

Artículo original

Isotermas de Desorción en Granos de Amaranto

Desorption Isotherms in Amaranth Grains

Ethel N. Coscarello, María Laura Gómez Castro, Claudia C. Larregain y Roberto J. Aguerre

Laboratorio de Investigación de Agroalimentos, Universidad de Morón

Manuscrito recibido: 28 de octubre de 2022; aceptado para publicación: 23 de febrero de 2023

Autor de Contacto: Dr. Roberto J. Aguerre. Laboratorio de Investigación de Agroalimentos, Universidad de Morón, Machado 914, Morón (B1708EOH), Buenos Aires, Argentina

E-mail: rjaguerre@gmail.com

Resumen

Se midieron los valores de equilibrio de desorción de agua en granos de amaranto (*Amaranthus cruentus* L.) en el rango de actividad de agua de 0.1075 a 0.8232 y temperatura de 40 a 70 °C. Se evaluaron seis ecuaciones de isotermas por su capacidad para ajustarse a los datos de sorción de la bibliografía (Bradley, 1936; Henderson, 1952; Guggenheim, y col., 1966; Aguerre y col., 1989; Lewicki, 2000; Pantuso y col., 2014). La bondad de ajuste para cada ecuación de isoterma se cuantificó a través del coeficiente de determinación (R^2) y el módulo de desviación porcentual relativa ($E\%$). Las ecuaciones usadas muestran un buen ajuste con los valores experimentales en todo el rango de a_w y temperatura. El conocimiento de las relaciones de contenido de humedad de equilibrio / actividad de agua es esencial para diseñar y optimizar las operaciones post-cosecha, como secado, almacenamiento, manejo y procesamiento de granos de amaranto.

Palabras clave: amaranto, agua, equilibrio, desorción

Abstract

*The equilibrium values of water sorption in amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) grains were measured in the water activity range of 0.1075 to 0.8232 and temperature of 40 to 70 °C. Six isotherm equations were evaluated for their ability to fit sorption data from the literature (Bradley, 1936; Henderson, 1952; Guggenheim, y col., 1966; Aguerre y col., 1989; Lewicki, 2000; Pantuso y col., 2014). The goodness of fit for each isotherm equation was quantified through the coefficient of determination (R^2) and the relative percentage deviation module ($E\%$). The applications used show a good fit with the experimental values in the a_w range of 0.1075 to 0.8232. Knowledge of equilibrium moisture content/water activity relationships is essential for designing and optimizing post-harvest operations such as drying, storage, handling, and processing of amaranth grains.*

Key words: amaranth, water, equilibrium, desorption

DOI: <http://doi.org/10.34073/310>

INTRODUCCIÓN

El amaranto es un cultivo muy versátil de alta consideración en los pueblos precolombinos desde hace más de 7000 años (Zhu, 2017). Soporta una amplia gama de condiciones agroclimáticas; resiste sequías, calor y plagas y se adapta fácilmente a nuevos entornos, incluyendo algunos que son inhóspitos para los cereales convencionales (Brenner y col., 2000; Salcedo-Chávez y col., 2002; Thanapornpoonpong y col., 2008; Singh y Singh, 2011).

Se conocen hoy alrededor de 69 géneros de amaranto y más de 800 especies cultivadas y utilizadas como alimento para consumo humano y de ganado, o como planta ornamental. Las especies cultivadas actualmente en Asia y África se utilizan principalmente como verdura (*Amaranthus blitrus*, *Amaranthus tricolor*, *Amaranthus dubius* y *Amaranthus edulis*), mientras que las especies americanas se cultivan para el uso del grano (*Amaranthus caudatus*, *Amaranthus hypochondriacus*, *Amaranthus cruentus*, *Amaranthus hybridus* y *Amaranthus mantegazzianus*).

El grano de Amaranto, cultivado a escala familiar, está expuesto al aire ambiente y se seca naturalmente. Cuando se cultiva a gran escala, si se cosechan las plantas totalmente secas, existe una pérdida de rendimiento importante debido a daño por acción del viento y rotura del grano. Alternativamente, si el amaranto se cosecha con un contenido de humedad de alrededor del 30% o más, para asegurar la buena conservación, es necesario el secado artificial para reducir el nivel de humedad al 10-12% (Weber, 1987).

