

**dr hab. inż. Piotr Owczarz, prof. uczelni**

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
Politechnika Łódzka

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Kacpra Kaczmarczyka pt. „Analiza właściwości reologicznych wybranych strukturalnych płynów spożywczych w warunkach *in situ*”**

**Promotor pracy: dr hab. inż. Paweł Ptaszek, prof. uczelni**

Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie Wydział Technologii Żywności

Podstawą prawną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie.

### 1. Przedmiot i zakres pracy

Rozwój przemysłu i nowoczesnych technologii stosowanych w procesach przetwórczych wpływa na maksymalne wykorzystanie surowców przy minimalizacji nakładów energetycznych. Takie postawienie problemu wiąże się z kilkoma problemami:

- konieczna jest dokładna wiedza o właściwościach fizykochemicznych surowców, półproduktów oraz produktów,
- monitorowanie przemian zachodzących w surowcach i produktach podczas procesu produkcyjnego konieczne w przypadku kontroli jego prawidłowości jak i automatyzacji,
- opracowanie procedur, dobór czujników oraz całych układów pomiarowych niezbędnych do optymalnego sterowania procesami przetwórczymi.

Jednym z ważniejszych parametrów procesowych podczas przetwarzania surowców i otrzymywania produktów płynnych jest poznanie ich właściwości reologicznych. Wpływają one na zachowania hydrodynamiczne przepływających płynów, a w szczególności cieczy, które charakteryzują się większą lepkością, a często także właściwościami nienewtonowskimi. Znajomość charakterystyki reologicznej oraz zmian tych właściwości w trakcie procesu może być

czułym wskaźnikiem stanu procesu a jednocześnie są one kluczowe ze względu na efektywność, energochłonność i wydajność procesu technologicznego. Obecnie obserwuje się duże zainteresowanie badaniami reologicznymi zarówno na poziomie naukowym jak i na poziomie ich zastosowań w warunkach przemysłowych. Coraz większa liczba producentów inwestuje w zaplecze do badań reologicznych, zarówno na poziomie kontroli jakości, rozwoju i innowacji oraz na poziomie samego procesu wytwórczego i wykorzystania badań w układach sterowania procesami. Podstawowe założenia reometrii procesowej przedstawił J.M. Dealy [Challenges in process rheometry, Rheol Acta 29:519-522 (1990)]. Powszechnie stosowane są metody monitorowania właściwości reologicznych cieczy z wykorzystaniem przyrządów i układów zainstalowanych bezpośrednio w linii produkcyjnej (*on-line*) lub wykorzystuje parametry procesowe (*in-line*) np.: moc mieszania, spadek ciśnienia w instalacji, określone bezpośrednio w warunkach procesu technologicznego. Najprostszą i najczęściej wykorzystywaną jest metodą związana z pomiarem spadku ciśnienia podczas przepływu przez prostoliniowy odcinek rurociągu – reometria rurowa, która umożliwia kontrolę lepkości płynu bezpośrednio w przewodzie, w którym płyn się porusza lub wyznaczeniu pełnej krzywej płynięcia jeżeli istnieje możliwość zmian objętościowego natężenia przepływu. Innym sposobem monitorowania stanu płynu może być metoda pomiaru rozkładu prędkości przepływu w przekroju poprzecznym rurociągu z wykorzystaniem zjawiska Dopplera. Pomiaru takie mogą być realizowane w warunkach *in-line*, czyli bezpośrednio podczas procesu technologicznego, w miejscu w którym jest on przeprowadzany. Znajomość właściwości reologicznych lub ich zmian, uzyskana bezpośrednio w linii technologicznej, może stanowić fundament do optymalizacji sterowania procesem oraz przyspieszy proces podejmowania decyzji bez opóźnień, wywołanych pobraniem próbki i przeanalizowaniem jej w laboratorium na zewnętrznym przyrządzie pomiarowym (metoda *off-line*).

Głównym celem przedłożonej do recenzji pracy było przeprowadzenie badań właściwości reologicznych wybranych spożywczych płynów modelowych w warunkach *in situ* z wykorzystaniem prototypowego reometru kapilarno-rurowego w skali przemysłowej, wspomaganego ultradźwiękowym układem pomiaru profilu prędkości.

