Tesis presentada para optar al título: Magíster en Ciencias – Física

Diseño de un modelo para simulación computacional de curvas isotérmicas de adsorción de agua en semillas de tomate

Design of a model for computational simulation of water adsorption isotherms in tomato seeds

Iván David Buitrago Torres

Director:

Javier Ignacio Torres Osorio, Ms.C., Universidad de Caldas

Codirector:

Elisabeth Restrepo Parra, Ph.D., Universidad Nacional de Colombia

Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

2021

RESUMEN

Los estudios computacionales de fenómenos de adsorción han sido desarrollados principalmente para los procesos de adsorción de metales pesados o agua en derivados del carbón con propósito principalmente en almacenamiento o purificación, dada la falta de modelos que busquen recrear la adsorción en sistemas biológicos, en este trabajo se desarrolló un estudio experimental y se planteó una hipótesis que se corroboró mediante el desarrollo de un modelo de simulación computacional para la recreación de fenómenos de adsorción en semillas de tomate. Para lograr esto se obtuvieron, modelaron y analizaron las curvas isotérmicas de adsorción de agua en semillas de tomate a diferentes temperaturas y se determinaron los parámetros termodinámicos involucrados en el proceso de adsorción. Se planteó y desarrolló una hipótesis para la recreación computacional del proceso de adsorción mediante el método de Monte Carlo Gran Canónico. Los resultados obtenidos experimentalmente señalan un proceso de adsorción espontáneo y guiado por la entalpía, sin embargo, el modelo computacional demostró no ser el adecuado para la recreación de las isotermas de agua en semillas de tomate, pero sí para el proceso de adsorción en superficies de carbón activado.

Palabras clave: Adsorción, isotermas, monte carlo gran canónico, tomate, experimento, método computacional

ABSTRACT

Computational studies of adsorption phenomena have been developed mainly for the adsorption processes of heavy metals or water in carbon derivatives mainly for storage or purification purposes, given the lack of models that seek to recreate adsorption in biological systems an experimental study was developed and a hypothesis was raised that was corroborated by developing a computational simulation model for the recreation of adsorption phenomena in tomato seeds. To achieve this, the isothermal water adsorption curves in tomato seeds were obtained, modeled and analyzed at different temperatures and the thermodynamic parameters involved in the adsorption process were determined. A hypothesis was proposed and developed for the computational recreation of the adsorption process using the Grand Canonical Monte Carlo method. The results obtained experimentally indicate a spontaneous adsorption driven by enthalpy, however, the computational model proved not to be adequate for the recreation of water isotherms in tomato seeds, but for the adsorption process on surfaces of activated carbon.

Keywords: Adosrption, isotherm, grand canonical monte carlo, tomato, experiment, computational method

ÍNDICE

1. FUNDAMENTO INVESTIGATIVO 6

1.1. INTRODUCCIÓN 6

1.2. JUSTIFICACIÓN 9

1.3. OBJETIVOS 11

1.3.1. Objetivo general 11

1.3.2. Objetivos específicos 11

2. MARCO CONCEPTUAL 12

2.1. SUSTANCIAS DE ESTUDIO 12

2.1.1. Solanum lycopersicum 12

2.1.2. Agua en producción alimenticia 17

2.2. PROCESO DE ADSORCIÓN 17

2.2.1. Características físicas y químicas 17

3.1.2. Humedad relativa y actividad de agua 18

3.1.3. Isotermas de adsorción 18

3.1.4. Modelos teóricos 21

3.1.2. Características termodinámicas del proceso de adsorción 30

3.2. SIMULACIÓN MOLECULAR 32

3.2.2. Método Monte Carlo 32

3.2.3. Monte Carlo Gran Canónico 34

3.2.4. Cálculos 37

4. METODOLOGÍA 38

4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 39

4.1.1. Materiales 39

4.1.1. Preparación de soluciones saturadas 40

4.1.2. Obtención de isotermas de adsorción 41

4.1.3. Determinación de la humedad de equilibrio 42

4.1.4. Ajuste a modelos matemáticos 43

4.1.5. Evaluación estadística de los modelos 44

4.1.6. Obtención de parámetros termodinámicos: entalpía diferencial, entropía diferencial, teoría isocinética y energía libre 44

4.2. SIMULACIÓN COMPUTACIONAL 47

4.2.1. Modelo de agua 47

4.2.2. Potencial intermolecular 48

4.2.3. Potencial molécula – superficie 49

4.2.4. Condiciones periódicas de frontera y convención de imagen mínima 52

4.2.5. Monte Carlo Gran Canónico 53

4.2.6. Mediciones computacionales 54

5. RESULTADOS 54

6. CONCLUSIONES 82

7. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS 84

8. BIBLIOGRAFÍA 85

1. FUNDAMENTO INVESTIGATIVO

1.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de curvas isotérmicas de adsorción, como caracterización para productos alimenticios, ha sido implementado desde el planteamiento de Labuza en 1980 [1]. En este estudio se explica la relación entre la humedad presente en el ambiente al que se exponen diferentes productos alimenticios y el desgaste en el tejido de estos. La relación entre el desgaste de los productos y la humedad se debe principalmente a que un mayor contenido de humedad puede promover el aumento de reacciones químicas y el crecimiento bacteriano (y fúngico) en el sistema. A partir de este estudio se consolidó una tendencia necesaria para la caracterización de productos alimenticios mediante la obtención y el estudio de sus isotermas de adsorción.

Debido a la naturaleza experimental empleada para determinar las isotermas de adsorción, fue necesario establecer modelos matemáticos que permitieran ajustar y extrapolar el comportamiento de estas curvas a la respuesta en condiciones diferentes a las experimentales. Los modelos se han desarrollado desde el planteamiento de Langmuir [2], sobre el modelado matemático de la adsorción de diferentes gases en superficies de vidrio, mica y platino. Actualmente se reconocen más de 200 modelos teóricos y empíricos [3] que se utilizan para modelar procesos de adsorción con diferentes precursores y diferentes aplicaciones. Algunos de estos modelos como el D'Arcy-Watt y Guggenheim-Andreson-deBoer provienen de un trasfondo teórico que involucra procesos termodinámicos, al tratar el proceso de adsorción como una reacción química entre las partes involucradas. A raíz de esta percepción del proceso de adsorción, Lomauro *et al.* [4] propusieron, en 1985, una metodología que permitió describir parámetros termodinámicos en el proceso de adsorción. Estos parámetros se pueden obtener tras ajustar, a alguno de los modelos matemáticos propuestos en la literatura, los valores de humedad adsorbida por una muestra al ser expuesta a diferentes humedades relativas.

Es posible encontrar en las investigaciones sobre procesos de adsorción, una extensa rama que abarca las isotermas de adsorción de agua en varios productos alimenticios, derivados de diferentes plantas y frutos, su correspondiente modelado y el análisis de sus parámetros termodinámicos. Según la revisión realizada para este trabajo, los objetos de estudio son en casos derivados de frutos enteros cortados en determinadas geometrías o utilizan únicamente derivados de la pulpa [5]–[7]. Además, una gran cantidad de estudios se centran en las semillas como adsorbatos. Es posible distinguir estudios de la semilla entera [8], [9] y estudios que involucran únicamente el kernel de la semilla [6], [10], [11], además de otros tantos que generan harina a partir de éstas[12], [13].

En cuanto al objeto de estudio del presente trabajo, es posible identificar estudios de las isotermas de adsorción en semillas de tomate, siendo los más referenciados el estudio de Sogi del 2003 [14] y el estudio de Nagarajan del 2005 [15]. En el estudio de Sogi, se logró obtener las isotermas de adsorción de agua en semillas de tomate para cinco temperaturas $(30\ °C, 40\ °C, 50\ °C, 60\ °C\ y\ 70\ °C)$, se utilizaron cuatro valores de humedad relativa para cada isoterma, el estudio resalta al modelo Henderson como el mejor ajustado a los resultados obtenidos para cada temperatura. Los resultados de este estudio se enfocan en el comportamiento de secado de las semillas con respecto al tiempo, al ser diferente al interés del presente trabajo. En el estudio de Nagarajan se estudiaron las isotermas de adsorción de semillas de tomate sin tratamiento y semillas de tomate cebadas antes y después de exponerlas a resonancia magnética nuclear. Para este proceso se utilizaron 17 valores de humedad relativa a una sola temperatura. Los resultados se centran en la diferencia que existe en el proceso de adsorción para cada uno de los tratamientos. Los dos estudios, aunque fundamentados en semillas de tomate, no presentan un análisis sobre los parámetros termodinámicos característicos de los proceso de adsorción (entalpía y entropía diferencial de adsorción [16]–[19].

Además del estudio experimental llevado a cabo mediante la caracterización por isotermas de adsorción, se encuentran en la literatura estudios que involucran métodos computacionales de simulación molecular. Uno de los dos modelos utilizados principalmente para la simulación de adsorción es de dinámica molecular que da solución

a las ecuaciones de Newton, al desarrollar el proceso de manera determinística. Algunos estudios en los que se ha aplicado este modelo exitosamente incluyen la interacción entre proteínas y nanopartículas [20]. El segundo método utilizado es el método de Monte Carlo Gran Canónico. Este método permite minimizar funciones energéticas en espacios de fase multidimensionales mediante un muestreo aleatorio, que permite la obtención de propiedades en equilibrio para sistemas de n-partículas, teniendo en cuenta además el intercambio de materia en el sistema. Algunas de las aplicaciones para este método se han dado en la adsorción de agua en gel de sílice [21]–[23], adsorción de diferentes iones en zeolitas [24] y la adsorción de agua en superficies a base de carbón[25]–[29].

Junto a estos algoritmos empleados para la recreación del proceso de adsorción, es necesario establecer los potenciales que regirán el sistema, al mantener un balance entre costo computacional y generación de resultados experimentales. En este sentido, es posible encontrar estudios que implementan, para la simulación de adsorción, desde la teoría del funcional de densidad (DFT) [30], [31] hasta modelos derivados de potenciales electrostáticos (potencial de Coulomb) y potenciales que representan las interacciones intermoleculares débiles del proceso de fisisorción, como potenciales de Lennard Jones y Steele [32], [33]. Estos últimos dos potenciales han sido utilizados anteriormente de manera satisfactoria en la recreación del proceso de adsorción de agua en superficies nanoestructuradas de carbón [26]–[28], [34], [35].

A pesar de que existe una clara tendencia a analizar procesos de adsorción de manera computacional, estas recreaciones han sido empleadas históricamente para estudiar el proceso de metales pesados y contaminantes sobre adsorbatos cristalinos, debido a la facilidad de modelarlos mediante operaciones de simetría[36]–[39]. Dada esta característica cristalina de las superficies utilizadas para la mayoría de las simulaciones, no fue posible identificar en la literatura estudios concernientes a la adsorción, desde una perspectiva computacional, para superficies amorfas como las superficies biológicas. La implementación de un modelo computacional que permita describir el fenómeno de adsorción de agua en material biológico (semillas de tomate en nuestro caso) permitirá facilitar el estudio de propiedades higroscópicas en dicho material biológico, disminuyendo

los esfuerzos y la cantidad de insumos empleados en los experimentos de adsorción y cambiar estos costos a la tarea de la programación de un software.

Es así como, a partir de la implementación del potencial de Steele que permite analizar superficies ordenadas y altamente amorfas, además los resultados tomados de un estudio sobre la caracterización superficial de la semilla de tomate, se plantea una hipótesis para recrear los resultados experimentales de dicha adsorción de manera computacional.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Uno de los grandes retos científicos y tecnológicos a nivel mundial para el siglo XXI, es el control de seguridad alimentaria en vistas de la sobrepoblación prevista para el año 2050. Según informes de la Organización de las Naciones Unidas, se predice que para el año 2050 la población mundial será de aproximadamente 9800 millones de personas, en contraste con la cifra del año 2018 de aproximadamente 7400 millones[40]. El estudio de herramientas que permitan mejorar los procesos germinativos de productos alimenticios de origen vegetal y la optimización en la longevidad de su almacenamiento son necesidades inmediatas a nivel global [41].

Aunque se han comprendido aspectos concernientes a la optimización de la germinación y almacenamiento de productos alimenticios, aún existen tópicos que permanecen inexplorados y cuyo aporte tanto al conocimiento científico como al problema de alimentación que se presenta a nivel global, son de vital importancia en la actualidad. La teoría ha indicado que uno de los principales mecanismos que concierne al almacenamiento satisfactorio de productos alimenticios y su germinación es el proceso de adsorción[42]–[44]. Para el estudio de este fenómeno se han concebido las curvas isotérmicas de adsorción o isotermas de adsorción, que permiten identificar la relación entre la presión que genera el adsorbato en un sistema cerrado y la cantidad de sustancia que se adsorbe en el adsorbente. Esta caracterización ha permitido obtener condiciones de almacenamiento en productos alimenticios, desde legumbres[45], hasta frutos[46] y productos cárnicos[47]. Sin

embargo, las curvas isotérmicas han abierto también el panorama a estudios sobre compuestos derivados de carbón para la remoción de metales pesados[48], [49], colorantes[38], [50] y otros productos perjudiciales para el medio ambiente de soluciones acuosas. En ambos casos de estudio, la derivación de los modelos que describen las isotermas es ajustada a un proceso experimental que requiere en todos los casos, un alto costo tanto de personal como de insumos e instalaciones.

En los estudios de adsorción de metales pesados sin embargo, se han implementado satisfactoriamente simulaciones computacionales (método Monte Carlo) que permiten la predicción de comportamientos que pueden ser corroborados de manera experimental una vez se han optimizado los parámetros involucrados, por lo que son una herramienta de suma importancia al ahorrar en una gran medida los costos y tiempos de los estudios de adsorción en los que se incurren experimentalmente .En la literatura, sin embargo, no se encuentran simulaciones computacionales para el estudio del fenómeno de adsorción en productos alimenticios, es entonces, imprescindible, buscar la concordancia teórica que permita solapar las metodologías implementadas en los estudios sobre metales pesados como adsorbatos para abrir camino a la simulación computacional como una herramienta aplicable a los estudios higroscópicos en productos alimenticios.

En el marco de la problemática expuesta, el presente estudio pretende aportar al conocimiento científico en cuanto al entendimiento de los fenómenos de adsorción en productos alimenticios y brindar a la comunidad científica un mayor panorama en esta área del conocimiento. La importancia recae no solo en el complemento para la investigación en el área de la producción de alimentos, sino en los pocos estudios computacionales que existen en la actualidad sobre la afectación de la adsorción de agua en productos alimenticios, y que consecuentemente, pudieran permitir la contraposición a los resultados obtenidos experimentalmente. Dicho esto, las simulaciones son de interés no solo para la presente investigación sino para la comunidad científica.

A pesar de que existe un gran historial de implementación de simulaciones Monte Carlo en fenómenos de adsorción, estos estudios se han centrado primordialmente en la adsorción

en carbón activado[25], [29], [51] y zeolitas[24], [52], [53] para su uso en la purificación de agua, por lo que una incursión a la adsorción sobre material biológico permitirá abrir el panorama a nuevos estudios.

El trabajo se realiza en el grupo de investigación PCM Computational Applications de la Universidad Nacional de Colombia en Manizales, que cuenta con una amplia lista de publicaciones sobre simulaciones computacionales de fenómenos físicos por métodos estocásticos, en colaboración con el laboratorio de Magnetobiología del grupo de investigación en Campos Electromagnéticos, Medio ambiente y Salud Pública de la Universidad de Caldas. Este último cuenta con experiencia en la parte experimental del cálculo de isotermas de adsorción en material biológico y las instalaciones adecuadas para dichos experimentos.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

- Desarrollar un modelo de simulación computacional del proceso de adsorción de agua en semillas de tomate mediante el método Monte Carlo

1.3.2. Objetivos específicos

- Modelar y analizar el proceso de adsorción de agua en semillas de tomate y sus características termodinámicas
- Implementar un modelo de simulación del proceso de adsorción de agua en las semillas de tomate

2. MARCO CONCEPTUAL

2.1. SUSTANCIAS DE ESTUDIO

2.1.1. Solanum lycopersicum

Características y taxonomía

El *Solanum lycopersicum*, conocido regularmente como tomatera, es una angiosperma herbácea endémica de Centroamérica, México y el noroeste de Suramérica, que produce el fruto del tomate. La clasificación taxonómica de la planta es[54]:

- Clase: *Magnoliopsida*
- Orden: *Solanales*
- Familia: Solanaceae
- Género: *Solanum*
- Especie: *Solanum lycopersicum*

Composición y morfología

La semilla de tomate está compuesta fundamentalmente por los elementos descritos en la Tabla 1 obtenida de [55]. Esta caracterización fue realizada mediante el monitoreo de flujo de neutrones y radio isótopos.

Tabla 1. Composición de la semilla de tomate obtenida mediante radiación de neutrones

Elemento	**Nombre**	**Concentración** $[mg/kg]$
Br	Bromo	0.710
Cs	Cesio	0.072
Eu	Europio	0.003
Fe	Hierro	150.000
K	Potasio	15.300
Mo	Molibdeno	4.300
Na	Sodio	160.000
Rb	Rubidio	22.000
Sm	Samario	0.012
Ca	Calcio	760
Co	Cobalto	0.750
La	Lantano	0.060
Zn	Zinc	50.000

Estructuralmente, las semillas de tomate se componen de tres órganos principales mostrados en la Figura 1: El embrión, que contiene toda la información y programación genética de la semilla, el endospermo, que es el tejido que propicia los requerimientos nutricionales al embrión al inicio del proceso de germinación y la testa, que es la capa exterior de la semilla cubierta por vellosidades conocidas como tricomas.

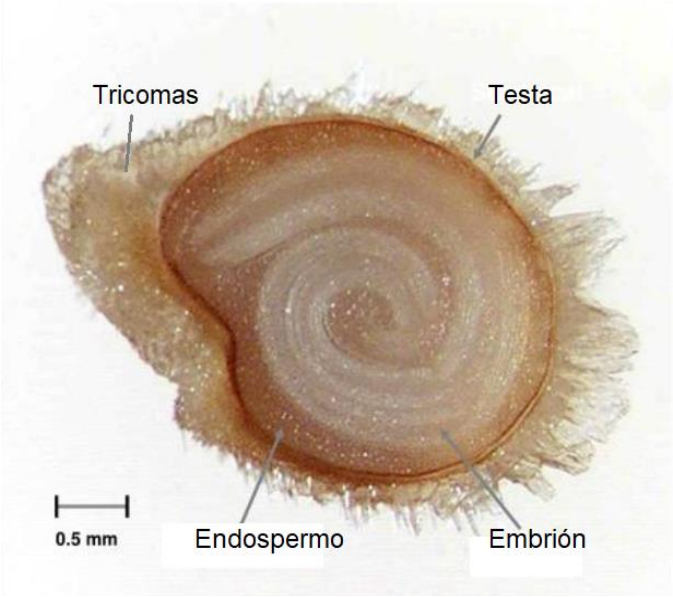


Figura 1. Corte transversal de una semilla de tomate mostrando sus estructuras principales. Tomado de [56].

A pesar de poder considerar la composición de la semilla en su totalidad, en este trabajo corresponde estudiar las propiedades únicamente de la testa de la semilla, debido a que es la parte que permite la adsorción de humedad en el ambiente, como una primera etapa para el ingreso de esta humedad al interior de la semilla.

La composición de la testa ha sido identificada en un estudio anterior por Ahmed *et al.* [57] quienes determinaron, mediante microscopía electrónica de barrido, que los elementos más abundantes en la superficie de la testa de las semillas corresponde a carbón y oxígeno. Al ser la testa un tejido biológico, es importante reconocer la existencia de altas cantidades de hidrógeno en esta superficie; sin embargo, debido a que la caracterización emplea irradiación de fotones, no es posible determinar el contenido de hidrógeno, ya que estas caracterizaciones identifican los elementos mediante la colisión con los electrones en los orbitales internos de los átomos que alcanzan y en el caso del hidrógeno, esta señal de su única capa de valencia es indistinguible de las de otros elementos.

Los resultados de Ahmed *et al.* [57] se presentan en la Figura 2, en la que es posible observar, en la sección L de la imagen obtenida con microscopia electrónica de barrido

(SEM, por sus siglas en inglés), el espectro generado por la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés),y el porcentaje en masa, calculado en aproximadamente 45 % para carbono y 47 % para oxígeno, además un 8 % de contenido en oro, posiblemente debido a la deposición previa necesaria para la caracterización por microscopía electrónica, ya que, para el caso de muestras no conductoras, es necesario recubrir la superficie con un material conductor, normalmente oro, con el fin de poder adquirir la imagen. El espectro muestra, además, picos característicos para contenido de potasio, sodio y nitrógeno, pero se prescinde de su estudio debido al bajo contenido de estos.

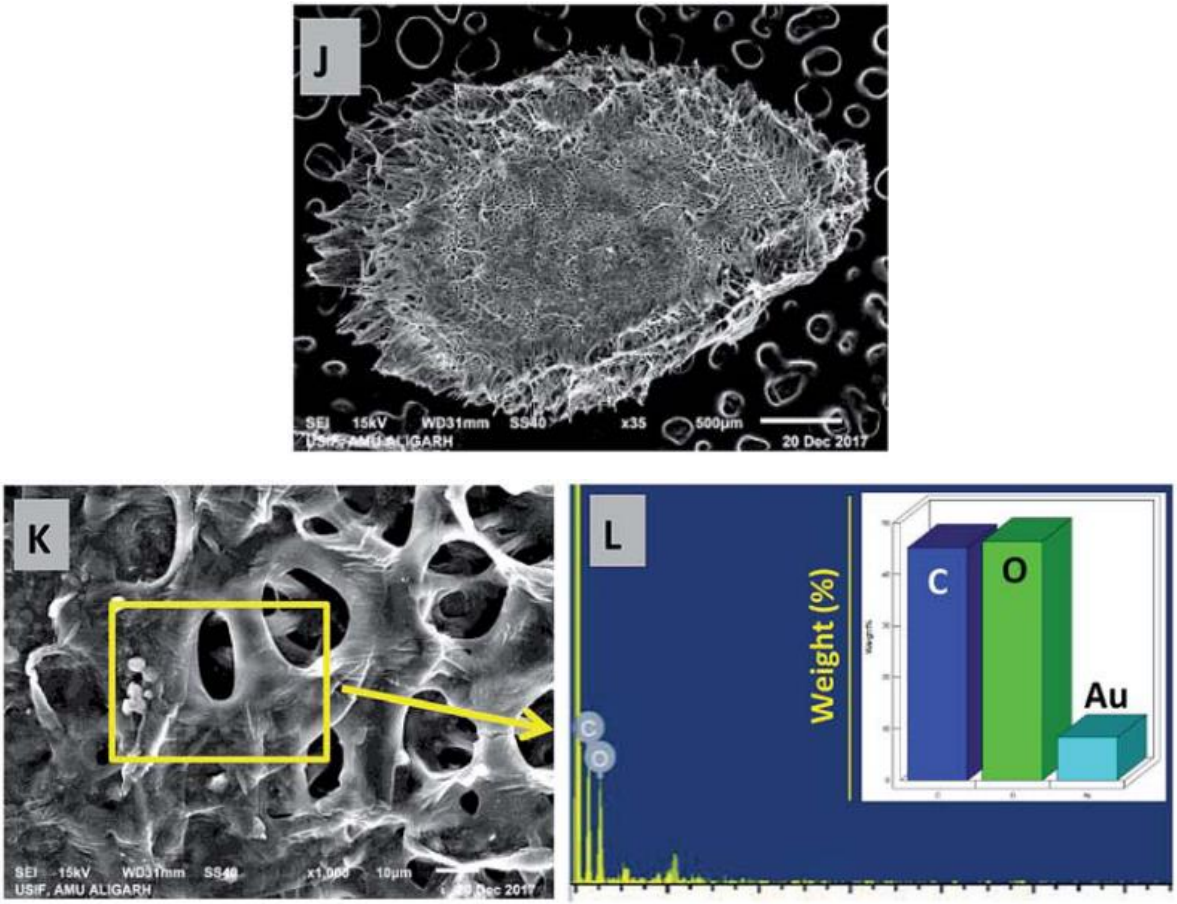


Figura 2. (J) Espectroscopía electrónica de barrido de una semilla de tomate. (K) Imagen aumentada de la espectroscopía de la semilla de tomate. (L) EDS y diagrama de barras de las mayores concentraciones. Tomado de [57]

Los tricomas cumplen una función defensiva en la testa de la semilla, ante estrés biótico o abiótico, facilitan el flujo de calor hacia fuera de la semilla, aumentan la resistencia al frío, y protegen el tejido de luz ultravioleta e insectos [58]. Estas funciones ligadas a su característica únicamente estructural se deben a que, su tamaño y morfología, no brindan ningún aporte adicional a procesos químicos relacionados con la superficie.

Las tomateras presentan tricomas en sus estructuras adultas (tallo, flores y hojas) y estos han sido estudiados con anterioridad sin incurrir en el estudio de tricomas en las semillas, sin embargo, es posible clasificar estos últimos como tricomas no glandulares, que corresponden a formas alargadas con bases circulares y grosores de entre $20\ \mu m$ y $50\ \mu m$. Algunos tricomas de este tipo (de otras secciones de la planta) se pueden observar en la Figura 3 obtenida de [59]

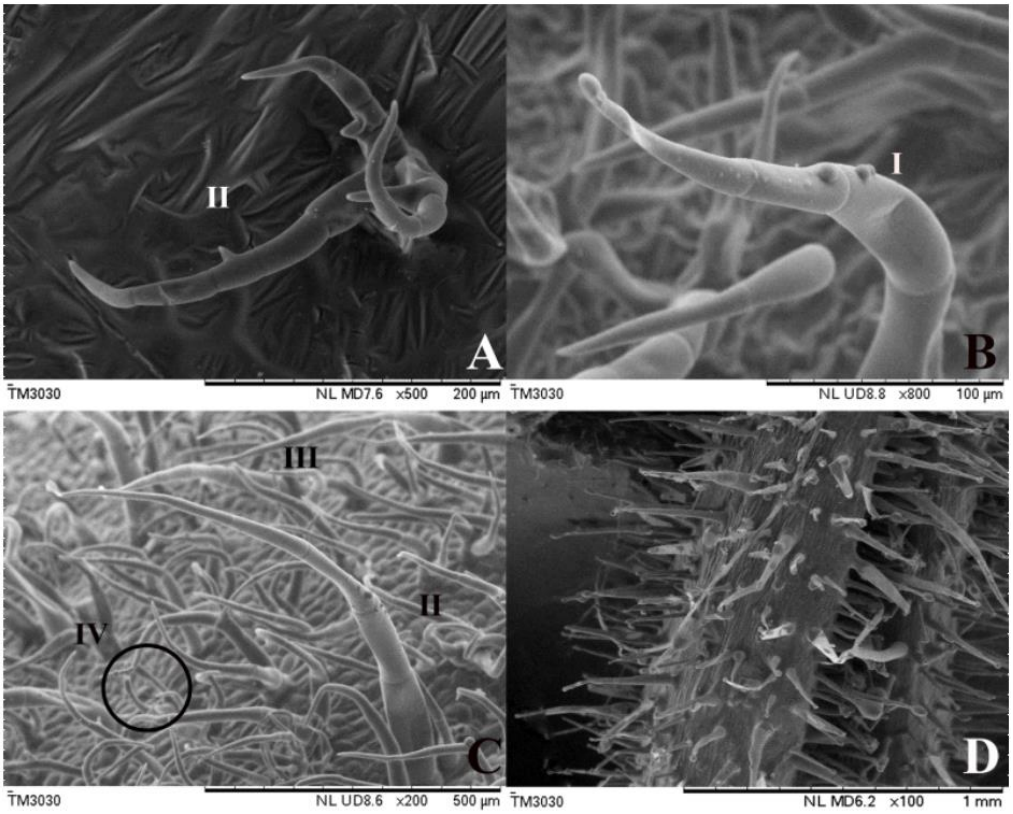


Figura 3. Espectroscopía electrónica de barrido mostrando tricomas no glandulares en diferentes secciones de la planta de tomate. Tomado de[59].

