



Isotermas dinámicas de sorción y análisis termodinámico de granos de quinua

Dynamic sorption isotherms and thermodynamic analysis of quinoa grains

Brislyn Osmayo Huacan¹; Ciro Suca-Colana¹; Jhony Mayta-Hancco¹

¹ Universidad Nacional de Moquegua - Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Jr. Ancash s/n, Mariscal Nieto, Código Postal 1800, Moquegua, Peru.

ORCID de los autores:

C. Suca-Colana: <https://orcid.org/0000-0003-3135-6715>

J. Mayta-Hancco: <https://orcid.org/0000-0002-5014-4681>

RESUMEN

Las isotermas de sorción de dos variedades de granos de quinua (*Chenopodium quinoa*) fueron determinados usando los métodos DVS y DDI a tres temperaturas (20, 30 y 40 °C) en un rango de actividad de agua de 0,1 – 0,9. Las isotermas DDI fueron usadas para determinar la actividad de agua crítica aplicando de la segunda derivada Savistky-Golay. Siete modelos matemáticos fueron usados para ajustar los datos experimentales de sorción. Calor isostérico de sorción, entropía de sorción, energía libre de Gibbs y compensación entalpía-entropía fueron evaluadas. Los resultados indicaron que el contenido de humedad en equilibrio de los granos de quinua (PK y BJ) tienden a incrementar junto a la actividad de agua y la disminución de la temperatura. Las isotermas de los granos de quinua (PK y BJ) presentaron una forma sigmoideal tipo II. Los modelos Chung-Pfost y Smith fueron los mejores ajustados a los datos experimentales. La región de la actividad de agua crítica para los granos de quinua fue 0,75~0,85. El calor isostérico de sorción, entropía de sorción disminuyeron al incremento del contenido de humedad. Así mismo el incremento de contenido de humedad y temperatura influyeron en el decrecimiento de los valores de energía libre de Gibbs. La compensación entalpía-entropía fue corroborada ($T_\beta \neq T_{hm}$), los procesos fueron llevados a cabo por la entalpía ($T_\beta > T_{hm}$) y son espontáneos ($\Delta G > 0$).

Palabras clave: Quinoa, isotermas de sorción; actividad de agua crítica; propiedades termodinámicas; DDI; DVS.

ABSTRACT

The sorption isotherms of two varieties of quinoa grains (*Chenopodium quinoa*) were determined using the DVS and DDI methods at three temperatures (20, 30, and 40 °C) in a water activity range of 0,1–0,9. The DDI isotherms were used to determine the critical water activity by applying the Savistky-Golay second derivative. Seven mathematical models were used to fit the experimental sorption data. Isotheric heat of sorption, entropy of sorption, Gibbs free energy, and enthalpy-entropy compensation were evaluated. The results indicated that the equilibrium moisture content of quinoa grains (PK and BJ) tends to increase with water activity and decreasing temperature. The isotherms of quinoa grains (PK and BJ) presented a type II sigmoidal shape. The Chung-Pfost and Smith models were the best fit to the experimental data. The critical water activity region for quinoa grains was 0,75~0,85. The isothermal heat of sorption and sorption entropy decreased with increasing moisture content. Likewise, the increase in moisture content and temperature influenced the decrease in Gibbs free energy values. The enthalpy-entropy compensation was corroborated ($T_\beta \neq T_{hm}$), the processes were carried out by enthalpy ($T_\beta > T_{hm}$) and are spontaneous ($\Delta G > 0$).

Keywords: Quinoa, sorption isotherms; critical water activity; thermodynamic properties; DDI; DVS.

1. Introducción

La quinua (*Chenopodium quinoa*) es originario de la región andina de Bolivia y Perú desde hace 5000 – 7000 años y distribuida a alrededor del mundo e incluye 250 especies (Vega-Gálvez et al., 2010). Dado que la semilla de la quinua no es un grano, sino un fruto, se le denomina pseudo – cereal e incluso pseudo – oleaginosa, esto debido a su inusual composición y a su excepcional equilibrio entre aceite, proteína y grasa (Tolaba et al., 2004). Los granos de quinua tienen un alto contenido de proteína (15-17,5%), rico en aminoácidos esenciales como la histidina y lisina, que no son encontrados en otros cereales (Miranda et al., 2011; Bustos-Vanegas et al., 2018). Los granos de quinua crecen en regiones entre 2500-4000 metros sobre el nivel del mar, causando que el grano contenga entre 9 y 10 % de humedad al momento de su cosecha (Vega-Gálvez et al., 2010; Pumacahua-Ramos et al., 2016). Sin embargo, las regiones donde la quinua es expendida cuentan con una humedad relativa alta, así mismo, la capa exterior de la quinua es altamente higroscópica, permitiendo que la humedad relativa del aire influya en el grano incrementando su humedad, disminuyendo rápidamente su estabilidad de almacenamiento (Arslan-Tontul, 2021).

El control del contenido de humedad durante el procesamiento de alimentos es un método antiguo de conservación, y se consigue eliminando el agua o aglutinándola de manera que el alimento se vuelva estable al deterioro microbiano y químico, siendo de mucha importancia conocer las características de sorción de humedad del alimento (Al-Muhtaseb et al., 2002). Un camino para presentar las características de sorción es mediante las isotermas de sorción de humedad, que presentan la relación entre el agua adsorbida o desorbida en el alimento y la actividad de agua a temperatura constante bajo condiciones de equilibrio (Perdomo et al., 2009).

Para determinar las isotermas de sorción de alimentos usan diversos métodos, como el método gravimétrico, sorción dinámica de vapor (DVS) e isoterma dinámica de punto de rocío (DDI). El método gravimétrico o tradicional, usa soluciones de sales saturadas, que presentan varios inconvenientes, como largos tiempos para alcanzar el equilibrio, dificultad para obtener datos precisos y grandes cantidades de muestra (Oduola et al., 2022). Estos inconvenientes fueron resueltos por el uso de analizadores dinámicos automatizados de sorción de vapor de agua (DVS

y DDI), siendo el método DVS con más similitudes con el método convencional, ya que determina la humedad en equilibrio a actividades de agua conocidas (programadas 0,05-0,95), sin embargo el método DDI no alcanza el estado de equilibrio, ya que en este método somete a la muestra a un flujo de aire (aire húmedo o aire seco, dependiendo del proceso de sorción) durante un cierto intervalo de tiempo a continuación, el flujo se detiene y se registra la actividad del agua y del cambio de peso (contenido de agua), logrando obtener isotermas con mayor resolución (mayor cantidad de puntos) (Roos, 2016; Oduola et al., 2022).

Existen una gran cantidad modelos matemáticos que describen las isotermas de sorción en alimentos, como el modelo de GAB, BET, Smith, Oswin, entre otros, estos modelos son ecuaciones teóricas, semi empíricas y empíricas, y algunas de estas son dependientes de la temperatura. No existe un modelo matemático único que se ajuste a todos los alimentos, es por ello, que el modelo de sorción más apropiado puede seleccionarse teniendo en cuenta el grado de ajuste a los datos experimentales y la simplicidad del modelo (Arslan-Tontul, 2021).

La alta resolución del método DDI hace posible caracterizar cambios abruptos en las propiedades de sorción resultantes de los cambios inducidos por la humedad; la actividad de agua en el punto de la inflexión de la isoterma de sorción es llamada actividad de agua crítica, y es identificada así porque el alimento pierde su estabilidad (Carter et al., 2015).

