

STRESZCZENIE

Oleje roślinne były bardzo cennym towarem już w starożytności. Ze względu na zawartość wielu cennych składników odżywczych (oleje te są źródłem między innymi kwasów omega-3 w organizmie człowieka) oleje te są cenione także dzisiaj. W dzisiejszych czasach oleje tłoczy się za pomocą specjalnie do tego celu konstruowanych pras hydraulicznych. Wykorzystanie metod ciśnieniowych do tłoczenia olejów oraz wzrost popularności wysokociśnieniowej konserwacji żywności powoduje, że aktualny stan fizyko-chemiczny badanych olejów w trakcie tych procesów musi być dobrze znany. Jest to warunkiem bezpiecznej i prawidłowej pracy wykorzystywanych w tym celu urządzeń.

Rozważania zaprezentowane w ramach tej rozprawy pozwalają dowieść tezy:

Możliwe jest zbudowanie prostych i tanich czujników elektrycznych, które przy zastosowaniu czułych na zachodzące w olejach roślinnych zmiany fizycznych wielkości elektrycznych, pozwolą na monitorowanie, obserwowanych za ich pomocą, przemian fazowych oraz będą w stanie, pracując w czasie rzeczywistym, zabezpieczyć przed uszkodzeniem, maszyny wykorzystywane przy ciśnieniowej produkcji i konserwacji olejów.

W ramach tej pracy badane były procesy zachodzące podczas długoczasowych przemian fazowych. Przemiany takie trwają zwykle od kilku godzin do nawet kilkunastu dni. Długość trwania takich przemian fazowych wynika ze skomplikowanej budowy tworzących daną substancję cząsteczek. Dodatkowo czas tych przemian wydłuża się, gdy skład molekularny danej substancji staje się złożony.

Badanymi w tej pracy substancjami były: oliwa z oliwek i olej słonecznikowy. Obydwa te oleje są mieszaninami różnych trójglicerydów kwasów tłuszczowych. Mimo, iż w ich składach dominują te same trójglicerydy, różnice w ich proporcjach w składzie molekularnym powodują, że przemiany fazowe zachodzą w różnym tempie.

Przemiany fazowe zachodzące w badanych w tej pracy olejach następują pomiędzy fazą ciekłą i trzema fazami krystalicznymi, charakteryzującymi się formami krystalicznymi: alpha, triple i double. Przemiana fazowa pomiędzy fazą ciekłą i fazą alpha polega na porządkowaniu się „widelkowych” kształtów cząsteczek trójglicerydów. Przemiana form krystalicznych alpha w formy krystaliczne triple zachodzi tylko częściowo i polega na deformacji kształtów cząsteczek do form „krzeselkowych” oraz parowaniu się tych cząsteczek. Ostatnia przemiana fazowa do fazy double następuje poprzez deformację pozostałych w substancji jeszcze cząsteczek występujących w formie alpha do form „krzeselkowych” oraz nasuwania się tych form parami na siebie.

Do badań nad oliwą z oliwek i olejem słonecznikowym wykorzystany został układ pomiarowy składający się z części zewnętrznej i wewnętrznej. Część zewnętrzna składała się z zestawu mierników elektrycznych i przetworników danych, komputera ze specjalnie do tego celu zaprojektowanym oprogramowaniem oraz ręcznej prasy hydraulicznej, w której umieszczono komorę ciśnieniową. Wewnątrz tej komory została umieszczona wewnętrzna część układu pomiarowego, w której skład wchodziły: mosiężny kondensator cylindryczny, cewka manganinowa i termopara.

Ciśnienie w komorze było uzyskiwane dzięki naciskowi prasy hydraulicznej wywieranemu na tłok. Było ono implementowane metodą schodkową zapewniającą uzyskiwanie podczas pomiarów równowagi termodynamicznej. Przy sprężaniu została zachowana quasi-liniowa tendencja wzrostu ciśnienia w czasie. Ze względu na to, że w badanych substancjach zachodzą długoczasowe przemiany fazowe, oprócz osiągnięcia niezbędnej wartości ciśnienia, do ich zajścia, konieczny był także upływ odpowiednio długiego czasu. Z tego powodu po zakończeniu kompresji układ pomiarowy został pozostawiony na pewien czas pod maksymalnym ciśnieniem. Objętość zmniejszała się podczas kompresji, ale ze względu na związany ze sprężaniem spadek ściśliwości proces ten stopniowo zwalniał. Wzrost ciśnienia powodował wzrost energii wewnętrznej i temperatury badanych substancji. Zastosowanie schodkowej metody sprężania pozwalało na odprowadzanie nadwyżek energii z układu pomiarowego, w postaci ciepła, do otoczenia. Ze względu na obecność długoczasowych przemian fazowych w badaniach nad olejami, temperatura okazała się niewystarczającym parametrem do analizy tych przemian.