2.1.2. Agua en producción alimenticia

El agua es el componente que domina los sistemas alimenticios debido a su capacidad de mediar, inducir, acelerar o reducir reacciones químicas dentro y fuera de los alimentos. El agua es la principal responsable de regular factores de estabilidad y degradación en productos de consumo [60]. A pesar de que diferentes productos contengan una misma cantidad de agua, la vida útil o estabilidad de dichos productos varía debido a que la función del agua no corresponde únicamente a la cantidad de agua que contienen, sino también a su capacidad de reaccionar con mecanismos internos del material u organismos externos a este como bacterias o microorganismos[61].

2.2. PROCESO DE ADSORCIÓN

2.2.1. Características físicas y químicas

La adsorción es un proceso en el que partículas (átomos o moléculas) de una fase líquida o gaseosa (adsorbato) son implantadas sobre una superficie sólida (adsorbente). El proceso opuesto, mediante el cual el adsorbato se separa del adsorbente se conoce como desorción. El proceso de adsorción puede dividirse en dos tipos: quimisorción y fisisorción [62].

La adsorción química (quimisorción) es aquella en la que el adsorbente se deposita en el adsorbato mediante enlaces iónicos o covalentes, lo que implica una reacción química entre la superficie y una única capa de adsorbato, esta única capa se conoce como monocapa, y dado que el sistema se rige por reacciones químicas, el proceso es irreversible.

La fisisorción es un proceso mediante el cual se depositan partículas del adsorbato sobre el adsorbente debido a fuerzas de Van der Waals, que son mucho más débiles que los enlaces iónicos y covalentes generados en la quimisorción, y que permiten mantener a las especies cerca unas de otras, sin que exista una reacción química, por lo que este tipo de adsorción es reversible. Este proceso es evidente en la condensación de vapor sobre una superficie, proceso en el cual el vapor se deposita debido a interacciones electrostáticas, sin reaccionar

con el adsorbente. El proceso requiere una menor energía que la necesaria para llevar a cabo una quimisorción [62].

3.1.2. Humedad relativa y actividad de agua

La humedad relativa se asocia a la cantidad de agua que existe en determinado sistema en forma de gas a determinada temperatura. Esta cantidad se establece formalmente como la relación entre la presión del agua en un sistema conformado por aire y agua, y tiene valores porcentuales entre $0\ \%$ cuando el ambiente es completamente seco y $100\ \%$ cuando logra el punto de rocío, en el cual se inicia el proceso de condensación [63].

La actividad de agua es una unidad de medida adimensional que se acopló en las ciencias de alimentos desde 1975, para establecer la humedad a la que se somete el producto en estudio [64]. Esta unidad de medida se define como la diferencia entre la humedad en el ambiente (presión de vapor sobre la muestra) y la presión de saturación del agua a la misma temperatura, por lo que el resultado será adimensional. La relación entre la actividad de agua y la humedad relativa se expresa como la ecuación 1 según [65]:

$$\boldsymbol{a_W = \frac{P}{P^\circ} = \frac{HR}{100\%}} \qquad \textbf{(1)}$$

en la que a_W es la actividad de agua, P es la presión del sistema, P° es la presión de saturación del sistema y HR corresponde a la humedad relativa.

3.1.3. Isotermas de adsorción

Los estudios de adsorción requieren la medición de la masa del adsorbente una vez el sistema con presión y temperatura constante ha alcanzado el equilibrio de reacción, en este equilibrio la cantidad de moléculas de agua que se adsorben y se desorben del adsorbente es constante [66]. Este estado de intercambio constante se refleja en el contenido de

humedad en equilibrio. Al determinar contenidos de humedad en equilibrio para diferentes presiones del sistema y una misma temperatura, se determina la curva isotérmica de adsorción o isoterma de adsorción.

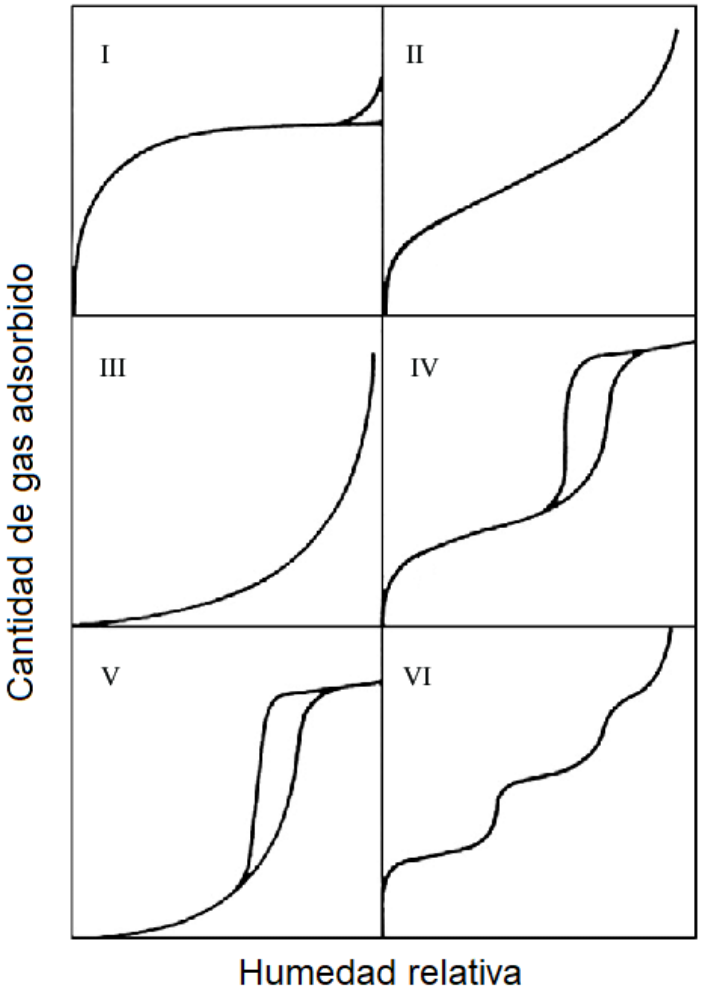


Figura 4. Tipos de Isotermas según la clasificación BET. Tomado y traducido de [37].

Es posible clasificar las isotermas de adsorción en alguna de las seis formas propuestas por Brunauer en 1938 [67] (Figura 4) y aceptadas como un estándar en la actualidad, según la International Union of Pure and Applied Chemestry (IUPAC) [68]. Cada una de estas formas permite obtener información cualitativa acerca de la porosidad de la muestra y la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

A continuación, se presenta un glosario necesario para entender la descripción que brinda cada tipo de isoterma [68]:

Poro: cavidad tubular interna de la muestra con conexión a la superficie; puede tener diferentes geometrías, pero su consideración es importante cuando el ancho en alguno de sus ejes es del orden del tamaño de las moléculas adsorbidas.

Macroporo: poro con espacio mínimo menor a 500 Å.

Mesoporo: poro con espacio entre 20 y 500 Å.

Microporo: poro con espacio mínimo menor a 20 Å.

Condensación capilar: condensación de las moléculas dentro de los poros. Esta es una etapa de adsorción diferente a la adsorción superficial que se desarrolla por capas.

Histéresis isotérmica: la dependencia que tienen las isotermas con el proceso mediante el cual se obtienen, sea adsorción o desorción.

Las curvas isotérmicas se pueden clasificar según diferentes características comunes en su forma, esta es la clasificación BET presentada en la Figura 4.

- Tipo I: materiales que presentan adsorción en forma de monocapa como el principal mecanismo; son microporosos y pueden presentar procesos de fisisorción o quimisorción.
- Tipo II: materiales no porosos o con macroporos en los que la adsorción superficial se -da en multicapas. La creciente inicial de la adsorción en función de valores bajos de presión es el punto en que la monocapa ha sido llenada completamente y comienzan a formarse multicapas sobre esta.
- Tipo III: materiales no porosos o macroporosos con poca afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.
- Tipo IV: materiales con condensación capilar en mesoporos. La histéresis presente da razón de la naturaleza porosa del material debido a que en el proceso de adsorción los poros se llenan completamente a altas presiones mientras que en la

desorción se mantienen llenos hasta presiones más bajas en las que la condensación capilar ya no es energéticamente sostenible.

- Tipo V: materiales con las mismas características del Tipo IV con poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.
- Tipo VI: materiales no porosos donde la adsorción se da en multicapas de forma altamente organizada, por lo que la adsorción resultante es la misma para diferentes intervalos de presión y cada "escalón" de la isoterma representa la adsorción en una capa.

Aunque esta clasificación cualitativa de las isotermas permite suponer algunas de sus características fisicoquímicas y morfológicas, se han desarrollado diferentes modelos empíricos y teóricos para poder caracterizar el comportamiento de las isotermas y algunas de sus propiedades. A continuación, se presentan algunos de los modelos desarrollados.

3.1.4. Modelos teóricos

Los estudios de adsorción se fundamentan matemáticamente en el modelado matemático mediante ecuaciones que han sido propuestas, refinadas y utilizadas desde la primera hipótesis desarrollada por Irwin Langmuir en 1918 [2] hasta el día de hoy. Estos modelos buscan dar una descripción del proceso de la fisisorción (adsorción que no involucra reacciones químicas) [62] desde ajustes no lineales de las curvas obtenidas para la cantidad de agua medida en una muestra con respecto a la humedad relativa del sistema, para una temperatura dada. Si bien la cantidad de modelos reportados históricamente según Goneli [3] es de aproximadamente 200, en la figura 5 se presentan los 29 modelos más utilizados para describir la adsorción de agua en productos de origen alimenticio según la revisión realizada para este estudio y la cantidad de veces que cada uno fue el mejor ajustado al estudio en cuestión.

La revisión nombrada anteriormente, concerniente únicamente a las metodologías experimentales para la obtención de curvas isotérmicas de adsorción en productos alimenticios se desarrolló a partir de la siguiente metodología: La búsqueda bibliográfica se

realizó en dos etapas, mediante la fuente secundaria “Web of Science” (WoS) durante septiembre del 2020. Para la primera fase se establecieron como descriptores en la sección de búsqueda TOPIC los términos: “water”, “moisture“, “adsorption”, “isotherm” y “seeds”. La ecuación de búsqueda se refinó para excluir resultados concernientes a la adsorción de metales pesados y colorantes debido a que estos estudios resultan ajenos al tópico de esta revisión. La búsqueda arrojó 223 resultados de los que se tomaron los 30 más referenciados con una cantidad de citaciones entre 12 y 278 veces y publicados entre el 2001 y el 2017. La segunda etapa de búsqueda, en la misma fuente y con los mismos descriptores se sesgó entre los años 2017 y 2020. En esta fase se tuvieron en cuenta los 14 artículos obtenidos, para tener una perspectiva de los reportes generados en años recientes.

Los seis modelos que más se aplicaron (GAB, BET, Oswin, Henderson, Halsey y Peleg) serán explicados brevemente para contemplar sus principales características y la información del proceso físicoquímico que brindan, según sus parámetros. En varios casos los modelos permiten relacionar algunas de sus variables con propiedades físicas propias del sistema, como el área superficial [66], [67], el volumen de humedad en la muestra [69], [70] y el volumen adsorbido en la monocapa [71], [72]. La medida de la humedad en las muestras se debe consignar una vez se alcanza un equilibrio en la masa de la misma, situación que se da cuando se presenta un cambio menor a $0.0005\,g$ entre dos medidas tomadas con diferencia de 24 h, si la resolución lo permite, según el estándar del método gravimétrico [73], esta humedad final del proceso es el contenido de humedad de equilibrio.

Modelo GAB

El modelo predominante en la literatura para la descripción del comportamiento de contenido de humedad en equilibrio en productos alimenticios es el modelo GAB. Este modelo fue propuesto por separado por Guggenheim, Anderson y de Boer como una refinación del modelo BET [71], [72], [74]. Este modelo considera la energía de interacción de las multicapas idéntica a la energía de la segunda capa del adsorbente en el adsorbato,

pero diferente de su fase líquida; esto hace referencia a una suposición infinita de multicapas en el modelo. El modelo GAB se expresa según Berg[75] como:

$$\boldsymbol{M_W = \frac{M_0 C K a_W}{(1 - K a_W)(1 - K a_W + C K a_W)}} \quad \textbf{(2)}$$

donde M_W corresponde al contenido de humedad de equilibrio, expresada en kg por cada 100 kg de sólido seco, M_0 corresponde al contenido de humedad en la monocapa, a_W es la actividad de agua, C (constante de Guggenheim) y K son las constantes de adsorción que son expresadas como:

$$\boldsymbol{C = c_0 \exp((H_0 - H_n)/RT)} \quad \textbf{(3)}$$

$$\boldsymbol{K = k_0 \exp((H_n - H_i)/RT)} \quad \textbf{(4)}$$

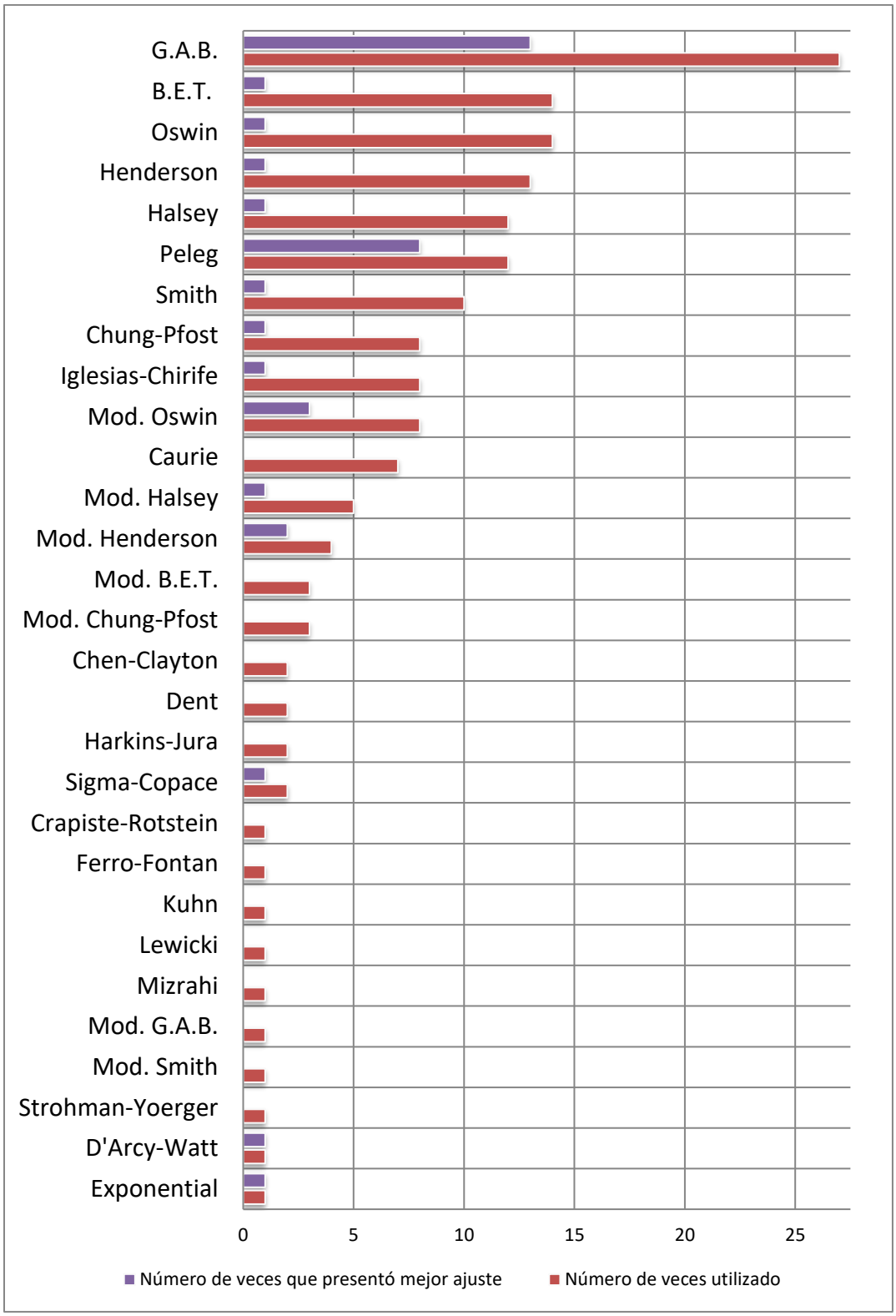


Figura 5. Modelos de adsorción, sus frecuencias de uso y veces que fueron el mejor ajuste (menor MRD). Fuente: los autores.

donde c_0 y k_0 corresponden a factores de acomodación entrópica y los valores de H_0, H_n y H_i son la entalpía de sorción molar de la monocapa, la última multicapa y el bulk líquido respectivamente. Dado que C y K son dependientes de la temperatura y se obtienen al realizar la regresión sobre el modelo GAB, es posible determinar los valores entrópicos H_0, H_n y H_i al realizar la regresión lineal sobre las ecuaciones 3 y 4 al obtener las isotermas a diferentes temperaturas, y mantener las diferencias de entropía como la variable independiente del sistema.

En los estudios analizados para esta revisión, el modelo GAB fue el de mejor ajuste para papa [76], nopal deshidratado [77], [78], semillas de calabaza [6], granos de amaranto [79], nuez [80], cártamo, pétalos de estragón [81], níspero, membrillo [82], mucílago de chía [83], almidón de taro [13], madera de roble [84], mucilago de tamarindo [85] y kernel de chironji [11].

Modelo BET

El modelo BET, nombrado por las siglas de sus autores: Brunauer, Emmet y Teller [67], [72], brinda un método efectivo para determinar la cantidad de agua ligada en sitios polares específicos del adsorbente [86], [87] y está descrito mediante la ecuación 5,

$$\boldsymbol{M_W = \frac{M_0 C a_W}{(1 - a_W)(1 + (C - 1)a_W)}} \qquad \textbf{(5)}$$

donde M_0 es el contenido de humedad en la monocapa, que indica el nivel de adsorción en el que el agua que se adhiere al adsorbente comienza a actuar como agua en fase líquida, a_W es la actividad del agua y C es una constante energética relacionada con la diferencia de calor de adsorción neto entre las moléculas de la monocapa de las demás capas.

El desarrollo teórico en la propuesta del modelo BET conlleva tres asunciones importantes: (i) La tasa de condensación de la primera capa es igual a la tasa de evaporación de las demás capas, (ii) la energía de enlace de todos los sitios en la superficie es la misma y finalmente

(iii) la energía de enlace de las multicapas es igual a la energía de enlace de la monocapa. A pesar de estas asunciones no realistas sobre una interacción con energía constante en todas las capas de adsorbato involucradas, el modelo es un buen punto de partida para la propuesta de nuevos modelos [72], [87], [88].

El modelo BET brindó a la fecha de su desarrollo la primera noción de un modelo multicapas; sin embargo, el difícil ajuste de este a un intervalo completo de actividades de agua (dado que este solo es ajustable de manera lineal a bajas actividades ($a_W < 0.5$) lo hace útil principalmente en la determinación del área superficial [70].

Entre los artículos revisados, el modelo BET presentó el mejor ajuste con los datos experimentales de adsorción de agua en nimbo [89].

Modelo de Oswin

Es un modelo empírico desarrollado a partir de la expansión en series de las curvas isotérmicas obtenidas típicamente en procesos de adsorción, desarrollado en 1946 por Oswin [69] y se describe según la ecuación 6 como:

$$\boldsymbol{M_W = C\left(\frac{a_W}{1 - a_W}\right)^n} \qquad \textbf{(6)}$$

donde a_W es la actividad de agua, y C y n son constantes determinadas a partir de la regresión. Dado que el modelo fue desarrollado a partir de una proposición matemática, partiendo de los datos experimentales de adsorción en productos variados (manzana, zanahoria deshidratada, huevos secos, papel, cigarrillos y papa) aplicados a una ecuación sigmoidea genérica, el modelo brinda un ajuste apropiado a la isoterma de determinados productos, pero no permite caracterizar ninguna propiedad física o química del adsorbente.

El modelo Oswin se presenta como el mejor ajuste para semillas de sandía [10]. Las modificaciones de este modelo, sin embargo, son también los mejores ajustados para semillas de lechuga [90], semillas de ají “malagueta” [91] y trigo [92].

Modelo de Henderson

La ecuación de Henderson es expresada según [93] como la ecuación 7., :

$$\boldsymbol{M_W = \left(-\frac{\ln(1 - a_W)}{C}\right)^{\frac{1}{n}}} \qquad \textbf{(7)}$$

donde a_W es la actividad del agua, y C y n son constantes determinadas a partir de la regresión.

La ecuación de Henderson, además de los productos de estudio revisados para los que demostró ser de buen ajuste, ha demostrado ser la isoterma que describe la adsorción en pétalos de trébol rojo [94], farina y semolina [95] y su versión modificada presenta el mejor ajuste para datos de pulpa de tomate [7] y granos de mijo perla [3].

Modelo de Halsey

Este es un modelo que propone la descripción de multicapas de sorbente en la superficie del sorbato, suponiendo una energía que decrece en proporción inversa con la distancia [70]. Se ha comprobado que en general, esta ecuación describe el comportamiento de productos que contienen almidón [96], [97] y se expresa según la ecuación 8 como:

$$\boldsymbol{M_W = M_0\left(-\frac{A}{RTln(a_W)}\right)^{\frac{1}{n}}} \qquad \textbf{(8)}$$

donde A y n son constantes obtenidas a partir de la regresión de valores experimentales sobre el modelo, R es la constante universal de gases, T es la temperatura absoluta del sistema y M_0 es el contenido de humedad inicial. Esta ecuación, sin embargo, fue modificada por Iglesias y Chirife [98] para pasar a quedar como la ecuación 9:

$$\boldsymbol{M_W = \left(-\frac{C}{ln(a_W)}\right)^{\frac{1}{n}}} \qquad \textbf{(9)}$$

donde C y n corresponden a valores constantes determinados mediante la regresión.

Este modelo permitió describir satisfactoriamente el comportamiento de la adsorción de agua en semillas de sésamo [9] y el modelo modificado, el de melón y yuca [8].

Aun cuando existen decenas de modelos de isotermas de adsorción en la literatura, que han permitido describir satisfactoriamente la adsorción, tanto de agua como de otros adsorbatos en adsorbentes de diferentes naturalezas, cabe resaltar que históricamente determinados modelos han sido un referente común para el estudio de algunos productos y su influencia destaca al cuantificar su incidencia en determinadas áreas.

Modelo D'Arcy-Watt

A demás de los modelos presentados anteriormente, es importante destacar el papel de los modelos D'Arcy-Watt y D'Arcy-Watt generalizado, que han sido poco usados en la literatura pero han mostrado ser los modelos óptimos para la descripción del proceso de adsorción de agua en café, leche en polvo y sémola [99], y son los que mostraron un mejor ajuste en el presente estudio.

El modelo D'Arcy-Watt fue la primera refinación compuesta que hubo de las propuestas de Langmuir en 1970 por R. L. D'Arcy [66]. Este modelo se fundamenta en la suma de tres términos que competen a la adsorción del adsorbato sobre el adsorbente, distinguiendo

tres tipos de sitios en la superficie, denominados sitios de unión: fuerte, débil y multimolecular, y expresados respectivamente en la ecuación 10:

$$\boldsymbol{M_W = \frac{KK'a_w}{1 + Ka_w} + ca_w + \frac{kk'a_w}{1 - ka_w}} \qquad \textbf{(10)}$$

donde todos los valores corresponden a medidas específicas en consideración del peso molecular del adsorbato, K' y k' son referentes al número de sitios de sorción fuertes y multimoleculares respectivamente, K y k dan una noción de atracción a los sitios de unión fuertes y multimoleculares respectivamente, c es un valor correspondiente a la componente lineal de adsorción ligada a sitios débiles.

Los sitios de unión fuerte son sitios con grandes afinidades electromagnéticas entre el adsorbato y la muestra, debido a grupos funcionales en la superficie que permiten la creación de enlaces de Van der Waals con una mayor energía. Los sitios de unión débil son debidos a otros grupos funcionales existentes en la superficie que generan una menor afinidad electrónica y por lo tanto una mayor volatilidad del adsorbato en la superficie; finalmente, los sitios de unión multimolecular dan razón del crecimiento en multicapas de la muestra, una vez la monocapa (sitios débiles y fuertes) ha sido completamente llenada [100].

La determinación cuantitativa de los sitios de unión está dada por:

$$\boldsymbol{n_h = a\left(\frac{A}{M_A}\right)} \qquad \textbf{(11)}$$

$$\boldsymbol{n_w = c\left(\frac{A}{M_A \times f(P)}\right)} \qquad \textbf{(12)}$$

$$\boldsymbol{n_{mm} = b\left(\frac{A}{M_A}\right)} \qquad \textbf{(13)}$$

en las que n_h, n_w y n_{mm} son el número de sitios de enlace fuerte, débil y multimolecular, respectivamente. A es el número de Avogadro y M_A es la masa de un mol de agua. $f(P)$ es

un factor dependiente de la presión, pero puede ser aproximado a uno para temperaturas entre $1\ °C$ y $35\ °C$ [100].

Modelo D'Arcy-Watt Generalizado

La generalización del modelo D'Arcy-Watt fue realizada por Furmaniak [101], quien desarrolló el proceso que llevó D'Arcy-Watt, a partir de los postulados de Dubinin de 1950, Furmaniak hizo una corrección a su propuesta que consideraba una adsorción ilimitada en los sitios de unión multimoleculares.

La ecuación resultante, tras la corrección está descrita por:

$$\boldsymbol{M_W = \frac{KK' a_w}{1 + K a_w} \frac{1 - k(1 - c) a_w}{1 - k a_w}} \qquad (14)$$

donde los términos corresponden a los mismos del modelo D'Arcy-Watt.

Los modelos evaluados en el presente trabajo se encuentran consignados en la Tabla 2.

3.1.2. Características termodinámicas del proceso de adsorción

El proceso de fisisorción se encuentra asociado con cambios importantes en la entalpía y entropía del sistema; particularmente, para los procesos de adsorción, estos son los parámetros termodinámicos que permiten describir propiedades de la evolución del sistema, dado que es posible determinarlos en cualquier punto del proceso [4]. Los parámetros termodinámicos son necesarios para analizar los requerimientos energéticos en el proceso de deshidratación de alimentos y también predecir parámetros cinéticos del fenómeno de adsorción [102].

Tabla 2. Modelos de isotermas de sorción evaluados en este trabajo. $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}, \boldsymbol{d}, \boldsymbol{e}$ son constantes de las regresiones, $\boldsymbol{M}$ es el contenido de humedad, $\boldsymbol{a_W}$ es la actividad de agua

Nombre del modelo	Formulación matemática
Oswin [69]	$M = a\left(\frac{a_W}{1-a_W}\right)^b$
Peleg [103]	$M = ca_W{}^b + da_W{}^e$
GAB [71]	$M = \frac{acba_W}{(1-(ba_W))(1-ba_W+\mathrm{cb}a_W)}$
Smith [104]	$M = a + bln(1-a_W)$
Halsey [70]	$M = \left(-\frac{a}{ln(a_W)}\right)^{\left(\frac{1}{n}\right)}$
D'Arcy-Watt [66]	$M = \left(\frac{eaa_W}{1+\mathrm{e}a_W}\right) + (\lvert c\rvert a_W) + \left(\frac{dba_W}{1-da_W}\right)$
Generalized D'Arcy-Watt [101]	$M = \left(\frac{(aba_W)}{1+(ba_W)}\right)\left(\frac{1-c(1-d)a_W}{1-ca_W}\right)$
Henderson [93]	$M = -\left(\frac{ln(1-x)}{c}\right)^{\frac{1}{n}}$

Entalpía y entropía diferenciales

La energía diferencial de adsorción es una unidad termodinámica que da noción del cambio de la energía en el sistema adsorbido al introducir un adsorbato infinitesimal. Es posible realizar esta medida directamente con instrumentos de calorimetría y es posible a partir de datos experimentales determinar propiedades termodinámicas importantes del sistema de manera indirecta. Como es el caso de la entalpía y entropía diferencial.

