ZASTOSOWANIE METOD ULTRADŹWIĘKOWYCH DO BADANIA PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH OLEI JADALNYCH

APPLICATION OF ULTRASONIC METHODS FOR THE INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF EDIBLE OILS

- Dr hab. inż. Piotr Kiełczyński, Prof. w IPPT PAN,

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Zakład Teorii Ośrodków Ciągłych i Nanostruktur
Zespół Badawczy Akustoelektroniki

2 czerwca 2017 r., Rynia, Polska.

JEDNOSTKI NAUKOWE

1. Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Polskiej Akademii Nauk,

   ul. Pawińskiego 5B, 02-106 Warszawa, Kategoria A^+

   Ultradźwiękowe sensory wielkości fizycznych. Opracowywanie nowych metod pomiarowych

2. Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno Spożywczego,

   ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa

3. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej,

   ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Prace są interdyscyplinarne: elektronika – fizyka – chemia

Najciekawszy wyniki otrzymujemy na styku kilku dziedzin

PLAN

1. Wstęp
2. Parametry fizykochemiczne olei jadalnych
3. Metody klasyczne pomiaru parametrów fizykochemicznych (termofizycznych) olei
4. Wady i ograniczenia metod klasycznych
5. Metody ultradźwiękowe wyznaczania parametrów fizykochemicznych (termofizycznych) olei
6. Zalety metod ultradźwiękowych
7. Fale ultradźwiękowe - Wielkości charakteryzujące fale ultradźwiękowe
8. Zależności pomiędzy parametrami fizykochemicznymi olei a prędkością fali ultradźwiękowej
9. Wysokociśnieniowe metody przetwarzania i konserwacji żywności
10. Dlaczego znajomość parametrów fizykochemicznych olei w szerokim zakresie ciśnień oraz temperatury jest niezbędna
11. Zalety metod ultradźwiękowych w zakresie wysokich ciśnień
12. Wysokociśnieniowe przemiany fazowe w olejach jadalnych
13. Wyznaczanie lepkości olei w zakresie dużych ciśnień
14. Wyniki prac własnych

PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE OLEI JADALNYCH

Co to są parametry fizykochemiczne (termofizyczne) cieczy (olei)?

(Chemia fizyczna)

1. Gęstość ρ
2. Prędkość fali podłużnej w cieczy c
3. Ściśliwość izotermiczna β_T
4. Ściśliwość adiabatyczna β_a
5. Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem c_p
6. Współczynnik rozszerzalności cieplnej α_p
7. Napięcie powierzchniowe σ
8. Lepkość η
9. Współczynnik przewodzenia ciepła k
10. Współczynnik załamania światła n

DLACZEGO ZNAJOMOŚĆ PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH OLEI (ŻYWNOŚCI) JEST WAŻNA?

1. Projektowanie i optymalizacja procesów technologicznych

2. Konstruowanie aparatów oraz urządzeń przetwórczych

3. Informacja o zmianach parametrów termofizycznych olei (żywności) może być wykorzystana do sterowania liniami technologicznymi

4. Zwiększenie jakości wytwarzanych produktów żywnościowych

5. Rozwój przemysłu spożywczego (nowe produkty, nowe techniki przetwórcze) stwarzają zapotrzebowanie na nowe metody pomiarowe niezbędne do szybkiego oraz precyzyjnego wyznaczania parametrów fizykochemicznych olei (żywności) w czasie trwania procesów technologicznych

METODY KLASYCZNE POMIARU PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH (TERMOFIZYCZNYCH) OLEI

1. • Magnetyczny Rezonans Jądrowy (NMR) (Jonas, 2002)
2. • Spektroskopia Fourierowska w Podczerwieni (FTIR) (Dzwolak et al., 2002)
3. • Chromatografia Gazowa (GC) analysis (Lee et al., 1998)
4. • Spektroskopia w Bliskiej Podczerwieni (NIR) (Pereira et al., 2008)
5. • Spektroskopia Ramanowska (Yang et al., 2005)
6. • Promienie Roentgena (X-rays) (Winter, 2002; Bortoleto et al., 2005)
7. • Rozpraszanie Neutronów (Trevino et al., 1998)
8. • Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (DSC) (Höhne et al., 2003)
9. • Fotoakustyczna (PA) (Bama and Ramachandra, 2010)
10. • Spektroskopia Fluorescencyjna (Gilbert et al., 2011) (krytyka)

Duże, skomplikowane, drogie

WADY I OGRANICZENIA METOD KLASYCZNYCH

1. • niemożność działania w czasie rzeczywistym on-line
2. • duży koszt
3. • proces pomiarowy trwa długo
4. • metody są uciążliwe
5. • duże wymiary urządzeń
6. • wymagają specjalistycznej wiedzy analitycznej
7. • są to metody laboratoryjne i dlatego nie mogą być stosowane do monitorowania przebiegu procesów technologicznych w przemyśle

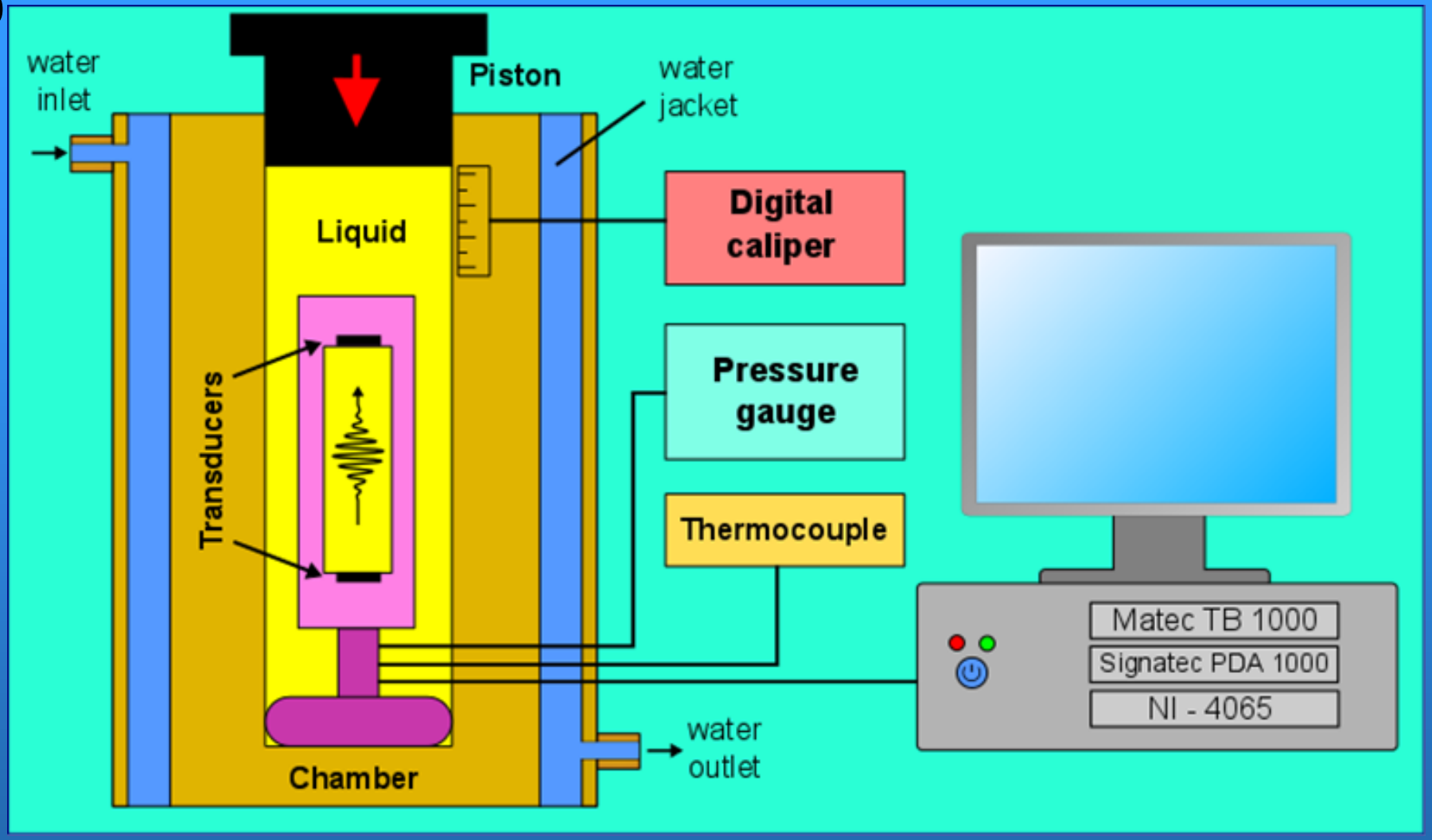
Metody ultradźwiękowe wyznaczania parametrów fizykochemicznych (termofizycznych) olei

Następujące pomiary stanowią bazę metod ultradźwiękowych do wyznaczania parametrów fizykochemicznych olei (cieczy):

1. Pomiar prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w badanym oleju
2. Pomiar tłumienia fali ultradźwiękowej rozchodzącej się w badanym oleju
3. Pomiar lepkości badanego oleju - stosując powierzchniowe fale ścinania typu Love'a lub Bleusteina-Gulyaeva (B-G)
4. Pomiar gęstości badanego oleju

ZALETY METOD ULTRADŹWIĘKOWYCH

1. • Są względnie proste i szybkie (< 1 sek)
2. • Są nieniszczące oraz nieinwazyjne
3. • Brak części ruchomych
4. • Sygnałem wyjściowym jest sygnał elektryczny
5. • Dają się skomputeryzować
6. • Mogą być stosowane on-line na linii produkcyjnej
7. • Są uniwersalne (można badać różne rodzaje żywności)
8. • Są względnie tanie
9. • Są dokładne
10. • Są powtarzalne

