



DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE SECADO POR ASPERSIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE EXTRACTO SECO RICO EN SAPONINAS DE RESIDUOS DE ESCARIFICADO DE QUINUA

Received 04 22 2022
Accepted 10 24 2022
Published 10 30 2022

Vol. 39, No.4, pp. 94-105, Sep./Oct.2022
Revista Boliviana de Química

39(4), 94-105, Sep./Oct. 2022
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.39.4.1



Full original article

Peer-reviewed

Silvia E. Ramos^{1, 2,*}, Abel Gutiérrez², Yonny Flores², Maribel Lozano², Lizzet Chura¹, Rocío Mamani¹, Heriberto Castañeta¹, Giovanna R. Almanza²

¹ Laboratorio de Físicoquímica, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Carrera de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Puras y Naturales FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Ciudad Universitaria Cota Cota, Tel. +59122792238, La Paz-Bolivia, <http://www.iiq.umsa.bo>.

² Laboratorio de Bioorgánica, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Carrera de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Puras y Naturales FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Ciudad Universitaria Cota Cota, Tel. +59122792238, La Paz-Bolivia, <http://www.iiq.umsa.bo>.

Keywords: *Spray Drying, Saponins, Hydroalcoholic Extract, Chenopodium quinoa Residues*

Palabras clave: *Secado por Aspersión, Saponinas, Extracto Hidroalcohólico, Residuos de Chenopodium quinoa*

ABSTRACT

Determination of spray-drying parameters to obtain a dry extract rich in saponins from quinoa scarified residues.

Quinoa scarification residues are generated in large quantities in Bolivia and have a high content of saponins, compounds with various properties that give them a potential use in cosmetics, agriculture, health and others. For this reason, it is important to have methods to obtain dry extracts rich in saponins from these residues. In the present work, we determined some parameters for spray-drying the aqueous residual extract from a hydroalcoholic extraction process: EtOH:H₂O (50:50) for 72 h, followed by removal of EtOH by rota-evaporation. For this, a 2³ factorial experimental design was used, taking as independent variables: the concentration of the residual aqueous extract, the drying temperature and the speed of the air flow. It was determined that the significant variables to obtain a higher extraction yield in the spray drying process are: the drying temperature (100°C) and the speed of the air flow (4192 rpm), with a feed flow of 8.0mL/min. The dry product obtained has a yield of 27.6% respect of quinoa residues and



68.73% of saponins. The spray-drying technique presented some advantages over the lyophilisation, such as the higher percentage of saponins in the dry extract and the shorter time used for drying.

*Correspondent autor: silvia.rp.qmc@gmail.com

RESUMEN

Los residuos de escarificado de quinua se generan en gran cantidad en Bolivia y tienen un alto contenido de saponinas, compuestos con diversas propiedades que les dan un potencial uso en cosmética, agricultura, salud y otros. Por esta razón, es importante contar con métodos para obtener extractos secos ricos en saponinas a partir de estos residuos. En el presente trabajo, se han determinado los parámetros para el secado por aspersión de un extracto acuoso residual de un proceso de extracción hidroalcohólico EtOH:H₂O (50:50) por 72 h, seguido de una eliminación del EtOH por rotaevaporación. Para esto, se utilizó un diseño experimental factorial 2³, tomando como variables independientes: la concentración del extracto acuoso residual, la temperatura de secado y la velocidad del flujo de aire. Se determinó que las variables significativas para obtener un mayor rendimiento de extracción en el proceso de secado por aspersión son: la temperatura de secado (100°C) y la velocidad del flujo del aire (4192 rpm), con un flujo de alimentación de 8.0 mL/min. El producto seco obtenido tiene un rendimiento de 27.6% respecto a los residuos de quinua y 68.73 % de saponinas. La técnica de secado por aspersión presentó algunas ventajas respecto a la técnica de secado por liofilización, como el mayor porcentaje de saponinas en el extracto seco obtenido y el menor tiempo empleado para el secado.

INTRODUCCIÓN

Bolivia es un país con una enorme riqueza en biodiversidad, ecosistemas y variabilidad genética. Esto permite el desarrollo de una agricultura altamente diversificada, como los cultivos de soya, sorgo y castaña entre otros, provenientes de los llanos orientales; o de trigo, maíz y avena entre otros de los valles mesoméricos, además de una variedad de gramíneas, como la cebada y pseudo-cereales como la quinua que se producen particularmente en el Altiplano Boliviano [1].

La quinua, por su composición en aminoácidos esenciales, oligoelementos y vitaminas, es un alimento altamente nutritivo e ideal para el organismo humano [2]. Sin embargo, la quinua presenta unos principios amargos: saponinas mono y bidesmosídicas (Fig.1), glicósidos principalmente derivados del ácido oleanólico sustituido en C-3 y/o C-28 [3] que se encuentran mayoritariamente en el episperma del grano (mojuelo o residuos de escarificado) y minoritariamente también en granos, hojas, flores y tallos y que deben ser eliminados antes de su consumo.

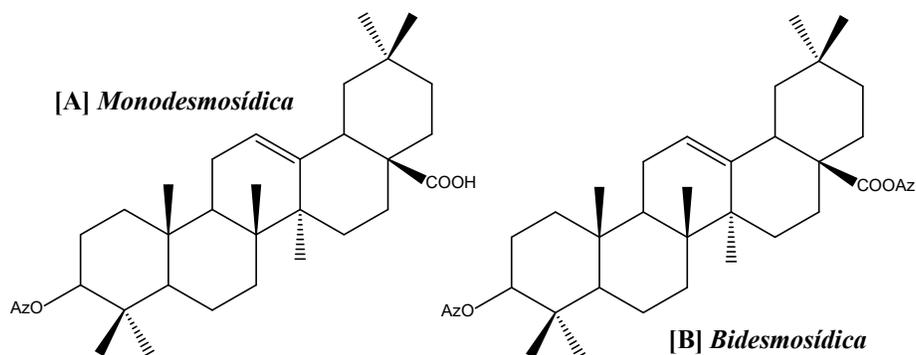


Figura 1. Ejemplos de saponinas [A] monodesmosídicas y [B] bidesmosídicas, utilizando como genina el ácido oleanólico e identificando la cadena de azúcares como Az.

Se han desarrollado varios estudios y proyectos científicos sobre las aplicaciones de las saponinas de quinua en áreas de cosmética, salud, agricultura, pesticidas y otros [4,5]. Estos suponen una alternativa viable de valorización de residuos agroindustriales como el mojuelo. Varias empresas bolivianas han desarrollado un proceso industrial de beneficiado [6] previo a la venta de los granos de quinua basado en la fricción entre granos por acción mecánica (escarificado), del cual se obtiene el polvo rico en saponinas denominado “mojuelo”. Este mojuelo tiene un rendimiento de 4.5 % respecto del grano de quinua [7]. De acuerdo a datos de Instituto Boliviano de Comercio



Exterior (IBCE) se exportan más de 30.000 toneladas por año de grano de quinua [8,9] por lo que cada año se generan toneladas de estos residuos.