Las propiedades termodinámicas, como el calor isostérico de sorción, entropía de sorción, energía libre de Gibbs y teoría de compensación entalpía-entropía pueden ser estimados a partir de las isotermas de sorción, y pueden ser usadas para el análisis y diseño de procesos alimentarios y estudiar la interacción humedad-sólido (Miranda et al., 2012).

Un estudio previo sobre las propiedades termodinámicas (calor isostérico de sorción, entropía de sorción y energía libre de Gibbs) a partir de isotermas de sorción de humedad en granos de quinua fue reportado por Arslan-Tontul (2021), usando el método gravimétrico para la construcción de isotermas, sin embargo, este método no permite determinar la actividad de agua crítica, como se logra usando métodos de sorción dinámicos (DDI), así mismo, mostrar la relación entre el calor isostérico y entropía de sorción (teoría isocinética) permite determinar si

el proceso de sorción es un proceso ordenado (relacionado a la entalpía) o un proceso desordenado (relacionado a la entropía), y consecuentemente determinar si el proceso de sorción es espontáneo o no espontáneo.

El objetivo de este trabajo fue determinar y modelar isothermas de sorción de dos variedades de granos de quinua a diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C). Siete modelos matemáticos dependientes de la temperatura fueron seleccionados para describir el comportamiento de sorción. Determinar las actividades de agua crítica e investigar las propiedades termodinámicas (calor isostérico de sorción, entropía de sorción, energía libre de Gibbs, compensación entalpía-entropía) del proceso de sorción.

2. Metodología

2.1. Obtención de muestra y tamizado

Los granos de quinua utilizada en este estudio fueron las variedades Blanca de Juli (BJ) y Pasankalla (PK) que fueron adquiridas de la empresa Agroindustrias Andinas Altiplano SRL de la ciudad de Juliaca, Perú. Se utilizó granos enteros y de tamaño grande según los requisitos de calidad de los granos de quinua INACAL (2022) mediante el uso de un tamiz 12 ASTM en un tamizador vibracional Analysette 18 (Fritsch GmbH, Alemania) durante un tiempo de tamizado de 5 min, con intervalos de 5 s y una amplitud de 2 mm, respectivamente. Previo al análisis, las muestras fueron almacenadas en frascos de vidrio herméticos a 4 ± 1 °C, para el mantenimiento y uniformidad del contenido de humedad de los granos de quinua de ambas variedades.

2.2. Determinación de humedad y actividad de agua

El contenido de humedad se obtuvo por gravimetría utilizando un horno con circulación de aire forzado a 105 ± 1 °C durante 24 h (Brasil, 2009). La actividad de agua (a_w) se determinó utilizando un higrómetro (Aqualab, Decagon Series 3, USA) a 25 ± 1 °C y la calibración se realizó con un estándar de $8,5 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl. En ambos casos los análisis se realizaron por triplicado.

2.3. Determinación de isothermas de sorción

Las isothermas de sorción de los granos de quinua fueron determinados por el método de punto de rocío utilizando un analizador de vapor de sorción

(Aqualab VSA, 1122, Decagon, WA, USA) a 20, 30 y 40 °C. Se realizó una prueba estándar de isoterma usando una muestra de celulosa microcristalina proporcionada por Decagon (datos no mostrados). La calibración se realizó de acuerdo con las recomendaciones realizadas por el fabricante del equipo usando patrones desechables de a_w : un patrón de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, para una $a_w = 0,76$ y; uno de $13,41 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl, para una $a_w = 0,25$ (ambos a 25 ± 1 °C). En cada prueba se utilizó cerca de 1500 mg de muestra, o lo suficiente para cubrir todo el fondo de la cápsula de acero inoxidable. Cada isoterma se generó en el intervalo de $0,10 \geq a_w \leq 0,95$ a temperatura ambiente.

Se utilizó el método DVS (del inglés *dynamic vapor sorption*), con paso de a_w de 0,1, tolerancia de 0.1% de variación de masa (*weight trigger*) y sin tiempo de espera. Se utilizaron los puntos de equilibrio para la generación de isothermas, siendo los demás descartados.

También se utilizó el método DDI (del inglés *dynamic dew point isotherm*) para la generación de isothermas en el intervalo de $a_w = 0,1$ hasta $a_w = 0,9$, caudal de 100 mL min^{-1} , resolución de 0,01 y sin tiempo de espera. Estos ajustes permitieron la generación de isothermas con resoluciones lo suficientemente altas como para permitir la detección de puntos de inflexión. Los puntos de inflexión agudos en la isoterma indican una actividad de agua crítica (a_{wc}) para la transición de fase. La a_{wc} de los granos de quinua a temperatura constante se determinó mediante estrategias de suavizado de curvas de la segunda derivada desarrollada por la empresa Meter Group, que se basa en el método de suavizado y diferenciación de Savitzky and Golay (1964). Las isothermas generadas por ambos métodos (DVS y DDI) fueron por duplicado.

2.4. Análisis de datos de sorción

Los datos experimentales del contenido de X_e/a_w se usaron para construir curvas isotérmicas en una hoja de cálculo de Excel, con datos de a_w y X_e ingresados los ejes x e y, respectivamente. Se utilizaron siete ecuaciones de isothermas recomendadas para granos y cereales, para ajustar los datos de X_e de los granos de quinua (Tabla 1). El ajuste se realizó mediante análisis de regresión no lineal con el programa Statistica v12 para Windows. El análisis de regresión no lineal se realizó con el algoritmo de Levenberg-Marquardt; este es un método de búsqueda para minimizar la suma de cuadrados de las diferencias entre los datos predichos y experimentales.

Tabla 1

Ecuaciones de X_e/a_w utilizadas en el estudio

Modelo	Ecuación
Modificado de Henderson	$X_e = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-A(t + B)} \right]^{\frac{1}{C}}$
Modificado de Chung-Pfost	$X_e = A - B \ln[-(t + C) \ln a_w]$
Modificado de Halsey	$X_e = \left[-\frac{\exp(A + Bt)}{\ln a_w} \right]^{\frac{1}{C}}$
Modificado de Oswin	$X_e = (A + Bt) \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{\frac{1}{C}}$
Modificado de GAB	$X_e = \frac{AB(C/t)a_w}{(1 - Ba_w)[1 - Ba_w + B(C/t)]a_w}$
Harkins-Jura	$X_e = \frac{\exp(A - Bt)}{C - \ln a_w}$
Smith	$X_e = A - Bt - C \ln(1 - a_w)$

Donde X_e es el contenido de humedad de equilibrio (% base seca); a_w es la actividad de agua (decimal); t es temperatura (°C) y A , B y C son constantes empíricas específicas de las ecuaciones.

Los criterios utilizados para determinar la mejor ecuación para los datos X_e/a_w fueron el coeficiente de determinación (R^2), error relativo medio (MRE) (Ecuación 1) y el error estándar estimado (SEE) (Ecuación 2). Los valores de $MRE \leq 10\%$ es indicativo de que el modelo es bueno en la predicción de las humedades de equilibrio (Aguerre et al., 1989). Este criterio fue utilizado para la selección del modelo adecuado en la determinación de las propiedades termodinámicas de los granos de quinua. Los valores mínimos de SEE y el valor máximo de R^2 reportan el mejor modelo.

Por otro lado, las diferencias entre el valor pronosticado por la ecuación dada y el valor experimental del X_e se representaron para producir gráficos de los residuales. Estos gráficos se evaluaron por su tendencia aleatoria (A) o tendenciosa (T).

$$MRE\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{pre}}|}{X_{\text{exp}}} \quad (1)$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}} - X_{\text{pre}})^2}{DF}} \quad (2)$$

Donde X_{exp} es el valor experimental del contenido de humedad en equilibrio (% b.s.), X_{pre} es el valor predicho del contenido de humedad en equilibrio a través del modelo (% b.s.), N el número de mediciones experimentales y DF grados de libertad de los residuales (número de datos

observados menos número de parámetros del modelo).