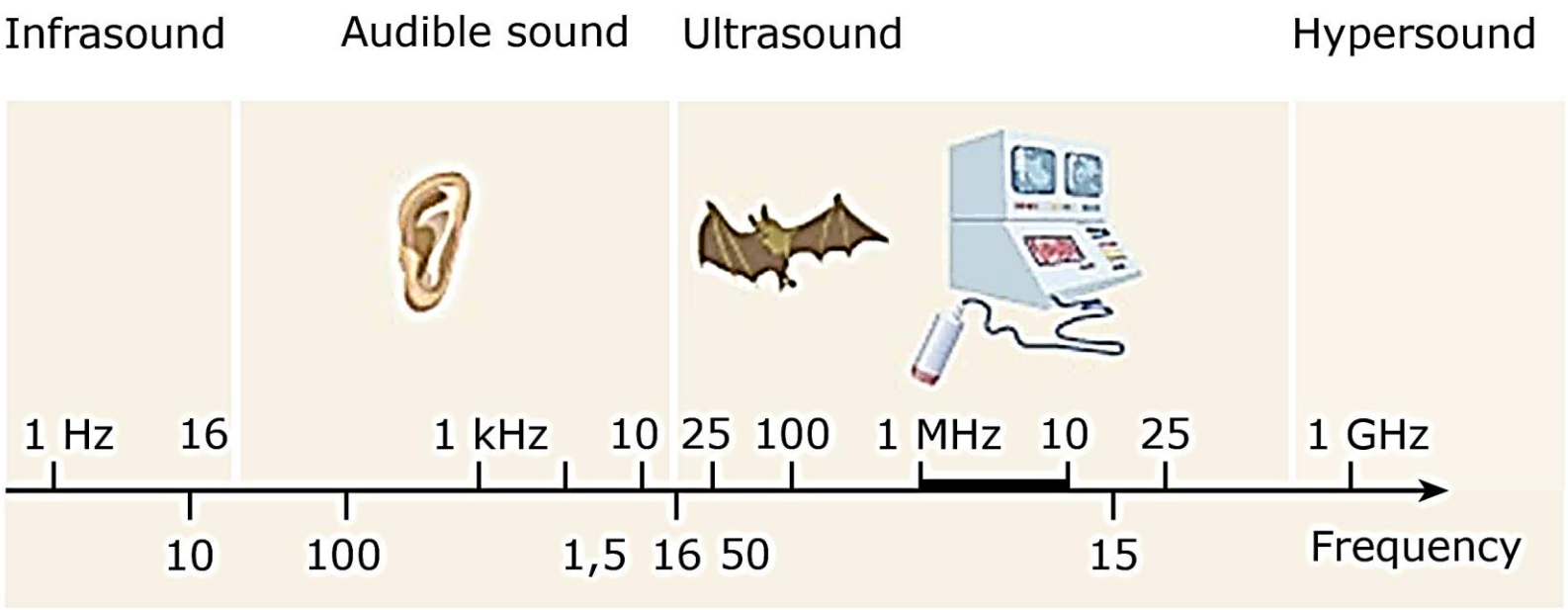


Rys.1. Ultradźwiękowy układ pomiarowy do wyznaczania prędkości fali ultradźwiękowej oraz gęstości cieczy w szerokim zakresie ciśnień i temperatur. Procesem pomiarowym steruje program komputerowy napisany w języku C++.

Zastosowanie fal ultradźwiękowych do badania innych rodzajów żywności

1. Produkty mięsne: a) zawartość tłuszczu, b) zawartość wody, c) zawartość soli
2. Produkty mleczarskie: a) proces dojrzewania serów, b) zawartość tłuszczu
3. Czekolady: a) krystalizacja masła kakaowego
4. Alkohole: a) zawartość alkoholu, b) kontrola fermentacji piwa
5. Pieczywo i ciasta: a) właściwości (reologiczne) ciasta surowego
6. Owoce i warzywa: a) badanie przecierów pomidorowych, b) badanie dżemów

ZAKRESY CZĘSTOTLIWOŚCI FAL AKUSTYCZNYCH



Wyznaczanie parametrów fizykochemicznych olei przeprowadzamy najczęściej w zakresie częstotliwości od 1 MHz do 10 MHz.

FALE ULTRADŹWIĘKOWE

Fale ultradźwiękowe są to fale mechaniczne, które rozchodzą się w ciałach stałych, w cieczach oraz także (słabo) w gazach: $f > 16\ kHz$. Rozpatrujemy tutaj fale ultradźwiękowe o małej mocy ($< 1\ W/m^2$).

1. Fale podłużne objętościowe
2. Fale poprzeczne objętościowe

3. Fale powierzchniowe

   a) fale Love'a (ścinania)

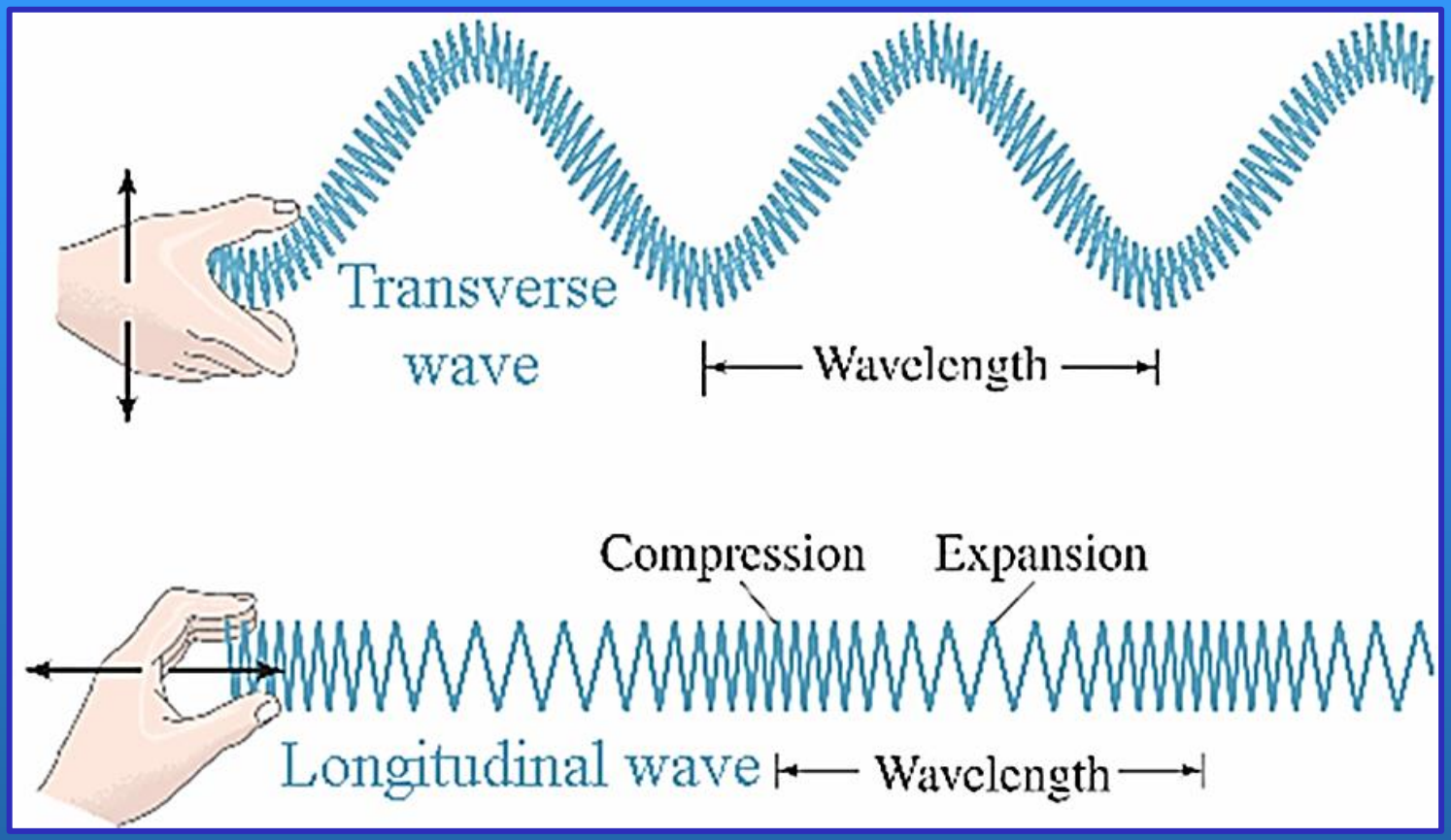
   b) fale Rayleigha

4. Fale (Lamba) płytowe
5. Fale Stoneleya
6. Fale Sezawy

ILUSTRACJA ROZCHODZENIA SIĘ FAL AKUSTYCZNYCH

Poprzeczne fale objętościowe

Podłużne fale objętościowe



Rys.2. Rodzaje fal objętościowych.

ILUSTRACJA ROZCHODZENIA SIĘ FAL AKUSTYCZNYCH

Fale powierzchniowe:

a) typu Love'a

(badanie lepkości oleju)