De acuerdo a antecedentes previos de nuestro grupo de investigación [10], para la obtención de un extracto rico en saponinas a partir de “mojuelo” de quinua, se debe realizar una extracción por maceración con EtOH/H₂O 50/50, utilizando una relación m/v de extracción de 1/9 y un tiempo de 72 h. El extracto hidro-alcohólico así obtenido es luego sometido a rotaevaporación hasta la eliminación del alcohol. El residuo acuoso es sometido a liofilización para obtener un extracto seco. Sin embargo, el proceso de liofilización suele ser muy largo (más de 72 h). Además, el equipo es caro y el proceso tiene un alto coste energético. Por estas razones, en este trabajo estudiamos la posibilidad de realizar un secado por aspersión, una técnica alternativa que puede requerir menor inversión y tiempo.

La técnica de secado por aspersión se basa en la obtención de productos en polvo a partir de concentrados líquidos, por evaporación rápida del agua en microgotas generadas en el atomizador, mediante contacto con una corriente de aire caliente. Concretamente, en este proceso, el extracto líquido o mezcla que está en el tanque de alimentación fluye a través de la bomba peristáltica hasta la boquilla del atomizador, donde se dispersa en forma de microgotas [11]. Paralelamente, un flujo de aire caliente llega hasta la boquilla del atomizador haciendo contacto con la mezcla a secar, evaporando el agua de las microgotas. El agua de la solución o dispersión se evapora en un instante, produciendo un pulverizado fino que es transportado conjuntamente con el vapor de agua a través del flujo de aire caliente. Esta mezcla es transportada hasta un ciclón, donde el polvo es separado del vapor de agua y es descargado en un recipiente de recolección. Por otro lado, el vapor de agua es transportado por un tubo de escape hacia afuera del secador por aspersión [11].

Con estos antecedentes, el presente trabajo describe la técnica de secado por aspersión para la obtención de un polvo rico en saponinas a partir de mojuelo de quinua, como una alternativa al secado por liofilización. Se analizaron algunos parámetros para el secado por aspersión como la concentración del extracto acuoso rico en saponinas, la temperatura de entrada de secado y la velocidad del flujo de aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la obtención de extractos secos ricos en saponinas, se empleó el extracto acuoso residual obtenido a partir de la eliminación del EtOH de extractos hidroalcohólicos (50:50 H₂O:EtOH) del mojuelo de quinua. Estos extractos hidroalcohólicos fueron obtenidos por maceración del mojuelo de quinua durante 72 h a temperatura ambiente, de acuerdo a parámetros de extracción previamente establecidos en el laboratorio [10].

Parámetros de la técnica de secado por aspersión de un extracto rico en saponinas de quinua.

Para la obtención del método para tener extractos secos ricos en saponinas, por la técnica de secado por aspersión, se empleó el equipo BILON-6000Y. Los parámetros del equipo que se mantuvieron constantes fueron: i) El flujo de alimentación de 8.0 mL/min. Éste está definido por la velocidad de la bomba peristáltica (9 rpm), y el tiempo de inyección (4 s). Este es el tiempo en el que el inyector se abre y por presión expulsa el extracto líquido hacia la cámara de secado. Los valores de dichos parámetros se mantuvieron constantes porque su variación ocasionaba la obstrucción del inyector y rebalse del extracto líquido hacia la cámara de secado. ii) El ángulo de pulverización, tampoco varió debido a que el rociado se realiza en dirección del flujo de aire, hacia abajo de manera vertical, de acuerdo al diseño del equipo. iii) La temperatura de salida es un parámetro no regulable en el equipo, por lo que no se puede tomar en cuenta para el diseño factorial, pero sí se tomaron en cuenta los datos que oscilaron entre 40 a 45 °C. Este rango de temperatura no es muy amplio, ya que el equipo cuenta con un controlador de temperatura PID (Proporcional, Integral y Derivativo) que elimina la oscilación y le brinda estabilidad al proceso de secado.

Por lo tanto, se empleó un diseño experimental factorial 2³ con dos réplicas. Los parámetros evaluados fueron: i) Concentración del extracto acuoso residual. Se asignó el valor arbitrario de 100 a los extractos sin etanol o extractos acuosos concentrados en saponinas (EACS), y 50 a los extractos acuosos de saponinas diluidos en agua al 50 % (EADS). Nótese que este parámetro afecta la densidad de la muestra; ii) Temperatura de secado (se evaluó a dos temperaturas de ingreso de la muestra, 100 y 150°C) y iii) Velocidad del flujo de aire que transporta el polvo a través del equipo hasta el ciclón de separación (2395 y 4192 rpm). Los resultados contenidos en la Tabla 1 muestran los rendimientos promedio de cada prueba realizada por duplicado más su desviación estándar, observándose que los parámetros de las pruebas N° 5 y N° 6 produjeron los mayores rendimientos de recuperación del polvo de saponinas.



Tabla 1. Porcentaje de extracto seco obtenido por el método de secado por Aspersión, respecto a la masa de mojuelo utilizado

Nº de Prueba	Concentración del extracto acuoso residual (%)	Temperatura de entrada de secado [°C]	Velocidad del flujo de aire [rpm]	Rendimiento de polvo de saponinas con respecto a la masa de mojuelo (%)
1	50	100	2395	19.8 ± 0.8
2	100	100	2395	16.1 ± 1.5
3	50	150	2395	18.2 ± 0.2
4	100	150	2395	14.5 ± 2.8
5	50	100	4192	20.3 ± 0.2
6	100	100	4192	27.7 ± 1.2
7	50	150	4192	14.2 ± 0.8
8	100	150	4192	16.9 ± 1.7

De acuerdo a los resultados de la Tabla 1, los parámetros con los que se obtiene un mayor rendimiento (27,7% respecto al peso del mojuelo) son: extracto acuoso concentrado en saponinas al 100% (EACS), temperatura de secado de la muestra líquida de 100°C, y velocidad del flujo de aire de 4192 rpm (prueba 6).

Las muestras de extractos acuosos de saponinas, diluidas al 50%, que fueron secadas con la misma temperatura inicial y velocidad del flujo de aire de 4192 rpm, también producen un rendimiento considerable (20,3% respecto al peso del mojuelo), aunque menor a la de los extractos acuosos concentrados. Esto podría deberse a que la muestra al 50 % tiene mayor cantidad de agua, y el vapor de agua generado hace que parte de la muestra seca quede adherida a las paredes de la cámara de secado (prueba 5). Por otra parte, en el caso de las muestras que fueron secadas a 150 °C, el extracto seco también se adhiere a las paredes de la cámara de secado. Esta alta temperatura parece ocasionar la descomposición térmica de la muestra seca adherida a las paredes.

Realizando un análisis del diseño factorial aplicado, observamos los resultados mostrados en el siguiente diagrama de Pareto (Figura 2), a partir del cual se puede determinar cuáles son los factores o parámetros que son significativos.