2.5. Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas de los granos de quinua fueron obtenidos por el método descrito por Corrêa et al. (2012) como se expresan en las ecuaciones 3 al 7.

$$\ln a_w = \pm \left(\frac{\Delta h_{st}}{RT_a} - \frac{\Delta S}{R_u} \right) \quad (3)$$

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L \quad (4)$$

$$\Delta G = \pm RT_a \ln a_w \quad (5)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_a}} \quad (6)$$

$$T_B = T_B \pm t_{(m-2, \alpha/2)} \sqrt{\text{var}(T_B)} \quad (7)$$

$$\Delta h = T_\beta \cdot \Delta S + \Delta G \quad (8)$$

Donde R_u es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_a es temperatura absoluta (K), Δh_{st} es calor isostérico de sorción líquido (kJ kg^{-1}), L es calor latente de vaporización del agua libre (kJ kg^{-1}), Q_{st} es calor isostérico total (kJ kg^{-1}), ΔS es entropía diferencial de sorción ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔG es energía libre de Gibbs (kJ kg^{-1}), T_B es temperatura isocinética (K), T_{hm} es temperatura armónica media (K), n es número de temperaturas utilizadas y, m es número de pares de datos de entalpía y entropía.

3. Resultados y discusión

3.1. Contenido de humedad y actividad de agua

El resultado del análisis del contenido de humedad y actividad de agua de las dos variedades de quinua se muestran en la Tabla 2. Ambas variedades de quinua presentaron valores similares de humedad y actividad de agua. Los valores de humedad fueron similares a los obtenidos por Miranda et al. (2012), Pumacahua-Ramos et al. (2016) y Ramos Diaz et al. (2017) en diferentes muestras de granos de quinua. Por otro lado, nuestros resultados de humedad de las dos variedades de quinua se ubican por debajo de las recomendaciones de humedad (13%) establecido en la norma técnica peruana NTP 205.062:2021 para granos andinos (INACAL, 2022) y norma para la quinua del *Codex Alimentarius* (CXS 333-2019, 2020).

Tabla 2

Contenido de humedad y actividad de agua de dos variedades de quinua entera

	Variedad ¹	
	BJ	PK
Contenido de humedad (g/100 g)	11,03 ^a ± 0,62	10,25 ^a ± 1,08
Actividad de agua (adimensional)	0,39 ^a ± 0,01	0,38 ^a ± 0,01

Los valores representan promedios ± desviación estándar. Distintos superíndices en la misma fila indican diferencias entre variedades de quinua ($p < 0,05$). Prueba de rango múltiple de Duncan.

¹ BJ: quinua variedad Blanca de Juli; PK: quinua variedad Pasankalla.

Los valores de actividad de agua (a_w) de los granos de quinua en estudio variaron de 0,38 a 0,39. Estos valores se ubican por debajo de 0,7 y no favorecen el crecimiento de hongos durante el almacenamiento de los granos y sus productos (Abdullah et al., 2000; Aldred et al., 2004; Rosentrater, 2022).

3.2. Isotermas de sorción de agua

Los datos experimentales del contenido de humedad en equilibrio (X_e) vs actividad de agua (a_w) de las dos variedades de quinua (BJ y PK) a las temperaturas de trabajo (20, 30 y 40 °C) se muestran en la Figura 1. En general, se observó una correlación positiva entre X_e y a_w para las dos variedades de quinua. Arslan-Tontul (2021) también reportó incrementos de X_e y a_w en el proceso de adsorción de agua de granos de

quinua blanca y atribuido a la alta higroscopicidad de los granos de quinua y el aumento de la presión de vapor circundante en el alimento.

Por otro lado, la X_e de ambas variedades de quinua se correlacionan negativa con el incremento de la temperatura. Al respecto, el incremento de temperaturas puede disminuir la capacidad de adsorción de agua en los granos debido al aumento de la energía cinética asociada a las moléculas de agua presente en los alimentos que a su vez disminuye de las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua y en consecuencia su evaporación (Arslan-Tontul, 2021; Miranda et al., 2012). Varios autores (Arslan-Tontul, 2021; Bustos-Vanegas et al., 2018; Miranda et al., 2012; Pumacahua-Ramos et al., 2016) observaron estas correlaciones positivas y negativas en las muestras de granos de quinua. Asimismo, el tipo de isoterma corresponder a las isotermas tipo II según la clasificación de Brunauer et al. (1938) y es característica en cereales, granos y semillas (Miranda et al., 2012).

Los valores del X_e obtenidos en el proceso de desorción siempre fueron superiores a los valores obtenidos por adsorción en las diferentes condiciones de temperatura y a_w , evidenciando el fenómeno de histéresis (Figura 1). Estos resultados se corresponden a los encontrados en semillas de quinua (Bustos-Vanegas et al., 2018; Miranda et al., 2012). La diferencia entre la desorción y adsorción es conocida como histéresis y es un proceso irreversible (Wolf et al., 1972) que permite evaluar el deterioro químico, microbiológico y la estabilidad del producto durante el almacenamiento (da Silva et al., 2018). Lahsasni et al. (2004) explican el fenómeno de histéresis considerando un poro de estructura rígida conectado a su entorno por un pequeño capilar, durante la adsorción, el capilar comienza a llenarse como resultado del aumento de la humedad relativa. Cuando la presión parcial del vapor en el aire se vuelve mayor que la presión del vapor del líquido en el capilar, la humedad se moverá hacia el poro. En la desorción, el poro está inicialmente lleno de líquido en la saturación. Este líquido puede evaporarse solo cuando la presión del aire circundante se vuelve más baja que la presión de vapor del líquido dentro del capilar. Adicionalmente, los mismos autores afirman que las diferencias entre adsorción y desorción se dan debido a la gran variedad de diámetros capilares en el sistema poroso (Bustos-Vanegas et al., 2018; Lahsasni et al., 2004).