El calor isostérico neto de adsorción, también llamado entalpía diferencial, denotado como Δh ó $q_{st,n}$,es un indicador de la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y se define como el cambio de entalpía entre dos o más temperaturas con la misma cantidad

de moléculas adsorbidas en el sistema y denotado la cantidad de calor que libera el sistema al adsorber una partícula en las condiciones dadas [105].

El cálculo de Δh presenta resultados apropiados para cada estudio pero impide generalizar las propiedades de un adsorbente, debido a que es determinado indirectamente a partir del método isostérico y depende del intervalo de temperaturas en estudio [106]. En tanto que la entropía diferencial de adsorción Δs brinda una noción de la cantidad de sitios disponibles para el proceso de adsorción, con el cambio del contenido de humedad relativo, comparando nuevamente sus valores entre las isotermas obtenidas a tres o más temperaturas [78]. En última instancia el método isostérico relaciona la entalpía diferencial con la entropía diferencial, suponiendo que cada una es invariable con la temperatura, para permitir un análisis de cada una de las unidades con la evolución del contenido de humedad en equilibrio del sistema. Esta relación entre los parámetros se definió de manera lineal para procesos de adsorción, debido a que un enlace más fuerte entre los productos disminuirá la movilidad del adsorbente en forma libre, aumentando el ordenamiento del sistema [107].

3.2. SIMULACIÓN MOLECULAR

3.2.2. Método Monte Carlo

El método Monte Carlo es un método estocástico utilizado inicialmente en la solución de integrales, mediante el uso de muestras aleatorias bajo determinada distribución. Debido a la generalidad del método, este ha sido empleado en la solución de problemas de mecánica estadística y otras aplicaciones en las que la aleatoriedad y la probabilidad juegan un papel importante [108]. Al igual que otros métodos de optimización global aplicados en la solución de problemas multidimensionales de física computacional, el método Monte Carlo permite encontrar mínimos de una función, al muestrear configuraciones relevantes en el espacio de fases; esto es posible debido al uso de algoritmos como el Metropolis-Hastgins[109], que introduce la no equiprobabilidad de todos los estados y muestrea

únicamente un subconjunto de todos los posibles estados. A esto se le denomina muestreo por importancia.

La Figura 6 muestra el diagrama de flujo para el algoritmo Metrópolis aplicado junto con el método Monte Carlo, para encontrar las configuraciones de mínima energía, en el caso más sencillo de estudio de un ensamble mecánico estadístico un ensamble NVT, un sistema cerrado con una cantidad de partículas, volumen y temperatura definidos.

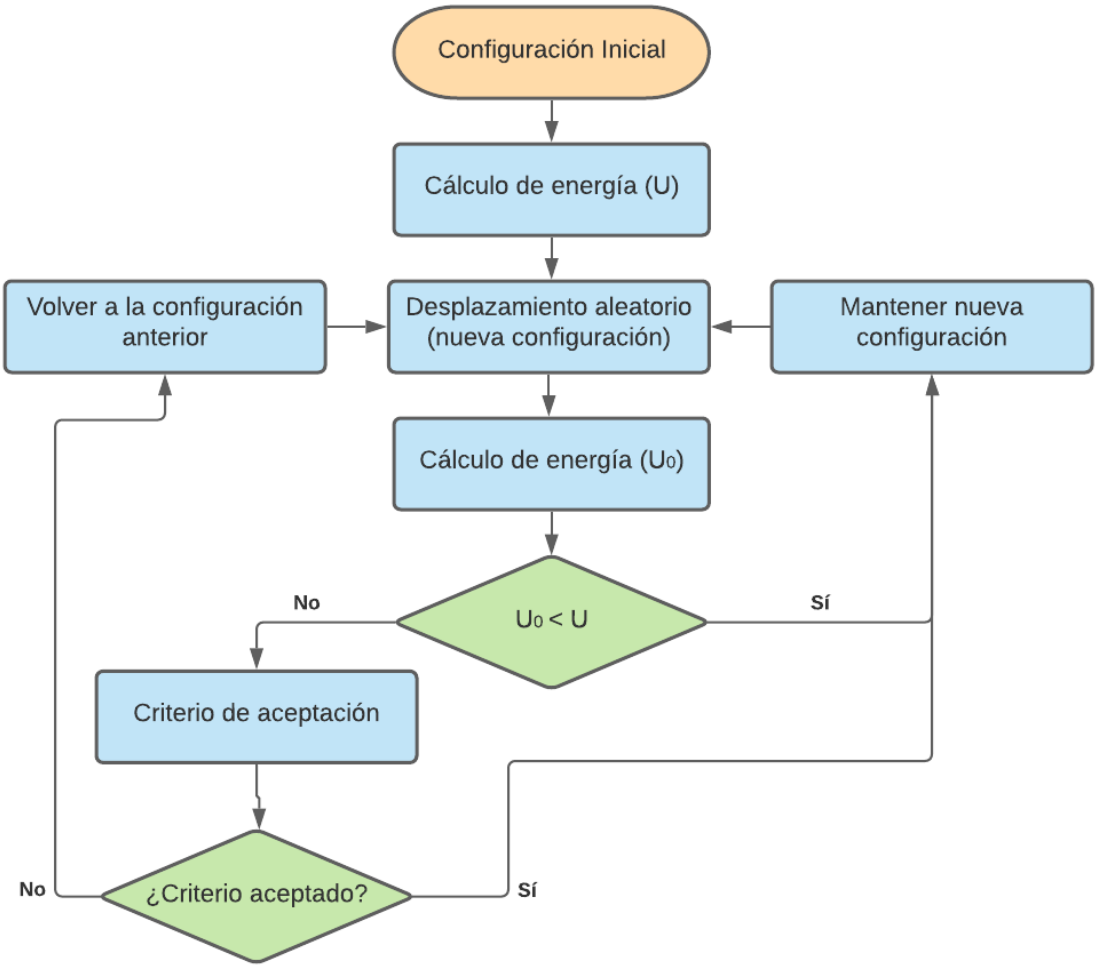


Figura 6. Diagrama de flujo del método Monte Carlo para un sistema $\boldsymbol{NVT}$. Fuente: los autores.

En el ensamble NVT (sistemas con número de partículas, volumen y temperatura fijas) se busca minimizar la energía de un conjunto de partículas en un sistema aislado, con las partículas sujetas a un potencial entre ellas. Para lo que se crea una configuración inicial con las partículas en posiciones determinadas y se calcula la energía del sistema, enseguida la posición de una de las partículas se cambia de manera aleatoria en el espacio y la nueva energía del sistema se calcula a partir de la función del potencial; se comparan los dos estados, y se acepta o rechaza el cambio según la probabilidad de Boltzmann:

$$\boldsymbol{P} = \begin{cases} \boldsymbol{e}^{-\frac{\boldsymbol{U_0}-\boldsymbol{U}}{\boldsymbol{k_B T}}} & , \quad \boldsymbol{U_0} > \boldsymbol{U} \\ \mathbf{1} & , \quad \boldsymbol{U} < \boldsymbol{U_0} \end{cases}$$

El hecho de sortear una probabilidad en caso de que la energía nueva sea mayor es lo que permite al algoritmo realizar el muestreo por importancia y recorrer el espacio de fases sin converger en mínimos locales y debería, en un tiempo infinito converger siempre al mínimo global [110].

3.2.3. Monte Carlo Gran Canónico

Para los sistemas de adsorción en los que la naturaleza del sistema permite y promueve la aparición o remoción de partículas, es necesario utilizar un modelo Monte Carlo basado en la teoría que involucra sistemas abiertos; esta teoría es la del ensamble Gran Canónico (μVT). El método de Monte Carlo Gran Canónico (GCMC) es el método más utilizado para el estudio de adsorción de fluidos en superficies sólidas porque permite explorar eficientemente el espacio de fases consistente con condiciones experimentales (volumen, temperatura y presión fijas) [111].

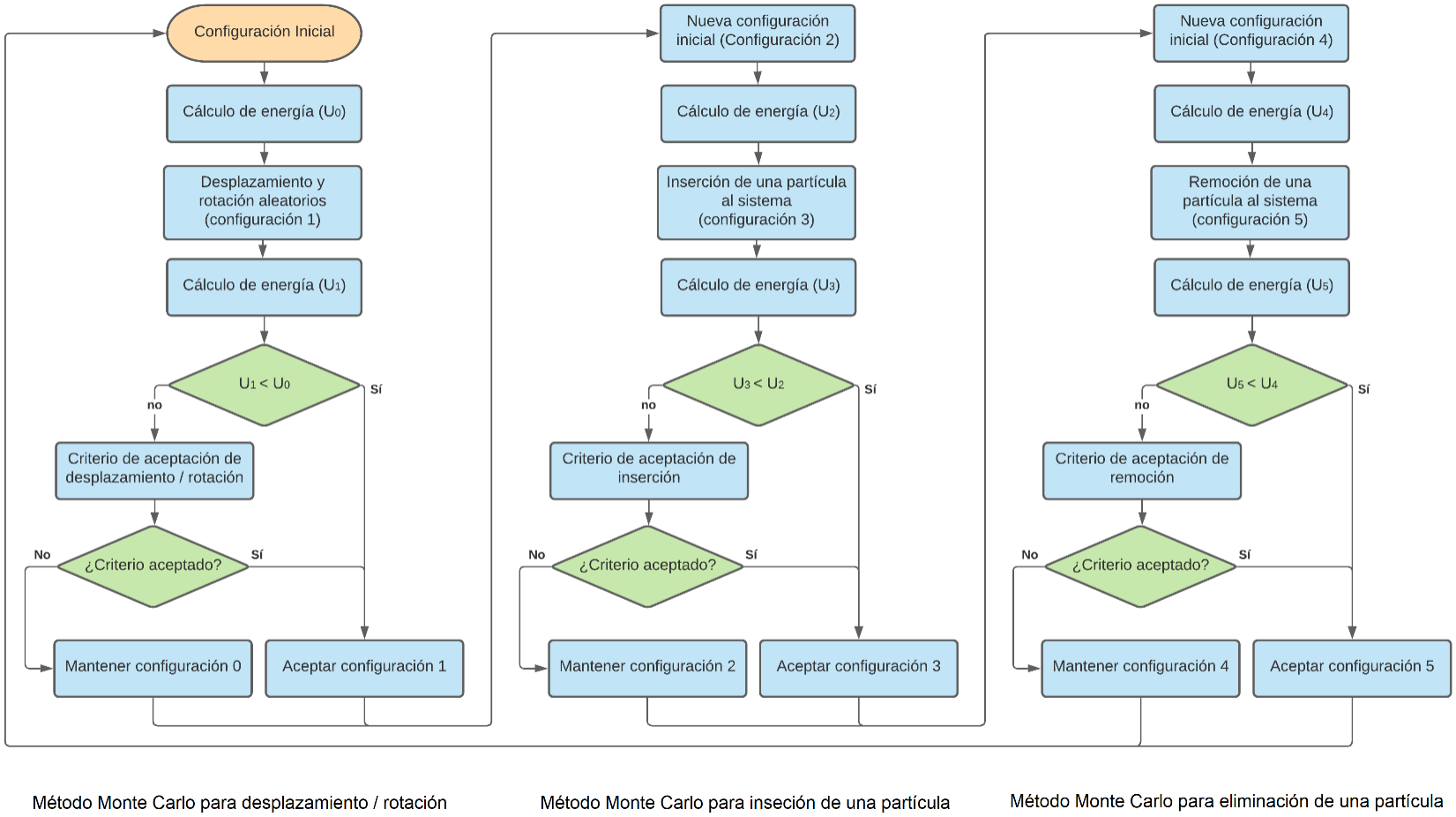
La simulación Monte Carlo Gran Canónica difiere en el hecho de que la nueva configuración no solo corresponde a un desplazamiento aleatorio de la molécula dentro del sistema, sino también a la inserción o eliminación de una partícula dentro del sistema, con lo que el criterio de aceptación difiere para cada caso de estos y se realizan de manera consecutiva.

Así, es posible considerar el Monte Carlo Gran Canónico como un Monte Carlo de tres pasos consecutivos, como se expone en la Figura 7.

En el método GCMC se establece la cantidad de partículas en el sistema y sus posiciones iniciales. Esta configuración inicial permite calcular la energía inicial del sistema, a partir de una función de potencial definida previamente. A partir de este punto, se utiliza el algoritmo de Metropolis para realizar el muestreo por importancia. Los nuevos estados del sistema son generados tras mover (rotar en caso de ser una molécula), quitar y agregar partículas de manera consecutiva. Tras cada uno de estos pasos se debe evaluar la aceptación al nuevo estado y se compara la energía tras el cambio con la del estado inmediatamente anterior. La medida del tiempo del muestreo es el paso Monte Carlo (MCS) y se define como el ciclo de evaluar el movimiento/rotación, adición y eliminación de una partícula [112].

Si en el nuevo estado la energía del sistema disminuye, el cambio es inmediatamente aceptado; en caso contrario, la aceptación tiene una probabilidad establecida, según cada caso. Al igual que para el método Monte Carlo, la aceptación de nuevos estados evita la convergencia a mínimos locales en el espacio de fases. El proceso es repetido múltiples veces hasta llegar a un equilibrio energético. El número de pasos Monte Carlo es elegido de tal manera que la repetibilidad bajo las mismas condiciones conlleve a la misma convergencia y pueda considerarse cada posición como estadísticamente independiente [108].

Los criterios de evaluación de las probabilidades tras cada paso son [112]:



Método Monte Carlo para desplazamiento / rotación

Método Monte Carlo para inseción de una partícula

Método Monte Carlo para eliminación de una partícula

Figura 7. Diagrama de flujo del método Monte Carlo Gran Canónico. Fuente: Los autores.

Desplazamiento/rotación:

$$\boldsymbol{p = \min\left(1, \exp\left(\frac{-\Delta U}{k_B T}\right)\right)} \quad \textbf{(15)}$$

Inserción:

$$\boldsymbol{p = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} exp\left(\frac{\mu - U(N+1) + U(N)}{k_B T}\right)\right)} \quad \textbf{(16)}$$

Eliminación:

$$\boldsymbol{p = \min\left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} exp\left(-\frac{\mu + U(N-1) - U(N)}{k_B T}\right)\right)} \quad \textbf{(17)}$$

donde p es la probabilidad de aceptación del estado, k_B es la constante de Boltzmann, Λ es la longitud de onda térmica de DeBroglie, μ es el potencial químico del sistema, N es el número de partículas en el sistema y V es el volumen del sistema cerrado en estudio.

Una vez terminados los ciclos de simulación, los datos del historial y del último estado son consignados para la subsecuente computación de los valores promedio de los observables deseados.

3.2.4. Cálculos

Perfiles de densidad

Los perfiles de densidad permiten evaluar el funcionamiento del programa en ejecución y la relación del contenido de humedad en la monocapa y en las subsecuentes multicapas. Se ha demostrado que en las simulaciones computacionales es posible obtener el contenido de humedad adsorbido en la monocapa de la superficie y hasta dos capas adicionales, que corresponden a la adsorción en multicapas (o multimolecular) y se considera que tras esta tercera capa el contenido en el experimento computacional corresponde al adsorbato en forma de bulk o vapor, no ligado a la superficie [113], [114].

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son una herramienta necesaria en la simulación de procesos de adsorción, dado que al igual que en la caracterización experimental permiten evaluar la evolución de la adsorción en la superficie con respecto al cambio en la presión del sistema. Es posible, mediante experimentos determinar el contenido de humedad total tras la etapa de equilibrio en la simulación de adsorción a una presión dada al determinar la cantidad de partículas que se pueden considerar adsorbidas dentro del sistema para cada presión establecida, como un promedio entre el número de partículas presentes en el equilibrio. Una vez obtenida la información del número de partículas promedio para cada presión en el sistema, estos datos son consignados y mostrados gráficamente (cantidad de moléculas en el sistema con respecto a la temperatura establecida a una misma temperatura).

Entalpía diferencial

Al igual que en los experimentos de adsorción, en simulaciones computacionales, la entalpía diferencial o calor isostérico de adsorción es un concepto clave para definir la afinidad de los enlaces en un sistema con un contenido de humedad dado mediante la determinación del calor que es liberado al adsorber una partícula del sistema. Mientras que experimentalmente esta cantidad puede ser medida mediante calorimetría [115] o el uso de modelos de ajuste para las isotermas y la ecuación de Clausius-Clapeyron [105], en simulaciones moleculares esta cantidad se calcula directamente del promedio de la energía total del sistema simulado[116], [117]

4. METODOLOGÍA

Teniendo en cuenta que este trabajo presenta tanto un desarrollo experimental como procesos de simulación, a continuación, se describirán aspectos metodológicos fundamentales para cada uno de estos dos enfoques

4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La componente experimental de este trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de Magnetobiología del grupo de investigación en Campos Electromagnéticos, Medio ambiente y Salud Pública de la Universidad de Caldas. A continuación, describimos los materiales, insumos y equipos requeridos para esta componente del trabajo; además, se describirá el paso a paso de metodológico requerido para la obtención experimental de las isotermas de adsorción de las semillas de tomate estudiadas en esta tesis.

4.1.1. Materiales

Los materiales empleados en este trabajo están conformados por las muestras, reactivos, equipos y otros elementos requeridos para adelantar el experimento, como se describe a continuación:

Muestras

Se usaron 1800 semillas comerciales de tomate (*Solanum lycopersicum* L) proporcionadas por Sáenz Fety, variedad Santa Clara.

Reactivos

$500\ g$ de Hidróxido de Potasio (KOH)

$260\ g$ de Cloruro de Litio ($LiCl$)

$1040\ g$ de Acetato de Potasio (KCH_3CO_2)

$500\ g$ Carbonato de Potasio (K_2CO_3)

$400\ g$ Bromuro de Sodio ($NaBr$)

$200\ g$ Cloruro de Sodio ($NaCl$)

$100\ g$ Cloruro de Potasio (KCl)

$100\ g$ Sulfato de Potasio (K_2SO_4)

Materiales y equipos de laboratorio

Cuatro hornos "Drying oven for the pharmaceutical industry" ECOCELL®,

Balanza analítica "Adam Equipment PW 184",

Sonicador "BRANSON 2800 CPXH ULTRASONIC CLEANER 2.8",

72 cajas Petri de vidrio de $15\ cm$ de diámetro y $80\ ml$,

Ocho botellas de vidrio de $250\ ml$,

72 mallas circulares de plástico,

72 bolsas tejidas de nylon poroso con capacidad de $20ml$,

Agua destilada,

Bandejas de malla metálica (para los hornos),

Pinzas,

Espátulas,

Guantes quirúrgicos.

4.1.1. Preparación de soluciones saturadas

La cantidad de solvente y soluto necesario para preparar las soluciones salinas saturadas se presentan en la tabla Tabla **3** [118]. Cada solución salina saturada se preparó en una botella de vidrio previamente acondicionada en sonicador y sellada con papel plástico, se utilizó la sal estipulada y agua destilada. Las botellas se ubicaron en un horno ECOCELL a $30\ °C$ durante $72\ h$, hasta lograr la mayor disociación posible.

Tabla 3. Sales utilizadas con sus respectivas cantidades para saturación, empleando una cantidad de agua de $\mathbf{200\ mL}$.

Sal	Símbolo	Saturación a $\mathbf{20\ °C}$ $(\boldsymbol{g}\ /\ \mathbf{100\ ml})$	Sal $(\boldsymbol{g})$
Hidróxido de Potasio	KOH	119	250
Cloruro de Litio	$LiCl$	63.7	130
Acetato de Potasio	KCH_3CO_2	253 g	520
Carbonato de Potasio	K_2CO_3	112 g	250
Bromuro de Sodio	$NaBr$	90.5 g	200
Cloruro de Sodio	$NaCl$	35.9	100
Cloruro de Potasio	KCl	34.4	100
Sulfato de Potasio	K_2SO_4	11.1	50

4.1.2. Obtención de isotermas de adsorción

Todos los equipos de laboratorio metálicos fueron acondicionados mediante lavados con agua destilada y jabón líquido neutro, mientras que los equipos de vidrio fueron lavados de la misma manera y luego dispuestos en el sonicador para eliminar las impurezas mediante el uso de ultrasonido.

Las isotermas de adsorción se obtuvieron utilizando una modificación del método estático gravimétrico. Esta modificación propuesta inicialmente por Vashitsh y Nagarajam [119], promueve el uso de un menor espacio experimental al reemplazar el uso de desecadores propuesto en el estándar del método gravimétrico [120] por el uso de cajas Petri con mallas y bolsas de nylon, como se muestra en la Figura 8.

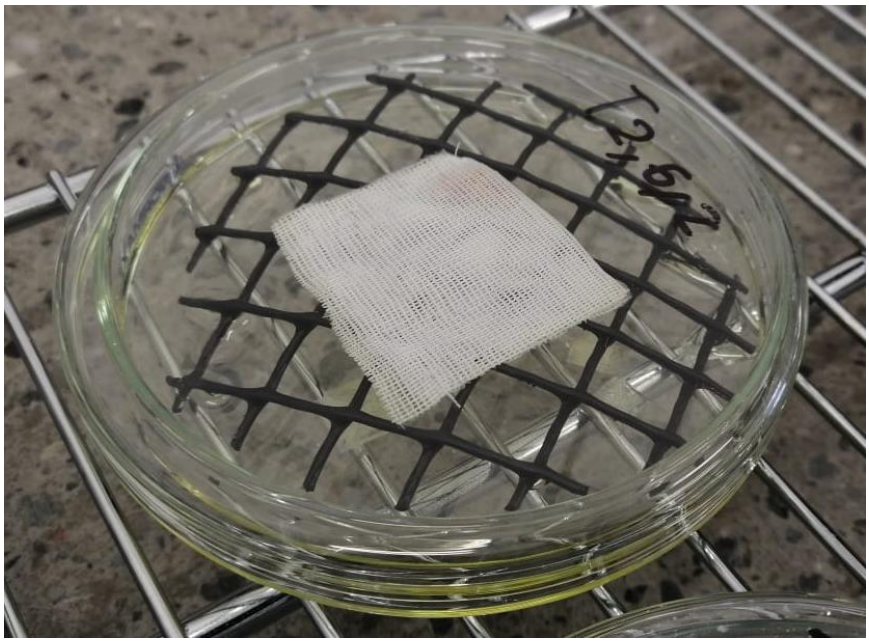


Figura 8. Montaje experimental del método estándar gravimétrico modificado. Fuente: los autores.

Para realizar este montaje experimental se ubicaron 25 semillas de $\pm 0.1\ g$ en las bolsas de nylon poroso. Al fondo de la caja Petri, se ubicaron $20\ ml$ de la solución saturada y una malla plástica cóncava que mantuvo la bolsa con semillas fuera del contacto directo con la solución saturada. Esta disposición experimental se utilizó para las ocho soluciones salinas saturadas a tres temperaturas $(25, 30$ y $35)\ °C$ y con tres repeticiones cada solución salina, para un total de 72 cajas.

Las cajas Petri se dispusieron en las incubadoras a las temperaturas estipuladas hasta alcanzar el equilibrio, un rango temporal de entre 7 días (para los mayores valores de humedad relativa) y 32 días (para los valores menores de humedad relativa). En este periodo la masa de las muestras se midió cada 24 h, hasta que la diferencia entre dos medidas fuera menor a $\pm 0.0005\ g$.

4.1.3. Determinación de la humedad de equilibrio

Una vez alcanzado el equilibrio para todas las muestras, se sacaron las semillas de las bolsas de nylon y se midio su masa en estado de equilibrio, luego se secaron a $40\ °C$, durante ocho

días en un horno INCUCELL, siguiendo lo propuesto por el estándar AOAC [73]. Tras el secado, la masa de cada conjunto de 25 semillas se determinó nuevamente y el contenido de humedad en equilibrio finalmente se determinó como:

$$\boldsymbol{M = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s}} \qquad \textbf{(18)}$$

dónde: M es la humedad en equilibrio $(g\ agua/g\ masa\ seca)$, m_{eq} es la masa de la muestra en equilibrio (g) y m_s es la masa de la muestra seca (g). Los resultados finales se obtuvieron a partir del promedio aritmético de las tres repeticiones experimentales para cada condición de humedad relativa y temperatura.

4.1.4. Ajuste a modelos matemáticos

Las isotermas de adsorción obtenidas para cada una de las temperaturas se ajustaron a los modelos más utilizados en la literatura, consignados en la tabla 2. Estos modelos de naturaleza tanto teórica como experimental, permiten obtener una descripción matemática de la forma de la curva isotérmica, tras ser ajustados mediante regresiones no lineales. Estas regresiones no lineales se realizaron en el software libre CurveExpertBasic v2.1.0. El programa permite la introducción manual de ecuaciones y la definición de las variables dependientes, independientes y las constantes, por lo que se pudieron implementar los ocho modelos determinados como los más utilizados en la literatura. El programa hace uso del método de Levenberg-Marquardt, el algoritmo stepest descent y un método fundamentado en series de Taylor, para localizar mínimos locales. La información sobre el proceso se puede encontrar en la documentación del programa [121].

Las regresiones se implementaron al tomar valores iniciales de diferentes órdenes de magnitud, para evaluar ampliamente el espacio de fases y evitar la convergencia del algoritmo a mínimos locales, como sugiere Peleg [103]

4.1.5. Evaluación estadística de los modelos

Los datos de salida del programa CurveExpertBasic v2.1.0 son el coeficiente de correlación (r) y el error estándar tras cada regresión. A partir de estos valores y las constantes determinadas para cada regresión, es posible evaluar el coeficiente de determinación (r^2) y la desviación relativa media (MRD, por sus siglas en inglés). Esta última es la medida establecida entre las investigaciones fundamentadas en isotermas de sorción, para evaluar la idoneidad de un modelo con respecto a datos experimentales, tras un ajuste por regresión no lineal y se calcula como:

$$\boldsymbol{MRD = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{\left|X_{ei} - X_{pi}\right|}{X_{ei}}} \qquad \textbf{(19)}$$

X_{ei} los valores experimentales, X_{pi} los valores predichos y N el número de puntos evaluados. Un valor MRD menor a $10\ \%$ usualmente indica un ajuste adecuado en el contexto de estudios higroscópicos [4].

4.1.6. Obtención de parámetros termodinámicos: entalpía diferencial, entropía diferencial, teoría isocinética y energía libre

A partir de los datos experimentales de las isotermas de adsorción y el consecuente ajuste de estas a un modelo matemático, se determinan parámetros termodinámicos que brindan información relevante sobre la energía consumida en el proceso para determinado producto, bajo determinadas condiciones.