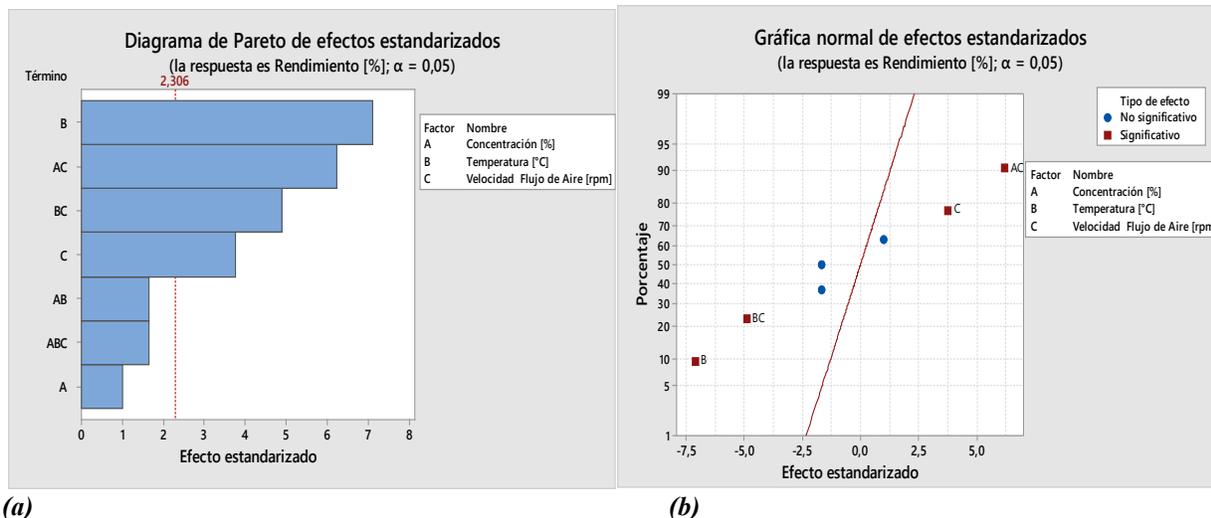


Figura 2. (a) Diagrama de Pareto de Efectos estandarizados y (b) Gráfica normal de efectos estandarizados.

Así, en la Figura 2(a) se observa que aquellos parámetros e interacciones de los parámetros que sobrepasan el margen de error (valor=2.306), son significativos en cuanto al aumento o disminución del rendimiento de obtención de polvo de saponinas. Para este caso, se observa que los parámetros significativos son B= temperatura de secado [°C], C= velocidad del flujo de Aire [Hz], y las interacciones, de AC= Concentración del extracto acuoso residual [%] * Velocidad del flujo de Aire [rpm], y BC= Temperatura de secado* Velocidad del flujo de Aire. Estos datos son confirmados en la gráfica de Normalidad, Figura 2(b). En dicha gráfica, se observa que los parámetros A = Concentración del extracto acuoso residual [%], las interacciones AB= Concentración*Temperatura de secado, y la



triple interacción ABC= Concentración*Temperatura de Secado*Velocidad del flujo de Aire, se encuentran muy cercanos a la línea de referencia y, por lo tanto, no son significativos.

Finalmente, la Tabla 2, análisis de ANOVA del diseño experimental, confirma que estos parámetros y sus interacciones, con $P < 0.05$, son significativos. En resumen, los parámetros que tienen mayor significancia en los rendimientos de recuperación de polvo de saponinas después del proceso de secado por aspersión son: la temperatura de secado (B), la Velocidad del Flujo de Aire (C), además de las interacciones entre la Concentración*Velocidad del Flujo de Aire (AC), y Temperatura de secado* Velocidad del Flujo de Aire (BC).

Tabla 2. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental

Modelo Lineal	P
A = Concentración [%]	0.359
B = Temperatura de Secado [°C]	0.000
C = Velocidad del flujo de Aire [rpm]	0.006
Interacciones de 2 términos	
AB = Concentración [%]*Temperatura de Secado [°C]	0.146
AC = Concentración [%]* Velocidad del flujo de Aire [rpm]	0.000
BC = Temperatura de Secado [°C]* Velocidad del flujo de Aire [rpm]	0.001
Interacciones de 3 términos	
ABC = Concentración [%]*Temperatura de Secado [°C]*Velocidad del flujo de Aire [rpm]	0.131

Adicionalmente, se realizó una comparación del rendimiento de extracción total entre la técnica de secado por liofilización [10] y la técnica de secado por aspersión. Mediante la liofilización, los rendimientos obtenidos varían desde 36.0% m/m hasta el 39.4 % m/m de polvo de saponinas, sobre la masa de mojuelo seco. Sin embargo, el tiempo de secado empleado es de 72 horas para 1000 mL de extracto acuoso residual al 50 o 100%. En cambio, usando la técnica de secado por aspersión, se puede obtener el polvo seco total con un rendimiento de aproximadamente 27% en 1 a 2 horas, para la misma cantidad de extracto acuoso residual de EACS, con una tasa de alimentación de aproximadamente 500 mL/h, de acuerdo a los parámetros empleados en el equipo BILON-6000Y. El menor rendimiento en el secado por aspersión puede deberse a que parte de la muestra se queda en la cámara de secado o parte del polvo obtenido es expulsado por el tubo de escape del equipo, por lo que se recomienda revisar estos aspectos para obtener un mejor rendimiento.

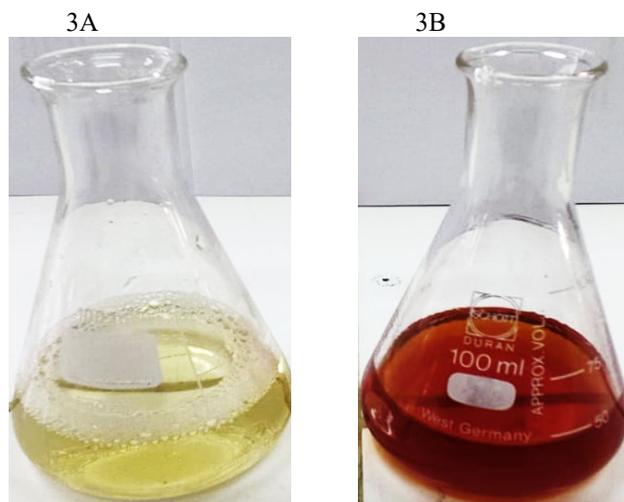


Figura 3. A) Disolución acuosa del extracto seco obtenido por la técnica de secado por aspersión, B) Disolución acuosa del residuo de escarificado (mojuelo)

La figura 3 muestra una comparación entre una disolución del residuo de escarificado (mojuelo) en agua y una disolución del extracto seco obtenido por aspersión disuelto en la misma cantidad de agua (2,5 g/50 mL en ambos



casos). Se observa que el resultante del secado por aspersión tiene menos color que la disolución de mojuelo. Esto implicaría que los colorantes del mojuelo se perdieron durante el proceso. La coloración rojiza se debe a la presencia de colorantes naturales como las betalainas y/o antocianidinas [12], las cuales se pierden en el proceso de secado probablemente por el incremento de la temperatura [13-16] debido a que las betalainas son termolábiles [13]. Por lo tanto, una temperatura aconsejable para mantener los compuestos betaláinicos estables es de 4°C [17]. El ácido betalámico, de color amarillo brillante, y el ciclodopa-5-O-glucósido (sin color) son productos resultantes de la descarboxilación de betaína durante tratamientos térmicos [18]. Esto explicaría el color del extracto resultante (Fig. 3A), color que también puede deberse a la deshidrogenación de la betaína que genera otro compuesto betalámico, la neobetaina, que causa un cambio de color de rojo a amarillo [13,19].