## 2. Treść i zakres rozprawy doktorskiej

Całość pracy ujęto redakcyjnie w ośmiu rozdziałach różniących się objętością. Praca liczy wraz z dodatkami 161 stron z czego właściwa rozprawa liczy 142 strony, a resztę stanowi spis rysunków, tabel i literatura.

We wstępie Doktorant scharakteryzował ogólnie problem badawczy czyli zagadnienie istoty zastosowania pomiarów reologicznych w procesach przemysłu spożywczego. Następnie w rozdziale drugim, zajmującym czterdzieści stron, przedstawił podstawowe definicje

obejmujące zagadnienia reologii, właściwości reologiczne płynów, metody pomiarów reometrycznych, pomiarom lokalnych prędkości przepływu za pomocą metod wykorzystujących zjawisko Dopplera. Rozdział drugi zakończono charakterystyką wybranych substancji strukturotwórczych oraz ich zastosowania w przemyśle spożywczym, które stanowiły płyny modelowe wykorzystywane podczas badań eksperymentalnych: karboksymetylocelulozy, gumy guar i gumy ksantanowej. Ponieważ przedmiotem pracy jest analiza właściwości reologicznych Autor w rozdziale 2.3 przedstawił najczęściej stosowane, podstawowe metody wyznaczania tych właściwości oraz krótko opisał zjawiska występujące podczas pomiarów z wykorzystaniem reometrów kapilarnych i ich wpływ na poprawność pomiarów: poślizg przy ścianie kapilary/rury, wpływ temperatury oraz wpływ odcinka wlotowego i wylotowego. W rozdziale tym Doktorant zaprezentował podstawowe wyprowadzenie równania opisującego profil prędkości jaki występuje w przewodzie o przekroju kołowym płynu, którego właściwości reologiczne można opisać modelem potęgowym. Równanie 2.24 wyprowadzono wychodząc od równania Hagena-Poiseuille'a, opisującego zależność pomiędzy objętościowym natężeniem przepływu  $Q$ , a spadkiem ciśnienia dla przepływu laminarnego, płynu newtonowskiego oraz uwzględniając poprawkę Rabinowitscha-Mooneya. Równanie wyprowadzono przyjmując następujące założenia: przepływ jest ustalony w czasie, izotermiczny i laminarny, płyn nie wykazuje anomalii czasowych (jest reologicznie stabilny) oraz nie występuje poślizg na ścianie przewodu.

Po przedstawieniu celu pracy w rozdziale trzecim Autor przedstawił stanowisko pomiarowe z uwzględnieniem jego budowy mechanicznej, wyposażenia w urządzenia oraz aparaturę pomiarową, oprogramowania sterującego i rejestrującego dane pomiarowe ze szczególnym uwzględnieniem procedury działania oprogramowania sterującego – rejestrującego LabView - Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench (National Instruments). Rozdział czwarty kończy się opisaniem metody kalibracji zbudowanego reometru rurowego. Kolejny rozdział – piąty – poświęcono na przedstawienie używanych materiałów badawczych oraz opisaniu metod pomiarowych uwzględniając m.in. rozpuszczalność stosowanych polisacharydów, pomiary prędkości rozchodzenia się dźwięku, charakterystykę molekularną polisacharydów, pomiary gęstości oraz metodę pomiarów właściwości reologicznych za pomocą reometrów: rurowego i rotacyjnego.

W najobszerniejszym rozdziale szóstym Doktorant przedstawił wyniki kolejnych pomiarów dotyczących wyznaczenia właściwości fizykochemicznych gliceryny i stosowanych wodnych roztworów dodatków spożywczych o różnych stężeniach oraz wyniki pomiarów właściwości reologicznych wykorzystywanych mediów wyznaczonych za pomocą reometru rotacyjnego i rurowego. Wyznaczył także w oparciu o uzyskane wyniki pomiarów

reologicznych profile prędkości (równanie 2.24) i porównał je z profilami otrzymanymi na drodze analizy fali dźwiękowej uzyskanymi na podstawie badań dopplerowskich.

Kolejne, końcowe dwa rozdziały poświęcone zostały podsumowaniu uzyskanych wyników połączonych z ich dyskusją oraz wnioskami ogólnymi i szczególnymi wynikającymi z przeprowadzonych badań i ich analizy.