Tras elegir un modelo matemático que prediga acertadamente los datos experimentales del contenido de humedad en equilibrio, con respecto a la actividad de agua para cada temperatura en estudio $M = M(T, a_W)$, se determina la ecuación inversa para obtener los valores de actividad de agua en términos del contenido de humedad en equilibrio, $a_w = a_w(M, T)$. Este proceso es necesario, debido a que los parámetros termodinámicos se pueden determinar a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron [105] descrita como:

$$\boldsymbol{\Delta h = -R\left[\frac{\partial \ln(a_W)}{\partial(1/T)}\right]_M} \qquad \textbf{(20)}$$

donde a_W es la actividad de agua, T la temperatura absoluta (K), R es la constante de gases ideales $R = 8.314\,472\ J/mol\ K$, M indica el contenido de humedad en equilibrio $(kg\ H_2 0/kg\ sólido)$ y Δh es la entalpía diferencial (J/mol).

Es posible reorganizar esta ecuación bajo la suposición de que la entalpía diferencial es invariante con la temperatura [105], linealizándola y agregando un término correspondiente al corte con el eje X, que se ha determinado como la entropía diferencial ΔS de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{ln(a_W)_M = -\frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \qquad \textbf{(21)}$$

La entalpía diferencial de adsorción se calcula a partir de la grafica $\ln\,(a_W)$ contra $1/T$ para un mismo contenido de humedad a diferentes temperaturas [122], esta sugiere que una correcta regresión es posible cuando se tiene información de la actividad de agua para más de dos temperaturas. La pendiente de esta regresión lineal corresponde a los valores de $-\Delta h/R$. Este proceso se repite para diferentes contenidos de humedad y permite evidenciar la dependencia de la entalpía diferencial con el contenido de humedad. Estos valores de entalpía diferencial corresponden cuantitativamente a la energía requerida por el sistema para transportar moléculas de agua en el estado de vapor a la superficie sólida [123]. Por otro lado, la entropía diferencial es un parámetro energético que describe la cantidad de sitios disponibles para adsorción en la muestra, con respecto a los valores de humedad en equilibrio y es posible determinarla como el corte con el eje de la regresión lineal para cada valor de contenido de humedad. Además de la determinación cualitativa de los valores termodinámicos, es posible relacionar dichos valores de manera lineal, mediante la teoría isocinética [124]:

$$\boldsymbol{\Delta h = T_{\beta}\Delta S + \Delta G_{\mathrm{B}}} \qquad \textbf{(22)}$$

Al realizar la regresión lineal de Δh con respecto a ΔS, es posible determinar los valores de energía libre como el corte con el eje X y T_{β} como la pendiente de la recta. Este valor es conocido como la temperatura isocinética (K) y corresponde a la temperatura a la cual las reacciones en el sistema se dan a una misma razón. La energía libre por su parte, corresponde a la afinidad que existe entre el adsorbato y el adsorbente, es un referente para determinar la espontaneidad del proceso, el cual se considera espontáneo cuando el valor es negativo ($\Delta G < 0$) y no espontáneo cuando es positivo ($\Delta G > 0$) [125].

Una vez se determinan los valores de ΔG, es posible realizar una corroboración estadística de la teoría de compensación [126] por medio de la comparación de T_{β} $[K]$ y la temperatura harmónica media T_{hm} $[K]$ descrita como:

$$\boldsymbol{T_{\mathrm{hm}} = \frac{n}{\sum_{1}^{n}\left(\frac{1}{T}\right)}} \qquad \textbf{(23)}$$

Con n como el número de isotermas (temperaturas) utilizados. La teoría aplica únicamente si $T_{\beta} \neq T_{\mathrm{hm}}$ y se requiere calcular un intervalo de confianza $(1-\alpha)100\%$ a partir de la siguiente ecuación [127]:

$$\boldsymbol{T_{\beta} = T_{\beta 0} \pm t_{m-2,\alpha/2}\sqrt{Var(T_{\beta})}} \qquad \textbf{(24)}$$

con

$$\boldsymbol{Var(T_{\beta}) = \frac{\sum\left(\Delta h - \overline{\Delta G} - T_{\beta} \times \Delta S\right)^{2}}{(m-2) \times \sum(\Delta S - \overline{\Delta S})^{2}}} \qquad \textbf{(25)}$$

$$\boldsymbol{T_{\beta 0}} = \frac{\sum(\boldsymbol{\Delta h} - \overline{\boldsymbol{\Delta \mathrm{h}}})(\boldsymbol{\Delta s} - \overline{\boldsymbol{\Delta s}})}{\sum(\boldsymbol{\Delta s} - \overline{\boldsymbol{\Delta s}})^2} \qquad \textbf{(26)}$$

donde m es el número de pares de datos $(\Delta h, \Delta s)$. $\overline{\Delta \mathrm{h}}$ es la entalpía promedio $\overline{\Delta s}$ es la entropía promedio y $\overline{\Delta \mathrm{G}}$ es el promedio de la energía libre.

4.2. SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

4.2.1. Modelo de agua

Para llevar a cabo la simulación molecular de adsorción de agua se implementó el modelo Single Point Charge Extended (SPC/E) debido a la consistencia de sus resultados al recrear el proceso la adsorción de agua [27]. Este modelo describe la molécula de agua como un triángulo isósceles con un ángulo de $109.47°$ y lados iguales de longitud de 1 Å (Figura 9. Además de las consideraciones geométricas, el modelo describe las características dipolares del agua, mediante la distribución de cargas puntuales en cada uno de sus vértices. En los vértices con ángulos adyacentes, se representan los átomos de hidrógeno, con una carga de $0.4238\ e$ cada uno y en el vértice corresponde al átomo de oxígeno con una carga de $-0.8476\ e$, siendo e la carga elemental.

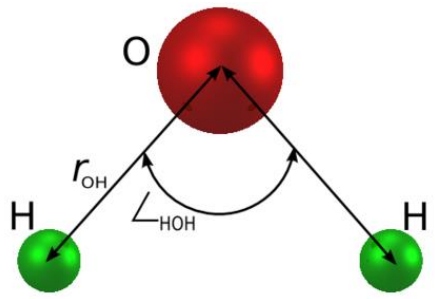


Figura 9. Estructura del agua según el modelo SPC/E. Fuente: Los autores

En cada paso de la simulación se calcula la energía del sistema al sumar los aportes individuales de las interacciones entre las moléculas de agua y las interacciones de las moléculas con el adsorbente mediante el uso de dos potenciales, que se describen a continuación.

4.2.2. Potencial intermolecular

La interacción entre las moléculas de agua está dada por la suma de términos debidos a interacciones electrostáticas (potencial de Coulomb) e interacciones de tipo Lennard-Jones, que corresponden a un estándar computacional para describir interacciones intermoleculares; así, el potencial total está dado por:

$$\boldsymbol{U_L = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + 4\varepsilon_{OO}\left[\left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}}\right)^{6}\right]} \qquad \textbf{(27)}$$

donde el primer término de la suma corresponde al potencial de Coulomb, que itera entre las tres especies (dos hidrógenos y un oxígeno por molécula) y los demás términos representan el potencial de Lennard-Jones (que solo aplica para la interacción entre oxígenos). Los parámetros empleados en este potencial son: ε_0 = permitividad eléctrica en el vacío $8.85\ x\ 10^{-12}\ F/m$, q es la carga eléctrica, r es la distancia euclidiana entre cargas puntuales, $\varepsilon_{OO} = 0.65026\ kJ/mol$ y $\sigma_{OO} = 0.3166\ nm$. ε_{OO} y σ_{OO} son los parámetros de profundidad del pozo y distancia óptima de Lennard-Jones para el oxígeno [128]. Los contadores i y j recorren cada los hidrógenos y el oxígeno de cada molécula. La Figura 10 presenta un esquema de las interacciones intermoleculares que se cuentan entre pares moleculares.

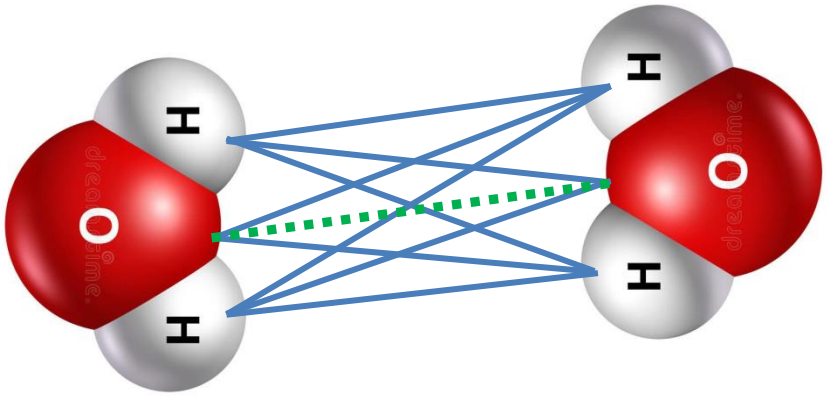


Figura 10. Interacciones intermoleculares de tipo Coulomb (línea azul sólida) y tipo Lennard-Jones (línea verde punteada). Fuente: los autores

4.2.3. Potencial molécula – superficie

Para el cálculo energético entre las moléculas de agua y la superficie de la semilla se implementó el potencial de Steele, que ha recreado acertadamente los resultados experimentales para procesos de adsorción, tensión superficial y temperatura crítica del *bulk* [114], [129]–[131]. Este potencial considera la superficie como una distribución homogénea y uniforme de los elementos que la componen, por lo que, para su cálculo, requiere únicamente la medida de la mínima distancia entre la superficie y el centro del oxígeno de la molécula de agua, como se muestra en la Figura 11, el cálculo requiere a demás del conocimiento de parámetros de Lennard-Jones para los elementos en la superficie. El modelo se describe como:

$$U_{SL} = 2\pi\rho_S\varepsilon_{SL}\sigma_{SL}^2\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{SL}}{r_{SL}}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{SL}}{r_{SL}}\right)^{4} - \frac{\sigma_{SL}^4}{3\Delta(0.61\Delta + r_{SL})^3}\right] \qquad (28)$$

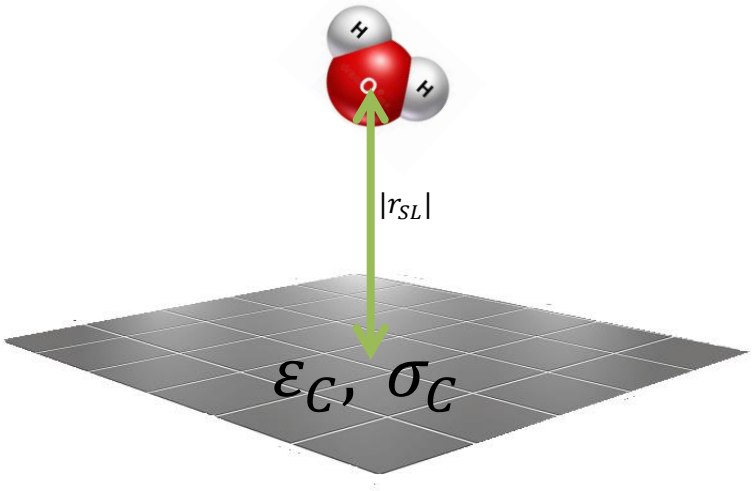


Figura 11. Esquema de la interacción entre la superficie de carbón homogéneo y la molécula de agua según el potencial de Steele. Fuente: los autores.

Los subíndices S corresponden a características propias de la superficie y los subíndices SL refieren a parámetros derivados de reglas de combinación, que consideran el elemento que compone el sólido y el oxígeno presente en el agua. El potencial de Lennard-Jones para el modelamiento de adsorción en agua no contempla la interacción con las moléculas de hidrógeno del agua [27].

Los parámetros SL son obtenidos al aplicar las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [131], que permiten determinar parámetros de Lennard-Jones para la interacción entre dos moléculas diferentes al utilizar los parámetros de cada especie, así:

$$\boldsymbol{\sigma_{SL}} = \left(\sqrt{\boldsymbol{\sigma_S \sigma_L}}\right) \qquad \textbf{(29)}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon_{SL}} = \left(\sqrt{\boldsymbol{\varepsilon_S \varepsilon_L}}\right) \qquad \textbf{(30)}$$

en el que $\Delta = 0.3354\,\mathrm{nm}$ la separación entre capas del cristal y $\rho_S = 38.2\,nm^{-2}$ la densidad superficial de átomos en el sólido.

Dado que el potencial de Steele permite recrear la interacción molecular entre un adsorbato y superficies, tanto homogéneas como superficies altamente amorfas, según [132]–[134] en este trabajo se implementó dicho potencial para describir la superficie según los resultados obtenidos por [57] en la caracterización morfológica y composicional de la superficie de la semilla de tomate, que presenta la composición en partes iguales de oxígeno y carbón y una estructura altamente amorfa. De esta manera se implementó el potencial de Steele en una superficie mezclada de oxígeno y carbón, mediante las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot. Los parámetros obtenidos y usados para la superficie en estudio están consignados en la Tabla 4 y la figura esquemática de la superficie en estudio es mostrada en la Figura 12

Tabla 4. Parámetros de Lennard-Jones implementados en el potencial de Steele.

Parámetro	**Superficie hipotética** $(\boldsymbol{S})$	**Agua** $(\boldsymbol{L})$	**Combinados** $(\boldsymbol{SL})$	**Combinados²** $(\boldsymbol{SL^2})$
$\boldsymbol{\varepsilon}\ [\boldsymbol{kJ/mol}]$	0.448 0	0.650 26	0.539 7	0.291 3
$\boldsymbol{\sigma}\ [\boldsymbol{nm}]$	0.327 8	0.316 60	0.321 8	0.103 6

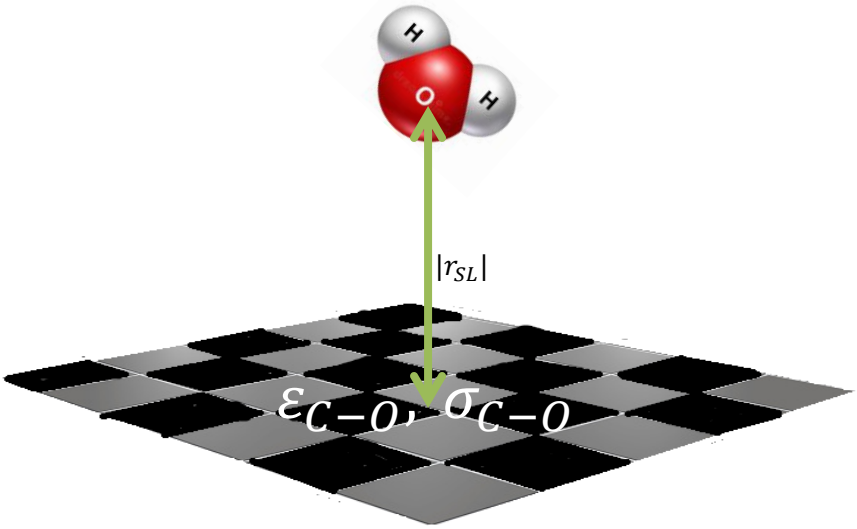


Figura 12. Esquema de la interacción entre la superficie de carbón con oxígeno y la molécula de agua según el potencial de Steele. Fuente: los autores.

4.2.4. Condiciones periódicas de frontera y convención de imagen mínima

Para la configuración del espacio de simulación, se utilizaron los parámetros propuestos por Striolo *et al.* [27]. En su estudio se propone una longitud de $1\ nm$ en cada uno de los ejes, con condiciones periódicas en X y Y, y con condiciones de frontera libres en el eje Z. Esta configuración ha sido exitosamente utilizada en adsorción de Argón sobre superficies de carbón por [114]. Las dimensiones de la caja en X y Y, con las condiciones periódicas de frontera, permiten una correcta representación del espacio, sin afectar la simulación con efectos de espacio finito y eximiendo el uso de radios de corte para el cálculo de interacciones [67][133][27].

Además de las condiciones periódicas de frontera, se implementó la convención de imagen mínima, con esta convención, la partícula i interactúa con la partícula j en la dirección que represente una menor distancia euclidiana, considerando las condiciones periódicas de frontera y evitando que dos partículas interactúen más de una vez en cada medición, como se presenta en la Figura 13, esta interpretación del sistema permite la implementación de la simulación sin necesidad de establecer radios mínimos de corte para las interacciones intermoleculares.

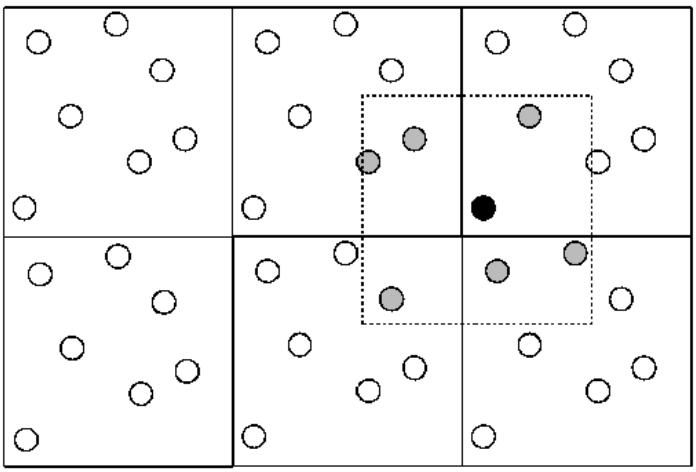


Figura 13. Convención de imagen mínima, la partícula en estudio (negra) interactúa con las imágenes más cercanas en las condiciones periódicas de frontera. Tomado de [135].

4.2.5. Monte Carlo Gran Canónico

Para las simulaciones, se estableció la temperatura ambiente como la temperatura de estudio ($298.15\ K$) al ser una de las temperaturas empleadas en el experimento y se varió el potencial químico del sistema entre $-30\ kJ/mol\ K$ y $-2\ kJ/mol\ K$, siguiendo los valores obtenidos por [136] al medir el cambio energético en el sistema al forzar la inserción de partículas en el sistema en equilibrio. Cada simulación fue llevada a cabo en 1×10^6 pasos monte carlo (MCS); cada MCS corresponde a un intento de desplazar, insertar o eliminar una molécula. La cantidad de pasos establecidos es suficiente para permitir el equilibrio del sistema, establecido en este estudio y permitió determinar valores relevantes al promediar los últimos 3×10^5 pasos, los resultados promedian los datos obtenidos a partir de 7 simulaciones para cada condición.

El proceso de Monte Carlo Gran Canónico se resume en la Figura 7. Para las configuraciones iniciales de cada simulación, se ubicaron dos moléculas dispuestas de manera aleatoria en la caja de simulación y se calculó la energía inicial, a continuación, se desplazó y rotó de manera aleatoria una de estas moléculas y se calculó nuevamente la energía con la nueva configuración. Según la probabilidad de Boltzmann, se estableció la aceptación del nuevo estado en el sistema. Tras el intento de desplazamiento, se intentó insertar una nueva partícula desde un sistema aislado del sistema en estudio con una cantidad infinita de moléculas de agua a este sistema teórico se le llama reservorio infinito. Esta nueva molécula se ubicó de manera aleatoria dentro de la caja de simulación y se calculó la nueva energía; según el criterio para la aceptación de inserción, se aceptó o negó el cambio de la configuración. Finalmente, se intentó remover una partícula del sistema, y al igual que en los pasos anteriores, se compararon las energías antes y después del cambio, y según el criterio de aceptación, se estableció la nueva configuración del sistema. Tras el intento de remoción de una molécula del sistema, se desplaza nuevamente una molécula y se repite el ciclo hasta concretar la cantidad de MCS establecido para nuestra simulación, una vez

completada la simulación, se consignan los datos consignados de MCS, energía y ubicación de las moléculas.

4.2.6. Mediciones computacionales

Isotermas de adsorción

La información cualitativa de las isotermas de adsorción es obtenida a partir del valor promedio de la cantidad de moléculas presentes en el sistema, para los últimos $3\ x\ 10^5\ MCS$ de la simulación, para cada valor de potencial químico. Se obtiene el valor promedio en el intervalo de potenciales químicos establecidos para la simulación.

Calor Isostérico de adsorción

El calor isostérico de adsorción es calculado a partir de la simulación GCMC, al utilizar el teorema de fluctuación dado en la ecuación según [137],

$$\boldsymbol{q_{st} = KT - \left[\frac{\langle NE\rangle - \langle N\rangle\langle E\rangle}{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}\right]} \qquad \textbf{(31)}$$

donde $\langle\quad\rangle$ representa el promedio del ensamble, N es el número de partículas y E es la energía total del sistema.

5. RESULTADOS

Los datos experimentales del contenido de humedad en equilibrio en función de la actividad de agua a $25\ °C, 30\ °C$ y $35\ °C$ se encuentran consignados en la tabla 5.

Tabla 5. Soluciones salinas saturadas utilizadas en el experimento, con su correspondiente contenido de humedad en equilibrio ($kg\ agua/kg\ sólido$) en las semillas de tomate y actividades de agua ($adimensional$), máxima desviación de ± 0.007.

Solución salina saturada	Valores de actividad de agua	Temperatura					
		$25\ °C$		$30\ °C$		$35\ °C$	
		M	a_w	M	a_w	M	a_w
KOH	0.073	0.045	0.083	0.038	0.073	0.032	0.067
LiCl	0.112	0.053	0.113	0.047	0.112	0.044	0.112
KCH_3CO_2	0.216	0.067	0.225	0.064	0.216	0.058	0.207
K_2CO_3	0.431	0.080	0.431	0.075	0.431	0.074	0.431
NaBr	0.560	0.082	0.575	0.077	0.560	0.072	0.545
NaCl	0.752	0.115	0.752	0.116	0.752	0.103	0.750
KCl	0.836	0.146	0.843	0.141	0.836	0.137	0.829
K_2SO_4	0.970	0.359	0.973	0.364	0.970	0.342	0.967

Los datos mostrados en la tabla 5 indican que existe un aumento en el contenido de humedad en equilibrio, con el incremento de la actividad de agua, como se espera idealmente de los experimentos de adsorción. Además, se aprecia que para la mayoría de los valores de contenido de humedad en equilibrio se cumple que para una temperatura mayor el contenido de humedad es menor, excepto para bajas actividades de agua. Este comportamiento se ha reportado anteriormente en estudios de adsorción de agua en otros productos alimenticios [10], [14], [47], [79], [138], [139].

La disminución general de la actividad de agua con el aumento de la temperatura se puede atribuir a una característica energética del sistema, debido a que una temperatura mayor implica una mayor energía cinética en las moléculas de agua, este aumento de la energía

dificulta la estabilidad de estas en el proceso de fisisorción. Las moléculas de agua más energéticas conllevan a una ruptura de los enlaces de hidrógeno entre el agua y la superficie de sorción, disminuyendo la cantidad de moléculas que se adsorben en la superficie [140].

La Figura 14 muestra los valores experimentales del contenido de humedad en equilibrio de semillas de tomate en función de a_W a $25\ °C, 30\ °C$ y $35\ °C$. Todas las isotermas son clasificables en isotermas tipo II, según la clasificación BET, lo que indica que las muestras son macroporosas y presentan adsorción inicialmente en forma de monocapas y consiguientemente, conforman multicapas debido a la atracción electrostática entre las moléculas de agua. Este tipo de isotermas es común para productos alimenticios en general [140]. Los resultados se muestran sin barras de error para claridad visual; la desviación es entre 0.002 y 0.010.

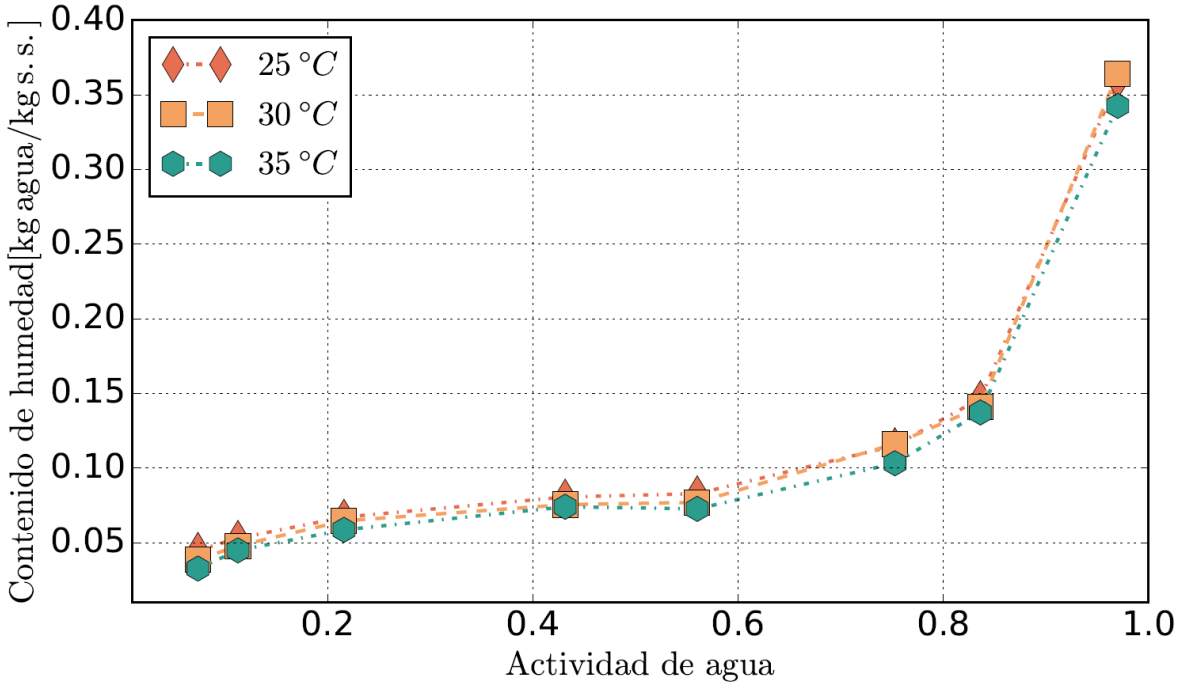


Figura 14. Isotermas de adsorción de semillas de tomate para tres temperaturas (líneas interpoladas para ayuda visual). Contenido de humedad en unidades de cantidad de agua sobre cantidad de sólido seco y actividad de agua en unidades adimensionales.

Según la interpretación de BET, para las isotermas de tipo II, la Figura 14 muestra que el mecanismo de adsorción de agua en semillas de tomate es el llenado de la monocapa hasta la actividad de agua de aproximadamente 0.6. Desde este punto comienza a actuar el llenado de las multicapas hasta el máximo contenido de humedad en la mayor actividad de agua[141]. En términos de almacenamiento, este resultado indica que, para las tres temperaturas, a partir de una humedad ambiental de aproximadamente el 60 %, ante pequeños cambios, las semillas adquirirán humedad de manera exponencial debido principalmente a que ante humedades más bajas la muestra solo adquiere humedad debido al contenido en la monocapa, pero a partir del llenado total de la monocapa, las moléculas de agua se apilan unas sobre otras (llenado multimolecular) y este proceso al requerir menor energía por depender de enlaces de hidrógeno tiene una mayor tasa de reacción.

La Tabla 6 muestra los valores estadísticos de ajuste de los modelos en estudio y las constantes de ajuste de cada uno respectivamente. Las tablas 7, 8 y 9 muestran los valores de las constantes determinadas en cada modelo, mediante el proceso de regresión no lineal. El modelo mejor ajustado de acuerdo con el valor MRD fue el D'Arcy-Watt generalizado (GDAW) con un MRD promedio de 0.013 2 y valor r^2 de 0.999 3, 0.998 8 y 0.998 5 para $25\ °C$, $30\ °C$ y $35\ °C$ respectivamente.

Tabla 6. Valores estadísticos de ajuste de las isotermas de adsorción en diferentes modelos.

