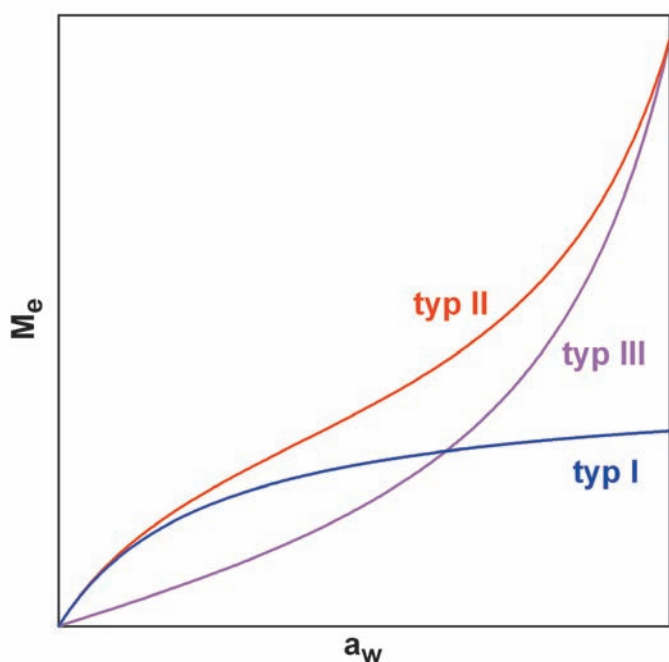


# Sorpcja wody przez produkty żywnościowe (cz. II)

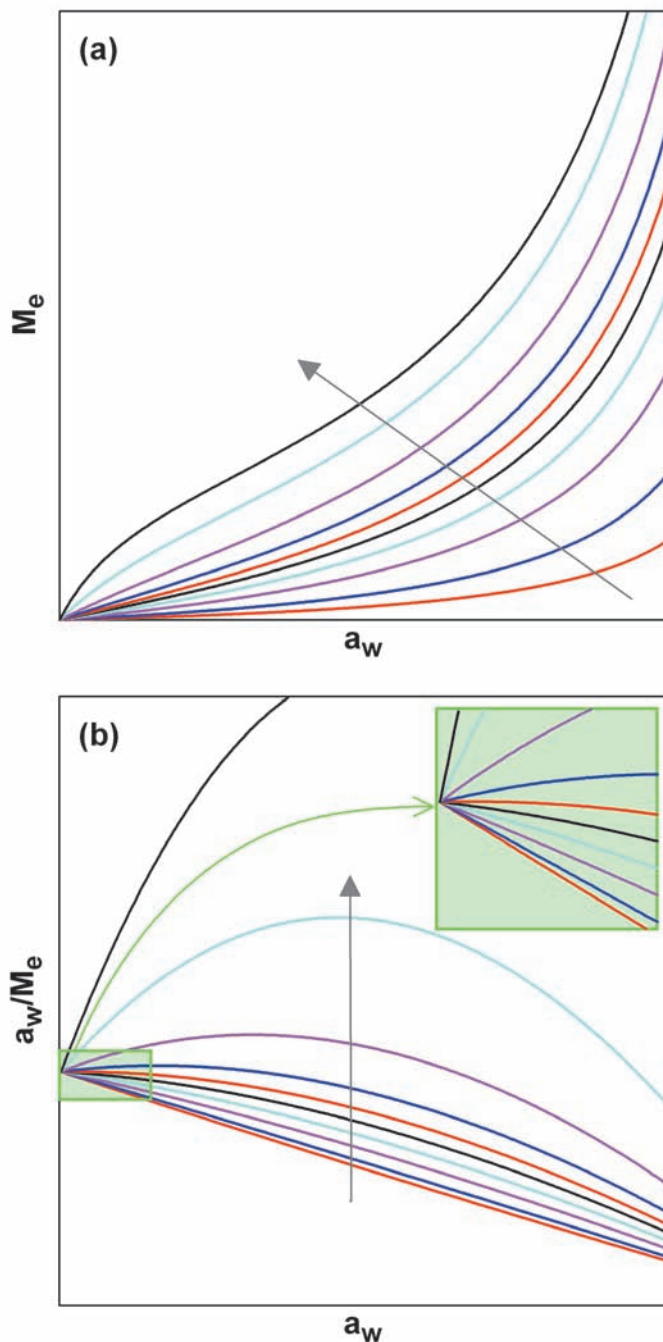
Sylwester Furmaniak\*

## Klasyfikacja kształtów izoterm

Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) kształty izoterm sorpcji są dzielone na kilka typów [12-14]. W przypadku izoterm sorpcji wody przez żywność najczęściej obserwuje się izotermy typu II oraz III. Oba typy izoterm związane są z sorbentami nieporowatymi lub makroporowatymi, jakimi są produkty żywnościowe. Różnica kształtów izoterm II i III typu jest konsekwencją różnic w oddziaływaniach między sorbowanymi cząsteczkami (sorbentem, wodą) a sorbentem (żywnością). W przypadku izoterm II typu oddziaływania sorbat-sorbent są silniejsze niż oddziaływania sorbat-sorbent, zaś dla izoterm typu III występuje odwrotna sytuacja. Poza dwoma powyższymi typami izotermy sorpcji wody przez produkty żywnościowe wykazują również niekiedy typ I. W tym przypadku kształt izoterm jest na ogół konsekwencją braku możliwości sorpcji wielowarstwowej. Rys. 3 przedstawia porównanie typowych kształtów izoterm trzech typów obserwowanych w przypadku żywności.



Rys. 3. Typy kształtów izoterm sorpcji wody obserwowane najczęściej w przypadku produktów żywnościowych (zgodnie z klasyfikacją IUPAC [12,13])

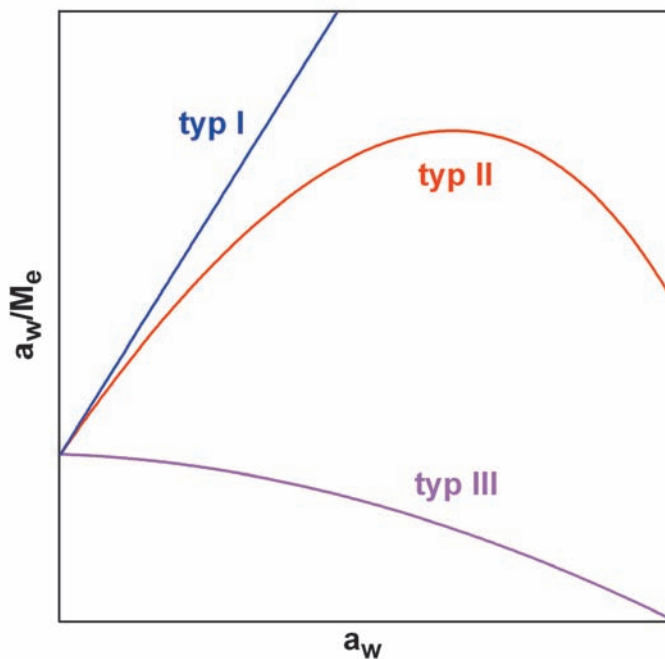