b) typu Rayleigha

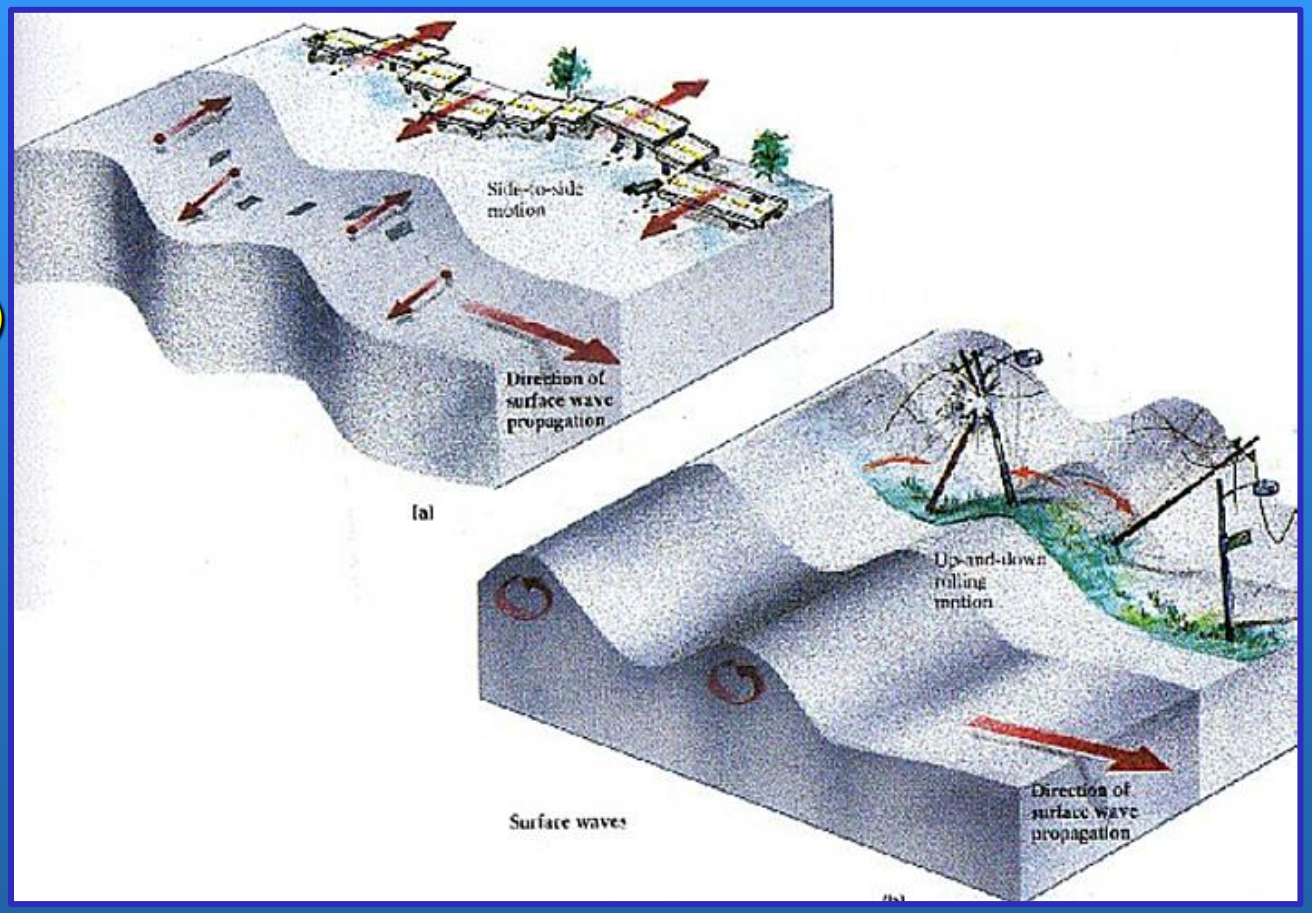


Fig.3 Rodzaje akustycznych fal powierzchniowych.

WIELKOŚCI CHARAKTERYZUJĄCE FALE ULTRADŹWIĘKOWE

1. Amplituda fali A
2. Długość fali λ
3. Częstotliwość f
4. Prędkość rozchodzenia się fali
   a) fazowa c
   b) grupowa c_{gr} = prędkość z którą przenosi się energia fali
5. Tłumienie fali α

$$c = \lambda \cdot f$$

$$c = 1000\, m/s$$

Długość fali λ	Częstotliwość f
1 mm	1 MHz = 10^6 Hz
1000 m	1 Hz

OPIS FAL ULTRADŹWIĘKOWYCH

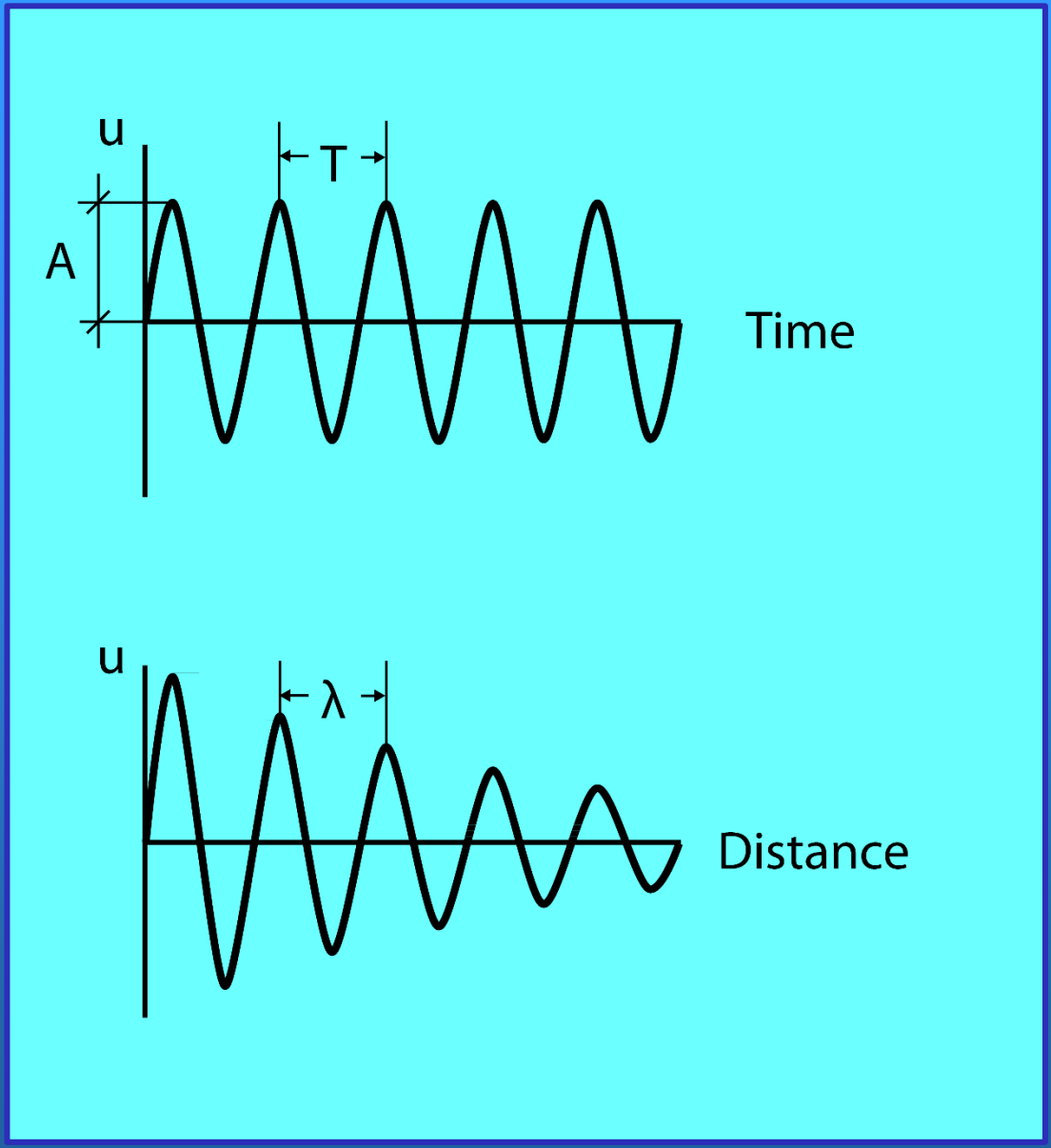
Ruch cząstki w ustalonym punkcie ośrodka.

T = okres

A = amplituda fali

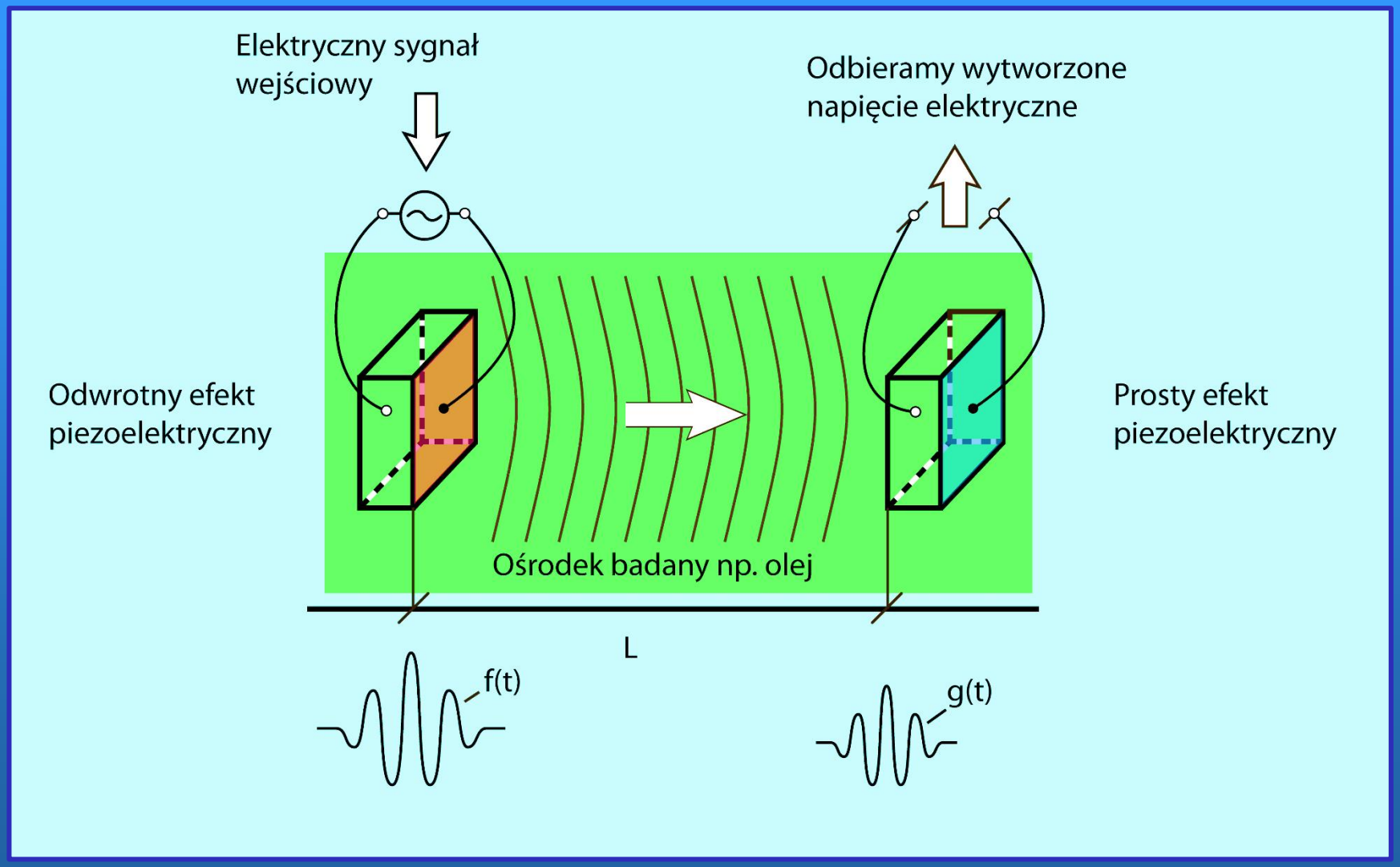
Obraz wychylenia cząstek w ustalonej chwili czasu.