Es necesario conocer las relaciones de equilibrio entre las semillas de amaranto y el aire húmedo usado en el secado para interpretar adecuadamente los mecanismos que contribuyen a la cinética de las operaciones de deshidratación y para la selección de las condiciones de humedad y temperatura más adecuadas para el almacenamiento del producto deshidratado. (Labuza y col., 1970; Karel 1975).

Existe poca información disponible en la bibliografía sobre el equilibrio de desorción de agua en amaranto (Polio y col., 1998; Pagano y Mascheroni, 2005.)

Los objetivos de este estudio fueron: proporcionar datos experimentales confiables para las características de sorción de los granos de amaranto en el rango de 40 a 70 °C y modelar los mismos mediante relaciones matemáticas disponibles en la literatura para el fenómeno de sorción física.

MATERIALES Y MÉTODOS

El grano de amaranto (*Amaranthus cruentus* L.) fue provisto por Cereales Naturales S.R.L (Buenos Aires, Argentina) el cual se cosechó al oeste de la provincia de Buenos Aires. Los granos se tamizaron con el fin de remover el material extraño y luego se almacenaron en bolsas de polietileno a 4°C hasta su uso.

Para los ensayos de desorción, se hidrató una muestra de unos 400 g hasta el 19 % de humedad en base seca (b.s.). Para ello se pulverizó agua sobre el material, controlando gravimétricamente la cantidad añadida. El agua añadida se calculó mediante un balance de masa. El material rehumedecido se colocó en recipientes tapados que se enfriaron en un refrigerador a 3-5°C, mezclándolos cada 8 h durante 2 días para asegurar un contenido de humedad uniforme. No se observó crecimiento de moho.

Para determinar las isotermas de desorción se utilizó el método estático gravimétrico, con soluciones salinas saturadas (ver Tabla 1) para mantener actividades de agua constantes (Greenspan, 1977; Labuza, Kaanane, y Chen, 1985), se utilizaron ocho sales distintas para obtener los contenidos de humedad de equilibrio en cada una de las cuatro temperaturas estudiadas (40, 50, 60, y 70 °C).

Los ensayos se realizaron sobre muestras de aproximadamente 3 g cada una; que se colocaron en desecadores con soluciones salinas saturadas de humedad relativa conocida, a las que se les añadió sal adicional, cuya presencia como material sumergido no disuelto durante los ensayos indicó que la saturación se mantenía. Las diferentes sales utilizadas en este trabajo permitieron analizar un rango de actividades de agua de 0.1075 a 0.8232. Los desecadores se evacuaron y colocaron en gabinetes a temperatura constante ($\pm 0.5^\circ \text{C}$), donde las muestras se deshidrataron hasta alcanzar el contenido de humedad de equilibrio. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando cuatro mediciones de peso consecutivas, cada 24 horas, dieron la misma lectura. Los resultados se expresaron en gramos de agua por cada 100 gramos de materia seca. Las mediciones se realizaron por triplicado y se calculó el valor promedio.

El contenido de humedad se determinó mediante el método de horno de vacío (AOAC, 1980). La muestra se secó hasta peso constante a $103.0 \pm 0.5^\circ \text{C}$.

Tabla 1: Humedad relativa de equilibrio (%) producida por ocho soluciones salinas saturadas.

Sal	40°C	50°C	60°C	70°C
LiCl	11.21	11.10	10.95	10.75
KF	22.68	20.80	20.77	21.74
MgCl ₂	31.60	30.54	29.26	27.77
NaBr	53.17	50.93	49.66	49.70
KI	66.09	64.49	63.11	61.93
NaNO ₃	71.00	69.04	67.35	66.04
NaCl	74.68	74.43	74.50	75.06
KCl	82.32	81.20	80.25	79.49

Fuente: Greenspan, L., 1977

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los resultados obtenidos se graficó la curva de desorción de agua a cada temperatura (Figura 1). Las isotermas son sigmoideas, tipo II de acuerdo a la clasificación de BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller, 1940)

Se puede ver que para el rango de actividad del agua investigado, el efecto de la temperatura está de acuerdo con el hecho generalmente observado de que la actividad de agua

aumenta a medida que aumenta la temperatura, a un contenido de humedad dado.