Modelo	Temperatura									
	$25\ °C$			$30\ °C$			$35\ °C$			
	MRD	r^2	Error estándar	MRD	r^2	Error estándar	MRD	r^2	Error estándar	MRD promedio
DAW	0.023 0	0.999 2	0.439 0	0.013 3	0.998 8	0.565 0	0.017 5	0.998 5	0.599 9	0.017 9
GAB	0.123 7	0.981 5	1.652 1	0.258 7	0.986 0	1.482 5	0.147 0	0.987 4	1.330 6	0.176 5
GDAW	0.010 9	0.999 3	0.371 9	0.023 4	0.998 8	0.484 6	0.005 1	0.998 5	0.511 6	0.013 2
Halsey	0.037 1	0.995 5	0.744 4	0.100 1	0.995 3	0.784 3	0.062 1	0.994 6	0.795 8	0.066 4
Henderson	0.985 7	0.906 2	3.398 8	0.350 7	0.917 0	3.298 7	0.292 7	0.919 6	3.070 7	0.543 1
Oswin	0.433 4	0.980 1	1.564 7	0.110 3	0.981 3	1.567 1	0.139 3	0.981 1	1.490 0	0.227 7
Peleg	0.007 8	0.998 9	0.449 7	0.011 0	0.997 8	0.653 0	0.042 6	0.999 1	0.407 7	0.020 5
Smith	0.310 9	0.945 5	2.591 1	0.070 5	0.940 7	2.788 6	0.332 9	0.940 0	2.652 2	0.238 1

Tabla 7. Valores constantes del ajuste de las isotermas de adsorción en semillas de tomate a diferentes modelos para $T = 25\ °C$. a, b, c , d y e son constantes de la regresión para cada modelo (localizadas en cada caso, en la tabla 2)

Modelo	a	b	c	d	e
DAW	0.065 80	0.022 97	0.003 76	0.954 95	19.554 29
GAB	3.914 06 $E08$	0.918 38	0.037 80	–	–
GDAW	7.400 88	19.639 03	0.970 96	0.240 56	–
Halsey	63.770 36	2.169 17	–	–	–
Henderson	0.080 90	1.079 13	–	–	–
Oswin	8.206 07	0.405 80	–	–	–
Peleg	–	11.411 38	34.904 44	10.482 25	0.322 03
Smith	2.740 17	−8.354 27	–	–	–

Tabla 8. Valores constantes del ajuste de las isotermas de adsorción en semillas de tomate a diferentes modelos para $T = 30\ °C$. a, b, c , d y e son constantes de la regresión para cada modelo (localizadas en cada caso, en la tabla 2)

Modelo	a	b	c	d	e
DAW	0.082 39	0.026 25	0.004 23	0.938 75	4.404 62
GAB	1.722 72 $E08$	0.928 36	0.035 91	–	–
GDAW	7.057 54	17.517 68	0.973 93	0.261 27	–
Halsey	41.534 28	2.011 82	–	–	–
Henderson	0.106 22	0.987 11	–	–	–
Oswin	7.772 61	0.438 23	–	–	–
Peleg	–	11.277 23	37.041 70	10.223 69	0.349 91
Smith	2.140 15	−8.832 30	–	–	–

Tabla 9. Valores constantes del ajuste de las isotermas de adsorción en semillas de tomate a diferentes modelos para $T = 35\ °C$. a, b, c , d y e son constantes de la regresión para cada modelo (localizadas en cada caso, en la tabla 2)

Model	a	b	c	d	e
DAW	0.059 26	0.024 68	0.000 90	0.958 18	6.742 24
GAB	1.353 54 $E09$	0.930 52	0.034 05	–	–
GDAW	6.650 47	16.269 74	0.974 34	0.274 45	–
Halsey	32.607 88	1.951 10	–	–	–
Henderson	0.115 47	0.972 30	–	–	–
Oswin	7.324 83	0.450 19	–	–	–
Peleg	–	0.352 61	9.526 90	35.519 94	10.685 21
Smith	1.892 34	−8.563 78	–	–	–

Tras el modelo GDAW, los modelos mejor ajustados fueron el D'Arcy-Watt (DAW) con MRD promedio de 0.017 9 y el Peleg con MRD de 0.020 5. Según los valores mostrados en la tabla

6, los modelos Henderson y Smith presentan, según los valores de MRD, el ajuste más bajo de todos para la adsorción en semillas de tomate. En un estudio previo de adsorción de agua en semillas de tomate llevado a cabo por [14], el modelo Henderson arrojó el mejor ajuste, posiblemente debido a las temperaturas utilizadas en el experimento (30, 40, 50, 60 y $70\,°C$) y al hecho de que solo se utilizaron cuatro puntos experimentales por temperatura, lo que genera un ajuste menos preciso sobre el comportamiento de las isotermas. Los resultados presentados en este informe están en concordancia con el estudio de Nangarajan [15]. En este trabajo encontraron que el modelo DAW exhibió el mejor ajustado para el caso de las semillas de tomate (en este estudio no se evaluó el modelo GDAW).

La figura Figura 15 muestra el ajuste de los datos experimentales de adsorción sobre las semillas de tomate, al modelo D'Arcy-Watt generalizado. A pesar del ajuste estadísticamente aceptable que presenta para cada temperatura $r^2(25\,°C) = 0.9996$, $r^2(30\,°C) = 0.9994$ y $r^2(35\,°C) = 0.999\,3$, este modelo no ha sido reportado ampliamente en la literatura, debido principalmente a su reciente desarrollo en el año 2008.

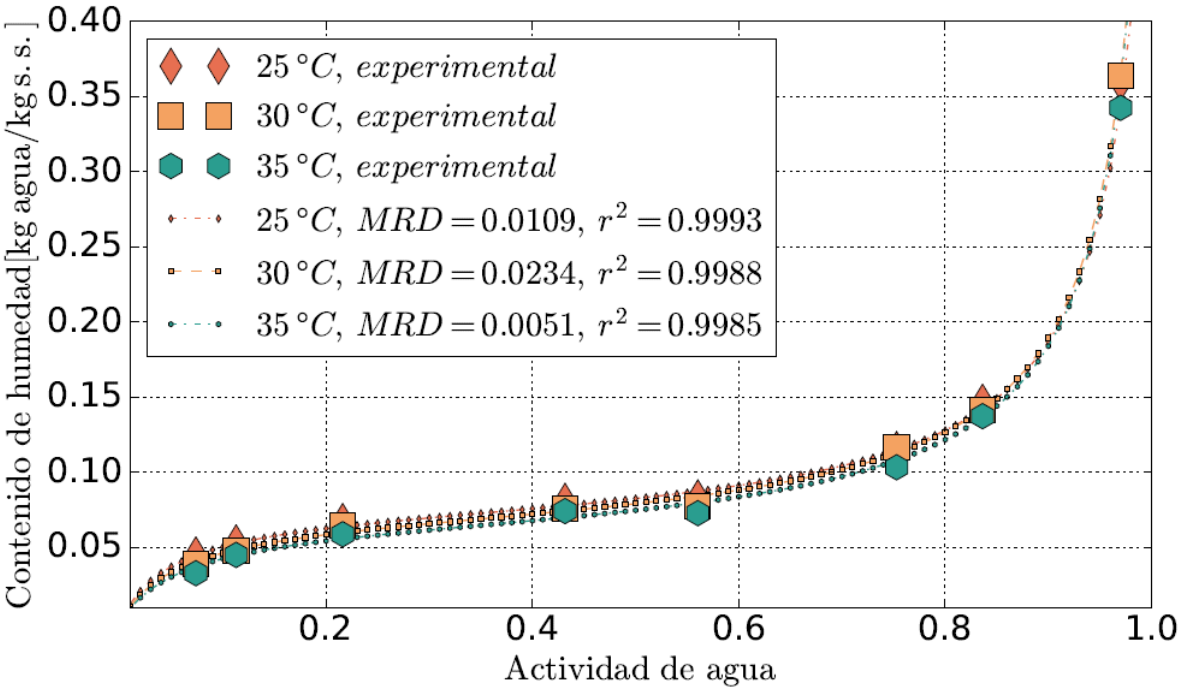


Figura 15. Curvas isotérmicas de las semillas de tomate ajustadas al modelo GDAW a diferentes temperaturas. Contenido de humedad en unidades de cantidad de agua sobre cantidad de sólido seco y actividad de agua en unidades adimensionales.

Es posible determinar que las semillas a $35\ °C$ adsorbieron la menor cantidad de agua para todos los casos como se esperaba, debido al aumento de la movilidad de las moléculas a mayores temperaturas. En cuanto a la relación entre la adsorción a $25\ °C$ y $30\ °C$, es posible ver un entrecruzamiento en los valores de adsorción en los sitios de unión fuertes, siendo menor la adsorción a $30\ °C$ para valores $a_W < 0.62$ y mayor en valores superiores. Del mismo modo, para el llenado de sitios de unión débiles, el experimento a $30\ °C$ tiene el valor más alto de todos a diferencia de lo esperado por el comportamiento de las isotermas con el cambio de la temperatura. De igual forma, es posible observar que la temperatura intermedia de $30\ °C$ provoca el llenado más alto en la cantidad de sitios débiles. Este entrecruzamiento en los valores más altos de humedad relativa para las temperaturas de $25\ °C$ y $35\ °C$ es debido principalmente a la similitud en los valores experimentales de adsorción a altas temperaturas. La regresión para el experimento a $30\ °C$ presenta el mayor valor MRD, por lo que es entre las tres temperaturas, el ajuste menos apto, lo que, en el análisis, se refleja en el comportamiento anómalo para la regresión de la isoterma.

El desempeño de los modelos DAW y GDAW permiten analizar algunas propiedades físicas del sistema, dada la naturaleza teórica de sus definiciones. El modelo GDAW es una mejora teórica del modelo empírico DAW [101]. Por tal razón y debido al análisis intrínseco que el modelo DAW permite realizar, se utilizará para el análisis de la muestra. En el modelo DAW, la isoterma resultante es la combinación de las contribuciones individuales de tres diferentes curvas. Una que muestra el llenado en los sitios de unión fuerte (sitios con mayor afinidad de unión), otra que muestra el llenado de los sitios de unión multimolecular y otra curva que muestra el llenado de los sitios de unión débil [66]. Estas curvas se muestran en las figuras 16, 17 y 18.

La Figura 16 muestra que la cantidad de sitios de unión fuerte tiene un comportamiento logarítmico para las tres temperaturas. Como sugiere el análisis preliminar del ajuste al modelo GDAW, es posible observar en el llenado de sitios de unión fuerte (y en los demás como se apreciará más adelante) una tendencia similar en las curvas de $25\ °C$ y $35\ °C$ mientras que existe aún una diferencia relevante en la forma y comportamiento de la curva de $30\ °C$. En este caso la curva de $25\ °C$ presenta valores mayores de contenido de humedad a menores valores de actividad de agua, por lo que la cantidad de sitios de unión fuerte, son llenados más prontamente que para los otros valores, lo que a su vez permite que el experimento a $25\ °C$ llegue a un valor de saturación más rápido que los otros dos experimentos como es de esperarse al permitir una mayor movilidad de agua debido a la baja temperatura. Para la curva a $30\ °C$ que difiere del comportamiento de las otras dos, el llenado se lleva a cabo de manera progresiva y no es tan marcada la tendencia logarítmica de la curva, lo que indica en principio que los sitios dominantes para la adsorción a esta temperatura no son (a diferencia de las otras dos isotermas) los sitios de unión fuertes, la afectación de la capacidad higroscópica de las semillas bajo valores particulares de estímulos externos (temperatura, campo magnético, radiación…) ha sido reportado anteriormente en la literatura [142]. Sin embargo, debido a la sutileza en los cambios que presentan los resultados, es posible atribuir el comportamiento simplemente a factores experimentales al tener en consideración que el modelo DAW no es el óptimo para la descripción matemática.

El comportamiento logarítmico en el llenado de sitios de unión fuertes es debido a que la mayor cantidad de sitios disponibles para el proceso de adsorción en la monocapa corresponde a estos sitios de unión fuerte. En determinados valores de actividad de agua, aproximadamente 0.5 para $25\ °C$, 0.8 para $30\ °C$ y $35\ °C$, es posible identificar una tendencia asintótica; esto es debido a que la monocapa ocupa su capacidad al máximo y el resto del proceso de adsorción corresponde a los sitios de unión débiles y a los sitios de unión multimolecular, mayormente a estos últimos. No es de extrañar la acción predominante de la unión multimolecular, debido a que, tras el llenado de la monocapa, se

espera un crecimiento de la adsorción en forma de multicapas según lo descrito por la clasificación de BET.

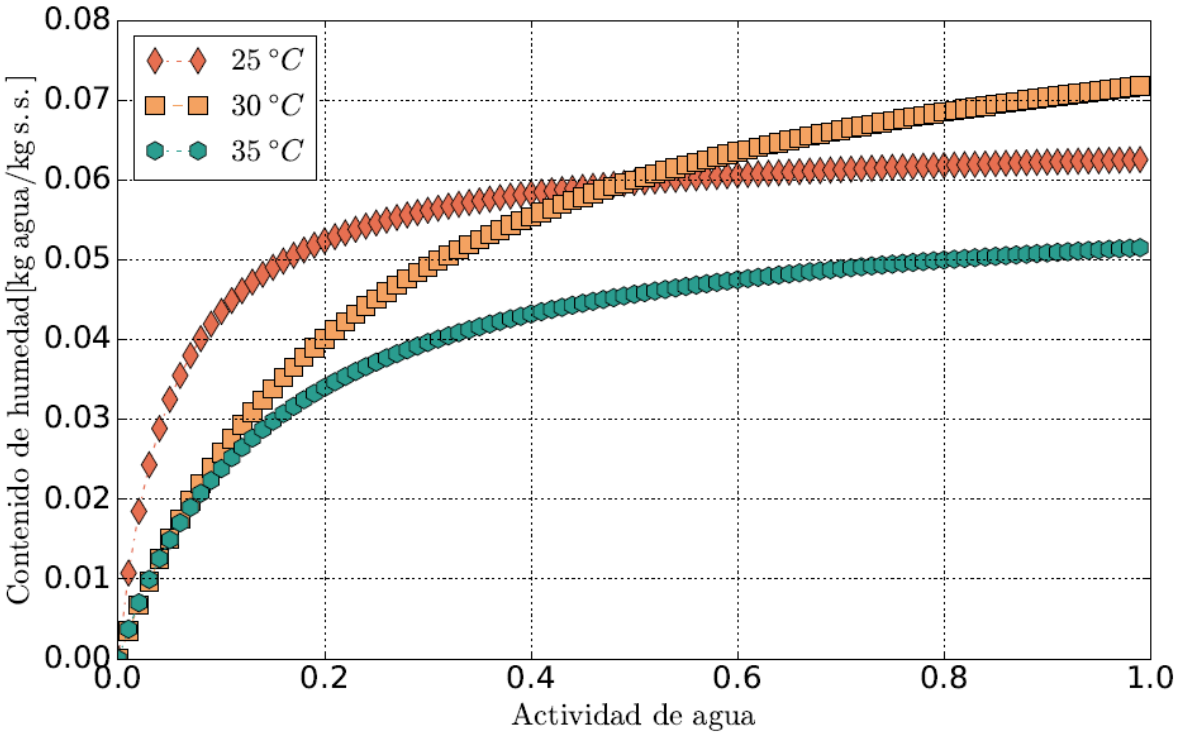


Figura 16. Isoterma para sitios de unión fuerte según el modelo D'Arcy-Watt para las semillas de tomate a diferentes temperaturas

La Figura 17 presenta la dinámica de llenado de los sitios de unión débil. Es posible detallar prontamente una diferencia de un orden de magnitud (0.001) con respecto a la figura correspondiente a los sitios de unión fuerte (0.01). Debido a que la curva tipo II es dividida en tres diferentes gráficos que detallan el comportamiento de los diferentes sitios en la muestra, es posible intuir que la poca cantidad de sitios de unión débil, en un principio interpretados de la poca pendiente que presentan las isotermas en el intervalo lineal, pone en evidencia la poca afinidad que existe entre grupos funcionales en la superficie de las semillas y las moléculas de agua. Otros estudios que han desarrollado el ajuste al modelo

de D'Arcy Watt en productos alimenticios, presentan la cantidad de sitios de unión en un orden de magnitud más aproximado al de los sitios débiles, dado que las curvas isotérmicas presentan una mayor pendiente en este intervalo intermedio de actividades de agua[100].

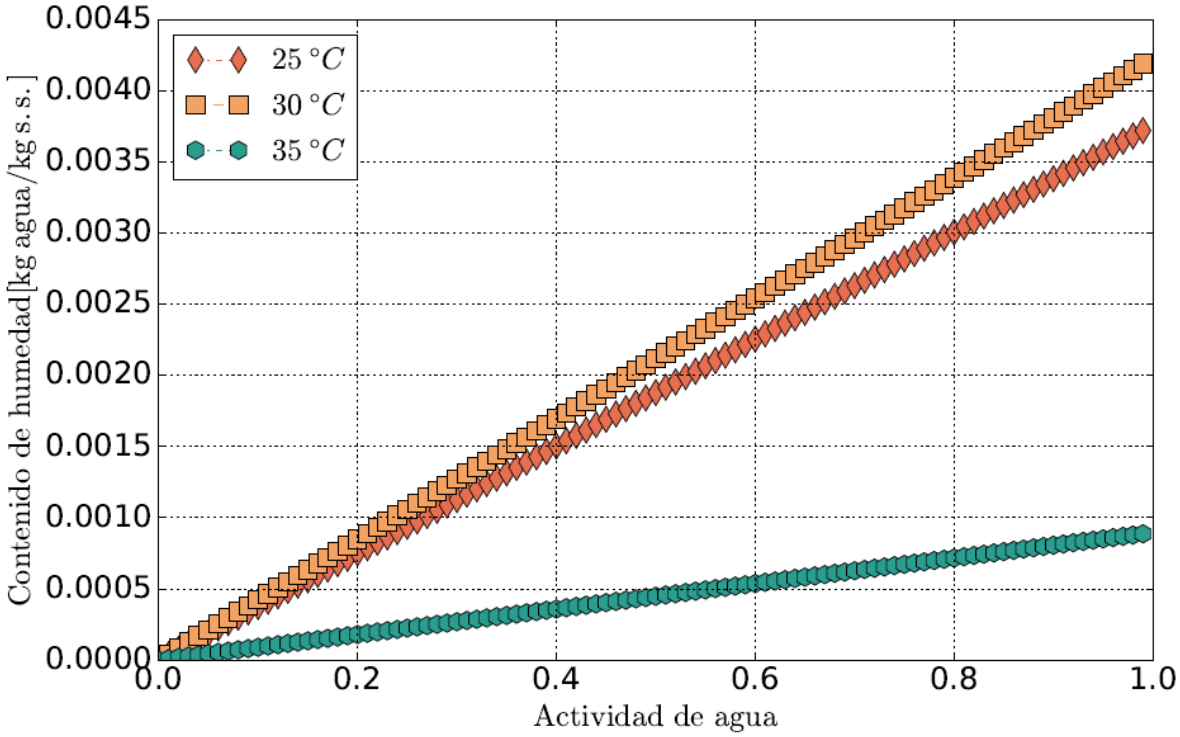


Figura 17. Isoterma para sitios de unión débil según el modelo D'Arcy-Watt para las semillas de tomate a diferentes temperaturas

Finalmente, la curva característica con la dinámica de llenado de los sitios de unión multimolecular, en función de la actividad de agua se presenta en la Figura 18. En este caso, es posible observar para las tres temperaturas en estudio, como la cantidad de sitios de unión multimolecular rige la reacción a partir de una actividad de agua de aproximadamente 0.8. Esto se debe a que en este punto la monocapa ha sido llenada casi en su totalidad, por lo que las moléculas comienzan a apilarse sobre esta primera capa, debido a interacciones electrostáticas entre moléculas de agua. La teoría de D'Arcy-Watt

no propone un límite superior para el llenado de las monocapas; sin embargo, la adsorción en gases tiene un límite experimental para la actividad del agua del $100\ \%$, por lo que, tanto la adsorción en la multicapa, como la total, encuentran su máximo en este punto $a_W = 1$.

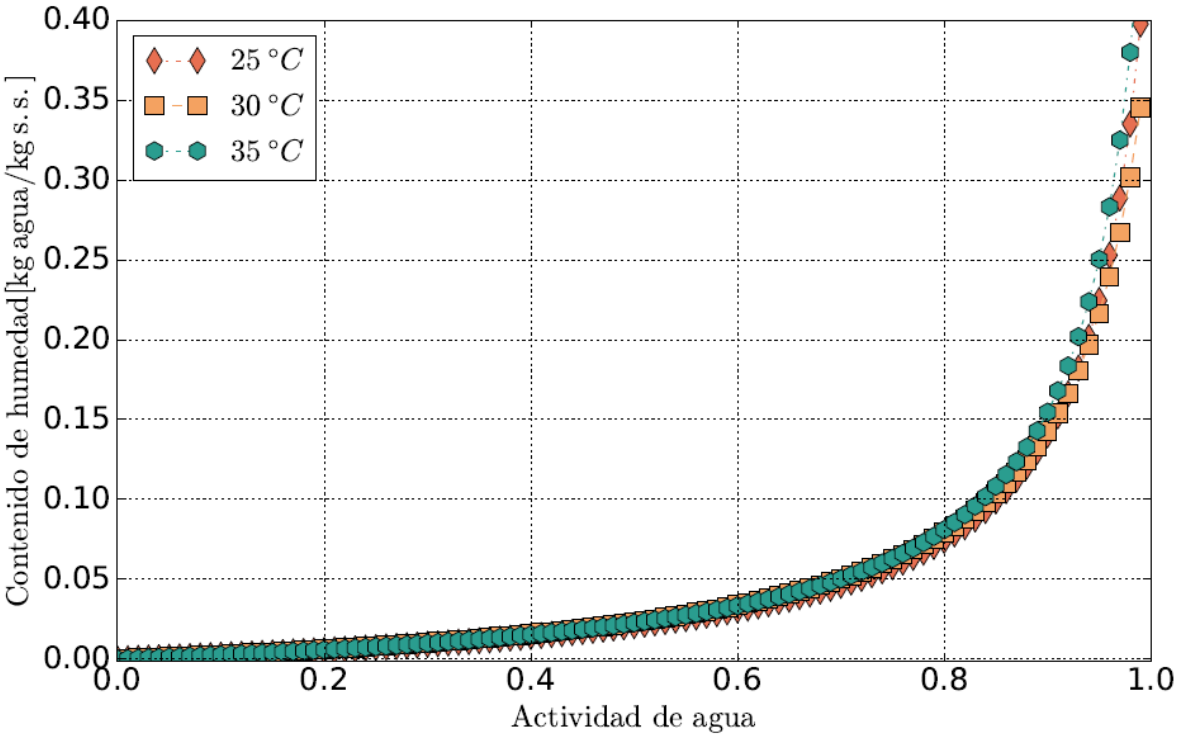


Figura 18. Isoterma para sitios de unión multimolecular según el modelo D'Arcy-Watt para las semillas de tomate a diferentes temperaturas

El comportamiento lineal correspondiente a los sitios de unión débil se presenta por lo general en órdenes de magnitud más coherentes con las otras medidas; sin embargo, en este estudio en particular, los valores experimentales del contenido de humedad en equilibrio apuntaron a magnitudes poco cambiantes en el intervalo medio de actividades de agua $(0.2 - 0.7)$ lo que implica la existencia de pocos grupos funcionales con baja afinidad con el agua en la superficie de la semilla.

Los valores obtenidos a partir de la regresión de ajuste al modelo DAW reflejan la cantidad de sitios de unión débiles, fuertes y moleculares disponibles para cada condición experimental. Estos valores pueden ser utilizadas para obtener el número de sitios disponibles para adsorción según las ecuaciones planteadas por Vertucci y Leopold [100] (ecuaciones 11, 12 y 13). Los valores obtenidos para estos cálculos se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Número de sitios de unión débil, fuerte y multimolecular en las semillas de tomate según el modelo D'Arcy-Watt

Temperatura	**Número de sitios de unión** $x\ 10^{21}$ $[sitios\ /\ g\ sólido]$			
	Débiles	**Fuertes**	**Multimoleculares**	**Total**
$\mathbf{25\ °C}$	0.125 707 07	2.199 873 66	0.768 952 80	3.094 534
$\mathbf{30\ °C}$	0.141 420 45	2.754 856 99	0.875 937 54	3.772 215
$\mathbf{35\ °C}$	0.029 955 73	1.982 560 91	0.825 788 44	2.838 305

Los datos muestran un aumento en la cantidad de sitios de unión débiles y un aumento en los sitios de unión fuertes comparando los valores a $20°C\ y\ a\ 25°\ C$ con el aumento de la temperatura debido posiblemente al hecho de que, a temperaturas más altas para las moléculas de agua es más difícil formar enlaces de hidrógeno con la superficie, lo que se refleja en una alta movilidad y una cantidad mayor de agua disponible en forma libre en el sistema [143]. Para el tercer valor indicando la cantidad de sitios de unión para $35\ °C$ presenta una anomalía para cada uno de sus valores, esto es posiblemente debido a que el modelo D'Arcy-Watt que permite determinar la cantidad de sitios de unión no fue el modelo que presentó globalmente el mejor ajuste con respecto a la regresión no lineal, sin embargo es posible percibir la similitud en los valores totales a los presentados por los otros dos valores y la coherencia de sus órdenes de magnitud.

La entalpia diferencial de adsorción se obtuvo a partir del modelo GDAW, al utilizar la relación de Clausius-Clapeyron (eq. 21). La Figura 19 muestra el comportamiento de la entalpía diferencial con respecto al cambio de contenido de humedad en equilibrio del

sistema. Es posible observar que la entalpía alcanza sus máximos en los valores más bajos de contenido de humedad. La convergencia de la entalpía a valores cercanos a cero, a altos contenidos de humedad, sugiere que existe humedad en forma de agua libre [78], debido a la falta de sitios de unión fuerte entre el agua y la superficie después del llenado de la monocapa. Un comportamiento similar ha sido observado anteriormente en el estudio de otros productos alimenticios como tamarindo [85], lechuga [90], cebada [144] y papa [76].

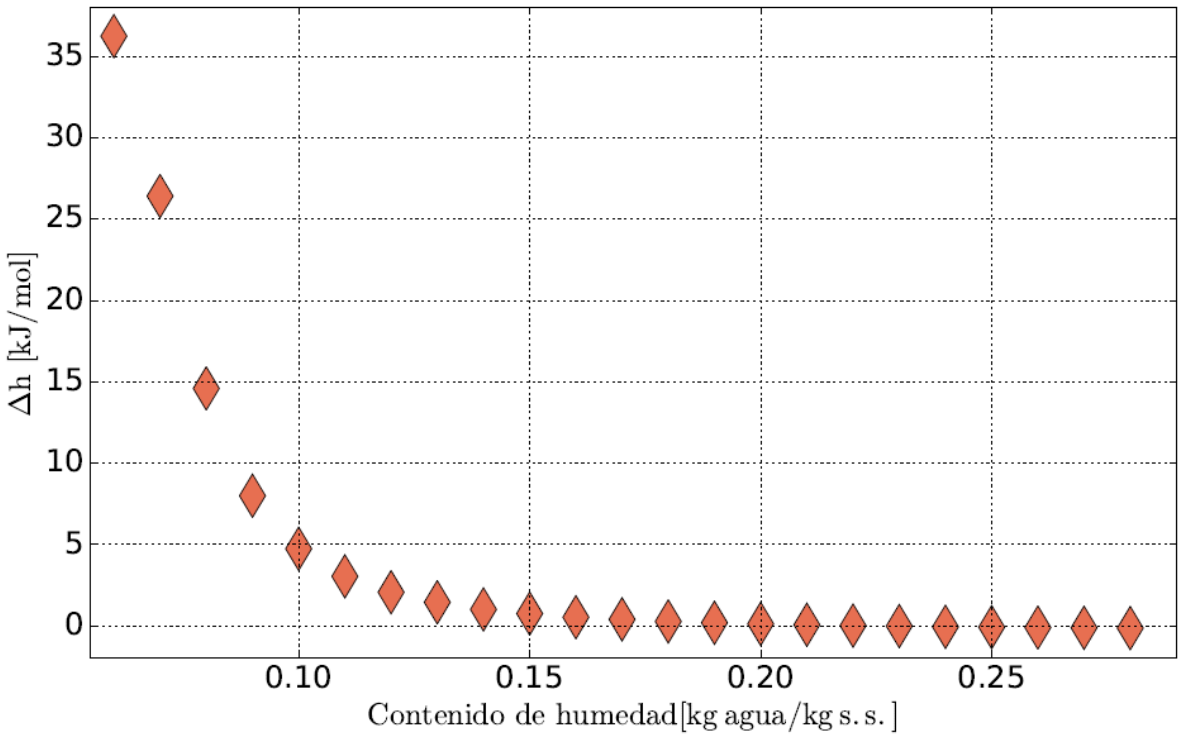


Figura 19. Entalpía diferencial en función del contenido de huemdad en equilibrio

Los valores de la entropía diferencial fueron calculados por la forma lineal de la ecuación Clausius-Clapeyron a partir de los datos obtenidos del modelo GDAW. El estudio de esta ecuación asume que Δh y ΔS son invariables con la temperatura. La Figura 20 muestra la relación de la entropía diferencial con el contenido de humedad. Al igual que con Δh, los valores de Δs decrecen, alcanzando valores cercanos a cero cuando el contenido de

humedad aumenta lo suficiente para evitar altas tasas de intercambio de masa en el sistema en puntos cercanos al de saturación.

