

TERESA FORTUNA, LESŁAW JUSZCZAK,  
DOROTA MATUŁA, KRYSZYNA WODNICKA

## WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ( $S_{\text{BET}}$ ) SKROBI PRZY ZASTOSOWANIU METODY NISKOTEMPERATUROWEJ ADSORPCJI AZOTU

### Streszczenie

Celem naszej pracy było wyznaczenie powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}}$ ) oraz porowatości skrobi różnego pochodzenia przy użyciu aparatu ASAP 2000, na drodze niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

Wśród badanych skrobi największą powierzchnią właściwą charakteryzowała się skrobia owsiana ( $1,08 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a najmniejszą skrobia ziemniaczana ( $0,24 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Również objętość mezoporów była największa w przypadku skrobi owsianej.

### Wstęp

W procesach modyfikacji różnych rodzajów skrobi lub działania na nie enzymami zachodzą zjawiska fizyczne i chemiczne przebiegające na powierzchniach granicznych ze sobą faz [17, 20]. Szybkość i skuteczność tych procesów zależy od botanicznego pochodzenia rośliny, od właściwości fizycznych i chemicznych poszczególnych rodzajów skrobi, jak również w dużej mierze od wielkości i budowy ich ziarn. Skrobie różnią się między sobą wielkością ziarn, ich kształtem oraz porowatością, związaną z obecnością w nich sieci porów [1, 6].

Różne jest pochodzenie porów w ziarnach skrobiowych. Część z nich powstaje w trakcie akumulacji skrobi w tkance roślinnej [9], niektóre podczas termicznych lub hydrotermicznych procesów, związanych z migracją amylozy z wnętrza ziarn na ich powierzchnię [3], jeszcze inne stanowią mechaniczne uszkodzenia lub pęknięcia powstające podczas obróbki ziarn zbożowych [14].

Do pomiaru porowatości ziarn skrobiowych wykorzystuje się wiele metod, między innymi używając mikroskopii skaningowej [8], wysokociśnieniowej porozymetrii

rtęciowej [11], stereopiknometrii helowej [13], a także oznacza się na podstawie izotermi sorpcji wody [2] oraz wykorzystując zjawisko fizycznej adsorpcji z fazy gazowej lub z fazy ciekłej, polegające na kolorymetrycznym pomiarze zmian barwy stężonego roztworu adsorbentu, spowodowanych zaadsorbowaniem barwnika na powierzchni adsorbentu [7].

Miara aktywności powierzchniowej skrobi różnego pochodzenia jest parametr zwany powierzchnią właściwą. Na jej wielkość wpływa zatem stopień rozdrobnienia, a więc wielkość ziarn, ich kształt oraz ich porowatość.

Z punktu widzenia procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe-gaz i ciało stałe-ciecz, pojęcie powierzchni właściwej ciała stałego rozumiane jest jako powierzchnia dostępna dla cząsteczek gazu lub cieczy i obejmuje zarówno jego powierzchnię zewnętrzną (geometryczną) jak i powierzchnię wewnętrzną związaną z jego porowatością. Definiuje się ją jako rzeczywistą powierzchnię materiału biorącą udział w adsorpcji przypadającą na jednostkę masy i najczęściej wyraża się w  $m^2/g$ .

Istnieje wiele metod wyznaczania powierzchni właściwej, a wśród nich oparte na pomiarach: wielkości ziarn, niskokątowej dyfrakcji promieni X, przepuszczalności gazów, ciepła zwilżania, adsorpcji z fazy ciekłej, adsorpcji z fazy gazowej.

Najbardziej rozpowszechnionymi są metody oparte na pomiarach adsorpcji gazów i par [4]. W przypadku metod adsorpcyjnych, klasyczny pomiar polega na wyznaczeniu izotermi adsorpcji azotu, argonu lub kryptonu w temperaturze ciekłego azotu (77,3 K) [5, 18] i wyliczeniu pojemności monowarstwy za pomocą odpowiedniego równania izotermi adsorpcji. Najczęściej stosowanym równaniem jest równanie izotermi podane przez Brunauera, Emmeta i Teller. Stąd zazwyczaj symbolowi powierzchni właściwej,  $S$ , towarzyszy symbol BET.