λ = długość fali



Rys.4. Zależność czasowa i przestrzenna ruchu falowego.

GENERACJA I ODBIÓR SYGNAŁÓW ULTRADŹWIĘKOWYCH



Rys.5. Przetworniki ultradźwiękowe: nadawczy i odbiorczy.

JAK MIERZYMY PRĘDKOŚĆ FALI ULTRADŹWIĘKOWEJ

1. Prędkość rozchodzenia się fali mierzymy ze wzoru:

$$c = \frac{L}{t}$$

gdzie: L jest drogą, którą pokonuje mierzona fala,

t jest czasem przebiegu fali drogi o długości L

Czas t nazywamy jest czasem przelotu TOF (Time-of-Flight)

2. Do wyznaczania TOF stosujemy metodę korelacji wzajemnej.

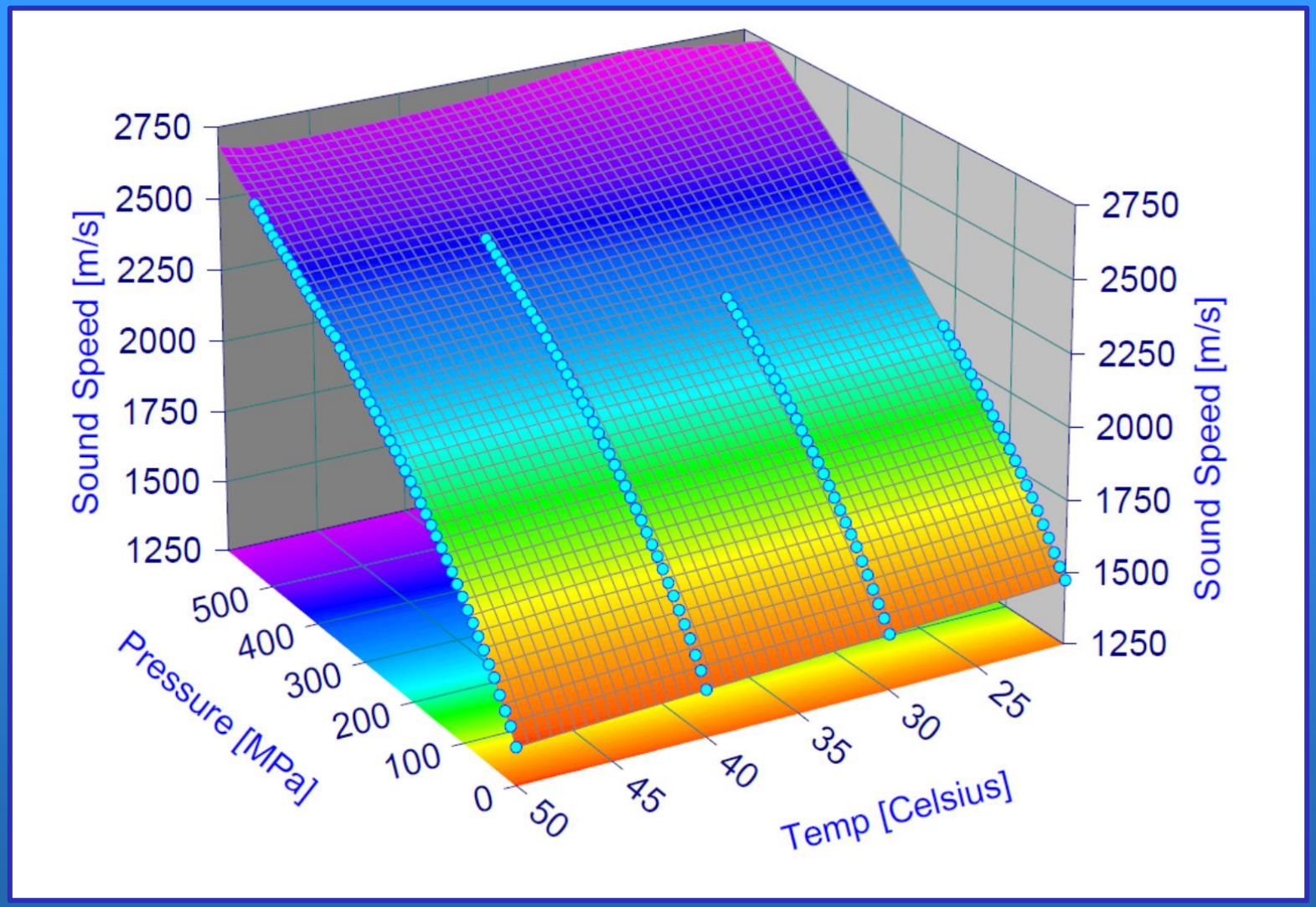
$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot g(t+\tau) d\tau \quad ;$$

Max $h(t)$ wyznacza czas przelotu TOF

Podobne metody stosowane są w technice radarowej.

W ten sposób możemy osiągnąć bardzo duże dokładności pomiaru

Prędkości fali (np. rzędu 0.1%).



Rys.6. Zależność prędkości podłużnej fali ultradźwiękowej c w oleju DAG (diacylglycerol) od ciśnienia i temperatury (p, T).

ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY PARAMETRAMI FIZYKOCHEMICZNYMI OLEI A PRĘDKOŚCIĄ FALI ULTRADŹWIĘKOWEJ

1. Prędkość fali ultradźwiękowej zależy od właściwości fizycznych ośrodka, w którym rozchodzi się fala:

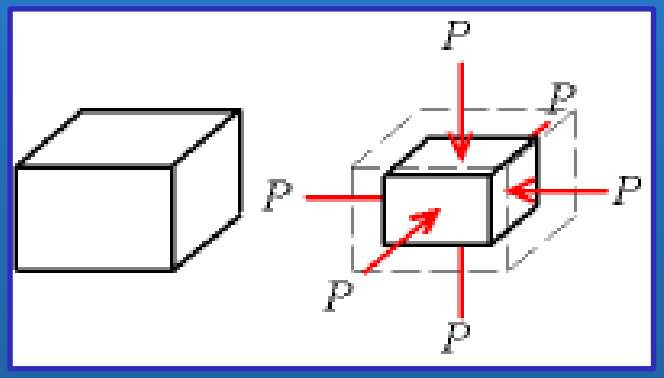
$$\beta_a = \frac{1}{K} = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\beta_a \cdot \rho}} \quad ; \quad K = \rho\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

gdzie: K jest modułem objętościowym oleju,

ρ jest gęstością cieczy (oleju),

β_a jest ściśliwością adiabatyczną oleju cieczy



Znajomość K jest ważna w biopaliwach. Wtryskiwacze typu Common rail: > 200 MPa

PRĘDKOŚĆ FALI ULTRADŹWIĘKOWEJ

Z pomiaru prędkości fali ultradźwiękowej w oleju możemy wyznaczyć:

1. • długość łańcucha
2. • stopień nienasycenia
3. • fałszowanie olejów i ich mieszanin
4. • jakość
5. • skład
6. • czystość
7. • stopień krystalizacji
8. • zawartość tłuszczu (w fazie stałej) (SFC)
9. • przemiany fazowe (liquid to crystal-like)

WYSOKOCIŚNIENIOWE METODY PRZETWARZANIA I KONSERWACJI ŻYWNOŚCI

ZALETY:

1. Zachowanie barwy, smaku i zapachu przetwarzanej żywności
2. Zwiększenie trwałości produktu
3. Nie powoduje spadku ilości witamin
4. Nie wywołuje deformacji (zmiany kształtu) przetwarzanego produktu
5. Produkty zachowują właściwości odżywcze i smakowe
6. Zachowanie tekstury

Oliwa (olej z oliwek), olej słonecznikowy, olej z pestek winogron

oraz olej z orzeszków ziemnych poddawane są ciśnieniu do 700 MPa (Kadam 2012, Food Processing & Technology).

Dlaczego znajomość parametrów fizykochemicznych olei w szerokim zakresie ciśnień oraz temperatury jest ważna

1. Modelowanie matematyczne oraz optymalizacja wysokociśnieniowych procesów technologicznych przetwarzania oraz konserwacji żywności
2. Projektowanie (konstruowanie) aparatury oraz urządzeń przetwórczych
3. Modelowanie wysokociśnieniowych przemian fazowych w olejach oraz ich kinetyki
4. Modelowanie matematyczne oraz numeryczne wysokociśnieniowych procesów technologicznych umożliwia redukcję liczby czasochłonnych i uciążliwych eksperymentów

Niestety, nadal brak jest kompletnych danych na temat zmian parametrów fizykochemicznych olejów w zakresie dużych ciśnień, dla różnych wartości temperatur.