Análisis de saponinas por TLC y HPLC del extracto seco obtenido por la técnica de secado por aspersión.

Para determinar el contenido de saponinas totales en el polvo obtenido por secado por aspersión, se realizó un análisis por TLC y HPLC en comparación con una muestra control estándar de saponinas de quinua. Esta muestra control estándar fue obtenida en el laboratorio y analizada previamente frente a un patrón de saponinas de quinua facilitado por Ricardo San Martín de la Universidad Católica de Chile [20]. Se determinó una concentración de saponinas en la muestra control estándar del 85% m/m sobre la masa de un extracto patrón de saponinas. El patrón de Chile sirvió de referencia para estudios previos en nuestro laboratorio. A partir de la caracterización de este patrón, se obtuvo la muestra control estándar utilizada en el presente trabajo. La Figura 4 muestra la comparación de los perfiles cromatográficos por TLC, y la Figura 5 muestra la comparación de los perfiles cromatográficos por HPLC

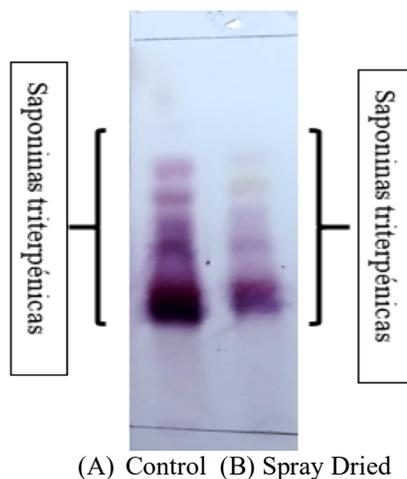


Figura 4. Cromatograma TLC, A) muestra control del 85 % de saponinas totales en el extracto, B) muestra obtenida por secado por aspersión, el solvente de elución es una mezcla de AcOEt :Ac. Acético:Ac. Fórmico:Agua 68:7:7:18

En las Figuras 4 y 5 se observa que el polvo de saponinas obtenido mediante el secado por aspersión (Fig. 4A) tiene un perfil cromatográfico similar al del control de 85% de concentración de saponinas de quinua (Fig 4B). Considerando que los cromatogramas fueron obtenidos utilizando las muestras (A) y (B) a la misma concentración, se puede observar que ambas tienen varios compuestos iguales, pero en diferente concentración. Así, por ejemplo, en el cromatograma mostrado en la Figura 5A (patrón al 85%), se aprecia picos de mayor intensidad a tiempos mayores de 15 min (saponinas) que en el de la Figura 5B (polvo). Por otro lado, en la muestra del extracto secado por aspersión, se observa la presencia de compuestos fenólicos, en las placas cromatográficas, que pueden distinguirse por su color amarillento característico. Para esta muestra (5B) se observa una mayor intensidad en el color que en el control estándar de saponinas. La misma conclusión se observa en los cromatogramas de la figura 5, que muestran que el control estándar posee menor cantidad de compuestos fenólicos (poca población y picos de menor intensidad a tiempos de retención menores a los 10 min) que en el extracto hidroalcohólico secado por aspersión.

En los cromatogramas RP-HPLC de la Figura 6 se hizo un análisis de los espectros UV de cada uno de los picos. Se determinó que las saponinas salen a tiempos de retención mayores a 15 min, ya que no presentan bandas de absorción a longitudes de onda (λ) mayores a 220 nm. Por otro lado, los picos representativos de oligosacáridos y compuestos fenólicos glicosilados normalmente tienen tiempos de retención menores a los 15 min, debido a que



son más polares que las saponinas [21]. Además, los compuestos fenólicos presentan bandas características a longitudes de onda (λ) mayores a 220 nm en el espectro UV. Particularmente, los flavonoides presentan dos bandas alrededor de 280 y 360 nm, mientras que los derivados de ácido cinámico presentan una banda alrededor de los 300 nm. Debido a estas diferencias, ambos tipos de compuestos son fácilmente distinguibles.

En síntesis, en los cromatogramas del control (Fig. 5A) se observan principalmente señales de saponinas, mientras que el polvo obtenido por secado por aspersión (Fig. 5B) presenta señales de otros compuestos, como por ejemplo compuestos fenólicos. Esto indica que el polvo obtenido por secado por aspersión es una muestra con menor contenido de saponinas.

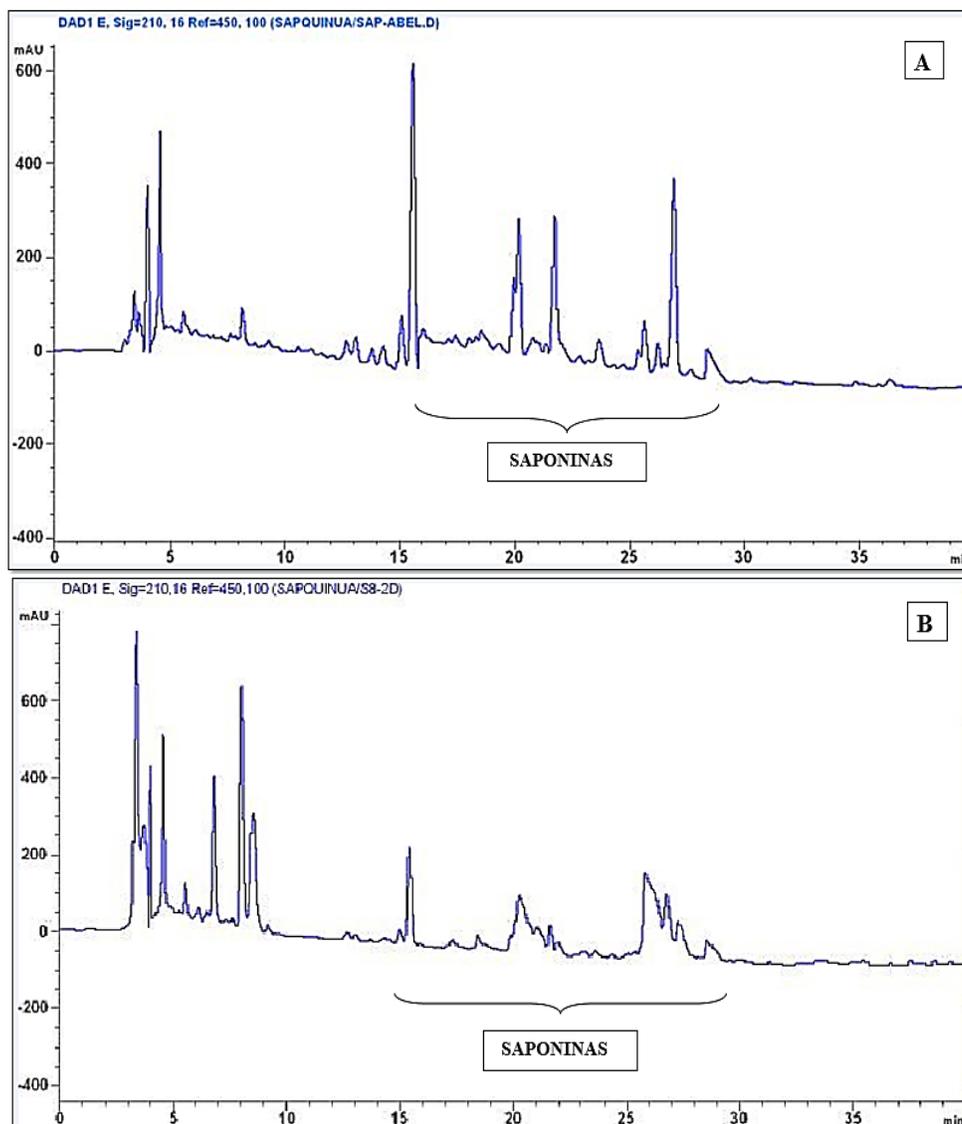


Figura 5. Cromatogramas RP-HPLC, A) Patrón al 85 % m/m de concentración de saponinas y B) Polvo de saponinas obtenido por el método de secado por aspersión.