Teoria BET rozszerza model sorpcji proponowany przez Langmuira do wielowarstwowej adsorpcji typu fizycznego [10, 15]. Zakłada ona jednorodność centrów adsorpcji dla pierwszej warstwy, natomiast adsorpcja cząsteczek warstw następnych jest uwarunkowana działaniem sił międzycząsteczkowych, analogicznych do sił powodujących kondensację pary w cieczy. Przy czym cząsteczki warstwy poprzedniej stają się centrami adsorpcji dla warstw kolejnych. W stanie równowagi liczba cząsteczek w dowolnej warstwie wyznaczona jest przez szybkość kondensacji na niepokrytej części powierzchni oraz przez równą jej szybkość parowania cząsteczek z tej części warstwy, która nie została pokryta warstwą następną.

Równanie izotermi adsorpcji polimolekularnej zostało wyprowadzone przy następujących założeniach [12]:

- na płaskiej powierzchni znajdują się zlokalizowane, jednorodne centra adsorpcyjne,

- adsorpcja zachodzi bez wzajemnego oddziaływania cząsteczek adsorbentu (założenie langmuirowskie),
- energia adsorpcji w warstwie pierwszej jest stała,
- energia adsorpcji w następnych warstwach jest równa energii kondensacji,
- wielkość powierzchni dostępna dla n-tej warstwy jest równa stopniowi pokrycia n-tej warstwy.

Liniowa postać izoterm adsorpcji BET jest następująca [21]:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0}$$

gdzie:

$V$  – liczba zaadsorbowanej substancji na jednostce powierzchni [mole],

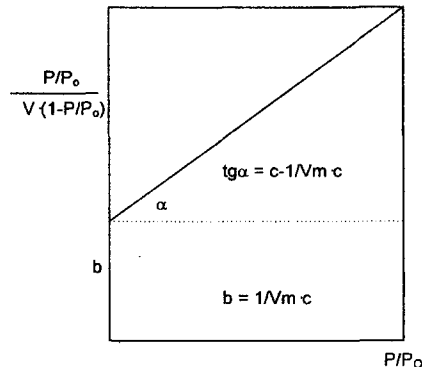
$V_m$  – liczba cząsteczek potrzebna do pokrycia adsorbentu warstwą monomolekularną [mole],

$c$  – stała, zależna od ciepła adsorpcji i temperatury doświadczenia,

$P$  – ciśnienie równowagowe [Pa],

$P_0$  – ciśnienie pary nasyconej w temperaturze doświadczenia [Pa].

Wykres  $P/V \cdot (P_0 - P)$  w funkcji  $P/P_0$  powinien być linią prostą o współczynniku kierunkowym  $(c-1)/V_m c$  i punkcie przecięcia z osią rzędnych  $1/(V_m \cdot c)$ .



Znając powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę adsorbentu  $S_0$  po wyliczeniu monowarstwy  $V_m$  można wyznaczyć powierzchnię właściwą z prostej zależności:

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot S_0 \text{ [m}^2\text{/g]}$$

Metody oparte na zjawiskach fizycznych adsorpcji wykorzystuje się również do oznaczania porowatości ciał stałych. Ciała porowate różnią się między sobą ilością oraz rozmiarami porów. Wybór granic rozmiarów przypadających na określony rodzaj porów jest arbitralny i dokonuje się go zgodnie z ich szerokością lub funkcją.

Zgodnie z międzynarodową klasyfikacją IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry), w zależności od wielkości promieni porów, pory dzieli się na:

- makropory, o szerokościach większych od 50 nm,
- mezopory, o szerokościach zawartych w granicach 2–50 nm,
- mikropory o szerokościach mniejszych od 2 nm [16].

Celem niniejszej pracy było zastosowanie metody niskotemperaturowej adsorpcji z fazy gazowej do pomiaru powierzchni właściwej skrobi różnego pochodzenia.

## Material

Przedmiot badań stanowiły próbki czterech rodzajów skrobi:

- skrobia ziemniaczana „Superior” wyprodukowana w ZPZ Piła,
- skrobia kukurydziana i pszenna produkcji niemieckiej,
- skrobia owsiana wyizolowana metodą laboratoryjną.