ZALETY METOD ULTRADŹWIĘKOWYCH W ZAKRESIE WYSOKICH CIŚNIEŃ

1. Głowicę pomiarową (np. do pomiaru prędkości fali) można umieścić w komorze wysokociśnieniowej (długość rzędu kilku cm)
2. Brak części ruchomych
3. Są względnie proste
4. Pomiar jest szybki (natychmiastowy)
5. Są względnie tanie
6. Są dokładne
7. Dają się skomputeryzować
8. Można je zautomatyzować

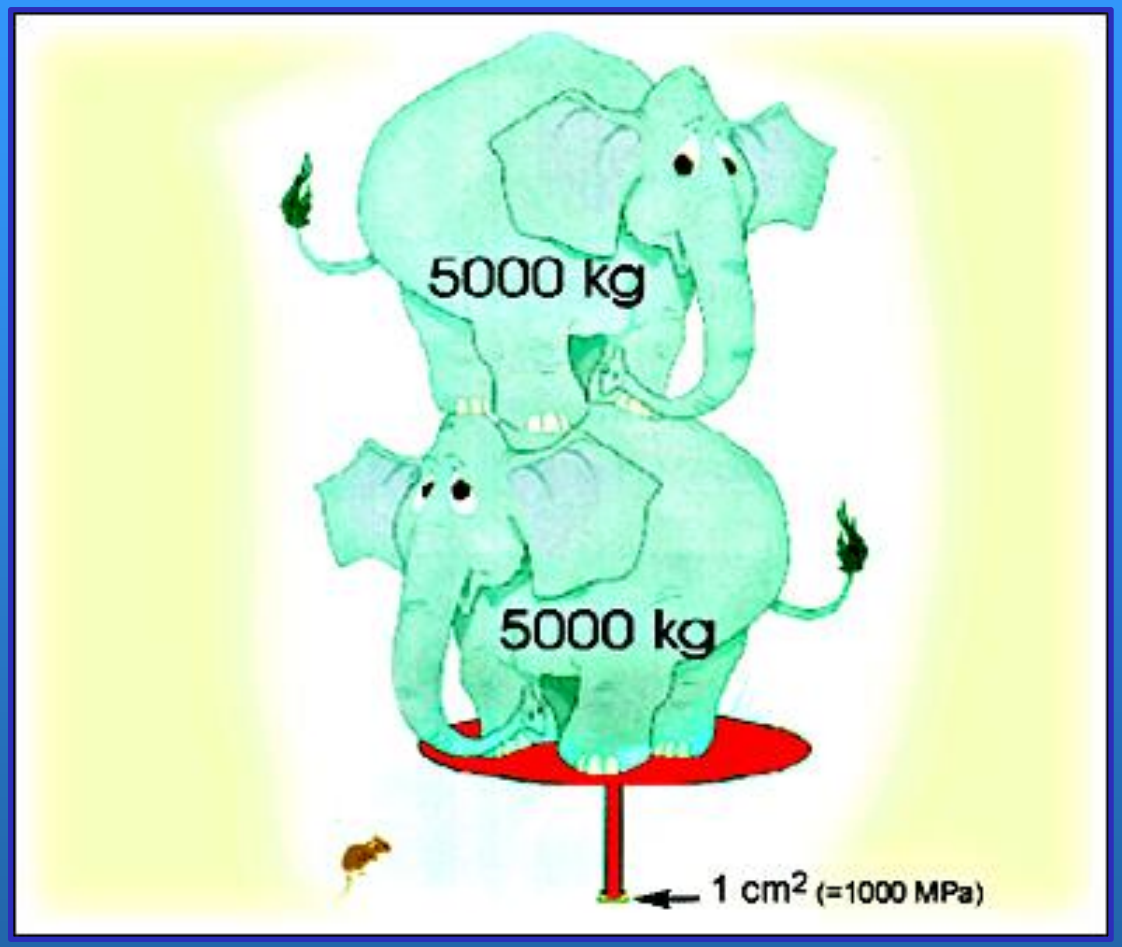
CO TO SĄ WYSOKIE CIŚNIENIA

1. Ciężar dwóch słoni na jeden cm^2

   p = 1 GPa (1000 MPa)

2. Dno Rowu Mariańskiego

   p = 110 MPa = 0.11 GPa



Rys.7. Ilustracja ciśnienia 1 GPa.

Wykresy parametrów fizykochemicznych olei w zakresie dużych ciśnień

1. Napięcie powierzchniowe

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = 6.33 \cdot 10^{-10}\, \rho(p,T) \cdot c(p,T)^{3/2} \qquad [N/m]$$

2. Współczynnik rozszerzalności cieplnej

$$\alpha_p(p,T) = \frac{-1}{\rho(p,T)} \left(\frac{\partial \rho(p,T)}{\partial T}\right)_p \qquad [1/K]$$

3. Ściśliwość adiabatyczna

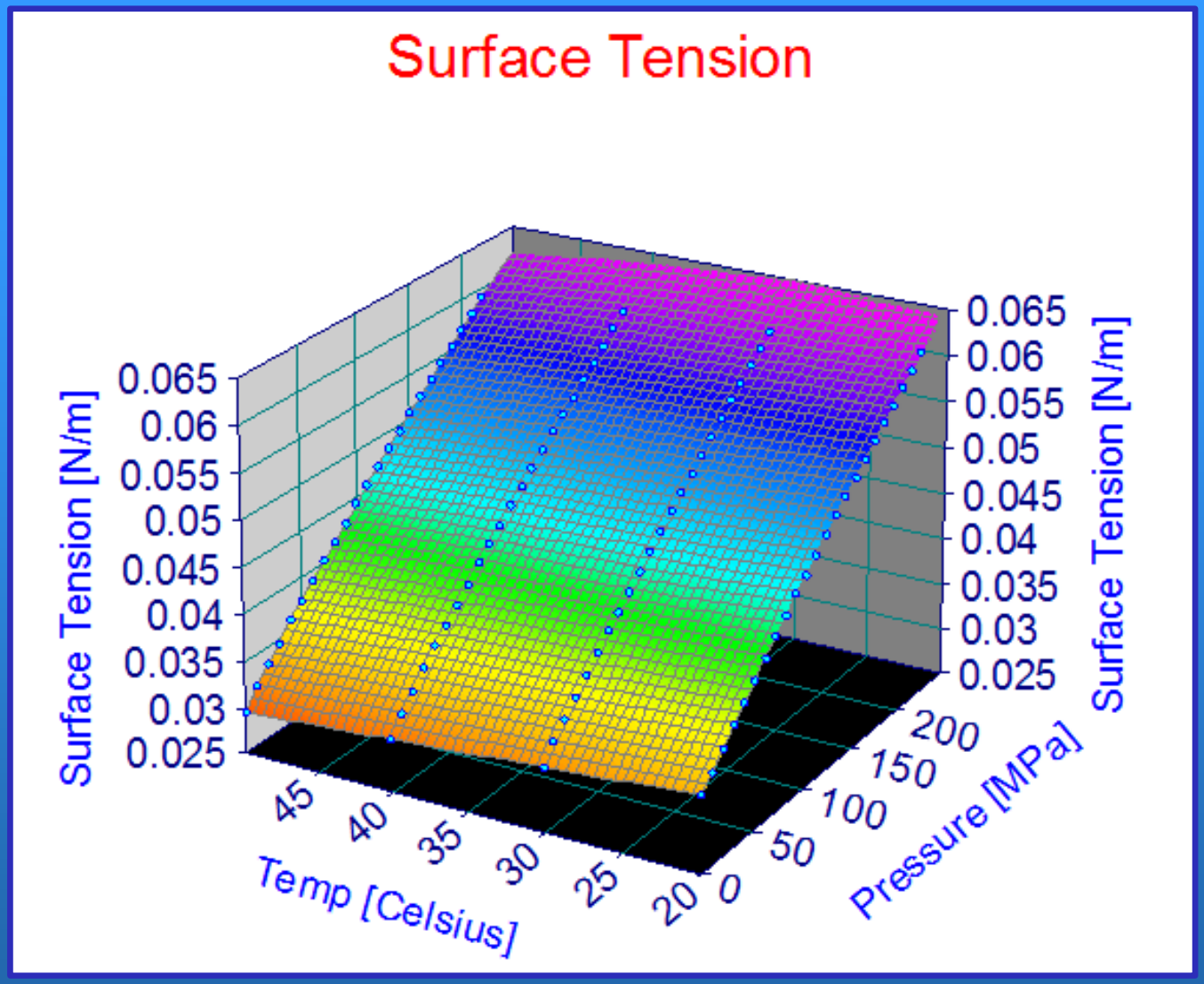
$$\beta_a(p,T) = \frac{1}{\rho(p,T) \cdot c^2(p,T)} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S \qquad [1/Pa]$$

4. Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem

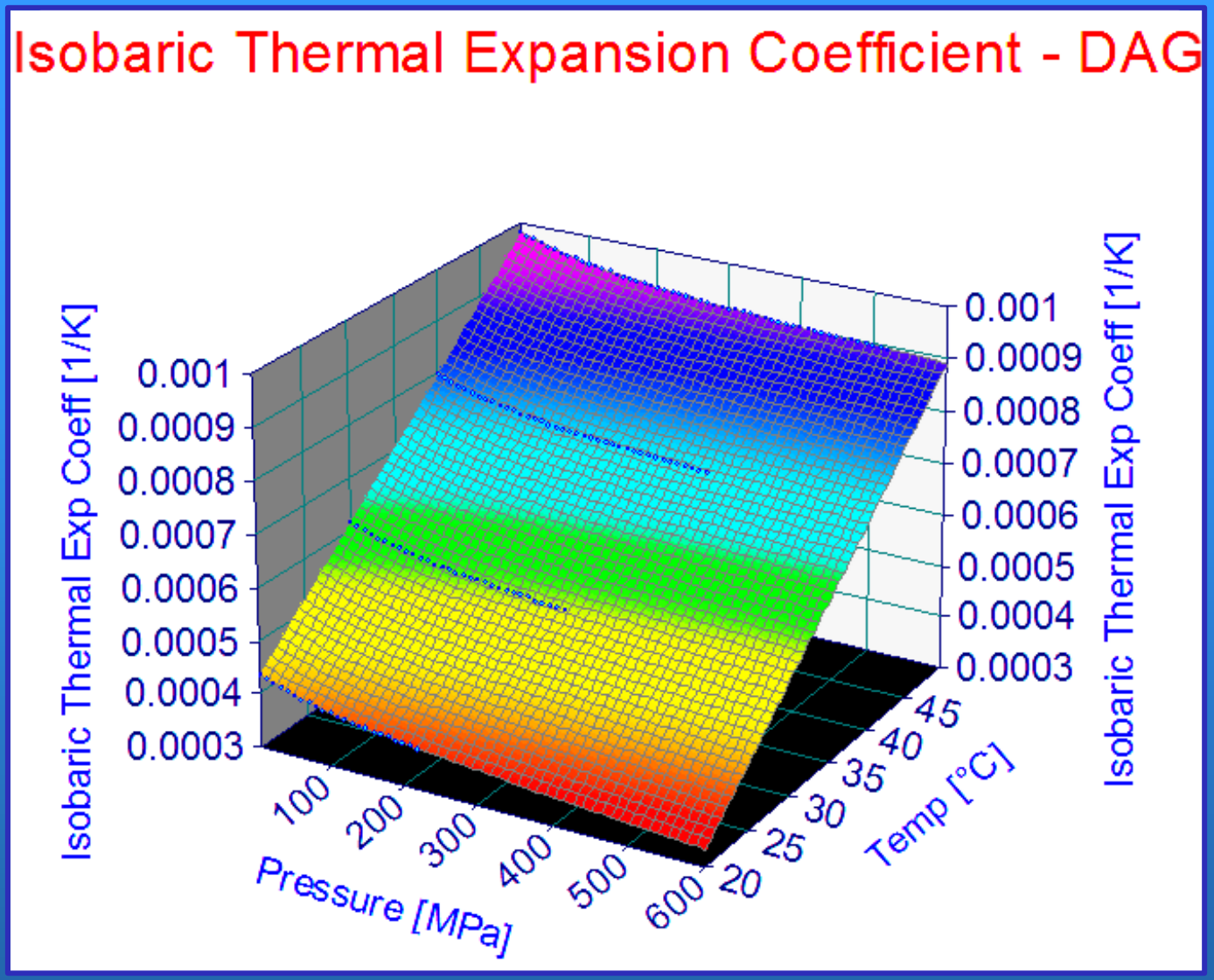
$$c_p(p,T) = \frac{T\, \alpha_p^2(p,T)}{\rho(p,T) \cdot (\beta_T - \beta_a)} = \frac{dQ}{dm \cdot dT} \qquad [J/K\, kg]$$