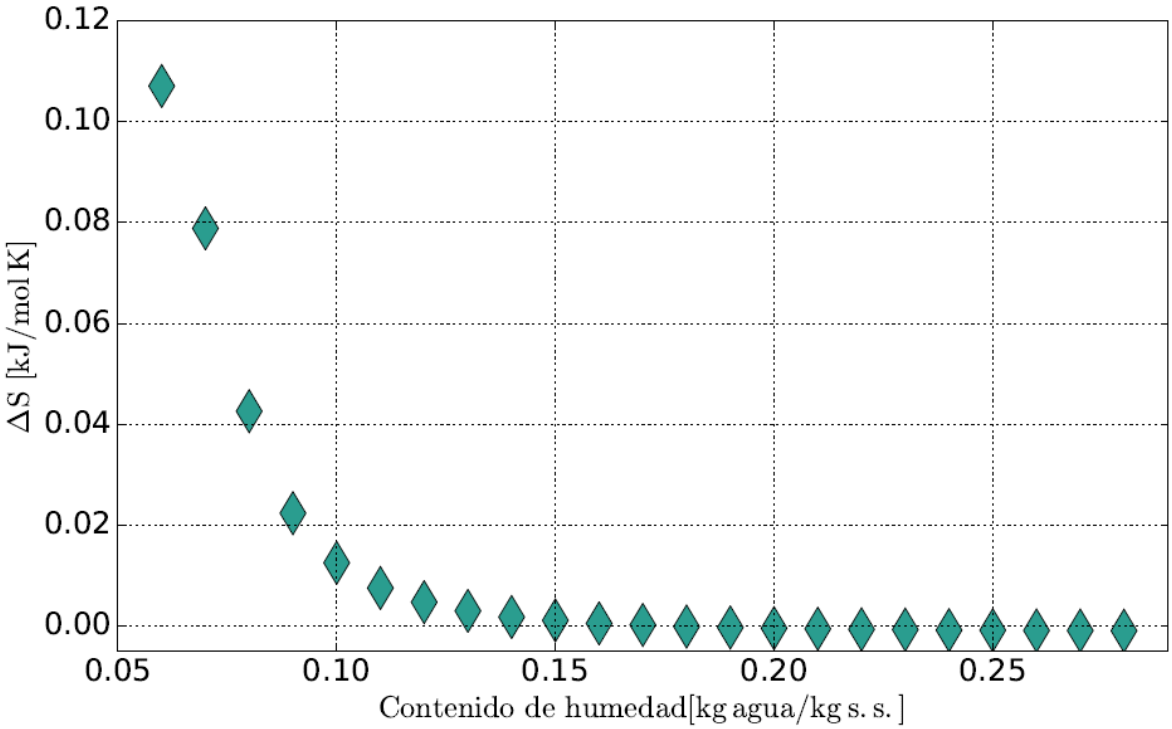


Figura 20. Entropía diferencial en función del contenido de humedad en equilibrio

La teoría isocinética es una relación que propone que existe un mecanismo impulsor que guía cualquier reacción química y también propone la relación lineal entre dichos mecanismos que son en este caso Δh y Δs [4]. La Figura 21 muestra la relación entre Δh y Δs. La relación lineal entre dichos parámetros arroja un alto coeficiente de determinación $r^2 = 0.999\,3$, lo que indica que existe la compensación y la relación es válida. De esta relación, y a partir de la ecuación 22, es posible obtener además los valores de la temperatura isocinética T_β y cambio de la energía libre del sistema ΔG.

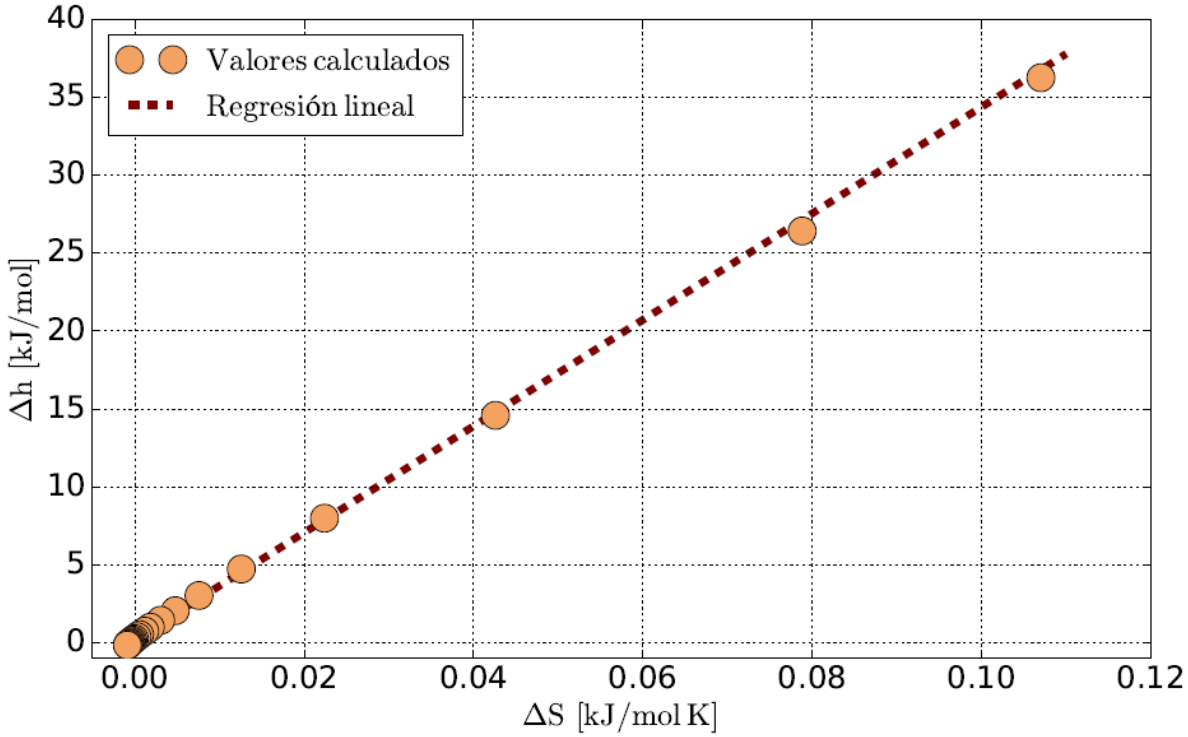


Figura 21. Relación entre Δh y ΔS. Valores calculados teóricamente (círculos naranjas) y regresión lineal (línea quebrada roja)

La temperatura isocinética T_β es la temperatura teórica, en la que todas las reacciones de adsorción ocurren a la misma tasa. Se determinó el valor en $T_\beta = 341.26 \pm 12\ K$ para las semillas de tomate estudiadas en este trabajo. El valor es similar al obtenido para otros productos alimenticios como ajo [99]. De la ecuación 23, la temperatura armónica media T_{hm} se determinó con un valor de $T_{\mathrm{hm}} = 303.05\ K$. De acuerdo a Leffler [124], los diferentes valores encontrados para T_β y T_{hm} confirman la fiabilidad de la teoría. Si $T_{\mathrm{hm}} > T_\beta$, se dice que el proceso es guiado por la entropía; si $T_\beta > T_{\mathrm{hm}}$, se dice que el proceso es guiado por la entalpía, lo que condiciona los posibles valores en la energía libre del mismo. Dado que esta última condición es la que se cumple para el caso actual, se considera que la adsorción de agua en semillas de tomate es un proceso guiado por la entalpía, coincidiendo con los resultados obtenidos en chía [83], cubierta de maíz [145] y mucílago de tamarindo [85]. Estos productos coinciden en la característica de poseer tricomas.

El valor de $\Delta G = 0.2471\ kJ/mol$ sugiere que el proceso es espontáneo. Este comportamiento de reacciones de adsorción espontáneas ha sido encontrado en previos estudios sobre otros productos alimenticios como harina de piñón [124] y semillas de girasol [125], aun cuando para otros productos alimenticios, se ha determinado que el proceso es no espontáneo, esta condición de espontaneidad es dada por, no solo el valor positivo de la energía libre sino por el mecanismo de entalpía que guía el sistema. Esta determinación sobre la espontaneidad del proceso sugiere que las semillas de tomate serán propensas a mantener el contenido de humedad en equilibrio cuando han sido llevadas a ambientes diferentes a la humedad original, impidiendo a la semilla secarse de manera natural y permitiendo un mayor control sobre las condiciones de almacenamiento.

Por otro lado, dado que se busca recrear de manera computacional los resultados experimentales de la adsorción de agua en semillas tomate, se planteó inicialmente la prueba del programa implementado, mediante la obtención de curvas isotérmicas de adsorción en la superficie de carbón, dada la gran cantidad de reportes que existen para este estudio. Tras obtener la isoterma para el carbón, se implementó la simulación del proceso de adsorción sobre la superficie propuesta, conformada (mediante la combinación de parámetros de Lennard-Jones) de proporciones iguales de oxígeno y carbón, para recrear los resultados experimentales de la adsorción en semillas de tomate. Finalmente, se llevó a cabo la simulación en un caso límite, en el que todos los parámetros de Lennard Jones utilizados en el potencial de Steele fueron cambiados por los parámetros propios del oxígeno, para revisar el cambio en el comportamiento de la isoterma, a medida que se cambian los valores entre los de carbón y los de oxígeno. La Figura 22 presenta las tres isotermas de adsorción simuladas para potenciales químicos entre $-30\ kJ/mol$ y valores muy próximos a $0\ kJ/mol$.

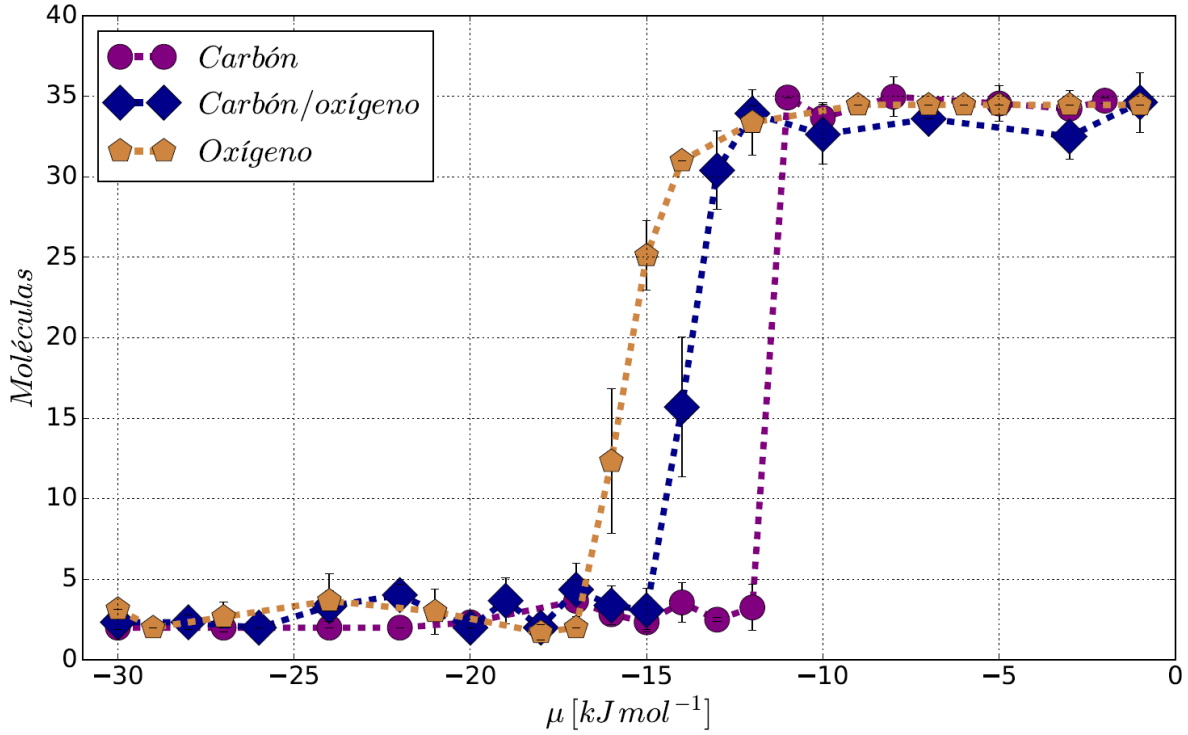


Figura 22. Isotermas de adsorción para las superficies simuladas de carbón, carbón con oxígeno y oxígeno

Es posible observar, en la figura 22, que el rango de potenciales químicos se ajusta a los valores esperados para la adsorción, para presiones relativas entre 0 y 1. La curva que describe la adsorción en superficies de carbón presenta muy poca adsorción hasta un potencial que permite saturar completamente el sistema en aproximadamente $-12\,kJ/mol$. Desde este potencial hasta los valores menos negativos del potencial químico, el sistema se mantiene completamente saturado. Estos resultados son similares a los obtenidos para la adsorción de agua en superficies de carbón reportados previamente para poros [26] y nanotubos de carbón [148]. Esta isoterma para la adsorción de agua sobre carbón describe la forma de las curvas tipo V según la clasificación de BET. Este tipo de curva caracteriza la adsorción en carbón como una reacción con poca afinidad, donde la saturación se da por la alta saturación del adsorbato y no por la afinidad que exista entre el adsorbato y el adsorbente [149].

La Figura 22 muestra también la curva isotérmica de adsorción para la superficie combinada de oxígeno y carbón. Esta curva tiene también una forma característica de tipo V; sin embargo, es posible ver, en comparación con la curva de carbón, un desplazamiento del potencial de saturación hacia valores más negativos de aproximadamente $-14\ kJ/mol$. Además del corrimiento de esta curva, es posible ver que la saturación no se da de manera tan repentina, como en la superficie de carbón, sino de una manera más progresiva, a medida que cambian los valores del potencial químico. Estos resultados, en comparación con la isoterma en la superficie del carbón, presentan el cambio característico para simulaciones de adsorción de agua sobre superficies de carbón que se oxida de manera progresiva. Estos estudios se han reportado mediante la implementación de DFT [150] y de localización discreta de átomos en la superficie [134]. En el presente estudio obtuvimos de manera cualitativa los mismos resultados reportados anteriormente mediante DFT y localización discreta para la oxidación de superficies de carbón, implementando el cambio de parámetros de Lennard Jones mediante las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot.

La última relación presentada en la Figura 22 corresponde a la isoterma de adsorción de agua sobre una superficie hipotética en la cual se han reemplazado todos los valores de Lennard-Jones en el potencial de Steele por los valores correspondientes al oxígeno; esto es, una superficie hipotética de un cristal amorfo compuesto únicamente por oxígeno. Este último análisis se realizó buscando comprender la manera en la que evoluciona la respuesta del sistema ante el cambio de los parámetros de Lennard Jones en el potencial de Steele, permitiendo analizar cualitativamente si en un caso extremo, el potencial de Steele y la metodología de combinación de parámetros mediante las normas de Lorentz-Berthelot permiten seguir recreando el proceso de oxidación del carbón. Para este último caso, es posible observar un corrimiento aún mayor hacia valores más negativos para el potencial de saturación del sistema, y una tendencia con una pendiente aún menos pronunciada que para la adsorción en la superficie de carbón-oxígeno y en la superficie de carbón. En este caso, el potencial de saturación difiere muy poco del potencial obtenido anteriormente (alrededor de $-14\ kJ/mol$), pero el comportamiento suave de la curva da razón de un sistema mucho más oxidado.

Al analizar las curvas isotérmicas de adsorción obtenidas en el estudio computacional, se corroboró que el programa funciona recreando los resultados obtenidos anteriormente para la curva de adsorción de agua en carbón cristalino mediante los potenciales de Steele y Lennard-Jones-Coulomb y el modelo de agua SPC/E; sin embargo, al probar la hipótesis de la posible descripción de la superficie biológica, mediante la combinación de parámetros de Lennard-Jones de carbón y oxígeno, pudimos corroborar que dicha hipótesis no es válida y los resultados generados no recrean la curva tipo II, obtenida para la adsorción de agua experimental en semillas de tomate. La tercera curva obtenida para la superficie compuesta únicamente de oxígeno permitió determinar la evolución del sistema al intercambiar estos parámetros, y corroborar que el efecto logrado reproduce el proceso de adsorción en diferentes etapas de la oxidación de superficies cristalinas de carbón. Una posible causa por la cual nuestra propuesta no recreó efectivamente los resultados obtenidos de manera experimental puede ser debida a la simplicidad del modelo de Steele. El modelo de Steele solo considera los parámetros de Lennard Jones en el sistema y a pesar de que su implementación haya sido efectiva en estudios anteriores para materiales amorfos, estos usualmente son monoatómicos. Además, a pesar de que el resultado de Ahmed et. al [57] revelaran una composición únicamente de carbón y oxígeno es necesario considerar que las semillas tienen una composición más compleja debida a grupos funcionales en la superficie y también puede ser necesario considerar las condiciones morfológicas de la superficie. Las consideraciones a tener en cuenta para determinar estos parámetros y proponer una hipótesis que los abarque se exponen en la sección de discusiones.

A partir de la cantidad de moléculas en el sistema y la distancia del oxígeno en las moléculas de agua con respecto a la superficie, fue posible obtener los perfiles de densidad para la adsorción sobre carbón. Los resultados se muestran en la Figura 23. Es posible observar, como es esperado, una mayor densidad local a la distancia próxima al valor de distancia óptima, según los parámetros de Lennard-Jones combinados entre el oxígeno y el carbón $\sigma = 0.3278\, nm$ y una concentración subsecuente en la segunda capa regida por los parámetros de Lennard-Jones del oxígeno ($\sigma = 0.3218\, nm$) con una menor densidad, estos resultados son coherentes en comparación a los obtenidos por [150].

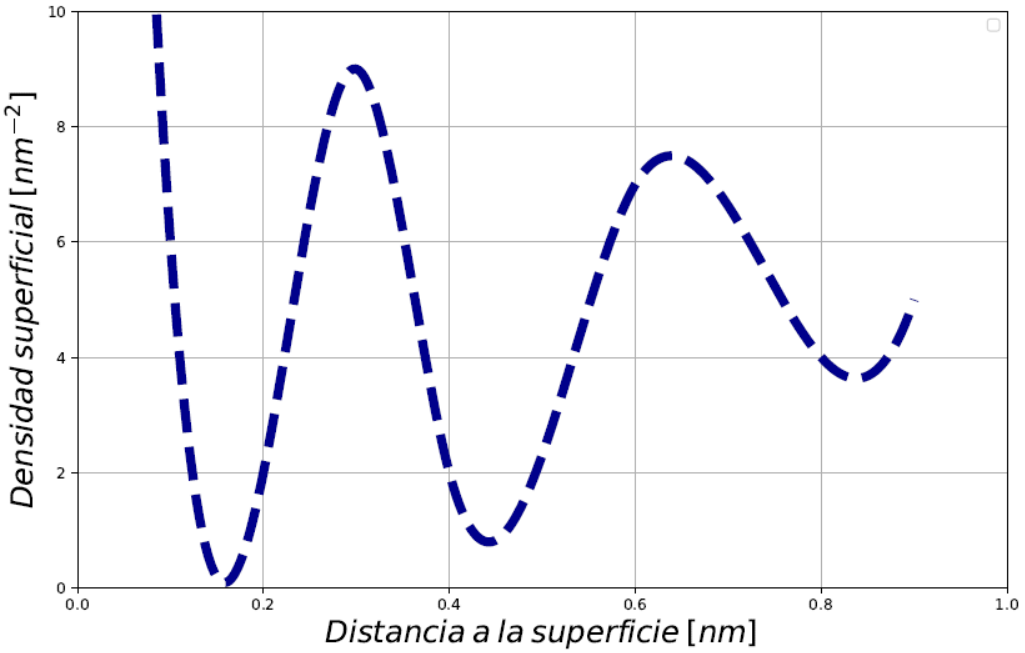


Figura 23. Perfiles de densidad para la superficie de carbón

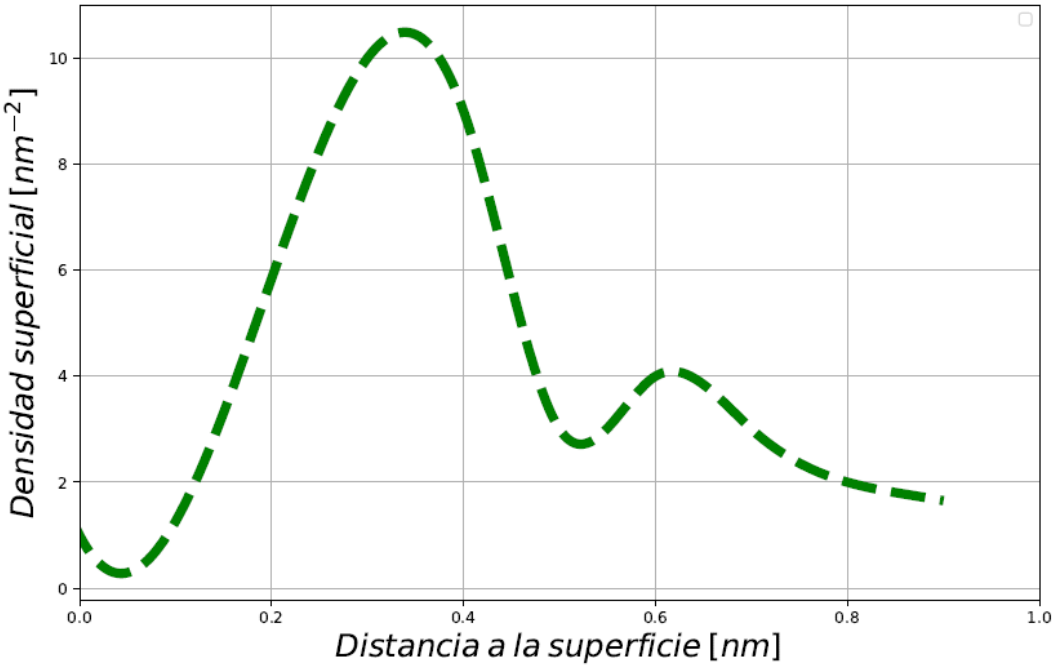


Figura 24. Perfiles de densidad para la superficie de carbón y oxígeno

La Figura 24 muestra el perfil de densidad en la superficie de carbón y oxígeno. En este caso es posible identificar un pico de adsorción a la distancia óptima de la superficie según los parámetros de Steele, que combinan los valores de Lennard-Jones de distancia óptima para la superficie con los del oxígeno en las moléculas de agua, valores presentados en la Tabla 4 ($\sigma = 0.3218$). Para este perfil, de densidad la segunda capa está a valores aproximados a la distancia óptima para moléculas de agua como en la superficie de carbón, manteniendo una concentración mucho menor que en el caso de la superficie de carbón. Estos cambios en la concentración a diferentes distancias de la superficie en el modelo hipotético son de esperarse, debido a que, a pesar de que las distancias sean muy similares entre las dos propuestas, la energía comprendida en el modelo de Steele para el caso de la superficie combinada es mucho mayor ($0.5397\ kJ/mol$) con respecto a la del carbón ($0.448\ kJ/mol$).

Es posible analizar los perfiles de llenado, o la manera en la que se logra el equilibrio en el sistema, con respecto a la cantidad de moléculas presentes en el mismo en cada paso Monte Carlo de la simulación. Para esto se consignaron los datos de cada simulación. Las figuras $25, 26\ y\ 27$ muestran la cantidad de moléculas en el sistema con respecto a los pasos de la simulación para diferentes potenciales químicos que se consideraron críticos, según el comportamiento observado en las isotermas de adsorción para cada superficie. Estos potenciales son $-30, -14\ y - 3\ kJ\ /\ mol$, para cada uno de los sistemas (carbón, carbón/oxígeno y oxígeno)

Los potenciales analizados en la Figura 25 coinciden, según la isoterma de adsorción de la superficie de carbón, con potenciales en los que no hay fluctuaciones relevantes en la saturación en pasos Monte Carlo cercanos al equilibrio. Los valores de saturación para el potencial de $-30\ kJ/mol$ coinciden con la sección de la isoterma en la que el sistema se mantiene en un contenido mínimo de moléculas y el potencial químico no promueve la aparición de nuevas moléculas en ningún momento.

En el segundo potencial analizado ($-14\ kJ/mol$) en la Figura 25, existe la incidencia de moléculas en el sistema, pero este sigue manteniendo su equilibrio en los valores mínimos

de moléculas. Para el sistema en un alto potencial químico ($-3\ kJ/mol$), el sistema busca su equilibrio en la saturación aproximadamente desde los $20000\ MCS$ y mantiene el número de moléculas al máximo hasta el final de la simulación.