## Metodyka

Pomiary powierzchni właściwej próbek skrobi oraz porowatości wykonano za pomocą wielofunkcyjnej automatycznej aparatury ASAP 2000 (firmy Micromeritics, Noxscross, Georgia USA), sterowanej „on line” komputerem, na drodze adsorpcji wysokiej czystości azotu w temperaturze ciekłego azotu. Przed pomiarami próbki suszono w próżni w temperaturze ok. 35°C w celu usunięcia nadmiaru wilgoci. Następnie, próbki dodatkowo desorbowano w stacji odgazowania w trybie automatycznym z wykorzystaniem przepłukiwania ich czystym helem oraz oddziaływania próżnią. Kontrolowano stan odgazowania powierzchni i do pomiaru użyto próbki całkowicie zdesorbowane. Wyznaczono powierzchnię właściwą  $S_{BET}$  (w  $m^2/g$ ), pięciopunktowo w zakresie ciśnień względnych  $P/P_0$  od ok. 0,05 do ok. 0,22 oraz objętość mezoporów (w  $cm^3/g$ ) przy wartości  $P/P_0$  wynoszącym ok. 0,98. Wyliczona została również średnia średnica mezoporów w Å.

## Wyniki i dyskusja

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy wzór sprawozdania z pomiaru powierzchni właściwej  $S_{BET}$  oraz porowatości ziarn skrobiowych. Oprócz danych podstawowych (data, numer, nazwa oraz masa próbki, dane operatora, nazwa gazu stosowanego w analizie) sprawozdanie zawiera: obliczoną wartość powierzchni właściwej  $S_{BET}$  wraz z odchyleniem standardowym oraz dane niezbędne do przedstawienia równania izotermy adsorpcji na wykresie w układzie współrzędnych:  $x = P/P_0$ ,  $y = 1/[V_A \cdot (P_0/P - 1)]$  dla pięciu punktów pomiarowych. W sprawozdaniu końcowym podano ponadto objętość mezoporów o średnicach mniejszych od 1161 Å zmierzoną przy  $P/P_0$  równym 0,98 oraz obliczoną średnią średnicę porów w Å.

## Pomiar powierzchni właściwej

ASAP 2000 V2.03

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA 4/31

START 13:12:30 11/20/95

SAMPLE ID: Skrobia owsiana - wyjściowa

COMPL 13:54:56 11/20/95

SUBMITTER:

REPRT 13:54:59 11/20/95

OPERATOR:

SAMPLE WT: 2.0922 g

UNIT NUMBER: 1

FREE SPACE: 53.1500 cc

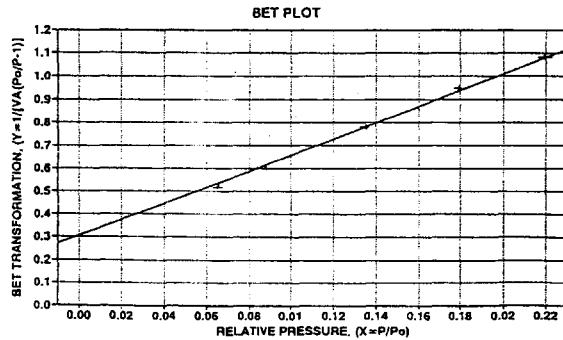
ANALYSIS GAS: Nitrogen

EQUIL INTRVL: 5 sec

## BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 1.0825 +/- 0.0052 sq. m/g  
 SLOPE: 3.761943 +/- 0.19284  
 Y-INTERCEPT: 0.259631 +/- 0.002882  
 C: 15.489582  
 VM: 0.248659 cc/g STP  
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.99961E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL. ADSORBED (cc/g STP)	1/(VA(P <sub>0</sub> /P-1))
0.0656	0.1379	0.509171
0.0913	0.1674	0.600018
0.1371	0.2051	0.774493
0.1796	0.2340	0.935857
0.2191	0.2587	1.084278