5. Współczynnik przewodzenia ciepła

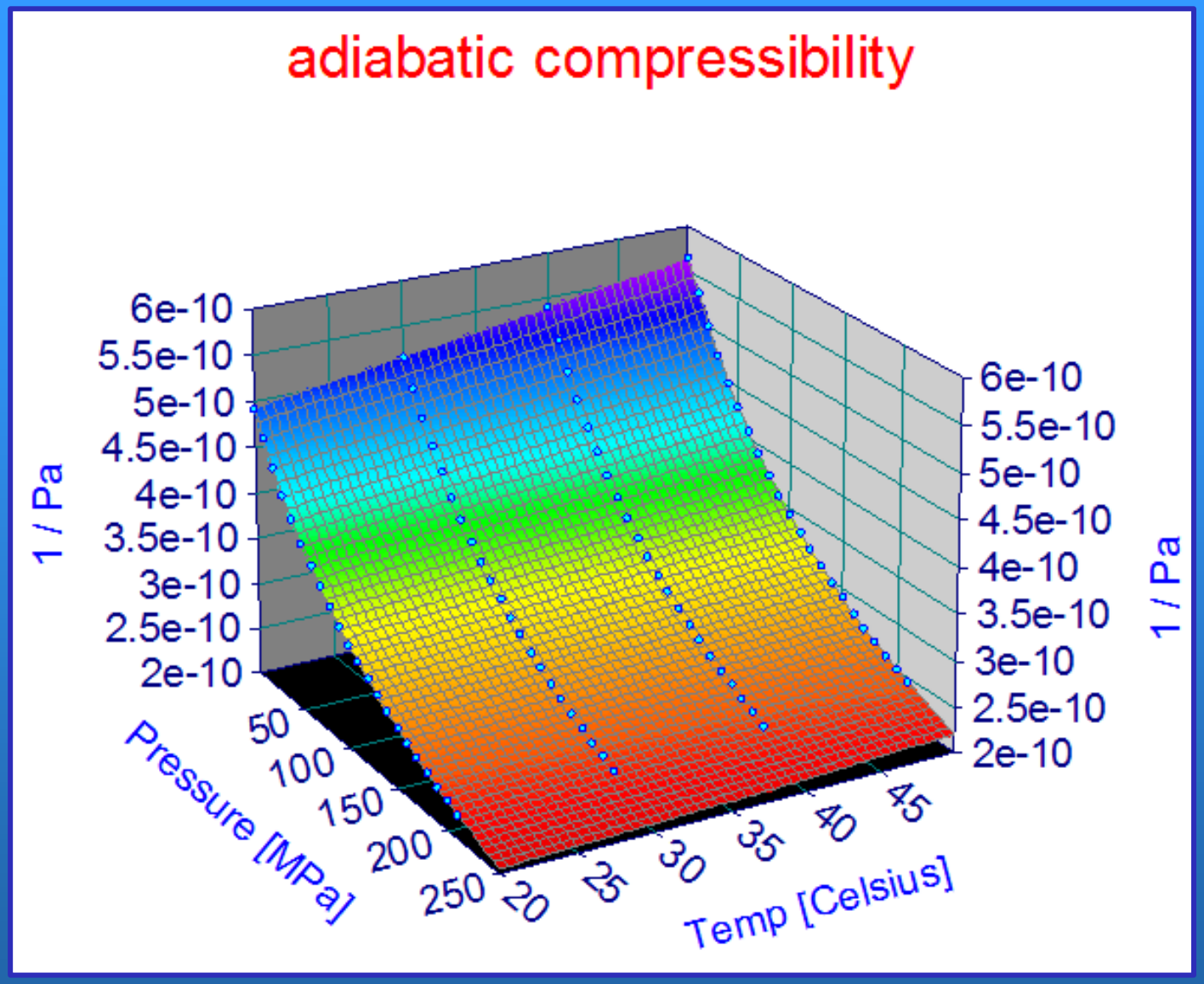
$$k = 3 \left(\frac{N}{V}\right)^{3/2} \cdot c = \frac{dQ}{dA \cdot \left|\frac{dT}{dx}\right|} \qquad [J/Km]$$



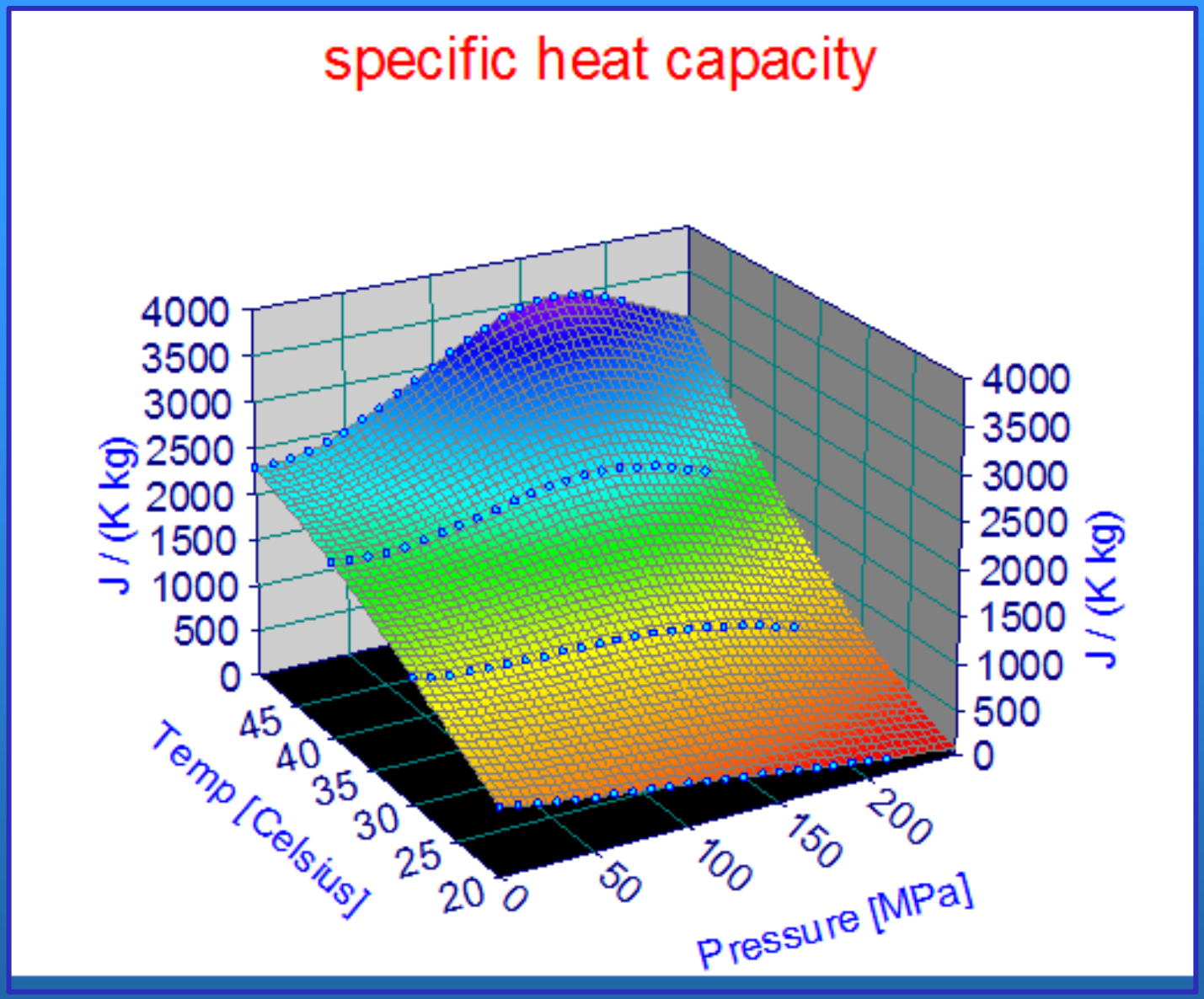
Rys.8. Zależność napięcia powierzchniowego σ oleju DAG od ciśnienia i temperatury.



Rys.9. Zależność współczynnika rozszerzalności cieplnej α_p oleju DAG od ciśnienia i temperatury.



Rys.10. Zależność ściśliwości adiabatycznej β_a oleju DAG od ciśnienia i temperatury.