El ajuste de los datos experimentales se realizó utilizando relaciones matemáticas disponibles en la literatura. Las ecuaciones utilizadas para describir las isotermas de desorción de amaranto en el rango 40-70 °C se muestran en la Tabla 2. Para las ecuaciones enumeradas, m es el contenido de humedad de equilibrio (b.s.) y a_w es la actividad del agua. Las tres primeras ecuaciones están basadas en el modelo de BET, con diferentes suposiciones en la estructura de la multicapa adsorbida (Aguerre y col., 1989; Guggenheim, y col, 1966; Pantuso y col, 2014). La ecuación (2) es la conocida ecuación de GAB, ampliamente usada en la bibliografía. Se ha recomendado como modelo estándar para su uso en laboratorios de alimentos en Europa (Wolf y col., 1985).

La ecuación (4) (Lewicki, 2000) desarrollado sobre la base de la ley de Raoult, es análoga a la ecuación de Oswin (1946).

La ecuación (5) (Bradley, 1936), no aplicable a bajas actividades de agua ($a_w < 0.1$), y la ecuación (6) (Henderson, 1952) se han utilizado con éxito para modelar datos de equilibrio de sorción de agua en granos y semillas. Las constantes k_1 y k_2 de estas tres últimas ecuaciones son empíricas.

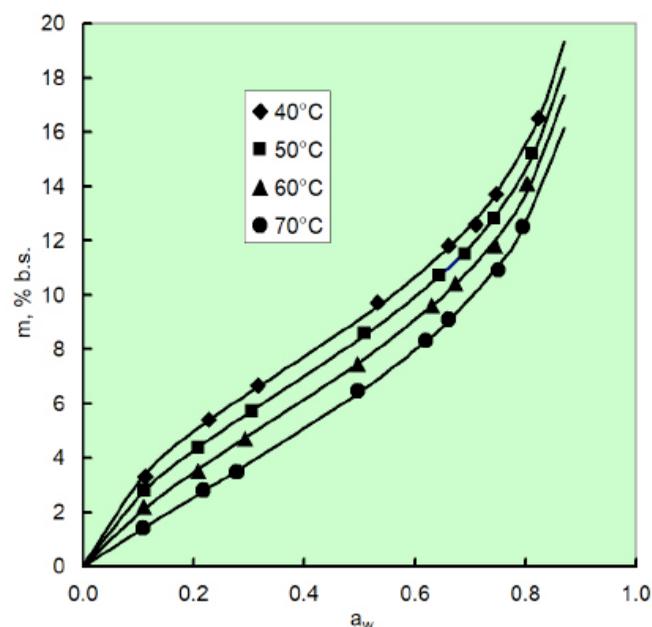


Figura 1: Influencia de la temperatura en las isotermas de desorción del amaranto modelizadas mediante la ecuación (6)

Tabla 2. Modelos matemáticos utilizados para describir los datos de equilibrio de desorción del amaranto.

Modelo matemático	Ref.
$m = \frac{C m_w - a_w}{(1 - a_w) (1 - C \ln (1 - a_w))} \quad (1)$	Aguerre y col. (1989)
$m = \frac{C k m_w a_w}{(1 - k a_w) (1 - k a_w + C k a_w)} \quad (2)$	Guggenheim, y col. (1966)
$m = \frac{C m_w a_w (1 - \alpha a_w^n)}{(1 - a_w) (1 - a_w + C a_w)} \quad (3)$	Pantuso y col. (2014)
$m = k_1 \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{k_2 - 1} \quad (4)$	Lewicki, P. P. (2000)
$\ln a_w = k_1 k_2^m \quad (5)$	Bradley, R. S. (1936)
$a_w = 1 - \exp (-k_1 m^{k_2}) \quad (6)$	Henderson, S.M. (1952)

La bondad del ajuste para cada modelo usado se evaluó a través del coeficiente de determinación (R^2), y del módulo de desviación porcentual relativa ($E\%$).