## SUMMARY REPORT

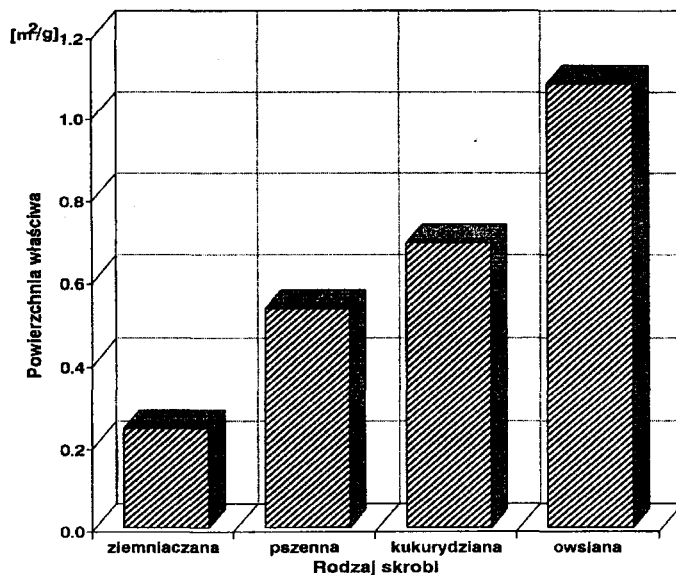
## AREA

BET SURFACE AREA: 1.0825 sq. m/g  
 SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P<sub>0</sub> 0.2191: 0.8795 sq. m/g

## VOLUME

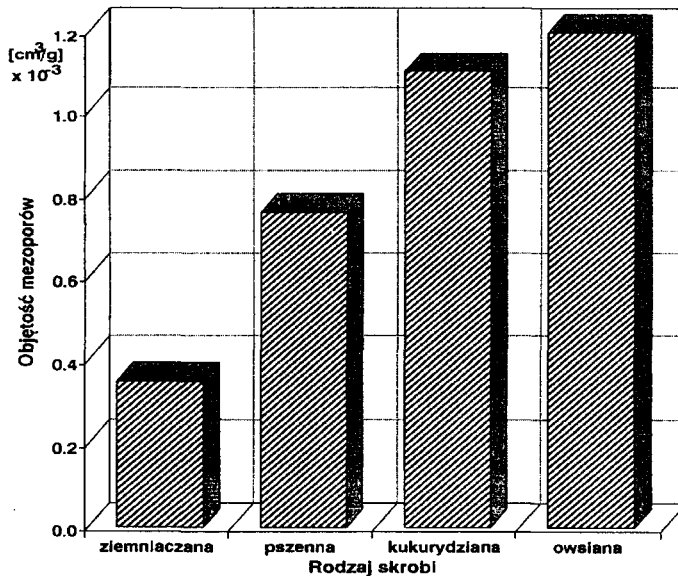
SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN  
 1161.6570 Å DIAMETER AT P/P<sub>0</sub> 0.9830: 0.001788 cc/g  
 PORE SIZE  
 AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET): 66.0555 Å

Rys. 1. Przykładowe sprawozdanie z pomiaru powierzchni właściwej i porowatości skrobi.  
 Fig. 1. Report on measuring of  $S_{BET}$  surface area and porosity of oat starch.



Rys. 2. Powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) skrobi różnego pochodzenia.

Fig. 2.  $S_{BET}$  surface area of different origin starch.



Rys. 3. Objętość mezoporów skrobi różnego pochodzenia.

Fig. 3. Mesopore volume of different origin starch.

W tabeli zestawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej  $S_{BET}$ , objętości mezoporów i średniej ich średnicy dla różnych rodzajów skrobi. Poszczególne rodzaje skrobi różniły się wyraźnie powierzchnią właściwą ziarn. Największą powierzchnią właściwą charakteryzowała się skrobia owsiana, a najmniejszą ziemniaczana (rys. 2). Również w przypadku skrobi owsianej objętość mezoporów była największa (rys. 3). Średnie średnice mezoporów we wszystkich rodzajach badanych skrobi mają zbliżone wartości. Rozmiary mezoporów nie mają istotnego wpływu na porowatość badanych próbek skrobi w zakresie mezoporów, nasuwa się więc wniosek, że jest ona funkcją ich kształtu.