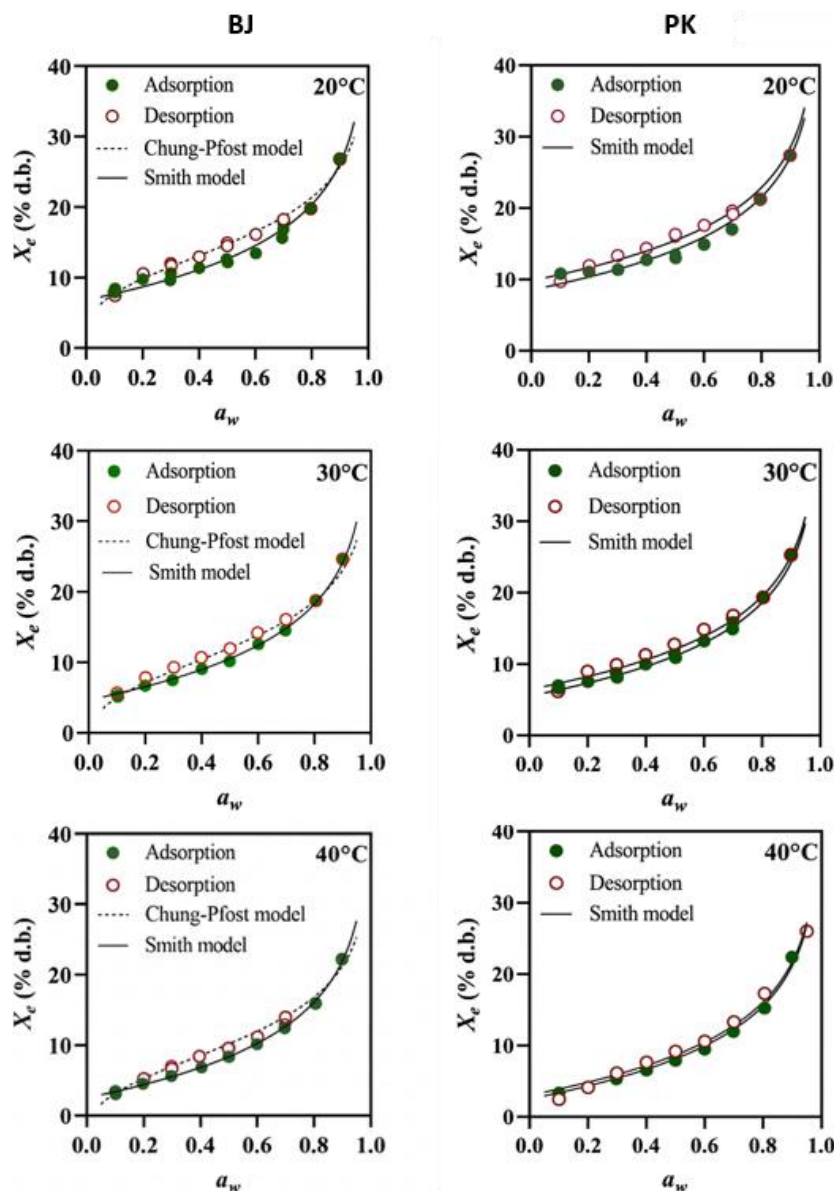


Figura 1. Contenido de humedad de equilibrio para granos de quinua variedad Blanca de Juli (BJ) y Pasankalla (PK) a diferentes temperaturas. Las líneas (---) corresponden a ajustes de los modelos de Chung-Pfost modificado y (—) Smith.

3.3. Evaluación de la capacidad de ajuste de los modelos de sorción

Los valores de los parámetros de los siete modelos de equilibrio higroscópico ajustados a los datos experimentales se muestran en la Tabla 3. En el presente estudio, todos los modelos de sorción para los granos de quinua BJ y PK utilizados mostraron una buena calidad de ajuste ($R^2 > 95\%$), excepto el modelo modificado de Henderson, GAB y Harkins-Jura, para la quinua PK. Se obtuvieron valores de $R^2 > 99,3\%$ para el proceso de adsorción de los granos de quinua BJ y PK con el modelo de Smith, mientras que, en el proceso de desorción, los modelos de Chung-Pfost modificado y Smith son los que presentan mejor ajuste.

Según el error relativo medio (MRE) en el proceso de adsorción de la quinua BJ (Tabla 3), los modelos modificados de Chung-Pfost y Oswin presentaron valores de $\sim 9\%$; mientras que con el modelo de Smith se obtuvo $3,3\%$. En el proceso de desorción, los modelos modificados de Henderson, Oswin y GAB presentaron valores de ~ 8 a $\sim 9\%$, mientras que el modelo modificado de Chung-Pfost se obtuvo un $3,7\%$. En el proceso de adsorción de los granos de quinua PK, todos los modelos presentaron valores de $MRE > 10\%$, excepto el modelo de Smith que obtuvo $4,1\%$. Sin embargo, en el proceso de desorción, los valores más bajos de MRE se obtuvieron con el modelo modificado Chung-Pfost y Smith con $7,0\%$ y $6,7\%$, respectivamente.

Tabla 3

Parámetros del modelo matemático ajustado al contenido de humedad de equilibrio de granos de quinua variedad Blanca de Juli (BJ), Pasankalla (PK) y sus respectivos coeficientes de determinación (R^2), error relativo medio (MRE), error estándar estimado (SEE) y distribución residual (RD)

Proceso	Pará- metros	Modelo						
		Modificado de Henderson	Modificado de Chung-Pfost	Modificado de Halsey	Modificado de Oswin	Modificado de GAB	Harkins- Jura	Smith
BJ								
Adsorción	A	0,00025	132,82	5,68	15,80	7,11	2,92	11,10
	B	9,84	−0,89	−0,033	−0,17	0,79	0,015	0,21
	C	1,77	0,17	2,16	2,77	466,61	0,41	8,45
	R ² (%)	96,28	98,06	98,61	98,35	95,74	97,23	99,68
	MRE (%)	12,23	9,48	10,09	9,32	14,30	10,46	3,27
	SEE	1,56	1,13	0,96	1,05	1,67	1,35	0,46
	RD	T	T	A	A	T	T	A
Desorción	A	0,00013	145,70	6,77	17,88	12,54	3,22	12,89
	B	3,03	−3,07	−0,04	−0,19	0,56	0,02	0,24
	C	2,04	0,17	2,44	3,14	203,02	0,58	8,23
	R ² (%)	97,85	99,40	97,69	98,78	95,98	97,84	99,14
	MRE (%)	9,05	3,69	11,34	8,07	11,59	8,77	6,97
	SEE	1,18	0,63	1,15	0,89	1,61	1,18	0,75
	RD	A	A	T	T	T	T	A
PK								
Adsorción	A	0,00018	115,05	6,76	18,72	7,57	3,23	14,56
	B	−1,98	−8,46	−0,05	−0,24	0,77	0,02	0,30
	C	2,00	0,18	2,37	3,08	594,83	0,52	8,09
	R ² (%)	93,55	97,03	97,39	96,60	90,69	94,62	99,36
	MRE (%)	16,07	10,95	12,48	12,82	21,33	14,31	4,13
	SEE	2,08	1,42	1,33	1,52	2,48	1,90	0,66
	RD	T	T	T	T	T	T	A
Desorción	A	0,00011	116,47	7,87	21,16	26,70	3,52	16,67
	B	−6,08	−10,01	−0,06	−0,28	0,23	0,02	0,34
	C	2,21	0,17	2,62	3,40	183,74	0,68	8,09
	R ² (%)	96,01	98,85	96,99	97,58	92,90	96,38	99,27
	MRE (%)	14,98	7,09	14,79	12,28	15,96	13,40	6,67
	SEE	1,69	0,91	1,47	1,32	2,23	1,61	0,73
	RD	A	A	T	T	T	T	A

Donde: A, aleatoria; T, tendenciosa.

Todos los modelos de sorción de agua de los granos de quinua BJ y PK presentaron valores del error estándar estimado (SEE) menores que 2 (Tabla 3), excepto los modelos modificados de Henderson y GAB para la quinua PK. En el proceso de adsorción se obtuvieron valores de 0,5 y 0,7 con el modelo de Smith para de la quinua BJ y PK, respectivamente. Sin embargo, en el proceso de desorción de la quinua BJ y PK se obtuvo valores de SEE de 0,6 y 0,7 con los modelos de Chung-Pfost modificado y Smith, respectivamente. Se observa que los modelos de Smith y el modificado de Chung-Pfost, fueron los más adecuados para describir el fenómeno de adsorción y desorción para la quinua BJ, respectivamente. Por otro lado, el modelo de Smith fue el que mejor describe los datos del X_e de la quinua PK. En general, los parámetros estadísticos están de acuerdo con lo señalado por varios autores (Aguerre et al., 1989; Bustos-Vanegas et al., 2018; Zeymer et al., 2022), tales

como un alto coeficiente de determinación (R^2), bajo error estándar estimado (SEE), error relativo medio (MRE) menor al 10% y distribución residual reducida y aleatoria. Bustos-Vanegas et al. (2018) reportaron al modelo modificado de Halsey como el más adecuado para describir el fenómeno de adsorción y desorción de semillas de quinua a temperaturas de 15, 25, 35 y 50 °C utilizando el método estático-gravimétrico. Estas diferencias en comparación a nuestros resultados podrían ser debido al método utilizado para la determinación del X_e en los granos de quinua, puesto que el método de punto de rocío fue utilizado en la presente investigación. Por otro lado, existen reportes del uso de modelos teóricos para describir el proceso de adsorción y desorción de agua de granos de quinua utilizando los modelos de Peleg (Pumacahua-Ramos et al., 2016), GAB de tres parámetros y Halsey (Arslan-Tontul, 2021), Iglesias-Chirife y Oswin (Miranda et al., 2012), GAB de cuatro parámetros (Rohvein et al.,