Determinación de la concentración de saponinas en el extracto seco obtenido por el método de secado por aspersión.

La cuantificación de la muestra control de saponinas en el extracto seco, se realizó mediante una medición de las áreas de las señales correspondientes a saponinas en los cromatogramas obtenidos por la técnica de RP-HPLC [10]. Esto quiere decir que, se sumaron las áreas de los picos entre los 15 y 30 minutos asumiendo un mismo valor en el



coeficiente de absorción en el cromatograma del patrón (Fig. 5A) y en el del polvo de saponinas obtenido por aspersión (Fig. 5B). Considerando que la muestra control tiene una concentración de saponinas del 85% m/m se tiene los siguientes resultados para la muestra estudiada: 68.73 % de saponinas en el extracto seco en polvo y 18.97% de saponinas en el mojuelo seco.

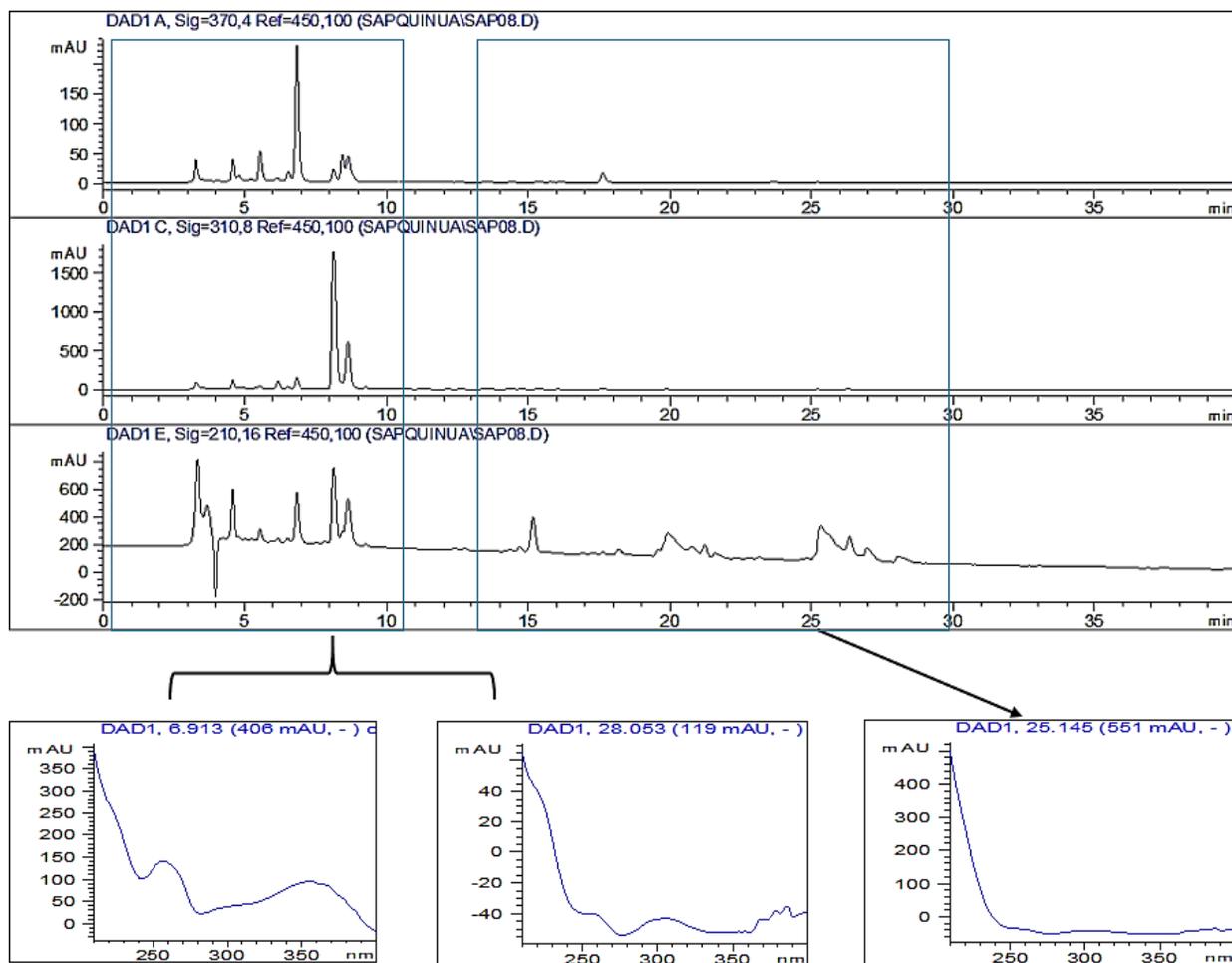


Figura 6. Cromatogramas RP-HPLC a 370, 310 y 210 nm respectivamente y espectros UV característicos de los picos obtenidos en la región de compuestos fenólicos ($t_r < 10\text{min}$) y en la región de saponinas ($t_r > 15\text{min}$) del extracto de saponinas obtenido por secado por aspersión.

El proceso de liofilización para el secado del extracto acuoso puede considerarse un método de referencia en cuanto al máximo contenido de saponinas que puede recuperarse del extracto acuoso. Esto debido a que no existen pérdidas de saponinas durante este proceso [21]. Comparando el contenido de saponinas en el polvo obtenido por secado por aspersión con el de liofilizado, podemos observar que el porcentaje de saponinas en el extracto después del liofilizado varía desde 47.3 % hasta 56.2 %, y de saponinas en el mojuelo seco desde 17.3 % hasta 22.1% [10,22]. En el caso del extracto seco obtenido por secado por aspersión, existe un mayor porcentaje de saponinas, estos valores están alrededor de 60,0 % para el extracto seco y alrededor de 19,0 % para el mojuelo seco. Sin embargo, estos valores pueden deberse a otros factores como la variedad o ecotipo de quinua de la cual se obtuvo la cascarilla utilizada en este trabajo con respecto al estudio de liofilización. No obstante, con este análisis se puede comprobar que los procesos de liofilizado y de secado por aspersión permiten obtener polvos con contenidos comparables de saponinas. Entonces, el secado por aspersión resulta una técnica de secado alternativa para la obtención de saponinas del mojuelo de quinua.