Rys. 4. (a) Przejście pomiędzy III a II typem izoterm sorpcji (szara strzałka wskazuje kierunek zmian). (b) Te same izotermy przekształcone do postaci  $a_w/M_e = f(M_e)$  (krzywe przeskalowano tak, aby zaczynały się w tym samym punkcie)



W niektórych przypadkach rozróżnienie czy dana izoterma wykazuje typ II czy III może być problematyczne. Porównując izotermy przedstawione na rys. 4a można zauważyć, że przejście między izotermami typu III oraz II wydaje się być płynne i trudno jest jednoznacznie określić, kiedy izoterma przestaje reprezentować typ III i staje się izotermą typu II. Pewien prosty sposób klasyfikacji kształtów izoterm zaproponowali Blahovec i Yanniotis [6,15]. Ich metoda bazuje na przekształceniu izotermy do postaci  $a_w/M_e = f(M_e)$ . Rys. 4b przedstawia tak przekształcone izotermy z rys. 4a. Analizując zachowanie się tych krzywych w obszarze niskich wartości  $a_w$ , można zauważyć, że początkowe krzywe odchylają się w tym zakresie w dół, a następnie począwszy od pewnej izotermy odchylenie zmienia się na przeciwne. Właśnie ta właściwość jest podstawą zaliczenia izotermy do typu II lub III. Te pierwsze wykazują odchylenie w górę, a drugie odchylenie w dół. W przypadku izoterm typu I krzywa  $a_w/M_e = f(M_e)$  ma charakter liniowy. Rys. 5 przedstawia porównanie kształtów krzywych  $a_w/M_e = f(M_e)$  związanych z izotermami poszczególnych typów.