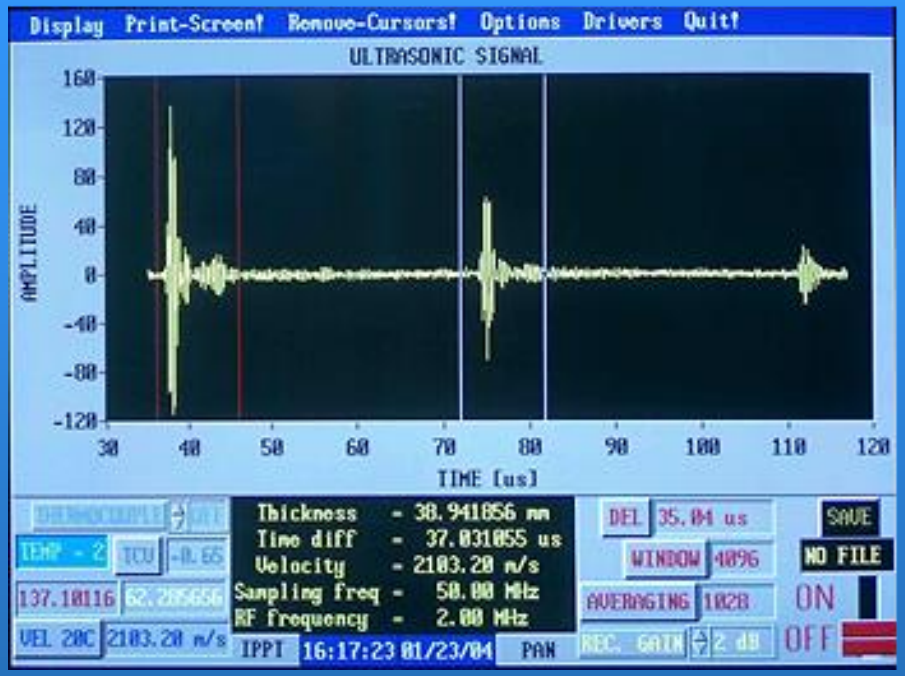
Rys.11 Wykres ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem c_p oleju DAG jako funkcja ciśnienia i temperatury.

POMIAR LEPKOŚCI OLEJÓW JADALNYCH POD DUŻYM CIŚNIENIEM

1. Fala Love'a

2. Metody klasyczne np.:

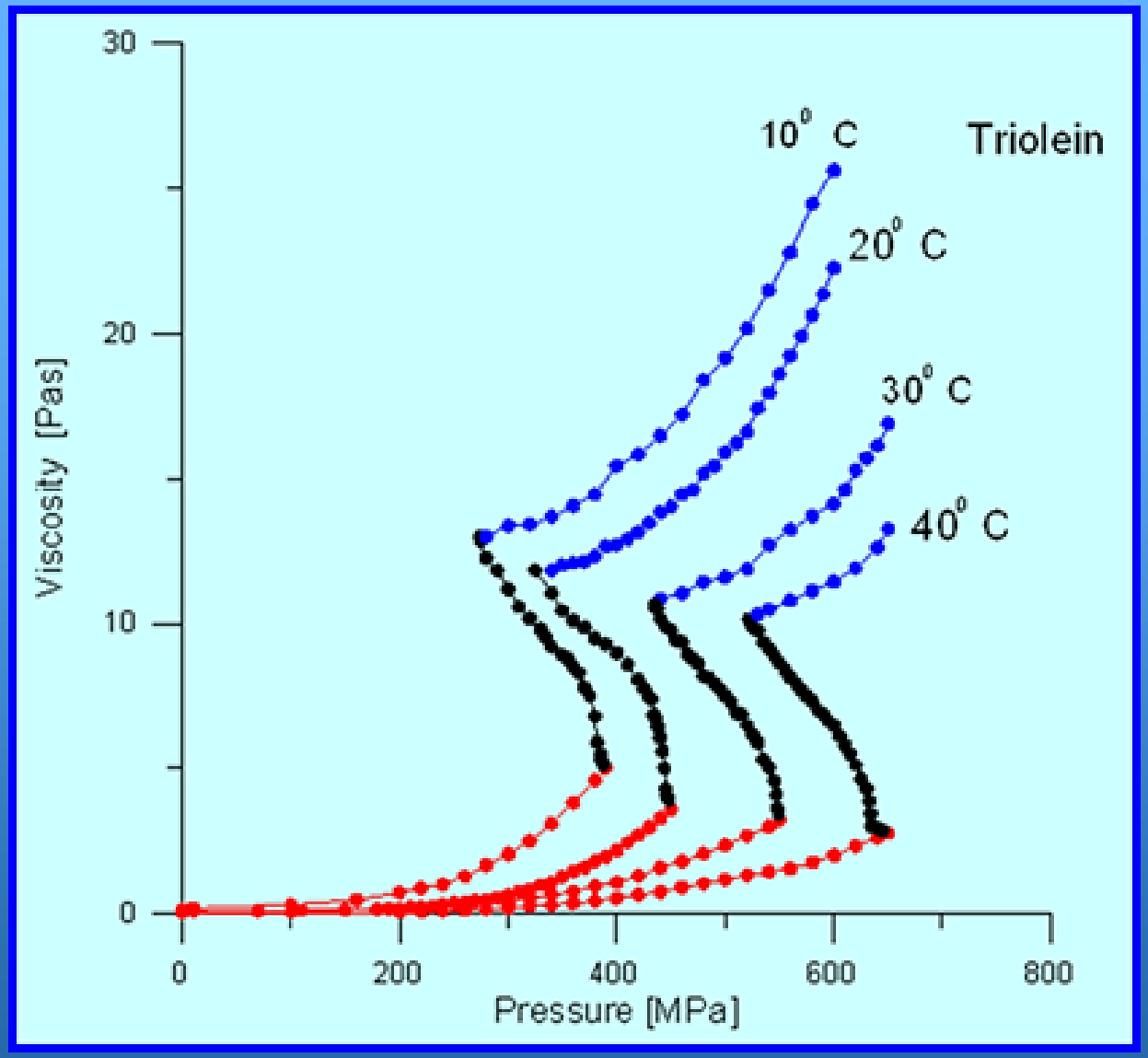
a) Brookfielda
b) Spadająca kulka
c) Kapilarna



Rys.12. Impulsy ultradźwiękowej fali Love'a

Nowa metoda pomiaru lepkości:

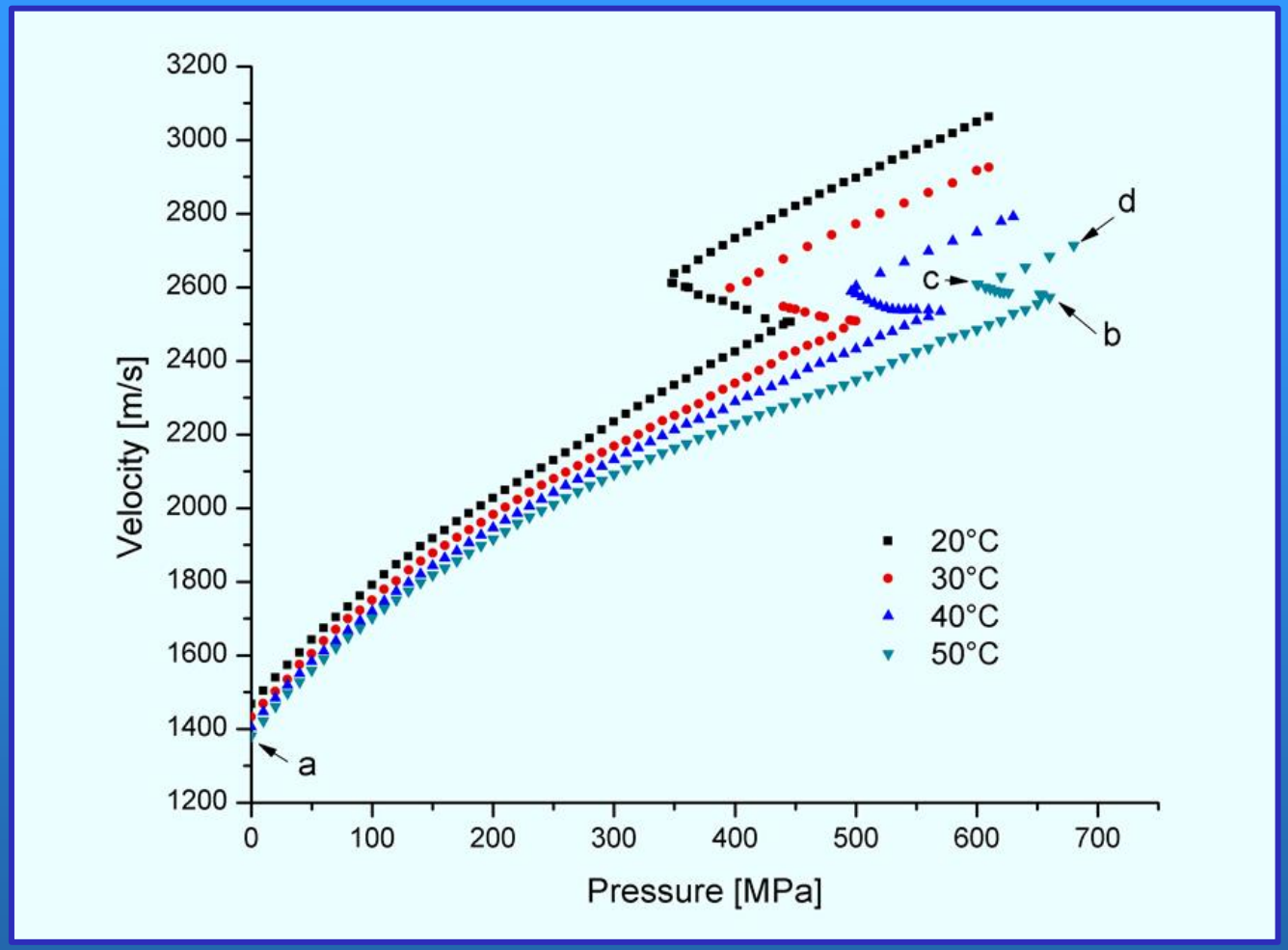
Review of Scientific Intruments, 75, 2362-2367, (2004).
Review of Scientific Intruments, 79, 026109, (2008).