EXPERIMENTAL



Equipo de secado por aspersión

El Equipo Utilizado para la determinación de parámetros de secado de extractos acuosos ricos de saponinas, fue el equipo BILON-6000Y.



Figura 7. Secado por aspersión BILON 6000Y

Sus características son las siguientes:

- La cámara de pulverización, el separador ciclónico y el tanque receptor están hechos de vidrio de borosilicato, resistente a altas temperaturas.
- El operador táctil, permite controlar y definir la temperatura de entrada, la velocidad del flujo de aire, la velocidad de la bomba peristáltica de alimentación de la muestra y la frecuencia de inyección.
- La temperatura de entrada puede ser definida y está controlada con precisión por PID (Proporcional, Integral derivativo), que estabiliza el proceso de secado. Rango de Temperatura de entrada de 40 a 300 °C.
- La temperatura de salida no puede ser medida, sin embargo, el equipo muestra un rango de temperatura de salida de 40 a 140 °C.
- Tiene una capacidad máxima de 1500-2000mL/h.
- Dirección de rociado, a favor de la corriente del flujo de aire en dirección vertical.

Material vegetal

El material vegetal fue proporcionado por la empresa Irupana (La Paz)

Extracción de saponinas

Para la obtención del extracto rico en saponinas se pesó la cascarilla de quinua (mojuelo), se añadió una mezcla EtOH/H₂O al 50% v/v como solvente de extracción. La relación empleada fue 1:9 m/v peso de mojuelo seco a volumen de solvente de extracción, y se dejó macerar por 72 h a temperatura ambiente. Se separó el extracto hidroalcohólico del material vegetal por filtración al vacío. El filtrado se concentró en un rotaevaporador a presión reducida para la recuperación de etanol, obteniéndose como producto un extracto acuoso concentrado en saponinas (100%, EACS).

Secado por aspersión (spray-drying) del extracto acuoso de saponinas

Todos los extractos acuosos ricos en saponinas se llevaron al secador por aspersión BILON-6000Y. Los parámetros que se modificaron y evaluaron en el equipo fueron: la temperatura de secado de la muestra y velocidad del flujo de aire. Se trabajó con dos concentraciones de la muestra acuosa de saponinas: una sin dilución 100 % (EACS) y la otra diluida al 50 % (EASD) con agua. Se empleó un diseño factorial 2³ con dos réplicas haciendo un total de 16 pruebas de secado, para cada prueba de secado se utilizó 200 mL de extracto acuoso residual. Los parámetros que se mantuvieron constantes son. La velocidad de la bomba peristáltica, el tiempo de inyección de la muestra acuosa, y la presión. Los parámetros de secado para cada muestra se detallan en la Tabla 1.

Se tomó como factor de respuesta el rendimiento de extracción para cuyo cálculo se empleó la siguiente ecuación:



$$R = \frac{m_x}{m_t} * 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

* m_x : masa de extracto obtenido después del secado.

* m_t : masa de mojuelo seco utilizado inicialmente en la extracción.

Los resultados fueron analizados por diferentes métodos estadísticos (ANOVA, Diagrama de Pareto de Efectos Estandarizados y Gráfica Normal de Efectos Estandarizados) para determinar la significancia de los procesos y sus interacciones en el secado por aspersión.

Análisis cualitativo TLC

Las placas de cromatografía de capa fina (TLC) se revelaron con aspersión de ácido sulfúrico al 5%, las saponinas se visualizan como manchas separadas de color violeta donde su intensidad varía en relación a su concentración dentro del extracto [47].

La figura 4 muestra una placa cromatográfica de Sílica gel 60 F₂₅₄ (fase normal) corrida en un sistema de elución Acetato de etilo-ácido fórmico-ácido acético-agua en proporciones 68:7:7:18 respectivamente. La figura 4A muestra una fracción purificada de saponinas de quinua a partir de un extracto hidroalcohólico de mojuelo que fue liofilizado [10]. Esta fracción purificada fue empleada como un control estándar. Por otro lado, la figura 4B, corresponde a un extracto hidroalcohólico de mojuelo de quinua obtenido mediante la técnica de secado por aspersión (Spray Dryer).

Obtención del control estándar de saponinas

5 g de extracto hidroalcohólico seco de mojuelo disueltos en agua destilada en relación 1:10 p/v. Extracciones liq-liq con n-butOH (X4), fase orgánica contiene saponinas y compuestos fenólicos glicosilados [48], Fase orgánica (n-butOH) llevada a sequedad a presión reducida.

0.200 g del extracto seco (n-butOH) fueron eluidos en sistema de exclusión molecular (Sephadex LH-20) con etanol. Se obtuvieron dos fracciones: una fracción rica en saponinas y otra fracción rica en compuestos fenólicos glicosilados (monitoreo por TLC). La fracción rica en saponinas fue separada por HPLC usando estándar provisto por la Universidad de Chile, determinándose 85% de saponinas m/m con respecto a la masa de mojuelo seco.

Determinación de % de Saponinas por Cromatografía Líquida de Alta Resolución HPLC:

El análisis de saponinas por HPLC se realizó en un equipo Agilent 1100 series. Las separaciones se realizaron en una columna Kromasil® (fase reversa) C18 de 4 mm +125 mm d.i., 5 µm a 20 °C y 210 nm. Para la separación, se empleó como fase móvil ácido fórmico en agua al 0.1% v/v (solvente A) y Acetonitrilo al 100% (solvente B). Se trabajó con una elución isocrática de 75% de solvente A con un flujo constante de 0.7 mL/min durante 15 min. Luego, en el minuto 16 se cambia a 65% de A con un incremento en el flujo de 0.7 a 1.0 mL/min, manteniendo este flujo durante 20 min.

Las muestras, previa a la inyección en el equipo, fueron preparadas pesando 15 mg de la muestra seca en tubos Eppendorf, que se disolvieron con 1.5 mL de agua destilada ultrapurificada, agitando en Vortex durante 30 segundos. Se tomó cada muestra disuelta con una jeringa de 5 ml y se filtró la muestra en los viales para HPLC con un filtro de éster de celulosa de 0,45 µm, para luego llevarlas al equipo de Cromatografía Líquida de Alta Presión, HPLC. Finalmente, para la cuantificación de saponinas totales, se utilizaron las siguientes ecuaciones ya utilizadas anteriormente por Lozano et al. [10]:

$$X = \frac{A}{B} * 85 \quad \text{Ec. (2)} \quad Y = X * \frac{R}{100} \quad \text{Ec. (3)}$$

X= porcentaje de saponina en el extracto.

A= Área total de la muestra.

B= Área total del estándar.

85= porcentaje de pureza del patrón de saponinas totales.

Y= porcentaje de saponina en el mojuelo.

R= rendimiento de la extracción.

CONCLUSIONES



Los parámetros de secado que tienen significancia en el proceso de secado por aspersión son la temperatura de secado y la velocidad del flujo de aire. En este estudio se determinó, que para obtener un mayor rendimiento de un polvo rico en saponinas se sugiere una temperatura de secado de 100 °C y una velocidad del flujo de aire de 4192 rpm con un flujo de alimentación (500 mL/h) y tiempo de inyección constantes. Bajo estos parámetros, se obtiene un polvo rico en saponinas de quinua con una concentración del 68.73%, respecto al extracto seco, y con un rendimiento de extracción del 27.6 % m/m con respecto a la masa del mojuelo seco, aproximadamente, en el equipo BILON-6000Y.