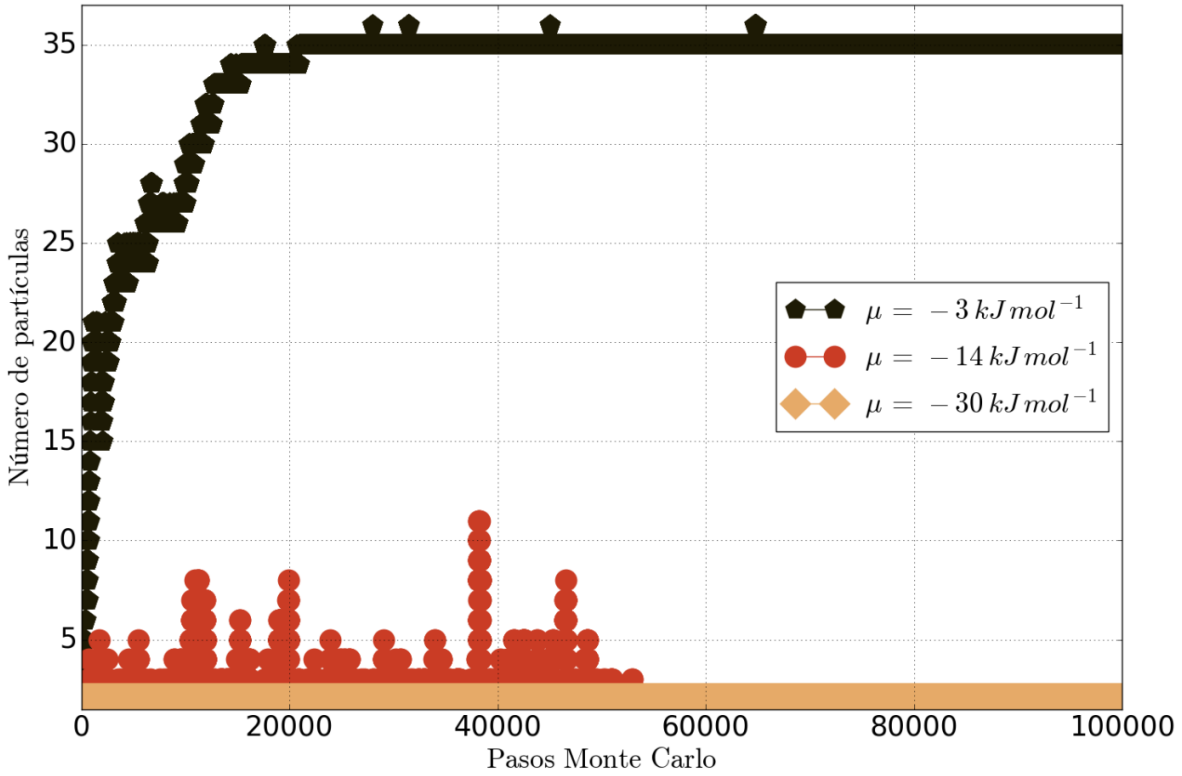


Figura 25. Cantidad de moléculas en el sistema con respecto a la cantidad de pasos en la simulación para la superficie de carbón.

Para la superficie compuesta por carbón y oxígeno (Figura 26) es posible observar un comportamiento similar al de carbón para potenciales que logran una baja o alta saturación ($-30\ kJ/mol\ y\ -3\ kJ/mol$); sin embargo, para el valor de $-14\ kJ/mol$, no solo se observa una fluctuación en la cantidad de moléculas del sistema, sino también una convergencia del mismo a un valor aproximado a 16. Este valor se refleja en la isoterma como el valor que permite determinar el corrimiento y el cambio en la inclinación de la curva, cuando se ha oxidado la superficie. Este cambio en la forma y la progresión en los

valores del equilibrio en el sistema son debidos a la propiedad lograda mediante la activación del carbón en la que los átomos de oxígeno disponibles en la superficie dan un mayor orden a la organización y distribución en la cantidad y ubicación de las moléculas adsorbidas, por lo que no es de extrañar, según [134], que la activación permita en cualquier instancia la convergencia a valores intermedios en el sistema, incluso para sistemas pequeños.

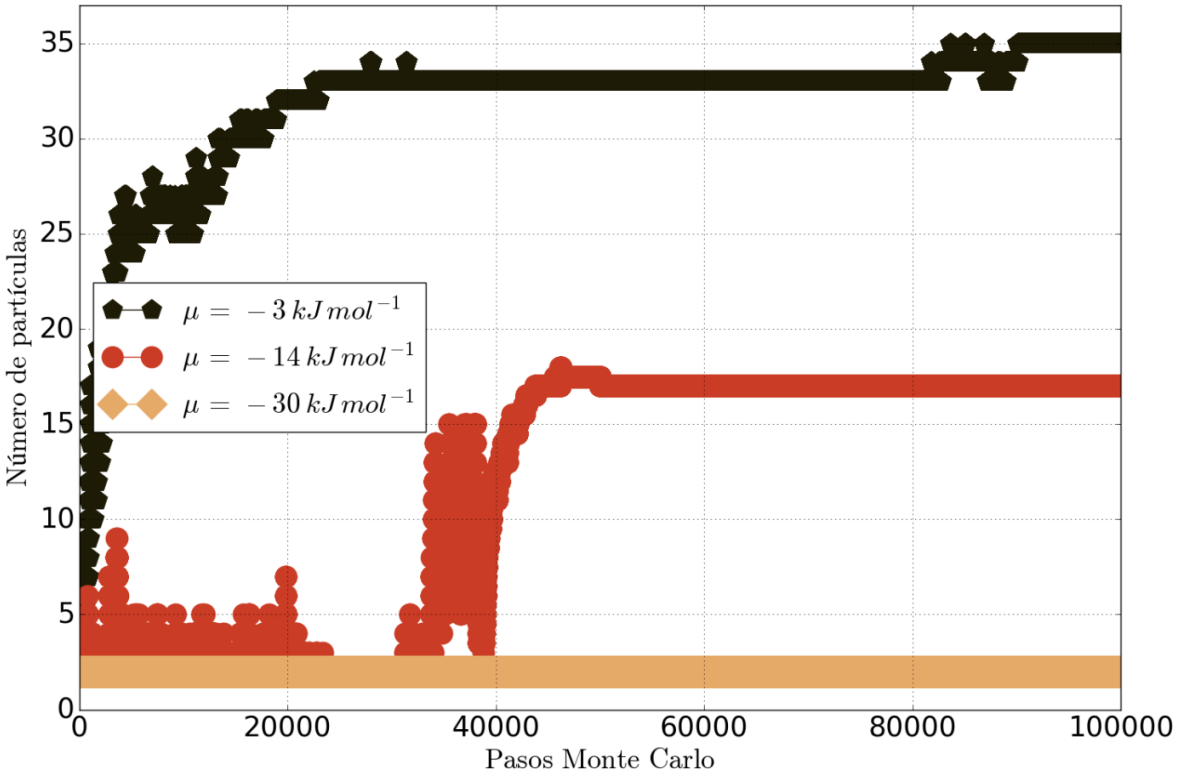


Figura 26. Cantidad de moléculas en el sistema con respecto a la cantidad de pasos en la simulación para la superficie de carbón y oxígeno.

Los resultados para las curvas de llenado, para la superficie compuesta idealmente por oxígeno, son mostrados en la Figura 27, para los valores extremos del potencial químico, donde la isoterma indica valores mínimos o máximos de partículas en el sistema. El comportamiento con respecto al avance de la simulación es similar al de las superficies de carbón y carbón oxígeno, saturando en aproximadamente $30\,000\ MCS$ para $-3\ kJ/mol$ y

permaneciendo en todo momento en el valor mínimo de moléculas para $-30\ kJ/mol$. Para el potencial de $-14\ kJ/mol$ es posible observar un llenado hasta el valor máximo de partículas en el sistema; a diferencia del comportamiento para las superficies de carbón y de carbón con oxígeno, el sistema toma más pasos Monte Carlo para saturar en su valor máximo. Es de esperar que, para los mismos valores de potencial químico, en una superficie altamente oxidada, la saturación se dé debido a la alta afinidad energética que encuentran los átomos de agua en la molécula de oxígeno, con el oxígeno disponible en la superficie. Desde la perspectiva energética, los valores de interacción fundamentados en el modelo, a partir de los términos de Lennard Jones aumentan considerablemente en este sistema, por lo que es de esperar valores mayores de energía y una mayor probabilidad de ingresar moléculas al sistema para lograr el equilibrio

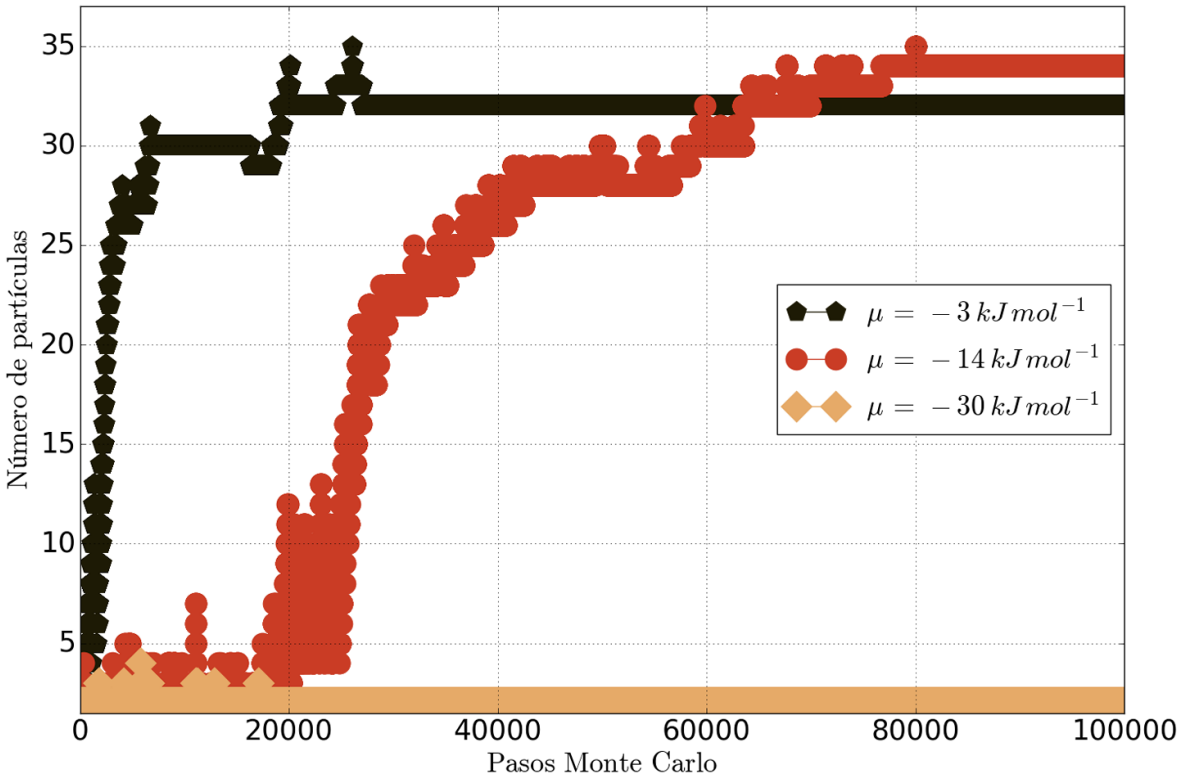


Figura 27. Cantidad de moléculas en el sistema con respecto a la cantidad de pasos en la simulación para la superficie de oxígeno.

El calor isostérico de adsorción o entalpía diferencial se obtuvo para cada uno de los sistemas y los resultados se muestran en la Figura 28. Los valores de calor isostérico con respecto al cambio en el potencial químico, corroboran nuevamente el proceso de oxidación del carbón. El calor isostérico se establece mediante dos mecanismos: (i) interacciones con la superficie e (ii) interacciones entre las moléculas de agua. Para la adsorción sobre carbón, los resultados muestran un valor inicial máximo de calor isostérico que disminuye a medida que aumenta el potencial químico. En valores cercanos a $-19\ kJ/mol$, el calor isostérico se aproxima a cero. El comportamiento con valores mayores, a bajas presiones, es dependiente de la cantidad de moléculas en el sistema y la capacidad de este para generar interacciones. A medida que aumenta la presión en el sistema, la saturación debida a la cantidad de moléculas restringe la afinidad de las moléculas con la superficie, lo que lleva a una disminución para los valores de Δh.

Para la superficie de carbón con oxígeno, según la figura 28, es posible determinar que existe un aumento en la afinidad de interacción para determinados valores de potencial químico, antes de la convergencia a valores cercanos a 0 (normalizados). Este comportamiento se puede atribuir al confinamiento del tamaño de la caja de simulación propuesta para nuestro trabajo, debido a que el cambio en los parámetros de Lennard-Jones del sistema presenta una alteración en cuanto a la distancia óptima de interacción de las moléculas que afecta el cálculo energético, según la cantidad de estas en el sistema; es posible determinar que la cantidad de moléculas y el confinamiento de estas establezcan una distancia óptima de interacción con un mayor calor isostérico para valores del potencial químico de al menos$-24\ kJ/mol$. El cambio de la capacidad de interacción en sistemas confinados ha sido reportado anteriormente por [150], [151].

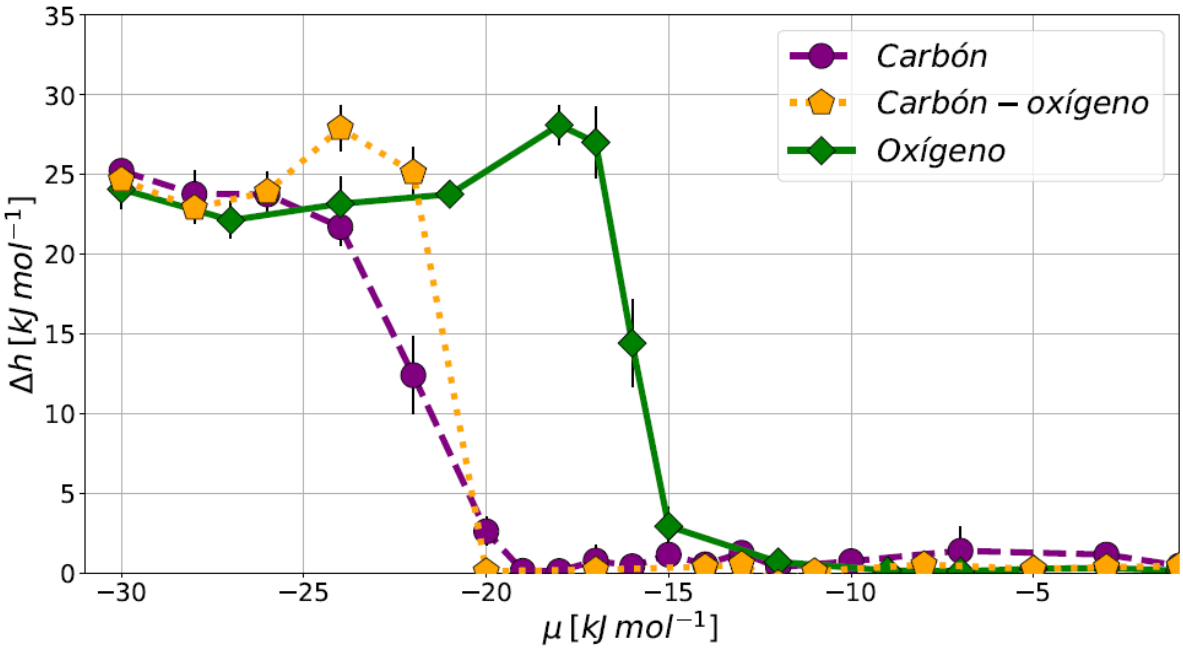


Figura 28. Entalpía diferencial de adsorción para la adsorción en carbón, cabrón con oxígeno y oxígeno con respecto al potencial químico del sistema.

La figura 28 presenta también el cambio en el pico de la entalpía máxima con respecto al cambio en el potencial químico, para la adsorción en carbón no se presenta ningún máximo característico y la entalpía diferencial disminuye con el aumento del potencial químico. La superficie conformada por carbón y oxígeno presenta un pico característico en aproximadamente $-24\ kJ/mol$ ante de disminuir a los valores mínimos de entalpía, este aumento caracterizado por la inserción de lugares correspondientes a oxígeno en la superficie convierte la superficie de carbón (hidrofóbica por naturaleza) en una superficie con mayor afinidad por la adsorción de agua, por lo que en el potencial químico en el que las moléculas comienzan a ser adsorbidas, habrá un aumento en la cantidad de calor liberado por el sistema (una mayor afinidad) y luego este disminuye a medida que el sistema se mantiene saturado, este aumento se fundamenta experimentalmente en que la oxidación del carbón promueve la aparición de grupos funcionales como ácidos carboxílicos, carbonilos, fenoles y lactonas, según [152]. Para la superficie conformada por oxígeno, según la figura 28, también existe un máximo en la entalpía, para un valor mayor

del potencial químico que en el caso anterior, debida a un corrimiento en el potencial en el que se presenta la saturación del sistema, y al haber mayor cantidad de oxígeno, una mayor afinidad en el sistema[153].

La comparación de las curvas isotérmicas de adsorción obtenidas de manera computacional y de manera experimental, dadas sus formas características, permitió concluir preliminarmente la falencia de hipótesis planteada para la recreación de la adsorción de agua en semillas de tomate de manera computacional. La hipótesis concerniente en el modelamiento de la superficie de las semillas de tomate como una superficie compuesta por oxígeno y carbón en cantidades iguales mediante el potencial de Steele no es suficiente para recrear la forma de la curva isotérmica de adsorción experimental de agua en las semillas de tomate.

Una vez analizada la diferencia cualitativa de las formas de las curvas obtenidas tanto de manera experimental como computacional, se exploró el caso extremo en el que las constantes de Lennard Jones implementadas en el potencial de Steele corresponden no solo a cantidades iguales de carbón y oxígeno, sino a una superficie compuesta únicamente de oxígeno con sus respectivas curvas isotérmicas y calor isostérico. Este análisis permitió corroborar que los resultados obtenidos a partir de la evolución del sistema desde una superficie de carbón a una superficie compuesta únicamente de oxígeno, corresponden al estudio previamente reportado en la literatura de la adsorción de agua en superficies de carbón oxidado con diferentes porcentajes de oxígeno[134], [150], [152], [153].

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se empleó una metodología experimental simplificada para la obtención de curvas isotérmicas de adsorción para semillas de tomate, los resultados permitieron obtener las curvas isotérmicas de adsorción de agua sobre semillas de tomate para 25° C, 30° C y 35° C mediante el uso de siete soluciones salinas saturadas que permitieron diferentes humedades relativas en el sistema entre 0 % y 97 % permitieron determinar el comportamiento sigmoidal de la curva y su respectiva caracterización en una curva tipo II, según la clasificación BET, lo que indica que las muestras son macroporosas y presentan adsorción inicialmente en forma de monocapas y consiguientemente, conforman multicapas debido a la atracción electrostática entre las moléculas de agua. La forma característica de la curva indica que para valores superiores a aproximadamente el 80% de humedad relativa las semillas adsorberán agua rápidamente, lo que usualmente se asocia a procesos de desgaste en el tejido y crecimiento de microbios y hongos, por lo que es necesario controlar las condiciones de almacenamiento para su adecuada preservación.

Las curvas se ajustaron individualmente a los ocho modelos más utilizados en la literatura, en todos los casos el mejor ajuste se dio en los modelos D'Arcy-Watt generalizado y D'Arcy-Watt, este último se utilizó para obtener las dinámicas de llenado de cada sitio de unión según su tipo de interacción: débiles, fuertes y multimoleculares, lo que indica que en general los sitios de interacción involucrados en el experimento son mayormente los sitios de unión fuerte para presiones bajas y la unión multimolecular a partir de aproximadamente 60 % de humedad.

Se obtuvieron y analizaron los parámetros termodinámicos característicos de las curvas isotérmicas obtenidas a partir del ajuste al modelo D'Arcy-Watt generalizado, se determinaron los valores de entalpía y entropía diferenciales como decrecientes con respecto al contenido de humedad en equilibrio, como es característico para productos alimenticios. A partir de estos valores se corroboró la teoría de compensación de entalpía y entropía, lo que permitió obtener el valor de energía libre en el sistema, que apunta a que el proceso es guiado por la entalpía y es espontáneo, lo que sugiere que las semillas de

tomate serán propensas a mantener el contenido de humedad en equilibrio cuando han sido llevadas a ambientes diferentes a la humedad original.

A partir de datos de caracterización superficial de las semillas de tomate disponibles en la literatura se planteó y desarrolló una hipótesis para lograr la recreación de los resultados experimentales obtenidos anteriormente de manera computacional mediante la implementación de potenciales de Steele y Lennard-Jones en el método de Monte Carlo Gran Canónico. Estas simulaciones permitieron obtener las isotermas de adsorción para superficies de carbón en las que se fundamentó la hipótesis, coincidiendo con estudios computacionales anteriores para establecer un marco de referencia y superficies hipotéticas de carbón y oxígeno que presentaron una curva sigmoidal tipo V según la clasificación BET, lo que indicó cuantitaivamente que el tipo de superficie que la hipótesis planteaba no coincide característicamente con la superficie de las semillas de tomate. Esta prueba preliminar para diferentes valores de potencial químico en la superficie hipotética se complementó con la obtención de valores de entalpía diferencial de adsorción que, junto a las curvas isotérmicas obtenidas, describieron el comportamiento del proceso de oxidación del carbón, más que el de una superficie orgánica como se buscaba plantear inicialmente. La información complementaria obtenida a partir de las curvas de entalpía diferencial permitió concluir que la superficie hipotética no permite recrear apropiadamente el experimental de la adsorción de agua en semillas de tomate, es así como a pesar de que el método Monte Carlo Gran Canónico sea el más utilizado en la literatura para estos procesos, es posible y necesario proponer hipótesis que sean evaluables mediante otros modelos como Gibss Monte Carlo, teoría del funcional de densidad (DFT) y dinámica molecular y consideren diferentes factores composicionales y morfológicos en la superficie de la semilla.

7. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo se fundamentó en una hipótesis propuesta desde resultados de experimentos realizados en el mismo, el potencial de Steele como se menciona en las secciones correspondientes ha sido utilizado para la recreación de procesos de adsorción tanto en materiales amorfos como en materiales con ordenamientos cristalinos. Se demostró que la hipótesis propuesta no permitió recrear los resultados experimentales de la adsorción sobre semillas de tomate como se esperaba por lo que se es menester continuar este camino investigativo considerando otros modelos computacionales que permitan recrear los procesos de adsorción sobre superficies amorfas, a pesar de que el método Monte Carlo Gran Canónico sea el más utilizado en la literatura para estos procesos, es posible y necesario proponer hipótesis que sean evaluables mediante otros modelos como Gibss Monte Carlo, teoría del funcional de densidad (DFT) y dinámica molecular.

Dada la primera aproximación que se presenta en este trabajo al poder recrear de manera computacional los resultados sobre material biológico, es necesario considerar más factores que únicamente los parámetros correspondientes a la composición superficial de la semilla, la morfología y la porosidad han demostrado ser factores relevantes para el modelamiento de los fenómenos moleculares, por lo que métodos de caracterización composicional como radiación de neutrones y el método k_0, FTIR, EDS (como el que se obtuvo de la literatura para el planteamiento de la hipótesis), caracterización porosimétrica mediante N_2 y Hg, y caracterización superficial mediante SEM y AFM podrían mostrar características a tener en cuenta para proponer una nueva hipótesis.

A pesar de que el estudio experimental lleva todas las componentes que permiten, según lo fundamentado en la bibliografía, caracterizar completamente el proceso de adsorción de la semilla considerando sus implicaciones energéticas, es posible y permitiría una mayor comprensión realizar la caracterización experimental de los mismos parámetros termodinámicos mediante medidas directas de titulación isotérmica (ITC) o métodos de nanocalorimetría.

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] T. P. Labuza, “The Effect of Water Activity on Reaction Kinetics of Food Deterioration,” *Food Technol.*, 1980.

[2] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918, doi: 10.1021/ja02242a004.

[3] A. L. D. Goneli, P. C. Corrêa, G. H. H. de Oliveira, C. F. Gomes, and F. M. Botelho, “Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 828–838, 2010, doi: 10.1111/j.1365-2621.2010.02208.x.

[4] C. J. Lomauro, A. S. Bakshi, and T. P. Labuza, “Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 111–117, 1985.

[5] N. Arslan and H. Toğrul, “Moisture sorption isotherms for crushed chillies,” *Biosyst. Eng.*, vol. 90, no. 1, pp. 47–61, 2005, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2004.10.008.

[6] L. Mayor, R. Moreira, F. Chenlo, and A. M. Sereno, “Water sorption isotherms of fresh and partially osmotic dehydrated pumpkin parenchyma and seeds at several temperatures,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 220, no. 2, pp. 163–167, Feb. 2005, doi: 10.1007/s00217-004-1065-4.

[7] C. Chawla, D. Kaur, D. P. S. Oberoi, and D. S. Sogi, “Drying characteristics, sorption isotherms, and lycopene retention of tomato pulp,” *Dry. Technol.*, vol. 26, no. 10, pp. 1257–1264, 2008, doi: 10.1080/07373930802307225.

[8] N. A. Aviara and O. O. Ajibola, “Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava,” *J. Food Eng.*, vol. 55, no. 2, pp. 107–113, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0260-8774(02)00023-7.

[9] S. Kaya and T. Kahyaoglu, “Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed,” *J. Food Eng.*, vol. 76, no. 2, pp. 139–147, 2006, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.04.042.

[10] A. A. Wani, D. S. Sogi, U. S. Shivhare, I. Ahmed, and D. Kaur, “Moisture adsorption

isotherms of watermelon seed and kernels," *Dry. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 99–104, 2006, doi: 10.1080/07373930500538881.

[11] S. N. Sahu, A. Tiwari, J. K. Sahu, S. N. Naik, I. Baitharu, and E. Kariali, "Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of sorbed water of chironji (Buchanania lanzan Spreng.) kernels at different storage conditions," *J. Food Meas. Charact.*, vol. 12, no. 4, pp. 2626–2635, 2018, doi: 10.1007/s11694-018-9880-7.

[12] R. C. S. Thys, C. P. Z. Noreña, L. D. F. Marczak, A. G. Aires, and F. Cladera-Olivera, "Adsorption isotherms of pinhão (Araucaria angustifolia seeds) starch and thermodynamic analysis," *J. Food Eng.*, vol. 100, no. 3, pp. 468–473, 2010, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.04.033.

[13] J. D. Hoyos-Leyva, L. A. Bello-Pérez, and J. Alvarez-Ramirez, "Thermodynamic criteria analysis for the use of taro starch spherical aggregates as microencapsulant matrix," *Food Chem.*, vol. 259, pp. 175–180, 2018, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.03.130.

[14] D. S. Sogi, U. S. Shivhare, S. K. Garg, and A. S. Bawa, "Water sorption isotherm and drying characteristics of tomato seeds," *Biosyst. Eng.*, vol. 84, no. 3, pp. 297–301, 2003, doi: 10.1016/S1537-5110(02)00275-1.

[15] S. Nagarajan, V. K. Pandita, D. K. Joshi, J. P. Sinha, and B. S. Modi, "Characterization of water status in primed seeds of tomato (Lycopersicon esculentum Mill.) by sorption properties and NMR relaxation times," *Seed Sci. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 99–111, Jun. 2005, doi: 10.1079/ssr2005200.

[16] S. Furmaniak, A. P. Terzyk, and P. A. Gauden, "The general mechanism of water sorption on foodstuffs - Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models," *J. Food Eng.*, vol. 82, no. 4, pp. 528–535, 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.03.012.

[17] N. Arslan and H. Toğrul, "The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity," *J. Stored Prod. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 112–135, 2006, doi: 10.1016/j.jspr.2005.01.001.

[18] H. Toğrul and N. Arslan, "Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels," *J. Stored Prod. Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 252–264, Jan.

2007, doi: 10.1016/j.jspr.2006.06.006.

[19] K. C. Rodrigues, H. W. da Silva, I. L. Silva, S. G. F. Dos Santos, D. P. da Silva, and R. S. Rodovalho, “Isotherms and thermodynamic properties of water adsorption in ‘cumari-do-pará’ pepper seeds,” *Rev. Bras. Eng. Agric. e Ambient.*, vol. 24, no. 4, pp. 280–285, 2020, doi: 10.1590/1807-1929/agriambi.v24n4p280-285.

[20] I. Lynch and K. A. Dawson, “Protein-nanoparticle interactions,” *Nano Today*, vol. 3, no. 1–2, pp. 40–47, Feb. 2008, doi: 10.1016/S1748-0132(08)70014-8.

[21] J. Puibasset and R. J. M. Pellenq, “Water adsorption in disordered mesoporous silica (Vycor) at 300 K and 650 K: A Grand Canonical Monte Carlo simulation study of hysteresis,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 9, 2005, doi: 10.1063/1.1854129.