Tabela 1

Powierzchnia właściwa  $S_{BET}$ , objętość mezoporów oraz średnia średnica porów dla skrobi różnego pochodzenia

$S_{BET}$  surface area, volume of pores and average pore diameter of different origin starch

Rodzaj skrobi	Powierzchnia właściwa, $S_{BET}$ [ $m^2/g$ ]	Objętość mezoporów [ $cm^3/g$ ] $\times 10^{-3}$	Średnia średnica porów [nm]
Ziemniaczana	0,24	0,35	5,72
Pszenna	0,53	0,76	5,70
Kukurydziana	0,69	1,10	6,42
Owsiana	1,08	1,80	6,60

Tą samą metodę pomiaru powierzchni właściwej zastosowali badacze japońscy [19], badając porowatość kleików skrobi ziemniaczanej oraz mąki pszennej i ryżowej, modyfikowanych etanolem i liofilizowanych. W przypadku 3% kleiku skrobi ziemniaczanej mrożonego z szybkością  $10^\circ C/min$ . powierzchnia właściwa wynosiła ok.  $10,0 m^2/g$ , podczas gdy dla 14,3% kleiku mrożonego w  $-20^\circ C$  i liofilizowanego wynosiła  $0,54 m^2/g$ . Kleiki skrobi poddane działaniu etanolu miały znacznie wyższą powierzchnię właściwą:  $22,0-25,0 m^2/g$ .

Karathanos i Saravacos [11], wykorzystując porozymetrię rtęciową, badali porowatość materiałów skrobiowych. Powierzchnia właściwa skrobi z kukurydzy woskowej wynosiła  $0,39 m^2/g$ , przy zastosowaniu niskociśnieniowego porozymetru rtęciowego i wartość ta była niższa od wartości uzyskanych wysokociśnieniowym porozymetrem rtęciowym i adsorpcją azotu.

Dane literaturowe [1, 7, 11, 13, 19] wykazują, że wykonywane są oznaczenia powierzchni właściwej i porowatości skrobi. Badacze wykorzystują w tym celu różne dostępne techniki badawcze. Wyników nie można jednak bezkrytycznie ze sobą porównywać z uwagi na to, że każda metoda badawcza opiera się na innych założeniach.

## Wnioski

1. Metoda niskotemperaturowej adsorpcji azotu może być stosowana do wyznaczania powierzchni właściwej  $S_{BET}$  oraz porowatości (w zakresie mezoporów) ziarn skrobiowych różnego pochodzenia.
2. Największą powierzchnią właściwą, wyznaczoną na podstawie z równania izotermi adsorpcji  $S_{BET}$ , odznaczała się skrobia owsiana ( $1,08 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a najmniejszą skrobia ziemniaczana ( $0,24 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
3. Ziarna skrobi owsianej wykazują największą porowatość w zakresie mezoporów wyrażającą się największą ich objętością.