La técnica de secado por aspersión demostró ser rápida, 1 L por cada 2 horas para los extractos acuosos utilizados (EACS y EADS), en comparación a la técnica de secado por liofilización que se realiza en 72 horas, para los mismos extractos acuosos. Este proceso puede hacerse a mayor escala dependiendo del tamaño del equipo. El secado por aspersión demostró ser efectivo, ya que el extracto obtenido (polvo) tiene un alto porcentaje de saponinas, las cuales se mantienen estables en el proceso.

REFERENCES

1. https://www.ine.gob.bo/index.php/wpfd_file/bolivia-produccion-ano-agricola-por-departamento-1984-2019/INE 2019, Bolivia – Producción agrícola por departamento 1984-2019.
2. Hernández-Ledezma, B. 2019, Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) as a source of nutrients and bioactive compounds: a review, *Bioactive Compounds in Health and Disease*, 2(3), 27-47.
3. Ahumada, A., Ortega, A., Chito, D., Benitez, R., 2016, Saponinas de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.): un subproducto con alto potencial biológico, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, 45(3), 438-469. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rcciquifa.v45n3.62043>
4. Bojanic, A. 2011, La Quinoa: Cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria, FAO, editado por la Oficina Regional de la FAO para América latina y el caribe (FAO/RCL). 36-40.
5. Apaza, R., Smeltkop, H., Flores, Y., Almanza, G., Salcedo, L. 2016, Efecto de saponinas de *Chenopodium quinoa* Willd contra el fitopatógeno *Cercospora beticola* Sacc, *Rev. Protección Veg.*, 31(1), 63-69.
6. Risi, J., Rojas, W., Pacheco, M., 2015, Producción y Mercado de la Quinoa en Bolivia, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA, 107-111.
7. Flores, Y., Diaz, C., Garay, F., Colque, O., Sterner, O., Almanza, G. 2005, Oleanane-type triterpenes and derivatives from seed coat of Bolivian *Chenopodium quinoa* genotype “salar”, *Rev. Bol. Quím.*, 22(1), 71-77.
8. <https://ibce.org.bo/publicaciones-ibcecifras.php>, Boletín Electrónico Bisemanal N°923-Bolivia, Instituto Boliviano de Comercio Exterior, Instituto Nacional de Estadística, 5 de noviembre de 2020. Fecha de acceso: octubre 2021.
9. <https://ibce.org.bo/publicaciones-ibcecifras.php>, Boletín Electrónico Bisemanal N°959-Bolivia, Instituto Boliviano de Comercio Exterior, Instituto Nacional de Estadística-TRADEMAP, 20 de abril de 2021. Fecha de acceso: octubre 2021.
10. Lozano, M., Ticona, E., Carrasco, C., Flores, Y., Almanza, G.R. 2012, Cuantificación de Saponinas en Residuos de Quinoa Real *Chenopodium Quinoa* Willd; *Rev. Bol. Quím.*, 29(2), 131-138.
11. Castañeta, H., Gemio, R., Yapu, W., Nogales, J. 2011, Microencapsulación, Un Método Para La Conservación De Propiedades Físicoquímicas y Biológicas De Sustancias Químicas, *Rev. Bol. Quím.*, 28(2), 135-140.
12. Laqui-Vilca, C., Aguilar-Tuesta, S., Mamani-Navarro, W., Montañó-Bustamante, J., Condezo-Hoyos, L. 2018, Ultrasound assisted optimal extraction and thermal stability of betalains from colored quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) hulls, *Industrial Crops & Products*, 111, 606-614. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.034>
13. Von Elbe, J.H., Attoe, E.L. 1985, Oxygen involvement in betanine degradation- Measurement of active oxygen species and oxidation reduction potentials, *Food Chem*, 16(1), 49-67. DOI: [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(85\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0308-8146(85)90019-6)
14. Von Elbe J.H., Maing IL-Y., Amundson C.H. 1974, Colour stability of betanin, *Journal Food Science*, 39(2), 334-337. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1974.tb02888.x>
15. Schwartz S.J., von Elbe, J.H., Giusti, M.M. Colorants, In: Fennema's Food Chemistry, ed by Damodaram, S., Parkin, K.L., Fennema, O.R., 2008, CRC Press, Taylor and Francis Group, 4th ed., 651-722.
16. Vulić, J.J., Čebović, T.N., Čanadanović-Brunet, J.M., Četković, G.S., Čanadanović, V.M., Djilas, S.M., Šaponjac, V.T.T. 2014, In vivo and in vitro antioxidant effects of beetroot pomace extracts, *Journal of Functional Foods*, 6, 168-175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2013.10.003>
17. Herbach K.M., Stintzing F.C., Carle R. 2005, Identification of heat-induced degradation products from purified betanin phylocactin and hylocerenin by high performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 19(18), 2603-2616. DOI: <https://doi.org/10.1002/rcm.2103>
18. Gonzales-Sanchez, J., Seijas-Bernabé, N., Seijas-Bernabé, P. 2010, Efecto de la temperatura y luminosidad sobre la estabilidad de las betalainas obtenidas de “beterraga”, *Cienc. Des. Rev. Investig. Apl.*, 13(2), 1-4. https://dspace.unitru.edu.pe/disver?query=Influencia+de+la+temperatura+y+luminosidad+en+la+estabilidad+de+pigmentos+extra%C3%ADdos+de+Beta+vulgaris+en+yogur+y+bebidas+carbonatadas&filtertype=subject&filter_relational_operator=equals&filter=http%3A%2F%2Fpurl.org%2Fpe-repo%2Focde%2Fford%231.06.00
19. Janiszewska, E. 2012, Microencapsulated beetroot juice as a potential source of betalain, *Powder Technol.*, 264, 190-196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.032>
20. Stuardo, M., San Martín, R., 2008, Antifungal properties of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) alkali treated saponins against *Botrytis cinerea*. *Industrial crops and products* 27 (2008) 296–302.
21. Lozano, M., 2011, Obtención, Cuantificación y Actividad Antifúngica de Saponinas Totales de Residuos de Quinoa Real (*Chenopodium quinoa* Willd), (BSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia. ,.
22. Viscarra, J., Dongo, D., Vargas, M. 2013, Evaluación de la Actividad Enzimática a partir de los Desechos de Quinoa (*Chenopodium Quinoa*) utilizando dos Cepas Fúngicas Aisladas de Suelos Agrícolas de la ciudad de Arequipa-Perú, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CICA), Artículo presentado en el 4to Congreso Mundial de la Quinoa, 1er Simposio Internacional de Granos