Nieoczekiwanie wielkością fizyczną czułą na zmiany zachodzące w oliwie z oliwek i oleju słonecznikowym podczas przemian fazowych okazała się rezystancja właściwa. Wartość tej wielkości zmienia się w czasie całego procesu badawczego w podobny sposób dla obydwu

olejów. Rośnie ona w trakcie sprężania w wyniku zamykania się kanałów jonowych. Następnie spada podczas przemiany w fazę krystaliczną alpha w wyniku porządkowania się cząsteczek i powstawania nowych kanałów jonowych. Powoli rośnie w trakcie częściowej przemiany form krystalicznych alpha w formy krystaliczne triple. Gwałtownie rośnie podczas przemiany pozostałych form krystalicznych alpha i triple do fazy double w wyniku zamykania się kolejnych kanałów jonowych. Monitorowanie przemian fazowych zachodzących w olejach, indukowanych ciśnieniem, w oparciu o zmiany rezystancji właściwej, zostało przedstawione w tej pracy po raz pierwszy i stanowi osiągnięcie autora

Drugą wielkością fizyczną służącą do opisu i analizy zachodzących w wybranych olejach przemian fazowych (wykazującą podobną czułość do rezystancji właściwej) była względna przenikalność elektryczna. Wartość tej wielkości zmienia się w czasie całego procesu badawczego w podobny sposób dla oliwy z oliwek i oleju słonecznikowego. Rośnie ona w trakcie sprężania oraz podczas przemiany w fazę krystaliczną alpha w wyniku wzrostu gęstości momentów elektrycznych. Spada powoli w trakcie częściowej przemiany form krystalicznych alpha w formy krystaliczne triple. Gwałtownie spada podczas przemiany pozostałych form krystalicznych alpha i triple do fazy double w wyniku neutralizacji momentów elektrycznych, zachodzącej podczas nasuwania się na siebie parami form „krzeselkowych”. Po raz pierwszy w tej pracy pojawiła się tak dokładna analiza elektrycznych procesów fizycznych zachodzących podczas przemian fazowych w olejach roślinnych.

Ostatnią wielkością fizyczną wybraną do opisu i analizy zachodzących w olejach roślinnych przemian fazowych była impedancja. Wartość tej wielkości zmienia się w trakcie całego procesu badawczego w podobny sposób dla obydwu badanych olejów. W ramach pracy udało się wykazać, że impedancyjne wykresy fazowe zarówno dla oleju słonecznikowego jak i oliwy z oliwek wykazują podobny przebieg o kształcie zbliżonym do trójkąta.

W pracy tej omówione zostały także inne (nieoparte o pomiar względnej przenikalności elektrycznej, rezystancji właściwej i impedancji) metody badawcze mogące służyć do opisu długoczasowych przemian fazowych. Są to metody ultradźwiękowe, rezonansowe, optyczne, termodynamiczne i rentgenowskie. Porównanie tych metod z wybranymi przeze mnie metodami elektrycznymi w odniesieniu do zastosowania w przemyśle przemawia na korzyść wybranych przeze mnie metod elektrycznych.

Metody badania długoczasowych przemian fazowych oparte o pomiary i analizę wartości względnej przenikalności elektrycznej, rezystancji właściwej i impedancji okazały się bardzo

czułe na „zmiany” wynikające z zachodzących w olejach przemian fazowych i jednocześnie bardzo odporne na warunki fizyczne występujące poza komorą ciśnieniową. Dodatkowo zastosowany przy ich pomiarze sprzęt jest prosty w budowie i tani, co ułatwia implementację tych metod także poza laboratorium badawczym.

Zawarte w tej pracy wyniki badań oraz przedstawione w niej analizy potwierdzają słuszność tezy tej rozprawy.

Słowa kluczowe: wysokie ciśnienie, długoczasowe przemiany fazowe, oliwa z oliwek, olej słonecznikowy, przenikalność elektryczna, rezystancja właściwa, impedancja.