[22] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq, “Grand canonical monte carlo simulation study of water adsorption in silicalite at 300 K.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 20, pp. 6390–6397, 2008, doi: 10.1021/jp7097153.

[23] N. Desbiens, A. Boutin, and I. Demachy, “Water Condensation in Hydrophobic Silicalite-1 Zeolite : A Molecular Simulation Study Water Condensation in Hydrophobic Silicalite-1 Zeolite : A Molecular Simulation Study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 5, pp. 24071–24076, 2005, doi: 10.1021/jp054168o.

[24] S. Ban, “Computer Simulation of Zeolites : Adsorption , Diffusion and Dealumination Computer Simulaties van Zeolieten : Adsorptie , Diffusie en Proefschrift door,” *Zeolites*, no. november, 2009.

[25] J. K. Brennan, K. T. Thomson, and K. E. Gubbins, “Adsorption of Water in Activated Carbons: Effects of Pore Blocking and Connectivity,” *Langmuir*, vol. 18, no. 14, pp. 5438–5447, 2002, doi: doi:10.1021/la0118560.

[26] A. Striolo, K. E. Gubbins, A. A. Chialvo, and P. T. Cummings, “Simulated water adsorption isotherms in carbon nanopores,” *Mol. Phys.*, vol. 102, no. 3 PART II, pp. 243–251, 2004, doi: 10.1080/00268970410001668507.

[27] A. Striolo, A. A. Chialvo, K. E. Gubbins, and P. T. Cummings, “Water in carbon nanotubes: Adsorption isotherms and thermodynamic properties from molecular simulation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 23, 2005, doi: 10.1063/1.1924697.

[28] A. Striolo, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, and K. E. Gubbins, “Water Adsorption in Carbon-Slip Nanopores,” *Langmuir*, vol. 19, no. 11, pp. 8583–8591, 2003.

[29] J.-C. Liu and P. A. Monson, “Monte Carlo Simulation Study of Water Adsorption in Activated Carbon,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 16, pp. 5649–5656, 2006, doi: 10.1021/ie060162p.

[30] R. S. Neves, A. J. Motheo, R. P. S. Fartaria, and F. M. S. Silva Fernandes, “Modelling water adsorption on Au(210) surfaces: II. Monte Carlo simulations,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 612, no. 2, pp. 179–185, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jelechem.2007.09.032.

[31] J. Tóbik, A. Dal Corso, S. Scandolo, and E. Tosatti, “Organic molecular crystals in electric fields,” *Surf. Sci.*, vol. 566–568, no. 1-3 PART 1, pp. 644–649, 2004, doi: 10.1016/j.susc.2004.06.116.

[32] B. Chen and J. I. Siepmann, “Transferable Potentials for Phase Equilibria. 3. Explicit-Hydrogen Description of Normal Alkanes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 25, pp. 5370–5379, 1999, doi: 10.1021/jp990822m.

[33] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, and J. Hermans, “Interaction models for water in relation to protein hydration,” *Intermol. Forces*, pp. 331–342, 1981, doi: 10.1007/978-94-015-7658-1_21.

[34] S. Konduiri, H. M. Tong, S. Chempath, and S. Nair, “Water in single-walled aluminosilicate nanotubes: Diffusion and adsorption properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 39, pp. 15367–15374, 2008, doi: 10.1021/jp8025144.

[35] G. Hummer, J. C. Rasaiah, and J. P. Noworyta, “Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube,” *Nature*, vol. 414, no. 6860, pp. 188–190, 2001, doi: 10.1038/35102535.

[36] K. E. Brennan, J. K.; Bandosz, T. J.; Thomson, K. T.; Gubbins, “Water in porous carbons. Colloids and surfaces,” *Physico- Chem. Eng. Asp.*, vol. 187, pp. 187–188, 539–568, 2001.

[37] M. M. Mohanty and B. K. Pal, “Sorption behavior of coal for implication in coal bed methane an overview,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 307–314, 2017, doi: 10.1016/j.ijmst.2017.01.014.

[38] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, “Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 337–346, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.

[39] D. Mohan and C. U. Pittman, “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–53, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.

[40] A. E. Raftery, N. Li, H. Sevcikova, P. Gerland, and G. K. Heilig, “Bayesian probabilistic population projections for all countries,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 35, pp. 13915–13921, Aug. 2012, doi: 10.1073/pnas.1211452109.

[41] S. Vijayavenkataraman, S. Iniyan, and R. Goic, “A review of climate change, mitigation and adaptation,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 878–897, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.09.009.

[42] A. Orozco-Segovia, J. Márquez-Guzmán, M. E. Sánchez-Coronado, A. Gamboa De Buen, J. M. Baskin, and C. C. Baskin, “Seed anatomy and water uptake in relation to seed dormancy in Opuntia tomentosa (Cactaceae, Opuntioideae),” *Ann. Bot.*, vol. 99, no. 4, pp. 581–592, 2007, doi: 10.1093/aob/mcm001.

[43] K. Kikuzawa and H. Koyama, “Scaling of soil water absorption by seeds: an experiment using seed analogues,” *Seed Sci. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 171–178, 1999, doi: 10.1017/S0960258599000197.

[44] E. J. Park *et al.*, “Genetic engineering of glycinebetaine synthesis in tomato protects seeds, plants, and flowers from chilling damage,” *Plant J.*, vol. 40, no. 4, pp. 474–487, 2004, doi: 10.1111/j.1365-313X.2004.02237.x.

[45] Y. Oladosu *et al.*, “Principle and application of plant mutagenesis in crop improvement: A review,” *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1080/13102818.2015.1087333.

[46] M. V. Busi *et al.*, “MADS-box genes expressed during tomato seed and fruit development,” *Plant Mol. Biol.*, vol. 52, no. 4, pp. 801–815, 2003, doi: 10.1023/A:1025001402838.

[47] S. Yanniotis and J. Blahovec, “Model analysis of sorption isotherms,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 42, no. 10, pp. 1688–1695, 2009, doi: 10.1016/j.lwt.2009.05.010.

[48] M. Iqbal, N. Iqbal, I. A. Bhatti, N. Ahmad, and M. Zahid, “Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste,” *Ecol. Eng.*, vol. 88, no. January 2018, pp. 265–275, 2016, doi: 10.1016/j.ecoleng.2015.12.041.

[49] K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 140, no. 2, pp. 114–131, 2008, doi: 10.1016/j.cis.2007.12.008.

[50] A. Özcan, E. M. Öncü, and A. S. Özcan, “Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 277, no. 1–3, pp. 90–97, 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.11.017.

[51] S. Furmaniak, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, G. Rychlicki, R. P. Wesołowski, and P. Kowalczyk, “Heterogeneous Do-Do model of water adsorption on carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 290, no. 1, pp. 1–13, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.07.043.

[52] A. Di Lella *et al.*, “Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 46, p. 5396, 2006, doi: 10.1039/b610621h.

[53] M. Trzpit *et al.*, “The effect of local defects on water adsorption in silicalite-1 zeolite: A joint experimental and molecular simulation study,” *Langmuir*, vol. 23, no. 20, pp. 10131–10139, 2007, doi: 10.1021/la7011205.

[54] S. Source, “Solanaceae Source A global taxonomic resource for the nightshade family,” 2020. .

[55] A. A. Ferrari, E. A. De Nadai Fernandes, F. S. Tagliaferro, M. A. Bacchi, and T. C. G. Martins, “Chemical composition of tomato seeds affected by conventional and organic production systems,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 278, no. 2, pp. 399–402, 2008, doi: 10.1007/s10967-008-0808-2.

[56] F. Chen, “Plant development,” 2014. [Online]. Available: https://www.slideserve.com/nelia/plant-development.

[57] B. Ahmed, A. Rizvi, A. Zaidi, M. S. Khan, and J. Musarrat, “Understanding the phyto-interaction of heavy metal oxide bulk and nanoparticles: evaluation of seed germination, growth, bioaccumulation, and metallothionein production,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 8, pp. 4210–4225, 2019, doi: 10.1039/C8RA09305A.

[58] L. C. Toscano, A. L. Boiça Júnior, J. M. Santos, and J. B. S. A. Almeida, “Tipos de tricomas em genótipos de Lycopersicon,” *Hortic. Bras.*, vol. 19, no. 3, pp. 336–338, 2001, doi: 10.1590/s0102-05362001000300009.

[59] Y. Zhang *et al.*, “The Roles of Different Types of Trichomes in Tomato Resistance to Cold, Drought, Whiteflies, and Botrytis,” *Agronomy*, vol. 10, no. 3, p. 411, Mar. 2020, doi: 10.3390/agronomy10030411.

[60] G. Clemente, “Efecto de la contraccion en la cinetica de secado de musculos de jamon.,” p. 323, 2003.

[61] M. Dorais, D. L. Ehret, and A. P. Papadopoulos, “Tomato (Solanum lycopersicum) health components: From the seed to the consumer,” *Phytochem. Rev.*, vol. 7, no. 2, pp. 231–250, 2008, doi: 10.1007/s11101-007-9085-x.

[62] Seader, *Separation process principles*, vol. 36, no. 09. 1999.

[63] R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perry’s chemical engineers’ handbook*. New York: McGraw-Hill, 1997.

[64] A. Casp and J. Abril, *Procesos de conservación de alimentos Tecnología de alimentos*. Mundi Prensa, 2003.

[65] S. P. Cauvain and L. S. Young, *Bakery Food Manufacture and Quality*. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd, 2000.

[66] R. L. D’Arcy and I. C. Watt, “Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 66, pp. 1236–1245, 1970, doi: 10.1039/tf9706601236.

[67] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938, doi: citeulike-article-id:4074706.

[68] IUPAC, “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS,” vol. 54, no. 11, 1982.

[69] C. R. Oswin, “The kinetics of package life. III. The isotherm,” *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 65, no. 12, pp. 419–421, Dec. 1946, doi: 10.1002/jctb.5000651216.

[70] G. Halsey, “Physical adsorption on non-uniform surfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 10, pp. 931–937, Oct. 1948, doi: 10.1063/1.1746689.

[71] E. A. Guggenheim, *Application of statistical mechanics*. Oxford Press, 1966.

[72] R. B. Anderson, “Modifications of the Brunuaer, Emmet and Teller equations,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 7, pp. 686–691, 1946.

[73] A. International, *AOAC: Official Methods of Analysis, 2016*, vol. 552, no. c. 2016.

[74] J. M. de Boer, *The dynamical character of adsorption*, Clarendon. Michigan: Oxford Press, 1953.

[75] C. van den Berg and S. Bruin, “Water Activity and Its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects,” in *Water Activity: Influences on Food Quality*, New York : Academic Press, 1981, pp. 1–61.

[76] W. A. M. McMinn and T. R. A. Magee, “Thermodynamic properties of moisture sorption of potato,” *J. Food Eng.*, vol. 60, no. 2, pp. 157–165, 2003, doi: 10.1016/S0260-8774(03)00036-0.

[77] S. Lahsasni, M. Kouhila, and M. Mahrouz, “Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (Opuntia ficus indica),” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 2, pp. 249–261, Jan. 2004, doi: 10.1016/S0196-8904(03)00133-X.

[78] L. Hassini, E. Bettaieb, H. Desmorieux, S. S. Torres, and A. Touil, “Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 67, no. 1, pp. 457–465, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.01.078.

[79] A. M. Pagano and R. H. Mascheroni, “Sorption isotherms for amaranth grains,” *J. Food Eng.*, vol. 67, no. 4, pp. 441–450, 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.012.

[80] M. Venkatachalan and S. K. Sathe, “Chemical composition of selected edible nut seeds,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 13, pp. 4705–4714, 2006, doi: 10.1021/jf0606959.

[81] S. Kaya and T. Kahyaoglu, “Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon,” *J. Food Eng.*, vol. 78, no. 2, pp. 413–421, 2007, doi:

10.1016/j.jfoodeng.2005.10.009.

[82] R. Moreira, F. Chenlo, M. D. Torres, and N. Vallejo, “Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits,” *J. Food Eng.*, vol. 88, no. 4, pp. 514–521, 2008, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.03.011.

[83] S. K. Velázquez-Gutiérrez, A. C. Figueira, M. E. Rodríguez-Huezo, A. Román-Guerrero, H. Carrillo-Navas, and C. Pérez-Alonso, “Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (Salvia hispanica L.),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 121, pp. 411–419, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.11.068.

[84] R. Bahar, S. Azzouz, R. Remond, S. Ouertani, M. T. Elaieb, and M. A. El Cafci, “Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Oak wood (Quercus robur and Quercus canariensis): optimization of the processing parameters,” *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 53, no. 5, pp. 1541–1552, 2017, doi: 10.1007/s00231-016-1916-0.

[85] E. Alpizar-Reyes, H. Carrillo-Navas, R. Romero-Romero, V. Varela-Guerrero, J. Alvarez-Ramírez, and C. Pérez-Alonso, “Thermodynamic sorption properties and glass transition temperature of tamarind seed mucilage (Tamarindus indica L.),” *Food Bioprod. Process.*, vol. 101, pp. 166–176, 2017, doi: 10.1016/j.fbp.2016.11.006.

[86] S. Sahin and S. Sumnu, *Physical Properties of Foods*. New York, NY: Springer New York, 2006.

[87] E. O. Timmermann, “A B. E. T.-like three sorption stage isotherm,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 85, no. 7, p. 1631, 1989, doi: 10.1039/f19898501631.

[88] J. Blahovec and S. Yanniotis, “Modified classification of sorption isotherms,” *J. Food Eng.*, vol. 91, no. 1, pp. 72–77, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.08.007.

[89] M. C. Ngono Mbarga, D. Bup Nde, A. Mohagir, C. Kapseu, and G. Elambo Nkeng, “Moisture Sorption Isotherms and Properties of Sorbed Water of Neem (Azadirichta indica A. Juss) Kernels,” *J. Eng. Phys. Thermophys.*, vol. 90, no. 1, pp. 35–42, 2017, doi: 10.1007/s10891-017-1536-7.

[90] J. S. Zeymer, P. C. Corrêa, G. H. H. De Oliveira, and F. M. Baptestini, “Thermodynamic properties of water desorption in lettuce seeds,” *Semin. Agrar.*, vol. 39, no. 3, pp. 921–931, 2018, doi: 10.5433/1679-0359.2018v39n3p921.

[91] H. W. da Silva, R. S. Rodovalho, and I. L. Silva, “Hysteresis and thermodynamic properties of water sorption in ‘Malagueta’ pepper seeds,” *Rev. Bras. Eng. Agric. e Ambient.*, vol. 22, no. 9, pp. 658–663, 2018, doi: 10.1590/1807-1929/agriambi.v22n9p658-663.

[92] X. Li, Z. Cao, Z. Wei, Q. Feng, and J. Wang, “Equilibrium moisture content and sorption isosteric heats of five wheat varieties in China,” *J. Stored Prod. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 39–47, 2011, doi: 10.1016/j.jspr.2010.10.001.

[93] S. M. Henderson, “A basic concept of equilibrium moisture,” *Agric. Eng.*, vol. 33, no. 33, pp. 29–32, 1952.

[94] J. Stencl and P. Homola, “Water sorption isotherms of leaves and stems of Trifolium pratense L.,” *Grass Forage Sci.*, vol. 55, no. 2, pp. 159–165, 2000, doi: 10.1046/j.1365-2494.2000.00209.x.

[95] M. Erbaş, M. F. Ertugay, and M. Certel, “Moisture adsorption behaviour of semolina and farina,” *J. Food Eng.*, vol. 69, no. 2, pp. 191–198, 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.07.017.

[96] C. Van den Berg, “Food-water relations: Progress and integration, comments and thoughts,” in *Advances in Experimental Medicine and Biology*, vol. 302, New York, United States: Plenum Press, 1991, pp. 21–28.

[97] G. H. Crapiste and E. Rotstein, “Prediction of Sorptional Equilibrium Data for Starch-Containing Foodstuffs,” *J. Food Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 1501–1507, 1982, doi: 10.1111/j.1365-2621.1982.tb04970.x.

[98] H. A. Iglesias and J. Chirife, “Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 109–116, 1976, doi: 10.1111/j.1365-2621.1976.tb00707.x.

[99] S. Furmaniak, A. P. Terzyk, R. Gołembiewski, P. A. Gauden, and L. Czepirski, “Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole

range of relative humidity," *Food Res. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 1203–1214, 2009, doi: 10.1016/j.foodres.2009.06.004.

[100] C. W. Vertucci and A. C. Leopold, "Water binding in legume seeds.," *Plant Physiol.*, vol. 85, pp. 224–231, 1987, doi: 10.1104/pp.85.1.224.

[101] S. Furmaniak and P. A. Gauden, "Improving the fundamental ideas of Dubinin, Serpinsky and Barton–further insights into theoretical description of water adsorption on carbons," *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska*, vol. LX, no. 11, pp. 151–182, 2005, [Online]. Available: http://oskar.chem.umk.pl/web_page/pdf/2005_05.pdf.

[102] M. Ginzburg, "Measurements of ion concentrations and fluxes in Dunaliella parva," *J. Exp. Bot.*, vol. 32, no. 2, pp. 321–332, 1981, doi: 10.1093/jxb/32.2.321.

[103] M. Peleg, "Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms," *J. Food Process Eng.*, vol. 16, no. 1, pp. 21–37, 1993, doi: 10.1111/j.1745-4530.1993.tb00160.x.

[104] S. E. Smith and S. E. Smith, "The Sorption of Water Vapor by High Polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 3, pp. 646–651, 1947, doi: 10.1021/ja01195a053.

[105] E. Tsami, "Net isosteric heat of sorption in dried fruits," *J. Food Eng.*, vol. 14, no. 4, pp. 327–335, 1991, doi: 10.1016/0260-8774(91)90022-K.

[106] J. Chirife, R. Boquet, C. F. Fontan, and H. A. Iglesias, "A New Model for Describing the Water Sorption Isotherm of Foods," *J. Food Sci.*, vol. 48, no. 4, pp. 1382–1383, 1983, doi: 10.1111/j.1365-2621.1983.tb09245.x.

[107] E. Sancho, "Analysis of a Model for Water Sorption Phenomena in Foods," vol. 47, 1982, doi: 10.1111/j.1365-2621.1982.tb04989.

[108] D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte-Carlo Simulations in Statatistical Physics*, vol. 369, no. 1. .

[109] I. O. Bohachevsky, M. E. Johnson, Myron L. Stein, and M. L. Stein, "Generalized Simulated Annealing for Function Optimization," *Technometrics*, vol. 28, no. 3, pp. 209–217, 1986, doi: 10.2307/1269076.

[110] C. Tsallis and D. A. Stariolo, "Generalized Simulated Annealing," vol. 233, pp. 395–

406, 1995, doi: 10.1016/S0378-4371(96)00271-3.

[111] D. Nicholson and N. G. Parsonage, “Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption,” p. 398, 1982.

[112] D. Frenkel and B. Smit, “Understanding Molecular Simulation,” *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*. pp. 23–61, 2002, doi: http://dx.doi.org/10.1016/B978-012267351-1/50025-0.

[113] P. A. Bonnaud, B. Coasne, and R. J. M. M. Pellenq, “Molecular simulation of water confined in nanoporous silica,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 28, 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/28/284110.

[114] C. Fan, D. D. Do, and D. Nicholson, “New Monte Carlo simulation of adsorption of gases on surfaces and in pores: A concept of multibins,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 35, pp. 10509–10517, 2011, doi: 10.1021/jp205497s.

[115] D. Shen, M. Bülow, F. Siperstein, M. Engelhard, and A. L. Myers, “Comparison of experimental techniques for measuring isosteric heat of adsorption,” *Adsorption*, vol. 6, no. 4, pp. 275–286, 2000, doi: 10.1023/A:1026551213604.

[116] B. Smit and J. I. Siepmann, “Simulating the adsorption of alkanes in zeolites,” *Science (80-.).*, vol. 264, no. 5162, pp. 1118–1120, 1994, doi: 10.1126/science.264.5162.1118.

[117] T. J. H. Vlugt, R. Krishna, and B. Smit, “Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 7, pp. 1102–1118, 1999, doi: 10.1021/jp982736c.

[118] L. Greenspan, “Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions.,” *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem*, vol. 81 A, no. 1, pp. 89–96, Jan. 1977, doi: 10.6028/jres.081A.011.

[119] A. Vashisth and S. Nagarajan, “Characterization of water binding and germination traits of magnetically exposed maize (Zea mays L.) seeds equilibrated at different relative humidities at two temperatures,” *Indian J. Biochem. Biophys.*, vol. 46, no. 2, pp. 184–191, 2009.

[120] W. Wolf, W. E. L. Spiess, and G. Jung, “Standardization of Isotherm Measurements

(Cost-Project 90 and 90 BIS),” *Prop. Water Foods*, pp. 661–679, 1985, doi: 10.1007/978-94-009-5103-7_40.

[121] D. G. Hyams, “CurveExpertBasic.” Hyams Development, p. 213, 2020, [Online]. Available: https://www.curveexpert.net/support/documentation/.

[122] A. M. Slavutsky and M. A. Bertuzzi, “Thermodynamic study of water sorption and water barrier properties of nanocomposite films based on brea gum,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 144–148, 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.02.011.

[123] A. H. Al-Muhtaseb, W. A. M. McMinn, and T. R. A. Magee, “Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics,” *J. Food Eng.*, vol. 62, no. 2, pp. 135–142, 2004, doi: 10.1016/S0260-8774(03)00202-4.

[124] E. Grunwald and J. E. Leffler, *Rates and Equilibria of Organic Reactions: As Treated by Statistical, Thermodynamic, and Extrathermodynamic Methods.* Wiley, 1963.

[125] D. Apostolopoulos and S. G. Gilbert, “Water Sorption of Coffee Solubles by Frontal Inverse Gas Chromatography: Thermodynamic Considerations,” *J. Food Sci.*, vol. 55, no. 2, pp. 475–487, 1990, doi: 10.1111/j.1365-2621.1990.tb06790.x.

[126] R. R. Krug, W. G. Hunter, and R. A. Grieger, “Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect,” *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 21, pp. 2341–2351, 1976, doi: 10.1021/j100562a007.

[127] C. Beristain, H. Garcia, and E. Azuara, “Enthalpy-Entropy compensation in food vapor adsorption,” *J. Food Eng.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 405–415, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0260-8774(96)00011-8.

[128] NIST, “SPC/E Water Reference Calculations,” 2016. https://www.nist.gov/mml/csd/chemical-informatics-research-group/spce-water-reference-calculations-10a-cutoff (accessed Dec. 18, 2020).

[129] G. R. Birkett and D. D. Do, “Simulation study of water adsorption on carbon black: The effect of graphite water interaction strength,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 15, pp. 5735–5742, 2007, doi: 10.1021/jp068479q.

[130] J. C. Liu and P. A. Monson, “Does water condense in carbon pores?,” *Langmuir*, vol. 21, no. 22, pp. 10219–10225, 2005, doi: 10.1021/la0508902.

[131] W. A. Steele, “The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black,” *J. Phys. Chem.*, vol. 82, no. 7, pp. 817–821, 1978, doi: 10.1021/j100496a011.

[132] B. Coasne, *Adsorption and Structure of Argon in Activated Porous Carbons*, vol. 01. 2011.

[133] D. D. Do and H. D. Do, “Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17531–17538, 2006, doi: 10.1021/jp062386r.

[134] C. L. Mccallum *et al.*, “A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon : Comparison of Simulation and Experiment,” *Langmuir*, vol. 15, no. 6, pp. 533–544, 1999, doi: 10.1021/la9805950.

[135] F. P. Schmidt, “Optimizing Adsorbents for Heat Storage Applications : Estimation of Thermodynamic Limits and Monte Carlo Simulations of Water Adsorption in Nanopores,” no. January 2004, 2014.

[136] A. Ozgur Yazaydin, “Molecular simulation of the adsorption of organics from water,” WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2007.

[137] J. Lan, D. Cheng, D. Cao, and W. Wang, “Silicon nanotube as a promising candidate for hydrogen storage: From the first principle calculations to grand canonical monte carlo simulations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5598–5604, 2008, doi: 10.1021/jp711754h.

[138] K. Aparecida-De-Sousa, O. Resende, A. L. Duarte-Goneli, T. A. De Souza Smaniotto, and D. E. Cabral De Oliveira, “Propriedades termodinâmicas de dessorção de água das sementes de nabo forrageiro,” *Acta Sci. - Agron.*, vol. 37, no. 1, pp. 11–19, 2015, doi: 10.4025/actasciagron.v37i1.19333.

[139] O. O. Ajibola, “Thin-layer drying of melon seed,” *J. Food Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 305–320, 1989, doi: 10.1016/0260-8774(89)90037-X.

[140] S. S. H. Rizvi, *Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration*, 3rd ed. CRC Press, 2005.

[141] M. Kruk and M. Jaroniec, “Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3169–3183,

2001, doi: 10.1021/cm0101069.

[142] J. A. Teixeira da Silva and J. Dobránszki, “Magnetic fields: how is plant growth and development impacted?,” *Protoplasma*, vol. 253, no. 2, pp. 231–248, 2016, doi: 10.1007/s00709-015-0820-7.

[143] J. Torres, A. Socorro, and E. Hincapié, “Effect of homogeneous static magnetic treatment on the adsorption capacity in maize seeds (Zea mays L.),” *Bioelectromagnetics*, vol. 39, no. 5, pp. 343–351, 2018, doi: 10.1002/bem.22120.

[144] M. R. Cruz, A. M. D. Canteli, F. A. P. Voll, L. C. B. Zuge, and A. de P. Scheer, “Statistical evaluation of models for sorption and desorption isotherms for barleys,” *Acta Sci. - Technol.*, vol. 40, no. 1, Sep. 2018, doi: 10.4025/actascitechnol.v40i1.37689.

[145] C. Igathinathane, A. R. Womac, S. Sokhansanj, and L. O. Pordesimo, “Moisture sorption thermodynamic properties of corn stover fractions,” *Trans. ASABE*, vol. 50, no. 6, pp. 2151–2160, 2007, doi: 10.13031/2013.24075.

[146] F. Cladera-Olivera, L. D. F. Marczak, C. P. Z. Noreña, and A. C. Pettermann, “Modeling water adsorption isotherms of pinhão (Araucaria angustifolia seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process,” *J. Food Process Eng.*, vol. 34, no. 3, pp. 826–843, Jun. 2011, doi: 10.1111/j.1745-4530.2009.00437.x.

[147] F. A. Adekola and I. A. Oba, “Biosorption of formic and acetic acids from aqueous solution using activated carbon from shea butter seed shells,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 2727–2736, 2017, doi: 10.1007/s13201-016-0491-3.

[148] A. Striolo, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, and K. E. Gubbins, “Simulated water adsorption in chemically heterogeneous carbon nanotubes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 7, 2006, doi: 10.1063/1.2171349.

[149] N. Arslan and H. Toğrul, “The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity,” *J. Stored Prod. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 112–135, 2006, doi: 10.1016/j.jspr.2005.01.001.

[150] D. D. Do and H. D. Do, “Model for water adsorption in activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 5, pp. 767–773, 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00159-1.

[151] Y. He and N. A. Seaton, “Monte Carlo Simulation and Pore-Size Distribution Analysis

of the Isosteric Heat of Adsorption of Methane in Activated Carbon," no. 12, pp. 8297–8301, 2005.

[152] P. Pendleton, S. H. Wu, and A. Badalyan, "Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 246, no. 2, pp. 235–240, 2002, doi: 10.1006/jcis.2001.8052.

[153] K. Kaneko, T. Katori, K. Shimizu, N. Shindo, and T. Maeda, "Changes in the molecular adsorption properties of pitch-based activated carbon fibres by air oxidation," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 9, pp. 1305–1309, 1992, doi: 10.1039/FT9928801305.