Rys.13. Zależność lepkości η oleju TAG od ciśnienia i temperatury. $f = 2\ MHz$.

PRZEMIANY FAZOWE W OLEJACH

1. Zig-Zagi



Rys.14. Zależność prędkości fazowej fali ultradźwiękowej c w oliwie (Olej oliwkowy, olej z oliwek, syn. oliwa (łac. Oleum Olivarum)) od ciśnienia i temperatury, $f = 5\ MHz$.

PRACE WŁASNE

Food and Bioprocess Technology, (2017) 10: 358-369, 35 Punktów.

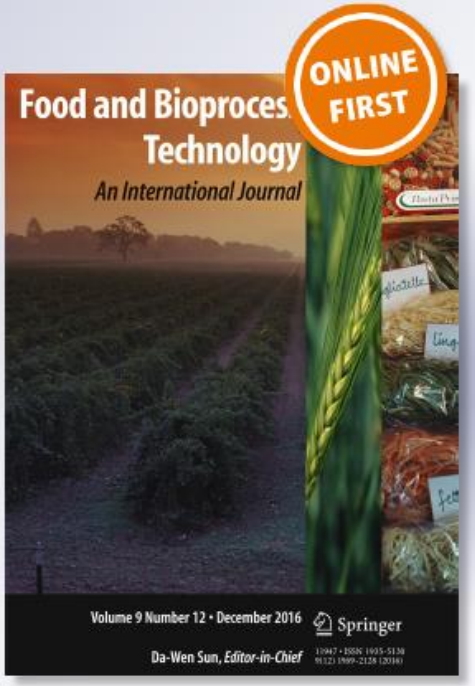
Evaluation of High-Pressure Thermophysical Parameters of the Diacylglycerol (DAG) Oil Using Ultrasonic Waves

P. Kiełczyński, M. Szalewski, A. Balcerzak, K. Wieja, A. J. Rostocki & S. Ptasznik

Food and Bioprocess Technology
An International Journal

ISSN 1935-5130

Food Bioprocess Technol
DOI 10.1007/s11947-016-1827-6

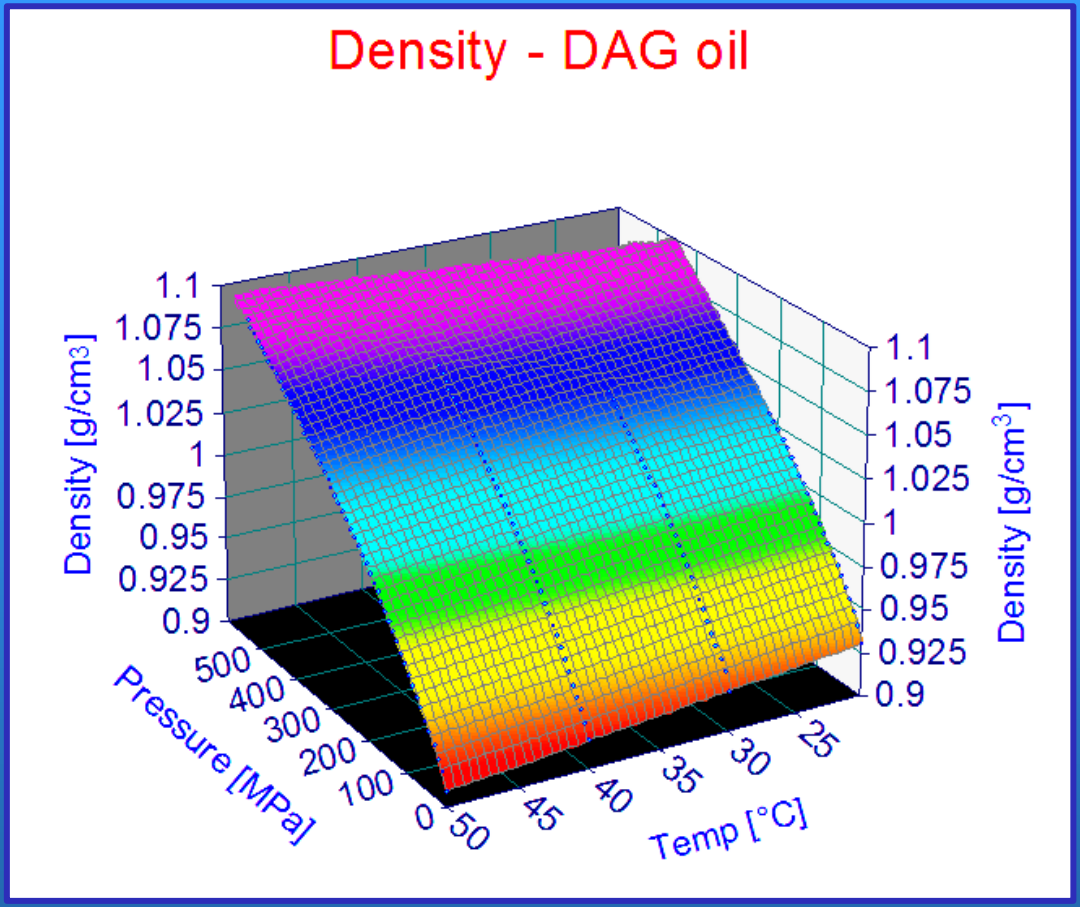


Springer

Aproksymacja gęstości oleju DAG wzorem analitycznym - zależnością Tammanna – Taita.

Równanie stanu.

$$\rho(p,T) = \frac{\rho_0 + A_3(T-T_0) + A_4(T-T_0)^2}{1 - A_0 ln\left(\frac{A_1 e^{-A_2(T-T_0)} + p}{A_1 e^{-A_2(T-T_0)} + p_0}\right)}$$

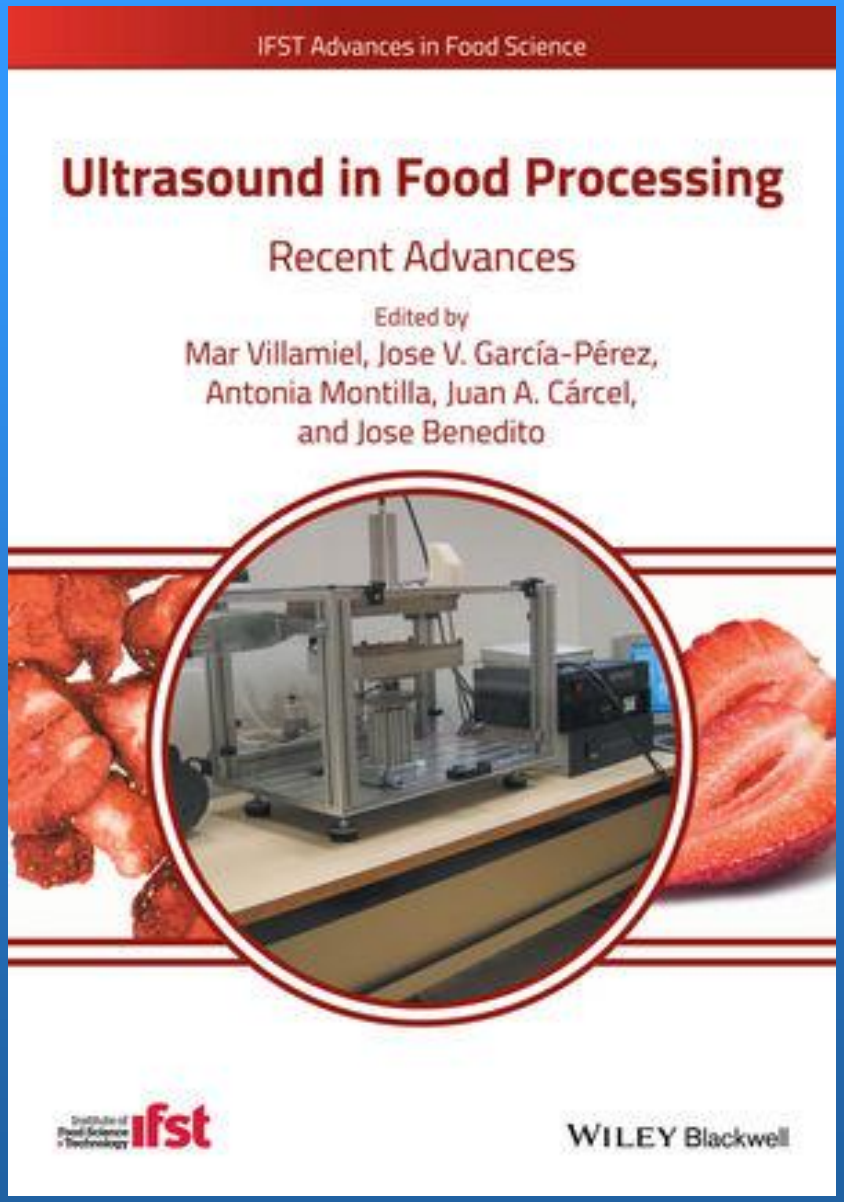


Rys.15. Zależność gęstości ρ oleju DAG od ciśnienia i temperatury.

Chapter 5.

- **The Application**
- **of Ultrasonics for Oil**
- **Characterization (2017)**
- P. Kiełczyński
- *Institute of Fundamental Technological*
- *Research, Polish Academy of Sciences*
- *ul. Pawińskiego 5B, 02–106, Warsaw,*
- *Poland*

Wydawnictwo: Wiley – USA.



Nasze prace są nowatorskie i znajdują uznanie w literaturze światowej

Food Engineering Reviews, 8 4 (2016) 393-413, (45 punktów).

„High Pressure Processing Effects on Lipids Thermophysical Properties and Crystallization Kinetics”

Musfirah Zulkurnain, Farnaz Maleky,

V. M. Balasubramaniam,

Ohio State University, USA

Cytowania:

1. Dr inż. A. Rostocki = 18
2. Prof. P. Kiełczyński = 8
3. Prof. S. Ptasznik = 6