Wspomniani powyżej autorzy [6,15] zaproponowali również formalizm matematyczny uzupełniający opisaną procedurę jakościową. Bazuje on na zaproponowanym przez nich równaniu izotermy BY (tabela 1). W oparciu o parametry najlepszego dopasowania uzyskane w wyniku opisu izotermy za pomocą równania wyliczany jest szereg wtórnych parametrów (najważniejsze z nich to  $D_{10}$ ,  $R_{fi}$  oraz  $X_4$ ). W zależności od ich znaku możliwe jest zaklasyfikowanie izotermy do określonego typu.



Rys. 5. Izotermy różnych typów (rys. 3) przekształcone do postaci  $a_w/M_e = f(M_e)$  (krzywe przeskalowano tak, aby zaczynały się w tym samym punkcie)

Dodatkowo w przypadku najczęściej obserwowanych izoterm typu II Blahovec i Yanniotis wyróżnili trzy podtypy IIa, IIb oraz IIc. Podstawą do rozróżnienia podtypów jest równanie izotermy BY (tabela 1) oraz udział jego członów (sorpcji na centrach pierwotnych i wtórnych) w całkowitej wartości sorpcji. Jeżeli przyczynki od obydwu typów są porównywalne to izotermę klasyfikujemy jako podtyp IIa. W przypadku izoterm typu IIb oraz IIc dominują przyczynki związane z sorpcją odpowiednio na centrach pierwotnych (pierwszy człon równania izotermy) oraz wtórnych (drugi człon).

Powyższy formalizm ze względu na konieczność obliczenia wielu parametrów wtórnych do parametrów równania izotermy wydaje się być dość zawiły. Jego uproszczenie możliwe jest dzięki wcześniej wspomnianej równoważności matematycznej równań BY oraz GDW. Wartości parametrów tego ostatniego równania przekładają się w prosty i intuicyjny sposób na kształt generowanej przezeń izotermy [9,10]. Typ I związany jest z sytuacją, w której występuje praktycznie tylko sorpcja na centrach pierwotnych, co wiąże się z bliską zera wartością parametru  $w$ . Przebieg izotermy w obszarze niskiej aktywności wody, będący podstawą do rozróżnienia typów II i III, zależy przede wszystkim od wartości parametru  $K$ . Można przyjąć, że dla  $K > 1$  mamy do czynienia z izotermą typu II w przeciwnym zaś wypadku typu III. Dodatkowo analiza rodzajów izoterm typu II wyróżnionych przez Blahovca i Yanniotisa w świetle modelu GDW pozwala zrozumieć podstawy fizyczne jego dokonania [10]. Izotermy typu IIa wiążą się z wartością parametru  $w \approx 1$ . W tym przypadku każda cząsteczka wody związana z centrum pierwotnym przekształca się w jedno centrum wtórne. W tym przypadku równanie GDW upraszcza się do modelu GAB. Typy IIb oraz IIc wiążą się natomiast odpowiednio z sytuacją gdy  $w < 1$  (nie wszystkie cząsteczki związane z centrami pierwotnymi przekształcają się w centra wtórne) oraz  $w > 1$  (stężenie powstających centrów wtórnych jest wyższe niż liczba cząsteczek sorbowanych przez centra wtórne). Tabela 2 zestawia kryteria pozwalające zaklasyfikować izotermę do odpowiedniego typu w oparciu o wartości parametrów modelu GDW.

**Termodynamika procesu sorpcji**

Ponieważ sorpcja wody przez żywność jest najczęściej badana w warunkach izotermiczno-izobarycznych, entalpia swobodna

Tabela 2. Kryteria wartości parametrów modelu GDW pozwalające zaklasyfikować izotermę do poszczególnych typów według klasyfikacji Blahovca i Yanniotisa [10]

Typ izotermy	Wartość parametrów	
	$K$	$w$
I	dowolna	$w \approx 0$
IIa	$K > 1$	$w \approx 1$
IIb		$w < 1$
IIc		$w > 1$
III	$K \leq 1$	dowolna



(G) wydaje się być najbardziej odpowiednią funkcją termodynamiczną do analizy tego zjawiska. Z jednej strony, zmiana entalpii swobodnej związana z przeniesieniem 1 mola wody z fazy gazowej do fazy sorbowanej wyraża się wzorem [16]:

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (10)$$

Z drugiej strony, o zmianie entalpii swobodnej decyduje wpływ dwóch głównych czynników członu entalpowego ( $\Delta H$ ), związanego z energetyką procesu, oraz członu entropowego ( $\Delta S$ ), związanego ze stopniem uporządkowania układu [14]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (11)$$

Energia wydzielająca się może być w miarę prosty sposób wyznaczana na drodze eksperymentalnej, natomiast zmiany entropii wyznaczone są na ogół metodami pośrednimi. Idealną metodą wyznaczania entalpii sorpcji są bezpośrednie pomiary kalorymetryczne połączone z pomiarami izoterm [17], jednak metoda ta nie jest na ogół stosowana na polu inżynierii żywności. W literaturze można znaleźć natomiast doniesienia związane z wykorzystaniem analizy termicznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do badań zmian energii związanej z procesem desorpcji wody z produktów żywnościowych (patrz np. [18,19]).

O wiele częściej energetyka sorpcji wody przez żywność jest badana pośrednio poprzez analizę zmienności temperaturowej izoterm sorpcji. Zgodnie z równaniem Clapeyrona przesuwanie się równowagi sorpcyjnej ze zmianami temperatury jest ściśle związane ze zmianą entalpii podczas procesu sorpcji. Można zdefiniować wielkość zwaną izosteryczną entalpią sorpcji ( $q^{st}$ ) [3]:

$$q^{st} - L = R \cdot T^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_{Me} = -R \cdot \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_{Me} \quad (12)$$

gdzie  $L$  oznacza entalpię kondensacji wody. Izosteryczna entalpia sorpcji określa ilość energii wydzielającej się podczas sorpcji 1 mola wody przy określonej stałej zawartości wody w produkcie.  $q^{st}$  jest często wyznaczone na drodze konstrukcyjnej z wykorzystaniem tzw. izoster. Izostera przedstawia zależność aktywności wody od temperatury przy tej samej zawartości wody. Przedstawienie izoster w postaci  $\ln a_w = f(1/T)$  (zależności tego typu powinny wykazywać charakter liniowy) pozwala na proste obliczenie wartości izosterycznej entalpii sorpcji, która zgodnie z drugą częścią wzoru (12) jest proporcjonalna do nachylenia tego typu krzywej. Warto wspomnieć, że izosteryczna entalpia sorpcji może wykazywać różnice w stosunku do entalpii procesu sorpcji wyznaczone na drodze bezpośrednich pomiarów kalorymetrycznych [17,20,21].

### Jednoczesny wielotemperaturowy opis izoterm sorpcji

Doświadczalnie wyznaczone zmiany temperaturowe izoterm sorpcji wody (związane z energetyką procesu) mogą być również analizowane na drodze teoretycznej bez konieczności czasochłonnego generowania izoster. W tym celu można wykorzystać modele teoretyczne izotermy sorpcji, których dobrze zdefiniowane podstawy termodynamiczne, umożliwiają określenie zależności temperaturowej parametrów modelu [8,22]. W takim przypadku zamiast opisywać oddzielnie izotermy dla każdej wartości temperatury możliwy jest jednoczesny opis pęku izoterm dla wszystkich temperatur za pomocą jednego zestawu parametrów. Procedura taka nie tylko redukuje liczbę parametrów najlepszego dopasowania, ale również umożliwia łatwą interpolację danych nie tylko względem aktywności wody, lecz także względem wartości temperatur pośrednich między tymi dla których dokonano pomiarów.

Procedura jednoczesnego wielotemperaturowego opisu izoterm sorpcji zostanie opisana na przykładzie modelu GDW [8]. Jak wcześniej wspomniano, wymaga ona zdefiniowania zależności temperaturowej parametrów modelu. W przypadku równania GDW przyjmuje się, że stężenie centrów pierwotnych oraz wartość parametru  $w$  nie zależą od temperatury ( $m, w \neq f(T)$ ), natomiast stałe termodynamiczne  $K$  oraz  $k$  zależą od temperatury zgodnie z równaniem Clapeyrona [8]:

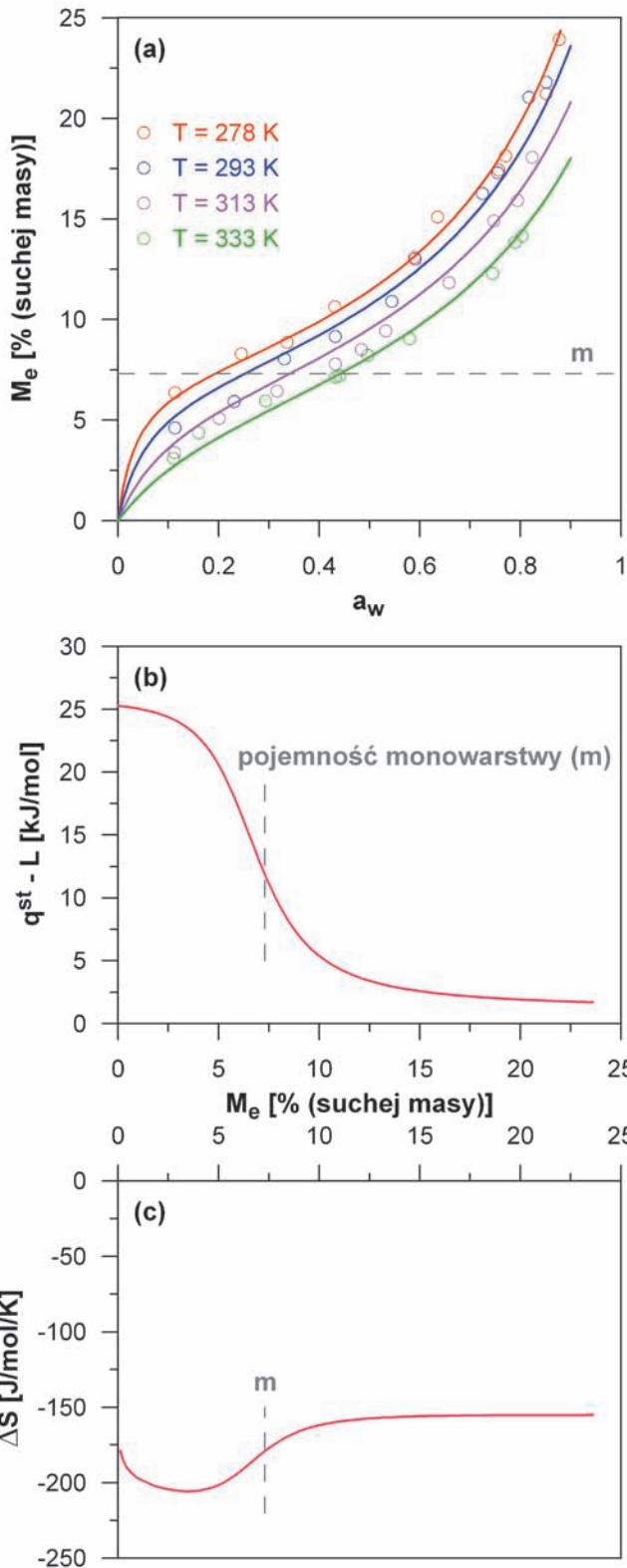
$$K = K_0 \cdot \exp \left[ \frac{Q}{R \cdot T} \right] \quad (13)$$

$$k = k_0 \cdot \exp \left[ \frac{q}{R \cdot T} \right] \quad (14)$$

gdzie  $Q$  oraz  $q$  to entalpia związana z sorpcją odpowiednio na centrach pierwotnych oraz wtórnych, zaś  $K_0$  i  $k_0$  to słabo zależne od temperatury człony entropowe. Podczas opisu wielotemperaturowego parametrami najlepszego dopasowania są zatem:  $m$ ,  $K_0$ ,  $k_0$ ,  $Q$ ,  $q$  oraz  $w$ , a teoretyczna zawartość wody jest obliczana jako funkcja dwóch zmiennych  $a_w$  oraz  $T$ . Wyniki zastosowania modelu GDW do wielotemperaturowego opisu izoterm sorpcji przedstawiono na rys. 6a na przykładzie ziaren soczewicy. Można zauważyć, iż jakość opisu danych jest satysfakcjonująca. Jednocześnie, jak wcześniej wspomniano, zamiast czterech zestawów parametrów najlepszego dopasowania (po cztery parametry każdy) dla izoterm w poszczególnych temperaturach, dane można opisać z wykorzystaniem jedynie sześciu parametrów.