El coeficiente R^2 se usa con frecuencia para juzgar si el modelo representa correctamente los datos, lo que implica que si el coeficiente de correlación es cercano a uno, el modelo es adecuado. Este parámetro se define como:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (m_{i,obs} - m_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^n (m_{i,obs} - m_{ave})^2} \quad (7)$$

El módulo de desviación porcentual relativa ($E\%$).

$$E\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{m_{i,obs} - m_{i,calc}}{m_{i,obs}} \right| \quad (8)$$

donde

$m_{i,obs}$ es el contenido de humedad experimental observado para a_{wi} ,

$m_{i,calc}$ es el valor estimado en a_{wi} , y

m_{ave} es la media de los valores observados.

En la Tabla 3 se muestra el resultado del modelado de los valores experimentales utilizando las ecuaciones de la tabla 2. Las ecuaciones (1) (2) y (3) muestran una reducción de los valores de los parámetros C y m_m al aumentar la temperatura. El parámetro k en la ecuación (2) se incrementa ligeramente con la temperatura, mientras que, en la ecuación (3) los parámetros α y n no muestran dependencia con la temperatura.

Los parámetros k_1 y k_2 en las ecuaciones (4) (5) y (6) presentan dependencia con la temperatura.

Tabla 3. Valores de los parámetros de isothermas de desorción para amaranto a 40, 50, 60 y 70°C

	T	40°C	50°C	60°C	70°C
<i>Ec (1)</i>	<i>C</i>	11,3226	7,1067	4,3651	2,5480
	<i>m_m</i>	6,8322	6,6186	6,5813	6,5960
	<i>R²</i>	0,9931	0,9941	0,9947	0,9889
	<i>E%</i>	6,1196	4,8531	3,9911	4,6847
<i>Ec (2)</i>	<i>C</i>	9,1281	7,4812	5,4876	3,7279
	<i>m_m</i>	6,9403	6,3845	5,8928	5,3578
	<i>k</i>	0,7245	0,7459	0,7682	0,7970
	<i>R²</i>	0,9848	0,9893	0,9487	0,9697
	<i>E%</i>	1,6760	0,9826	1,3379	2,3854
<i>Ec (3)</i>	<i>C</i>	8,0195	6,0230	4,1995	2,6468
	<i>m_m</i>	6,0467	5,7735	5,5122	5,2322
	<i>α</i>	0,8030	0,8030	0,8030	0,8030
	<i>n</i>	2,3800	2,3800	2,3800	2,3800
	<i>R²</i>	0,9992	0,9996	0,9973	0,9980
	<i>E%</i>	1,1300	0,6533	1,3714	0,8466
<i>Ec (4)</i>	<i>k₁</i>	8,7677	7,9694	7,0454	6,1016
	<i>k₂</i>	0,5691	0,5321	0,4743	0,4180
	<i>R²</i>	0,9920	0,9942	0,9942	0,9937
	<i>E%</i>	3,9851	3,6568	4,0668	6,8110
<i>Ec (5)</i>	<i>k₁</i>	4,0228	3,6232	3,1466	2,7241
	<i>k₂</i>	0,8274	0,8238	0,8217	0,8150
	<i>R²</i>	0,9964	0,9970	0,9949	0,9957
	<i>E%</i>	1,9962	2,3869	4,1193	6,0003
<i>Ec (6)</i>	<i>k₁</i>	0,0147	0,0224	0,0381	0,0723
	<i>k₂</i>	1,7266	1,6061	1,4371	1,2228
	<i>R²</i>	0,9977	0,9990	0,9993	0,9991
	<i>E%</i>	2,2276	1,3240	1,3247	1,7575

Dado que el coeficiente R^2 en todos los casos es mayor que 0,94 las ecuaciones seleccionadas representan correctamente los datos. El análisis comparativo de los valores observados del coeficiente de determinación (R^2) y el módulo de desviación porcentual relativa ($E\%$), muestra que las ecuaciones (3) y (6) son las más adecuadas para el modelizado de los valores experimentales del equilibrio sorcional.