- Andinos, Universidad Católica de Santa María, CONCYTEC. Recuperado de <https://zdocs.mx/doc/11-presentacion-de-jose-vizcarra-peru-gpd25wmk9e67>.
23. Reshmi, S.K., Aravindhan, K.M., Devi, P.S. **2012**, The effect of light, temperature, pH on stability of betacyanin pigments in *Basella alba* fruit, *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, *5*(4), 107-110.
 24. López, O. **2010**, Microencapsulación De Sustancias Oleosas Mediante Secado Por Aspersión, Centro De Innovación y Desarrollo De Medicamentos (Cidem), *Revista Cubana de Farmacia*, *44*(3), 381-389.
 25. García, C., González, M., Ochoa, B., Martínez, L.A., Medrano, H. **2004**, Microencapsulación de Zumo de Cebada Verde mediante Secado por Aspersión, *Cienc. Tecnol. Aliment.*, *4*(4), 262-266.
 26. Ticona, E., **2011**, Estudio Básico De La Extracción De Saponina A Partir Del Mojuelo De Quinua, (BSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.
 27. López, O., Torres, L., González M. L., Rodríguez, C.A. **2008**, Estudio De Secado Por Aspersión hasta escala de banco del extracto acuoso de *Boerhaavia Erecta L.*, *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, *13*(4).
 28. Yanza, E.G. **2003**, Diseño de un secador por atomización a nivel piloto para jugo concentrado de tomate de árbol, (Trabajo de Grado), Universidad Nacional De Colombia Sede Manizales, Departamento De Ingeniería Química, Línea De Profundización Alimentos Manizales, Colombia, recuperado de <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/2659>
 29. Vera, M.Y., Álvarez, H., Modelado y análisis de controlabilidad de una torre de secado por atomización, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía, Colombia. <https://1library.co/document/vewl7n0y-modelado-y-analisis-de-controlabilidad-de-una-torre-desechado-por-atomizacion-madalayd-yurani-vera-pena-l-hernan-alvarez-l.html>.
 30. Ángeles-Martínez, L. **2009**, Dimensionamiento y simulación de un secador por aspersión de nivel piloto, (MSc tesis), Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, México D.F., México, recuperado de <https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/19804?show=full>
 31. Díaz, L.N. **2009**, Interacciones moleculares entre plantas y microorganismos: saponinas como defensas químicas de las plantas y su tolerancia a los microorganismos, *Revista de Estudios Transdisciplinarios*, *1*(2), 32-55.
 32. Tenorio, R., Terrazas, E., Álvarez, M.T., Vila, J.L., Mollinedo, P. **2010**, Concentrados de saponina de *Chenopodium Quinoa* y de *Caiphora Andina*: Alternativas como biocontroladores de hongos fitopatógenos, *Rev. Bol. Quím.*, *27*(1), 33-40.
 33. Fontan J.L., Las Saponinas y La Botánica, Instituto Español De Fisiología Y Bioquímica, C.U. Madrid, recuperado de [http://www.rjb.csic.es/jardinbotanico/ficheros/documentos/pdf/anales/1958/Anales_15\(1\)_501_521.pdf](http://www.rjb.csic.es/jardinbotanico/ficheros/documentos/pdf/anales/1958/Anales_15(1)_501_521.pdf)
 34. Vicente, G., Calandri, E., Guzmán, C., Nuevos métodos extractivos de saponinas en semillas de quinua para su cuantificación, Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional De Córdoba, Argentina, recuperado de <https://docplayer.es/21207459-Nuevos-metodos-extractivos-de-saponinas-en-semillas-de-quinua-para-su-cuantificacion.html>.
 35. García-Gutiérrez, C., Gonzáles-Maldonado, M.B., Ochoa-Martínez, L.A., Medrano-Roldán, H. **2004**, Microencapsulación de jugo de cebada verde mediante secado por aspersión, *Cienc. Tecnol. Aliment.*, *4*(4), 262-266.
 36. Bonifaz, L.E. **2010**, Determinación de la actividad insecticida de la saponina de quinua (*Chenopodium Quinoa*) hidrolizada y no hidrolizada sobre *Drosophila melanogaster*, (BSc tesis), Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, , Riobamba, Ecuador, recuperado de <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/390>
 37. Mastrogiovanni, M. **2012**, Extracción, purificación y caracterización primaria de saponinas de *Quillaja brasiliensis*, (BSc tesis), Universidad de la Republica Montevideo, , Montevideo, Uruguay, recuperado de <https://hdl.handle.net/20.500.12008/1442>
 38. Gunsha, L.J. **2013**, Elaboración de un emulsionante cosmético a base de las saponinas del agua de lavado de quinua (*Chenopodium Quinoa*) en ERPE, (BSc tesis), Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador, recuperado de <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/2471>
 39. Francis, G., Kerem, Z., Makkar, H.P.S., Becker, K. **2002**, The biological action of saponins in animal systems: a review, *British Journal of Nutrition*, *88*, 587-605. DOI: <https://doi.org/10.1079/BJN2002725>
 40. Gómez-Caravaca, A.M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Fiorenza-Caboni, M. **2011**, Simultaneous determination of phenolic compounds and saponins in quinoa (*Chenopodium Quinoa* Willd) by a Liquid Chromatography-diode Array Detection-Electrospray Ionization Time of Flight Mass Spectrometry Methodology, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(20), 10815-10825. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf202224j>
 41. Jacobsen, S.E., Mujica, A., Ortiz, R. **2006**, The Global Potential for Quinoa and Other Andean Crops, *Food Reviews International*, *19*(1-2), 139-148. DOI: <https://doi.org/10.1081/FRI-120018880>
 42. Yarlequé, J., Arones, M., Luna, H., Anaya, B. **2018**, Identificación y Valoración de las Saponinas de *Chenopodium quinoa* Willd en variedad Amarilla Marangani y Negra Collana, *Rev. Inv.*, *27*(2), DOI: <https://doi.org/10.51440/unsch.revistainvestigacion.2019.2.134>
 43. Barve, K.H., Laddha, K.S., Jayakumar, B. **2010**, Extraction of Saponins from Safed Musli, *Pharmacognosy Journal*, *2*(13), 561- 564. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0975-3575\(10\)80060-4](https://doi.org/10.1016/S0975-3575(10)80060-4)
 44. Schmid, K. **2011**, Spray drying of protein precipitates and Evaluation of the Nano spray Dryer B-90, (PhD tesis), LMU München; Universität München, Munich, Alemania, DOI: 10.5282/edoc.13132
 45. Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Vergara, J., Uribe, E., Puente, L., Martínez, E. **2010**, Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd), an ancient Andean grain: a review, *Journal Science of Food Agric.*, *90*(15), 2541-2547. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.4158>
 46. Gianna, V. **2013**, Extracción, Cuantificación Y Purificación De Saponinas De Semillas De *Chenopodium quinoa* Willd Proveniente del Noreste Argentino, (PhD tesis), Universidad Nacional de Córdoba, , Córdoba, Argentina, recuperado de <https://rdu.unc.edu.ar/handle/11086/1413>.
 47. Gurfinkel, D. M., & Rao, A. V. (2002). Determination of Saponins in Legumes by Direct Densitometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(3), 426-430. <https://doi.org/10.1021/jf010754c>
 48. Triguero M.C. (2021). Evaluación del contenido de Saponinas en variedades de Quinua real (*Chenopodium quinoa* Willd) por Cromatografía de Gases Acoplado a Espectroscopia de Masas GC/MS, (MSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia. <https://www.proinpa.org/publico/video/Postulantes%20Premio%20Antonio%20Gandarillas%20Final/Carolina%20Triguero/CONCURSO%20PROINPA.pdf>