Uważam, że przedmiot badań przedstawiony w rozprawie jest bardzo interesujący oraz w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawą doktorskim. Szczególnie interesujące jest wykorzystanie zjawiska Dopplera do wyznaczania profilu prędkości przepływającego medium ciekłego w przewodach, a odpowiednia analiza zjawiska pod względem fizycznym i jego opisem matematycznym mogłaby stworzyć podstawy wyznaczania właściwości reologicznych bez ingerencji w sam przepływ np. poprzez montowanie przepływomierzy i mierników ciśnienia.

### **3. Ogólna ocena merytoryczna pracy**

W pracy poruszony został bardzo interesujący i szeroko badany obecnie temat wykorzystania pomiarów reometrycznych do kontroli i sterowania procesów przemysłowych. Niestety w pracy nie udało mi się znaleźć jasno sformułowanej tezy badawczej, a określenie celu badań nie jest jasno przedstawione m.in. podpunkt „*próba modelowania właściwości reologicznych płynów spożywczych na podstawie otrzymanych danych pomiarowych*”. Praca ma raczej charakter raportu z przeprowadzonych badań niż dysertacji naukowej, ale ze względu na to, iż jest to w dzisiejszych czasach ogólnie panujący trend uwagę tę należy wiązać wyłącznie z moim subiektywnym odczuciem. Praca napisana jest w języku polskim. Język jest czytelny i przejrzysty jednak edycja pracy wykonana jest bardzo niestarannie. Stwierdziłem wiele uchybień zarówno w zakresie interpunkcji, braku liter na końcach wyrazów, stosowanie raz kropki raz (poprawnie) przecinków jako separatorów oddzielających części całkowite od ułamkowych, brak jednostek przy podawaniu wartości mierzonych lub obliczonych wielkości, nieścisłości w prezentowaniu bibliografii itp. Szczegółowo główne stwierdzone niedociągnięcia opiszę w dalszej części recenzji. Istotną niedogodnością dla czytelnika jest także stosowanie różnych oznaczeń dla tej samej wielkości fizycznej, przy jednoczesnym braku spisu oznaczeń. Tę ostatnią uwagę uważam za kluczową w przejrzystości zaprezentowania zagadnienia.

Za szczególne i kluczowe osiągnięcie pracy uważam zaprojektowanie i zbudowanie stanowiska doświadczalnego oraz opracowanie metody wyznaczenia profilu prędkości dla medium ciekłego przepływającego ruchem laminarnym w przewodzie o przekroju kołowym. Niedosyt pozostawia jedynie tylko jakościowa analiza tego zjawiska, bez próby wyznaczenia

właściwości reologicznych medium na tej podstawie – zgodnie z ostatnim punktem wymienionym w rozdziale 3. Cel i zakres pracy.

#### 4. Uwagi krytyczne ogólne

Wykonany przegląd literatury jest bardzo ograniczony, większość (poza kilkoma odnośnikami) zostało opublikowane przed rokiem 2015. Więcej niż połowa odnośników literaturowych dotyczy właściwości fizykochemicznych badanych hydrokoloidów i ich zastosowania w przemyśle spożywczym. Jednak wykorzystując dane literaturowe dotyczące właściwości reologicznych Doktorant nie podaje masy cząsteczkowej ani innych charakterystyk molekularnych omawianych w odpowiednim odnośniku literaturowym, a są one kluczowe dla porównania wyników własnych z literaturowymi. Szczególnie masa cząsteczkowa będzie miała istotny wpływ na wartość współczynników równania Ostwalda de Waele, a tym samym na wartości lepkości pozornej przy danej szybkości ścinania. Literatura dotycząca wyznaczenia profilu prędkości metodą analizy dopplerowskiej jest bardzo uboga. Odnosi się wrażenie, że jest to temat bardzo niszowy i mało eksplorowany, jednak jest to o tyle dziwne, że w ostatnich latach pojawiło się wiele prac opisujących to zagadnienie i kilka firm proponuje gotowe urządzenia pomiarowe zarówno możliwe do zastosowania w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. W pracy brak jest, pomimo wielu pozycji książkowych dotyczących tego zagadnienia, odnośników dotyczących klasycznych metod reometrycznych z zastosowaniem zarówno reometrii rotacyjnej jak i kapilarnej. Jest to o tyle zastanawiające, że główną część pracy zajmuje opis pomiarów oraz prezentacji wyników z reometru kapilarnego (*in-line*) i porównania ich wynikami uzyskanymi w układzie pomiarowym reometru rotacyjnego (*off-line*).

