se usan boquillas de diámetros menores a 2 mm y alturas de lecho mayores a 7,5 cm. En esas condiciones las pérdidas de masa y el consumo energético son importantes.
- Las concentraciones de saponinas en los residuos sólidos, usando el LFTS, son mayores al de los residuos provenientes del escarificado de un proceso convencional de desaponificación.
- La buena selección inicial de los granos de quinoa para remover las impurezas presentes es importante, ya que repercute de manera directa en la concentración de saponinas en los residuos sólidos, a mayor contenido de impurezas menor será la concentración final de saponinas.

El empleo de un lecho fluidizado de tipo surtidor en el beneficiado de ecotipos y variedades de quinoa amarga, permite la recuperación total de las saponinas, obteniéndose fracciones de residuos sólidos con contenidos altos de saponinas, que tienen un mejor precio en el mercado.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Mayor de San Andrés por la colaboración brindada.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. J. Koziol. "Chemical Composition and Nutritional Evaluation of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)." *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 5, pp. 35-68, 1992.
- [2] R. Jaldín. Producción de quinua en Oruro y Potosí en Estados de investigación temática PIEB. Programa de Investigación Estratégica en Bolivia, pp. 7-22, 2010.
- [3] C. Nieto y R. Valdivia. Libro de la Quinoa, Documento FAO. Disponible en: <http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro03/cap1.htm>. [10 Julio 2009].
- [4] Madl, T., Sterk, H. & Mittelbach, M. (2006). Tandem Mass Spectrometric Analysis of a Complex Triterpene Saponin Mixture of *Chenopodium quinoa*. *American Society for Mass Spectrometry*, 17, pp. 795-806.
- [5] R. Repo-Carrasco. Valor Nutricional y Usos de la Quinoa (*Chenopodium quinoa*) y de la Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). [en línea]. Disponible en: <http://www.scribd.com/doc/12412360/Valor-Nutricional-y-Usos-de-La-Quinuay-la-Kaniwa>. [27 Septiembre 2010].
- [6] T. Kuljanabhagavad and M. "Wink. Biological activities and chemistry of saponins from *Chenopodium quinoa* Willd." *Phytochem Rev.*, 8, pp. 473-490, 2009.
- [7] Y. Flores et al. Oleanane-type Triterpenes and Derivatives from Seed Coat of Bolivian *Chenopodium Quinoa* Genotype "Salar" [en línea]. Disponible en: [http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0250-54602005000100011&lng=es&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0250-54602005000100011&lng=es&nrm=iso&tlng=en) [17 Diciembre 2011].
- [8] R. El Hafid et al. Quinoa...The Next Cinderella Crop for Alberta? [en línea]. Disponible en: [http://www1.agric.gov.ab.ca/\\$department/deptdocs.nsf/all/afu9961/\\$FILE/quinoa\\_final\\_report\\_june\\_05.pdf](http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/afu9961/$FILE/quinoa_final_report_june_05.pdf) [17 Diciembre 2011].
- [9] J. Ruales. "Development of an infant food from quinoa *Chenopodium quinoa* Willd, Technological aspects and nutritional consequences." *Doctoral Thesis*, University of Lund, Sweden, 1992.
- [10] R. Escalera et al. "Desarrollo y Desempeño de un proceso de beneficiado en seco de variedades amargas de quinua basado en la aplicación de un lecho fluidizado de tipo surtidor (LFTS)." *Investigación & Desarrollo*, vol. 10, pp. 5-22, 2010.
- [11] C. Quiroga y R. Escalera. "Evaluación de la calidad nutricional y morfología del grano de variedades amargas de quinua beneficiadas en seco, mediante el novedoso empleo de un reactor de lecho fluidizado de tipo surtidor." *Investigación & Desarrollo*, 10, pp. 23-36, 2010.
- [12] S. Villacorta y V. Talavera. "Anatomía del Grano de Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Wild.)." *Anales Científicos UNA*, vol. 14, pp. 39-45, 1976.
- [13] P. Jiménez et al. "Caracterización Química y Estructural de Semillas de Quinoa Variedad CICA." *Memoria Resúmenes III Congreso Mundial de Quinoa (CD)*, Oruro – Bolivia, 2010.
- [14] Instituto Boliviano de Normalización y Calidad, IBNORCA (1996). Norma Boliviana NB 683, Cereales – Quinoa en grano – Determinación del contenido de saponinas – Método de la espuma.
- [15] Y. Monje y J. Raffailac. Determinación de Saponina Total en Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) Método Espectrofotométrico. Memoria IV Congreso Nacional de la Asociación Boliviana de Protección Vegetal, pp. 217, 2006.