2004) y GAB de tres parámetros (Tolaba et al., 2004). Estos reportes son diferentes a nuestros resultados debido a que los modelos matemáticos descritos en la Tabla 1 contienen tres parámetros, incluyendo la temperatura y son consideradas como ecuaciones estándar para cereales y oleaginosas por la Sociedad Americana de Ingenieros Agrícolas (Yu et al., 1999). Otros factores que pueden influir en la selección del modelo matemático puede ser la variedad, el proceso de lavado previo al estudio y la composición química de la quinua (Rohvein et al., 2004; Tolaba et al., 2004).

3.4. Actividad de agua crítica

La actividad de agua asociada con el punto de inflexión en la curva DDI es caracterizado como la actividad de agua crítica a la temperatura de la isoterma, este cambio abrupto, indica una actividad de agua crítica por cambios en las propiedades de difusión de la humedad del alimento (Carter et al., 2016).

La Figura 2 muestra las curvas DDI de los granos de quinua a 20, 30 y 40 °C. Se observa un punto de inflexión entre 0,75~0,85 en ambas variedades, siendo verificado mediante la aplicación de la

segunda derivada de Savistky-Golay. Un comportamiento similar fue encontrado por Carter et al. (2016) en granos de trigo blanco, indicando que el punto de inflexión indica un cambio repentino en las propiedades de sorción asociados con la consecución de una actividad de agua específica en la que la pendiente se acentúa y se absorbe más humedad a medida que aumenta la actividad de agua, este fenómeno sería similar a una transición vítrea en la que la movilidad y el volumen libre aumenta repentinamente, haciendo que los materiales polares como el azúcar y el almidón estén disponibles para el agua que en el estado previo de baja movilidad.

3.5. Calor isostérico de sorción (Q_{st})

El Q_s es un parámetro termodinámico calculado a partir del X_e a diferentes temperaturas (Arslan-Tontul, 2021) y se define como el calor total de sorción menos el calor latente de vaporización del agua a una temperatura dada y usada comúnmente para estudiar la humedad y diseñar los procesos de secado de alimentos (Miranda et al., 2012; Tolaba et al., 2004).

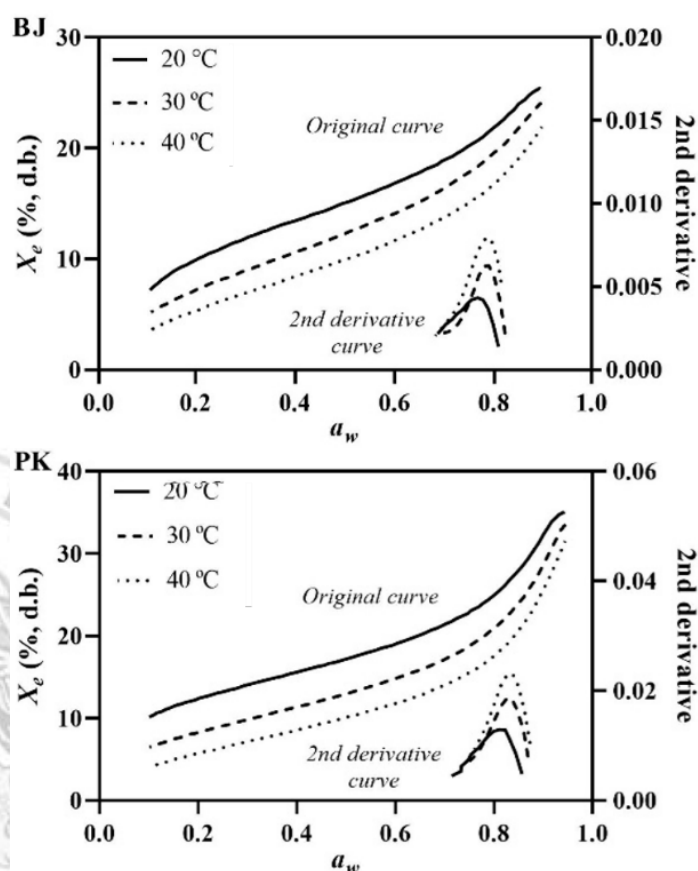


Figura 2. Isothermas dinámicas de desorción para granos de quinua variedad Blanca de Juli (BJ) y Pasankalla (PK) a 20, 30 y 40 °C. Los gráficos de la segunda derivada de Savistky-Golay también se muestran en el eje secundario y debajo de la curva original. El valor máximo en la curva de la 2da derivada identifica el punto de inflexión en la curva original.

En la Figura 3 se observa una clara tendencia decreciente del Q_{st} con el incremento de X_e para las dos variedades de quinua. Este fenómeno fue similar a los obtenidos por Pumacahua-Ramos et al. (2016), Bustos-Vanegas et al. (2018), Miranda et al. (2012) y Arslan-Tontul (2021) en granos de quinua y lo atribuyeron a la disminución de la interacción agua-sólido de los sitios polares en la superficie del producto que están cubiertos por moléculas de agua formando la monocapa, mientras el contenido de humedad aumenta.

Los valores de Q_{st} en el proceso de adsorción de la quinua BJ fue mayor que la desorción, mientras que en la quinua PK los valores tanto de adsorción como desorción fueron menores a $\sim 10000 \text{ kJ kg}^{-1}$ (Figura 3). En general, los valores de Q_{st} para las dos variedades de quinua se encuentran entre 5 y 18% de humedad. Cuando los niveles de humedad fueron superiores a $\sim 18\%$, los calores de sorción fueron similares para ambas variedades de quinua, incluido el calor latente de vaporización de 2430 kJ kg^{-1} a una temperatura media de 30°C .

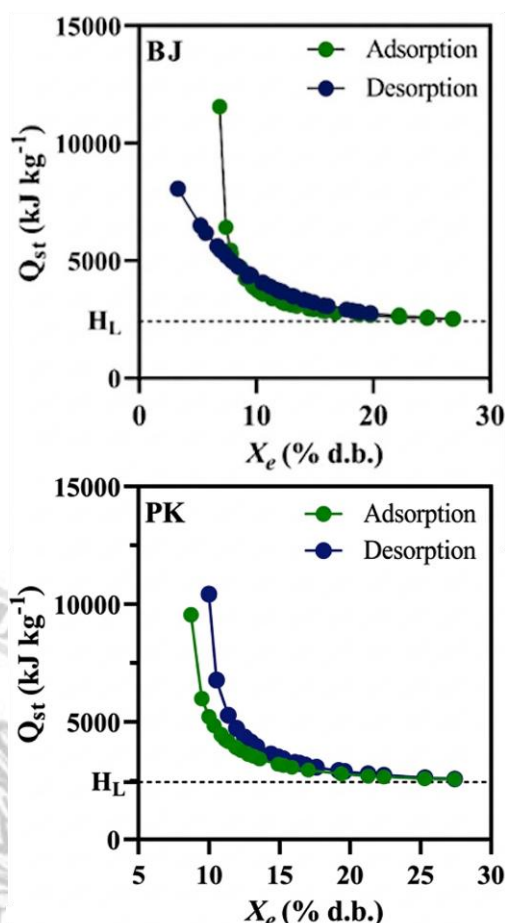


Figura 3. Efecto del contenido de humedad de equilibrio en el calor isostérico de sorción de granos de quinua variedad Blanca de Juli (BJ) y Pasankalla (PK). Las líneas (---) corresponden a los valores de calor latente de vaporización (H_L).