*Praca wykonana w ramach Grantu KBN P06G01508*

## LITERATURA

- [1] Achremowicz B., Fortuna T., Januszewska R., Juszcak L., Kielski A., Pałasiński M. Wpływ wielkości ziarn skrobiowych na ich porowatość. „Zywność.Technologia.Jakość”, **3(12)**, 1997, 28-35.
- [2] Aguerre R.J., Suares C., Viollaz P.E.: Swelling and pores structure in starch materials. *Journal of Food Engineering*, **9**, 1, 1989, 71-80.
- [3] Baldwin P.M., Adler J., Davies N.C., Melia C.D.: Holes in starch granules: confocal, SEM and light microscopy studies of starch granule structure. *Starch/Stärke*, **46**, 9, 1994, 341-346.
- [4] Bolewski A., Żabiński W.: Metody badań minerałów i skał. Wyd. Geolog. Warszawa, 1988.
- [5] Ciembroniewicz A., Klinik J., Korta A., Nodzeński A., Rewilak K.: Absolutne izotermi adsorpcji par argonu, benzenu, n-heksanu, cykloheksanu, czterochlorku węgla i chloroformu na sadzy i drobnoziarnistej krzemionce. *Zeszyty Naukowe AGH w Krakowie*, **571**, 1977, 10-18.
- [6] Fortuna T., Januszewska R., Juszcak L., Pałasiński M.: Porosity of starch versus it's reological properties. *Materiały konferencji „4th International workshop on carbohydrates as organic raw materials”*, Wiedeń, 1997, 54.
- [7] Fortuna T., Januszewska R., Wąchalewski T.: Metoda kolorymetryczna oznaczania powierzchni właściwej skrobi różnego pochodzenia. *Zeszyty Naukowe AR w Krakowie*, **8**, 1996, 5-11.
- [8] Fannon J.E., Hauber R.J., Byemiller J.N.: Surface pores of starch granules. *Cereal Chemistry*, **69**, 3, 1992, 284-288.
- [9] Fornal J.: Przemiany węglowodanów w procesach otrzymywania preparowanych przetworów zbożowych. *Zeszyty Naukowe ART w Olsztynie*, **20**, 1984, 1-45.
- [10] Jankowska H., Świątkowski A., Choma J.: Węgiel aktywny, WNT, Warszawa, 1985.
- [11] Karathanos V.T., Saravacos G.D. Porosity and pore size distribution of starch materials. *Journal of Food Engineering*, **18**, 3, 1993, 259-280.
- [12] Lasoń M.: Powierzchnia właściwa materiałów porowatych. *Zeszyty Naukowe AGH w Krakowie*, seria: Chemia, **1212**, 8, 1988, 89-95.
- [13] Marousis S.N., Saravacos G.D.: Density and porosity in drying starch materials. *Journal of Food Sciences*, **55**, 5, 1990, 1367-1372.
- [14] Niemann C., Whistler R.L.: Effects of acid hydrolysis and ball milling on porous corn starch. *Starch/Stärke*, **44**, 1992, 409-414.
- [15] Ościk J.: Adsorpcja. PWN, Warszawa, 1979.



- [16] Sing K.S.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 4, 1985, 603-619.
- [17] Słomińska L.: Enzymatyczne metody transformacji skrobi. *Przem. Spoż.*, 1995, 12, 472-475.
- [18] Wodnicka K.: Przemiany termiczne mas porcelanowych i fajansowych w świetle zmian powierzchni właściwej. Praca doktorska, AGH, Kraków, 1996.
- [19] Xano T., Nogai T.: Fractal surface of starchy materials transformed with hydrophilic alcohols. *Journal of Food Engineering*, **18**, 1989, 259-280.
- [20] Yamada T., Hisamatsu M., Teranishi K., Katsuro K., Hasegawa N., Hayashi M.: Components of the porous maize starch granule prepared by amylase treatment. *Starch/Stärke*, **46**, 9, 1995, 358-361.
- [21] Żyła M.: Sorpcyjne własności termicznie modyfikowanych bentonitów i montmorylonitu z kopalni Chmielnik. *Zeszyty Naukowe AGH w Krakowie, Górnictwo*, 1972, 48.

### THE DETERMINATION OF ( $S_{\text{BET}}$ ) STARCH SURFACE AREA BASED ON LOW TEMPERATURE NITROGEN ABSORPTION METHOD

#### S u m m a r y

The objective of work was to determine the ( $S_{\text{BET}}$ ) surface area and porosity of different origin starch using the ASAP 2000 apparatus, Micrometrics, by low temperature nitrogen absorption.

Among raw starches the largest absolute surface had the oat starch ( $1.08 \text{ m}^2/\text{g}$ ), and the smallest surface had the potato starch ( $0.24 \text{ m}^2/\text{g}$ ). The largest volume of mesopores and their diameters were observed for oat starch. ☒

### KOMUNIKAT

Sekcja Analizy i Oceny Żywności PTTŻ i Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego organizują w Warszawie w dniu 28 maja 1998 roku III Sesję Przeglądową Analityki Żywności. Celem Sesji jest przedstawienie przez jej uczestników wyników prac metodycznych w zakresie analizy żywności (chemicznej, mikrobiologicznej i innej), dotychczas niepublikowanych jak i prezentowanych na konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych.

Komitet Organizacyjny zaprasza do czynnego udziału wszystkich zainteresowanych. Szczegółowych informacji udziela dr inż. Renata Jędrzejczak, Zakład Analizy Żywności, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa; tel. 606-38-76 lub 606-38-74; fax: 49-04-26; e-mail: jedrzejczak@ibprs.waw.pl.