Ponadto uzyskane w ten sposób wartości parametrów najlepszego dopasowania mogą zostać wykorzystane do wygenerowania przebiegu izosterycznej entalpii sorpcji. Procedura ta bazuje na rachunku różniczkowym. Zastosowanie wzoru (12) w połączeniu z równaniem izotermy GDW i wzorami (13) oraz (14) umożliwia wyprowadzenie formuły matematycznej pozwalającej obliczyć wartość izosterycznej entalpii sorpcji [8]:





Rys. 6. (a) Wyniki jednoczesnego wielotemperaturowego opisu doświadczalnych izoterm sorpcji wody przez ziarna soczewicy za pomocą modelu GDW (dane doświadczalne na podstawie [23]; wartości parametrów najlepszego dopasowania:  $m = 7,307$ ,  $K_0 = 5,055 \times 10^{-4}$ ,  $k_0 = 0,5046$ ,  $Q = 25,27$  kJ/mol,  $q = 1,096$  kJ/mol,  $w = 0,9915$  [8]). (b) Przebieg izosterycznej entalpii sorpcji wygenerowany w oparciu o wartości parametrów najlepszego dopasowania uzyskane w części (a) oraz równanie (15). (c) Różnica entropii w stosunku do fazy gazowej obliczona w oparciu o wzór (17)

## Przedstawiciel w Polsce Firmy IKA WERKE GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:



### ▪ sprzęt laboratoryjny

- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łaźnie wodne
- płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne

### ▪ sprzęt pomiarowo-analityczny

- zagniataarki, elektrolizery, termogravimetry, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO<sub>2</sub>

### ▪ sprzęt produkcyjny

- pojemnościowy - homogenizatory, turbotrony, rototrony
- przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- emulgatory - mieszalniki (o poj.of 10 - 4000 l) - dla substancji o różnej lepkości



### IKA POL

02-793 Warszawa, ul. Przy Bażantarni 4/6, Biuro  
Obsługi Klienta: 02-886 Warszawa; ul. Rybaltów 14  
tel.: 22/649 24 05; fax: 22/ 859 14 39,  
email: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl, www.ika.com



$$q^{st} - L = \frac{\frac{K}{(1+K \cdot a_w)^2} \times \frac{1-k \cdot (1-w) \cdot a_w}{1-k \cdot a_w} \times Q + \frac{K \cdot a_w}{1+K \cdot a_w} \times \frac{w \cdot k}{(1-k \cdot a_w)^2} \times q}{\frac{K}{(1+K \cdot a_w)^2} \times \frac{1-k \cdot (1-w) \cdot a_w}{1-k \cdot a_w} + \frac{K \cdot a_w}{1+K \cdot a_w} \times \frac{w \cdot k}{(1-k \cdot a_w)^2}} \quad (15)$$

Przebieg izosterycznej entalpii sorpcji w funkcji równowagowej zawartości wilgoci wygenerowanej w oparciu o wzór (15) przedstawia rys. 6b. Krzywa ta odzwierciedla zmiany w energetyce wiązania kolejnych cząsteczek wody w miarę postępu procesu sorpcji. Dla niskich zawartości wilgoci obserwuje się relatywnie wysokie wartości entalpii, które odzwierciedlają silne oddziaływanie cząsteczek wody z powierzchnią ziaren. Następnie w miarę zapełniania się monowarstwy i sorpcji w dalszych warstwach wartość entalpii spada, osiągając finalnie poziom zbliżony do entalpii kondensacji wody. Jest to konsekwencją rosnącej roli oddziaływań woda-woda oraz spadku przyczynków od oddziaływań z powierzchnią ziaren wraz ze wzrostem zawartości wody. Zgodnie z przedstawionym wcześniej podziałem, woda znajdująca się w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni ziaren może być traktowana jako związana, natomiast woda sorbowana w dalszych warstwach jako wolna.

### Zmiana entropii

Jak wcześniej wspomniano, zmiana entropii związana z procesem sorpcji jest na ogół obliczana w sposób pośredni. W tym celu niezbędna jest znajomość członu entalpowego w równaniu (11). Jest on ściśle związany z energetyką sorpcji i może być obliczony, np. w oparciu o wartość izosterycznej entalpii sorpcji (odzwierciedlającej energetykę wiązania kolejnych cząsteczek):

$$\Delta H = -q^{st} \quad (16)$$

Znak minus jest konsekwencją konwencji znakowania. Łącząc i przekształcając wzory (10), (11) i (16) można otrzymać wyrażenie pozwalające obliczyć zmianę entropii:

$$\Delta S = -\frac{q^{st}}{RT} - R \cdot \ln a_w \quad (17)$$

Zmiany entropii związane z procesem sorpcji wody przez ziarna ciecierczy obliczone w oparciu o wzór (17) przedstawia rys. 6c. Przebieg tej krzywej koresponduje z opisanym wcześniej przebiegiem izosterycznej entalpii sorpcji. Dla niskich zawartości wilgoci cząsteczki wody wykazują wysoki stopień uporządkowania (niską entropię) będącą konsekwencją silnych oddziaływań z powierzchnią ziaren. Ich stan skupienia może przypominać nawet ciało stałe. Natomiast woda związana w wyższych warstwach ma wyższą entropię charakterystyczną dla cieczy. Obserwowana wartość  $\Delta S$  jest zbliżona do różnicy entropii pomiędzy parą wodną a ciekłą wodą.

### Podsumowanie

W pracy omówiono podstawowe zagadnienia związane z sorpcją wody przez produkty żywnościowe. Porównano wybrane modele teoretyczne służące do opisu izoterm sorpcji (najbardziej uniwersalnym modelem w tym zakresie wydaje się być równanie GDW). Przedstawiono różne aspekty praktyczne klasyfikacji kształtów izoterm sorpcji. Finalnie przybliżono również problem analizy termodynamicznej danych sorpcyjnych, demonstrując zalety jednoczesnego wielotemperaturowego procesu sorpcji.

*Praca powstała jako rozszerzone streszczenie wykładu autora podczas II Szkoły Adsorpcji (Toruń, 24-26 IV 2013 r.) – Relacja ze spotkania zamieszczona była w LAB nr 3/2013.*

### Literatura

- [1] Sikorski Z.E. (red.), *Chemia żywności*, t. 1, WNT, Warszawa 2007
- [2] Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT, Warszawa 2004
- [3] Bell L.N., Labuza T.P., *Moisture Sorption. Practical Aspects of Isotherms Measurements and Use*, St. Paul 2000
- [4] Furmaniak S., Terzyk A.P., Gołembiewski R., Gauden P.A., Czepirski L., *Food Res. Int.* 42 (2009) 1203
- [5] Basu S., Shivhare U.S., Mujumdar A.S., *Drying Technol.* 24 (2006) 917
- [6] Blahovec J., Yanniotis S., *J. Food Eng.* 91 (2009) 72
- [7] Blahovec J., Yanniotis S., *Food Bioprocess Technol.* 1 (2008) 82
- [8] Furmaniak S., Terzyk A.P., Gauden P.A., *J. Food Eng.* 82 (2007) 528
- [9] Furmaniak S., Gauden P.A., Terzyk A.P., Rychlicki G., *Adv. Colloid Interface Sci.* 137 (2008) 82
- [10] Furmaniak S., Terzyk A.P., Gauden P.A., *Drying Technol.* 29 (2011) 984
- [11] Rudziński W., Everett D.H., *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London 1992
- [12] Sing K.S.W., *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201
- [13] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniowska T., *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603
- [14] Gauden P.A., Terzyk A.P., *Zarys teorii adsorpcji par i gazów w mikroporach materiałów węglowych*, Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa 2002
- [15] Yanniotis S., Blahovec J., *LWT – Food Sci. Technol.* 42 (2009) 1688
- [16] Ross S., Olivier J.P., *On Physical Adsorption*, John Wiley & Sons Inc, New York 1964
- [17] Terzyk A.P., Rychlicki G., *Adsorpt. Sci. Technol.* 17 (1999) 323
- [18] Landfeld A., Houška M., Hoke K., *Czech J. Food Sci.* 26 (2008) 413
- [19] Mulet A., García-Reverter J., Sanjuán R., Bon J., *J. Food Sci.* 64 (1999) 64
- [20] Garbacz J.K., Rychlicki G., Terzyk A.P., *Adsorpt. Sci. Technol.* 11 (1994) 15
- [21] Rychlicki G., Terzyk A.P., *J. Therm. Anal.* 45 (1995) 961
- [22] Chen C., *J. Food Eng.* 74 (2006) 178
- [23] Menkov N.D., *J. Food Eng.* 44 (2000) 205

\* dr Sylwester Furmaniak – Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Naukowy Fizykochemii Materiałów Węglowych; e-mail: sf@chem.umk.pl, www.chem.umk.pl/~aterzyk