3.6. Entropía de sorción

La ΔS es proporcional al número de sitios de sorción disponibles correspondientes a un nivel de energía específico, que describe el grado de desorden y aleatoriedad (disposición espacial) de movimiento de las moléculas de agua (Cano-Higuera et al., 2015). La entropía, por tanto, caracteriza o define el grado de orden o aleatoriedad existente en el sistema agua-sorbente, lo que puede ayudar a interpretar procesos como la disolución, la cristalización y el hinchamiento (Hassini et al., 2015).

La Figura 4 muestra la dependencia de la entropía de sorción al contenido de humedad, se observó que ΔS muestra valores máximos en valores más bajos de X_e , donde se produce la sorción de la monocapa.

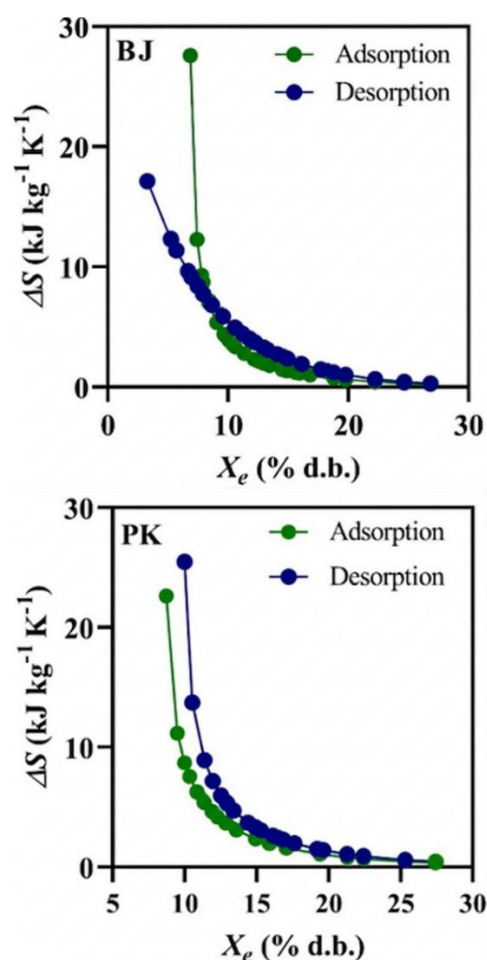


Figura 4. Efecto del contenido de humedad de equilibrio en la entropía de sorción de granos de quinua variedad Blanca de Juli (BJ) y Pasankalla (PK).

Comportamientos similares fueron mostrados por Bustos-Vanegas et al. (2018) y Arslan-Tontul (2020), debido a que en un alto contenido de humedad, las moléculas de agua presentes en la superficie disminuyen la capacidad de unión de más moléculas a los sitios activos de macro-

moléculas. Así, la tasa de sorción y la entropía disminuyen. Por el contrario, los sitios de unión activos disponibles son más numerosos con un contenido de humedad más bajo, lo que aumenta la entropía.

Los valores de ΔS en el proceso de adsorción de la quinua BJ fueron mayores al proceso de desorción en humedades menores a ~8%, muy por el contrario, la quinua PK, mostró valores altos en el proceso de desorción que en el proceso de adsorción ~25 kJ kg⁻¹ K⁻¹ en humedades inferiores a ~15%. Los valores de ΔS fueron similares a humedades mayores a ~20% en ambas variedades.

3.7. Energía libre de Gibbs (ΔG)

La ΔG es una función termodinámica que representa la cantidad de energía máxima liberada en un proceso a una temperatura y presión constantes (equilibrio entre entalpía y

entropía), que está disponible para ser usada (Bustos-Vanegas et al., 2018).

La variación de valores de ΔG con el contenido de humedad y la temperatura son mostrados en la Figura 5. La figura indica que la energía libre disminuyó desde ~30 kJ kg⁻¹ K⁻¹ a valores cercanos a cero con el incremento del contenido de humedad en ambas variedades de quinua. Resultados similares fueron obtenidos Bustos-Vanegas et al. (2018), y Arslan-Tontul (2021), y atribuyendo este resultado a los alimentos hidrófilos que presentan más niveles de energía debido a la alta afinidad de adsorción de agua. Generalmente, si ΔG es negativo, el proceso de sorción se considera espontáneo (el proceso ocurre por sí mismo), por el contrario, el proceso es considerado como no espontáneo (Zhang et al., 2022). La Figura 5 muestra que los procesos de adsorción y desorción en ambas variedades de quinua son espontáneos.