CONCLUSIONES

En este estudio se determinaron las isothermas de desorción del amaranto en el rango de temperaturas comúnmente utilizado en el secado industrial por el método gravimétrico estático. Las isothermas de desorción para el rango de temperaturas entre 40 y 70 °C presentaron una forma sigmoidea (Tipo II) característica de los cereales, observándose un claro efecto de la temperatura. Para el mismo contenido de humedad, la actividad del agua aumenta con la temperatura. Entre las ecuaciones de isothermas probadas en este estudio, las ecuaciones (3) y (6) son las más adecuadas para el modelizado de los datos experimentales de la desorción de agua. Los parámetros α y n no muestran dependencia con la temperatura; los parámetros C y m_m varían monótona y cuasilinealmente con la temperatura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguerre, R.J., Suarez, C., Viollaz, P.E., 1989. *New BET type multilayer sorption isotherms. Part I: Theoretical derivation of the model.* - Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie/FST 22,188-191
- AOAC, 1980. *Official Methods of Analysis*, thirteenth ed. Association of Oficial Analytical Chemists, Washington DC.
- Bradley, R.S. 1936, *Polymolecular adsorbed films. Part I. The adsorption of argon on salt crystals at low temperatures, and the determination of surface fields.* J. Chem Soc., 58, 1467 - 1474
- Brenner D, Baltensperger D, Kulakow P, Lehmann J, Myers R, Slabbert M, Sleugh B., 2000. *Genetic resources and breeding of Amaranthus.* Plant Breed Rev 19:227–285
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., y Teller, E. 1940. *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.* Journal of the American Chemical Society, 62(7), 1723–1732.
- Greenspan, L., 1977. *Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions,* Journal of Research of the National Bureau of Standards – A Physics and Chemistry, 81A, 89–96
- Guggenheim, E.A., Anderson, R.B. y de Boer, J.H. 1966. *Applications of Statistical Mechanics.* Clarendon Press, Oxford.
- Henderson, S.M., 1952, *A basic concept of equilibrium moisture,* Agric Engng, 33: 29–32.

- Karel, M. 1975. *Stability of low and intermediate moisture foods*. In: *Freeze Drying and Advanced Food Technology*. Academic Press: New York.
- Labuza T.P., Kaanane A, y Chen J.Y. 1985. *Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods*. Journal of Food Science. 50:385-391
- Labuza, T.P., Tannenbaum, S.R., y Karel, M. 1970. Water content stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. Food Technol. 24(5):35-42. -
- Lewicki, P.P. 2000. *Raoult's law based food water sorption isotherm*. Journal of Food Engineering, 43(1), 31–40.
- Oswin, C.R., 1946. *The Kinetics of Package Life III: The Isotherms*. Journal of Chemical Industry, 65: 419–423.
- Pagano, A. M., y Mascheroni, R. H. 2005. Sorption isotherms for amaranth grains. Journal of Food Engineering, 67(4), 441–450.
- Pantuso F.S., Tolaba M.P., y Aguerre R.J. 2014. *A BET approach to multilayer adsorption in swelling products*. Journal of Food Engineering 122: 68–71.
- Pollio, M. L., Tolaba, M. P., y Suárez, C. 1998 Measuring and Modeling Grain Sorption Equilibria of Amaranth Grains Cereal Chem. 75(3):297-300
- Salcedo-Chavez, B., Osuna-Castro, J.A., Guevara-Lara, F., Dominguez, J. y Paredes-Lopez, O. 2002. *Optimization of the isoelectric precipitation method to obtain protein isolates from amaranth (Amaranthus cruentus) seeds*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 6515–6520.
- Singh, N. y Singh, P. 2011. *Amaranth: potential source for flour enrichment*. In: *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention* Edited by V. R. Preedy, R. R. Watson & V. B. Patel. London, Burlington, San Diego: Academic Press, Elsevier.
- Thanapornpoonpong, S.N., Vearasilp, S., Pawelzik, E. y Gorinstein, S. 2008. *Influence of various nitrogen applications on protein and amino acid profiles of amaranth and quinoa*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, 11464–11470.
- Weber L.E., 1987. *Amaranth Grain Production Guide*. Rodale Research Center. Rodale Press Inc., PA, USA
- Wolf, W.; Spiess, W.E.L. y Jung, G. 1985. *Sorption Isotherm and Water Activity of Food Materials*. Elsevier Science Publishing Co., New York.
- Zhu, F. 2017 *Structure, Physicochemical Properties, and Applications of Amaranth Starch*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 57(2):313-325