Właśnie brak dokładnego przeglądu literatury w zakresie sposobów prowadzenia pomiarów reometrycznych oraz analizy ich wyników, szczególnie w przypadku reometru rurowego uważam za najslabszą część pracy. W szczególności:

- brak jest przedstawionego jasno algorytmu przedstawiającego sposób analizy, lub „obróbki” jak pisze Doktorant, wyników pomiarów,
- z danych przedstawionych w podrozdziale 5.3.5 oraz w tabeli 6.3 wynika, że wartość szybkości ścinania w obu układach reometrycznych była taka sama; na tej podstawie Doktorant zestawiał wyniki w celu ich porównania i potwierdzenia poprawności wykonania pomiarów (rozdział 7, rysunek 7.1); uważam takie postępowanie za błędne, w przypadku reometru rurowego i płynu nienewtonowskiego, rozrzedzanego ścinaniem (taki charakter miały media doświadczalne poza gliceryną) przepływ, szczególnie w obszarze przysięciennym odbywa się z prędkością znacznie większą niż w przypadku gdyby płynął płyn newtonowski – nie można więc wyznaczyć szybkości ścinania z prostej zależności

$8\nu/d$  i należy zastosować poprawkę opartą na równaniach Rabinowitcha-Mooneya oraz Metznera i Reeda; dla płynu spełniającego model potęgowy gdy  $n < 1$  spowoduje to wzrost rzeczywistych, panujących w przewodzie szybkości ścinania,

- brak jest podanej zależności na wartość liczby Reynoldsa uwzględniającej charakter nienewtonowski (płyn spełniający model potęgowy) zaproponowanej przez Metznera-Reeda, jedynie przy równaniu 2.20 Autor podaje podstawową definicję liczby Reynoldsa – może określić tylko specyficzną jej wartość dla konkretnej wartości lepkości pozornej, zależnej od szybkości ścinania, a ta jak napisałem wyżej jest obciążona błędem.

## 5. Uwagi krytyczne szczegółowe

- Str. 8, akapit 4: Autor pisze „*Analiza i graficzna reprezentacja zachowania płynów nienewtonowskich dokonywana jest w oparciu o tzw. krzywą płynięcia. Zależność ta może być przedstawiona w dwóch typach układów współrzędnych:  $\tau(\dot{\gamma})$  lub  $\mu(\dot{\gamma})$* ”; w rzeczywistości większość w pozycji literaturowych wyróżnia się krzywą płynięcia, czyli zależność  $\tau(\dot{\gamma})$  oraz krzywą lepkości  $\mu(\dot{\gamma})$ .
- Str. 22, podrozdział 2.3.2: mylnie zdefiniowano przepływ wleczony w układzie pomiarowym reometru rotacyjnego Taylora i Couette’a jako zależny od sposobu pomiaru momentu skręcającego; w rzeczywistości przepływ wleczony zdefiniowany jest jako przepływ ścinający pomiędzy dwoma równoległymi płytami, a w przybliżeniu, przy bardzo małej szczelinie w stosunku do promienia cylindra, może być zastąpiony ścinaniem w szczelinie układu pomiarowego reometru rotacyjnego, przy czym rozróżniamy klasyczny przepływ Couette’a z wirującym zewnętrznym cylindrem (dla którego zostały wyprowadzone równania pozwalające wyznaczyć, w oparciu o mierzone częstość obrotową i moment skręcający, szybkość ścinania i naprężenie styczne na powierzchni wewnętrznej, nieruchomego cylindra czyli wielkości konieczne do wykreślenia krzywej płynięcia) oraz przepływ Searle’a z wirującym cylindrem wewnętrznym, na powierzchni którego wyznaczone jest jednocześnie naprężenie ścinające, istnieje przepływ a raczej niestabilność Couette’a-Taylora wykorzystywana w procesach intensyfikacji wymiany masy, ale nie może być uznana za reometrycznie poprawny sposób pomiaru .
- Str. 102, rysunek 6.19: przedstawione krzywe płynięcia i lepkości mają niemonotoniczny przebieg, świadczy to albo o zakłóceniu przepływu laminarnego albo o zmianie strukturalnej zachodzącej w badanym medium, nie można wobec tego traktować pomiaru jako reometrycznego i wyznaczać jednych wartości parametrów  $n$  i  $K$  dla całego zakresu szybkości ścinania. Ciekawe jest także, dlaczego przebiegi krzywych modelowych – dla zależności  $\eta = f(\dot{\gamma})$  – wyznaczone na podstawie podobnych przebiegów punktów doświadczalnych, mają raz charakter krzywej wklęsłej a raz wypukłej w zależności od tego

czy opisywane są zależności otrzymane przy rosnących a w drugim przypadku przy malejących szybkościach ścinania.