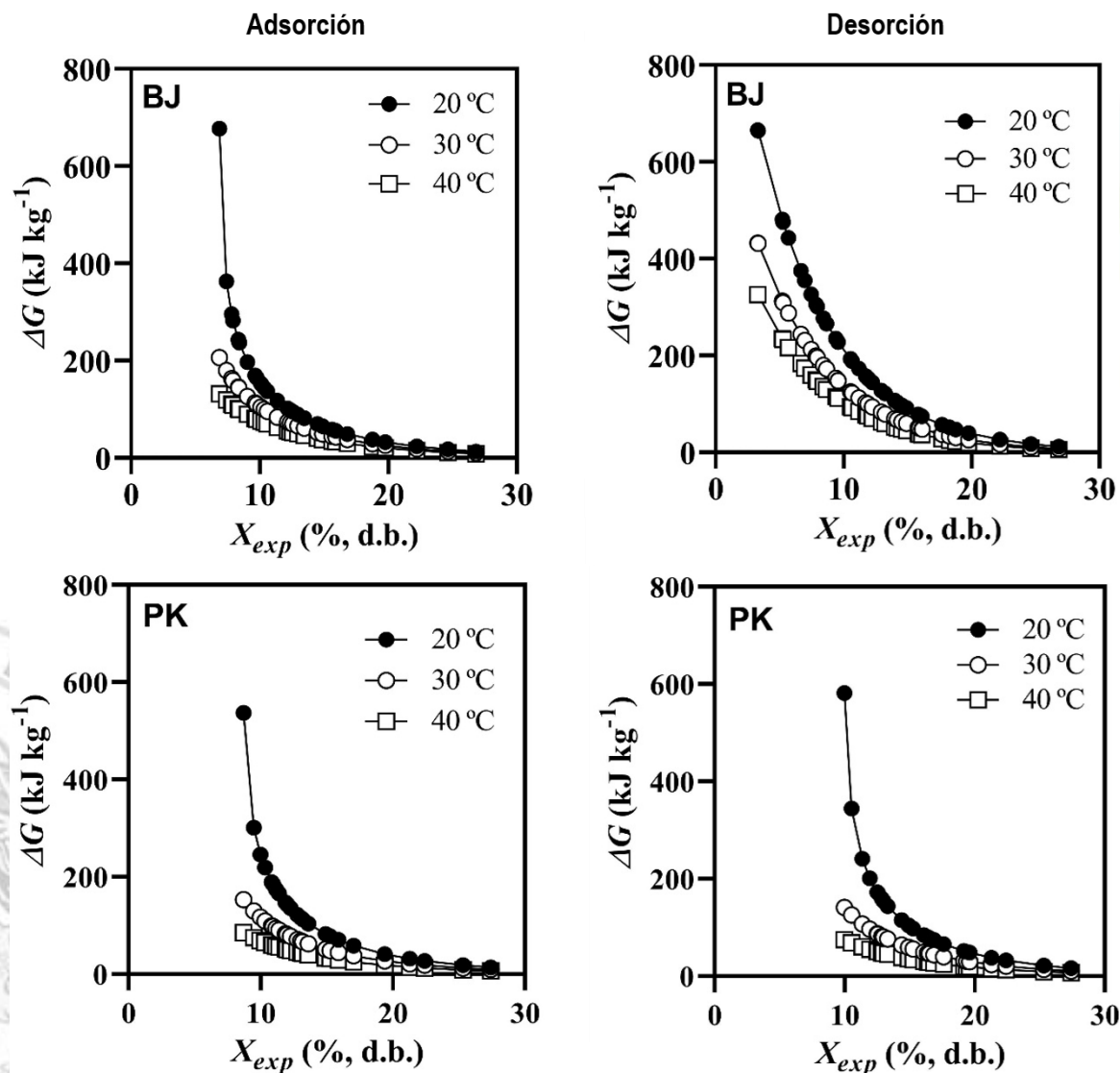


Figura 5. Energía libre de Gibbs del proceso de sorción de granos de quinua.

3.8. Teoría de compensación entalpía-entropía

La teoría de compensación entalpía-entropía o teoría isocinética es usada para evaluar fenómenos físicos y químicos como las reacciones de sorción y proponer una relación lineal entre ΔS y Δh , y permite comprobar si habrá mayor interacción molecular debido a la reducción de la libertad o al enlace de las moléculas del alimento, generando mayor organización u orden (relacionado con la entalpía) frente a la desorganización y mayor libertad de las moléculas del alimento (relacionado con la entropía) (Spada et al., 2013). La teoría solo es aplicable si la temperatura isocinética (T_β) es diferente de la temperatura media armónica (T_{hm}) (Pavón-García et al., 2015). La Figura 6 muestra la relación entalpía-entropía con el proceso de sorción de granos de quinua, mostrando una fuerte correlación entre las dos propiedades termodinámicas, las T_β fueron desiguales a T_{hm} en ambas variedades de quinua (Tabla 4). En todos los casos T_β fue mayor que T_{hm} , indicando que los procesos de sorción fueron llevados a cabo por la entalpía, indicando ser un proceso ordenado, así mismo los valores positivos de ΔG , confirma que el proceso de sorción es un proceso espontáneo. Estudios previos, muestran resultados similares para la compensación entalpía-entropía obtenidos por Bustos-Vanegas et al. (2018), Hassini et al. (2015) y Corrêa et al. (2015).

4. Conclusiones

La actividad de agua y contenido de humedad de los granos de quinua BJ y PK fueron de 0,39 y 11,03%, 0,38 y 10,25% respectivamente, cuyos valores evitan el crecimiento microbiano.

Los datos de sorción para los granos de quinua BJ fueron ajustados al modelo de Smith y Chung-Pfost en los procesos de adsorción y desorción respectivamente, a diferencia de los datos granos de quinua PK que fueron ajustados al modelo de Smith en ambos procesos y las isothermas obtenidas fueron de tipo II.

La actividad de agua crítica de los granos de quinua fluctuó entre 0,75~0,85, identificando que la permeabilidad de la humedad de la superficie al grano cambia significativamente cuando la actividad de agua del grano aumenta hasta

valores superiores a de actividad de agua crítica. Los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs decrecieron con el incremento del contenido de humedad en ambos granos de quinua. La teoría de compensación entalpía-entropía fue confirmado y se puede concluir que el mecanismo de sorción es controlado por la entalpía para ambas variedades de quinua.

La determinación de las propiedades termodinámicas y actividad de agua crítica en granos de quinua abre la puerta a posteriores investigaciones sobre el modelado de estabilidad y vida útil, diseño de procesos de almacenamiento definiendo empaques que permitan una mayor estabilidad del producto, relación entre las propiedades termodinámicas y composición química.

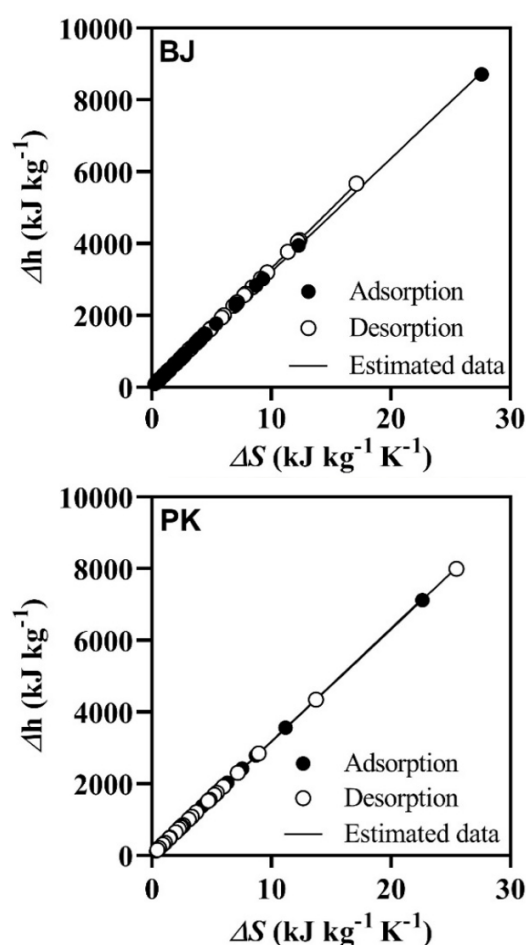


Figura 6. Compensación entalpía-entropía del proceso de sorción de los granos de quinua.

Tabla 4

Teoría de compensación entalpía-entropía de granos de quinua

Variedad	Proceso	T_{hm} (K)	T_β (K)	ΔG (kJ/kg)	Tipo de proceso	Control del proceso
Blanca de Juli	Adsorción	302,93	315,95	44,55	Espontaneo	Entalpía
	Desorción	302,93	317,35	32,24	Espontaneo	Entalpía
Pasankalla	Adsorción	302,93	326,32	61,16	Espontaneo	Entalpía
	Desorción	302,93	335,97	30,98	Espontaneo	Entalpía

Agradecimientos

La presente investigación forma parte del proyecto "Diagramas de estado de semillas de quinua".

Referencias bibliográficas

- Abdullah, N., Nawawi, A., & Othman, I. (2000). Fungal spoilage of starch-based foods in relation to its water activity (aw). *Journal of Stored Products Research*, 36(1), 47-54. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(99\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(99)00026-0)
- Aguerre, R., Suarez, C., & Viollaz, P. E. (1989). New BET type multilayer sorption isotherms. Part II: Modeling water sorption in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 22(4), 192-195.
- Aldred, D., Magan, N., & Olsen, M. (2004). 7 - The use of HACCP in the control of mycotoxins: the case of cereals. In N. Magan & M. Olsen (Eds.), *Mycotoxins in Food* (pp. 139-173). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781855739086.2.139>
- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2002). Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. *Food and Bioprocess Processing*, 80(2), 118-128. <https://doi.org/10.1205/09603080252938753>
- Arslan-Tontul, S. (2021). Moisture sorption isotherm and thermodynamic analysis of quinoa grains. *Heat and Mass Transfer*, 57(3), 543-550. <https://doi.org/10.1007/s00231-020-02978-8>
- Brasil. (2009). *Regras para análise de sementes* (1a ed.). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, DF.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bustos-Vanegas, J. D., Corrêa, P. C., Zeymer, J. S., Baptestini, F. M., & Campos, R. C. (2018). Moisture Sorption Isotherms of Quinoa Seeds: Thermodynamic Analysis. *Engenharia Agrícola*, 38(6), 941-950. <https://doi.org/10.1590/1809-4430>
- Cano-Higueta, D., Villa-Vélez, M., Harvey, A., Telis-Romero, J., Váquiro, H., Alexander, T., & Nicoletti, V. (2015). Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioprocess Processing*, 93, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.10.005>
- Carter, B. P., Galloway, M. T., Campbell, G. S. et al. (2015). The critical water activity from dynamic dewpoint isotherms as an indicator of crispness in low moisture cookies. *Food Measure* 9, 463-470. <https://doi.org/10.1007/s11694-015-9254-3>
- Carter, Brady, P., Galloway, Mary, T., Campbel, Gaylon, S., & Carter, Arron, H. (2016). Changes in the Moisture Permeability of Grain at the Critical Water Activity from Dynamic Dewpoint Isotherms. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. 59(3), 1023-1028. doi: 10.13031/trans.59.11379.
- Chen, C.-C., & Morey, R. V. (1989). Comparison of Four EMC/ERH Equations. *Transactions of the ASAE*, 32(3), 983-990. <https://doi.org/10.13031/2013.31103>
- Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. H., & Santos, H. S. (2012). Thermodynamic Properties of Agricultural Products Processes. In I. Arana (Ed.), *Physical Properties of Foods: Novel Measurement Techniques and Applications* (1st ed., pp. 131-142). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11542>
- CXS 333-2019. (2020). Standard for Quinoa. In: Codex Alimentarius. International Food Standards.
- da Silva, H. W., Rodvalho, R. S., & Silva, I. L. (2018). Hysteresis and thermodynamic properties of water sorption in 'Malagueta' pepper seeds. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 22(9), 658-663. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v22n9p658-663>
- Harkins, W. D., & Jura, G. (1944). Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. *Journal of the American Chemical Society*, 66(8), 1366-1373. <https://doi.org/10.1021/ja01236a048>
- Hassini, L., Bettaieb, E., Desmorieux, H., Torres Sandoval, S., Touil, A. (2015). Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. *Industrial Crops and Products*, 67, 457-465. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.078>
- Iglesias, H. A., & Chirife, J. (1976). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *International Journal of Food Science & Technology*, 11(2), 109-116. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1976.tb00707.x>
- INACAL. (2022). Granos Andinos. Quinoa en grano. Requisitos. In *Normas Técnicas Peruanas. NTP 205.062:2021* (Vol. 3): Instituto Nacional de Calidad (INACAL). Perú.
- Jayas, D. S., & Mazza, G. (1993). Comparison of Five, Three-parameter Equations for the Description of Adsorption Data of Oats. *Transactions of the ASAE*, 36(1), 119-125. <https://doi.org/10.13031/2013.28322>
- Lahsasni, S., Kouhila, M., & Mahrouz, M. (2004). Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Energy Conversion and Management*, 45(2), 249-261. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00133-X)
- Miranda, M., Vega-Gálvez, A., Sanders, M., López, J., Lemus-Mondaca, R., Martínez, E., & Di Scala, K. (2012). Modelling the Water Sorption Isotherms of Quinoa Seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) and Determination of Sorption Heats. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1686-1693. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0610-y>
- Oduola, A., Luthra, K., & Atungulu, G. (2022). Determination of moisture sorption isotherms of industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) flower and leaf composite powders. *Industrial Crops and Products*, 168, 115201. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115201>
- Pavon-García, L. M. A., Gallardo-Rivera, R., Román-Guerrero, A., Carrillo-Navas, H., Rodríguez-Huezo, M. E., Guadarrama-Lezama, A. Y., & Pérez-Alonso, C. (2015). Moisture sorption properties and storage stability conditions. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14(3), 601-613.
- Perdomo, J., Cova, A., Sandoval, A. J., Laredo, E., Müller, A. J., & García Rodríguez, H. L. (2009). Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.023>
- Pfost, H. B., Maurer, S. G., Chung, D. S., & Milliken, G. A. (1976). Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains. *ASAE(ASAE paper)*, 76-3520.
- Pumacahua-Ramos, A., Gomez Vieira, J. A., Telis-Romero, J., Villa-Vélez, H. A., & Lopes Filho, J. F. (2016). Isotherms and isosteric heat of sorption of two varieties of Peruvian quinoa. *Scientia Agropecuaria*, 7(4), 409-417. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2016.04.06>
- Ramos Diaz, J. M., Sundarajan, L., Kariluoto, S., Lampi, A.-M., Tenitz, S., & Jouppila, K. (2017). Effect of Extrusion Cooking on Physical Properties and Chemical Composition of Corn-Based Snacks Containing Amaranth and Quinoa: Application of Partial Least Squares Regression. *Journal of Food Process Engineering*, 40(1), e12320. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12320>
- Rohvein, C., Santalla, E., & Gely, M. C. (2004). Estimation of sorption isotherm and the heat of sorption of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Food Science and Technology International*, 10(6), 409-413. <https://doi.org/10.1177/1082013204049513>

- Rosentrater, K. A. (2022). Chapter 17 - Biochemical, functional, and nutritive changes during storage. In K. A. Rosentrater (Ed.), *Storage of Cereal Grains and Their Products (Fifth Edition)* (pp. 443-501). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812758-2.00010-6>
- Roos, Y. H., & Bambang, N. (2016). Dynamic water sorption for the study of amorphous content of vacuum-dried honey powder. *Powder Technology*, 301, 981-988. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.055>.
- Spada, C., Zapata, J., Cacicano, N., Ferreira, P., Ligia, M., Tessaro, D., & Cristina, I. (2013). Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. *Journal of Food Engineering*, 114(1), 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.019>
- Savitzky, A., & Golay, M. J. E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36, 1627-1639. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
- Smith, S. E. (1947). The Sorption of Water Vapor by High Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3), 646-651. <https://doi.org/10.1021/ja01195a053>
- Thompson, T. L., Peart, R. M., & Foster, G. H. (1968). Mathematical Simulation of Corn Drying — A New Model. *Transactions of the ASAE*, 11(4), 582-586.
- Tolaba, M. P., Peltzer, M., Enriquez, N., & Lucía Pollio, M. (2004). Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 365-371. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00143-2)
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Vergara, J., Uribe, E., Puente, L., & Martínez, E. (2010). Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* willd.), an ancient Andean grain: a review. *Journal Science Food Agricultural* (90), 2541-2547. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4158>
- Wolf, M., Walker, J. E., & Kapsalis, J. G. (1972). Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20(5), 1073-1077. <https://doi.org/10.1021/jf60183a021>
- Yu, L., Mazza, G., & Jayas, D. S. (1999). Moisture sorption characteristics of freeze-dried, osmofreeze-dried, and osmo-air-dried cherries and blueberries. *Transactions of the ASAE*, 42(1), 141-147. <https://doi.org/10.13031/2013.13189>
- Zhang, Zhen-shan, Li, Xiao-dan, Jia, Hui-jie, Liu, Yu-lan (2022). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of tiger nuts: An oil-rich tuber. *LWT*, 167, 113866. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113866>.
- Zeymer, J. S., Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. d., Araujo, M. E. V. d., Guzzo, F., & Baptestini, F. M. (2022). Moisture sorption isotherms and hysteresis of soybean grains. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 45(1). <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v45i1.56615>