- Str. 141, rozdział 8.1 pkt. 4 – przedstawiony wniosek nie jest poparty pomiarami zaprezentowanymi w pracy; Autor nie wyznaczał właściwości reologicznych w oparciu o pomiary ultradźwiękowe, a jedynie porównywał uzyskane z tych pomiarów profile prędkości z profilami wyznaczonymi na podstawie równania 2.24; jednocześnie dobrą zgodność uzyskano jedynie dla płynu newtonowskiego (gliceryny) natomiast w przypadku płynów nienewtonowskich wykreślone profile różnią się zarówno nachyleniem (co świadczy o niezgodności wyznaczonego parametru  $n$  modelu potęgowego) np.: rysunki 6.14, 6.17, 6.27 jak i wartości maksymalnej prędkości np.: rysunki 6.30, 6.34, 6.37 itp.; Autor nie wyjaśnił z jakiego powodu głównie rozbieżności te widoczne są podczas zmniejszania objętościowego natężenia przepływu, może wynika to z wykonania pomiarów przed ustabilizowaniem się parametrów przepływu – w stanie nieustalonym.
- Str.142, rozdział 8.2 pkt. 2: metoda Kembłowskiego i Petery służąca do wyznaczania właściwości tiksotropowych na podstawie krzywych równowagowych została zaproponowana w oparciu o pomiary rotacyjne wykonane za pomocą układu współosiowych cylindrów. W 1981 roku autorzy zaproponowali modyfikację tej metody opartą na przepływie szeregowym w układzie współosiowych cylindrów i kapilarze, siłą napędową przepływu było stałe podciśnienie a rejestrowana była objętość cieczy w czasie, nie opisywali pomiarów ze zmiennym objętościowym natężeniem przepływu i rejestrowaniem odpowiadających im zmian ciśnienia w funkcji czasu.
- Autor używa do oznaczania stężeń tylko „%” bez wyjaśnienia o jakie jednostki stężenia chodzi, jedynie można się domyślać, że Autor miał na myśli masa substancji/masa roztworu a może stężenie wyrażone masa substancji/objętość rozpuszczalnika lub masa substancji/masa rozpuszczalnika?
- W wielu pozycjach literaturowych w niepełny sposób lub źle podane dane bibliograficzne m.in.: poz. 16 brak autorów, poz.: 14, 23, 24, 55 podane imiona i pierwsze litery nazwisk autorów, pozycje 25 i 26 są tożsame.
- Liczne błędy edycyjne, dla przykładu podam tylko kilka:
  - brakujące litery na końcach wyrazów „Coraz większa liczb producentów żywności..” – str.4,
  - brak przecinków: „Płyny których właściwości...”, - str. 8, „...odcinka przewodu w którym rozkład...” – str. 16
  - w rozdziale 2 odwołania do rysunków: „rysunek nr”, „rys. nr” lub „nr” w kolejnych rozdziałach „rys. nr”
- str. 65: „Stężenie próbek wynosiło  $5\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .”

## 6. Konkluzja - dalsze etapy

Ogólna ocena przedłożonej rozprawy jest trudna do oceny. Z jednej strony **mamy ciekawy, ważny temat, a z drugiej niejasno przedstawione wyniki pomiarów i liczne błędy edytorskie**. Szczególnie zaprezentowane w rozprawie Pana Kacpra Kaczmarczyka algorytm postępowania i sposób interpretacji uzyskanych wyników dość wyraźnie odbiega od przyjętego standardu. Jestem przekonany, że wyniki naukowe Doktoranta zasługują na pozytywne zakończenie procedury nadania stopnia doktora. Niemniej w mojej ocenie należy wcześniej poprawić rozprawę tak, aby strona merytoryczna i formalna nie pozostawiała żadnych wątpliwości co do poprawności rozumowania. W związku z powyższymi uwagami i wątpliwościami, które nie pozwalają jednoznacznie ocenić poprawności wyników bardzo proszę aby Doktorant uzupełnił pracę o następujące punkty:

- jasno przedstawił algorytm (łącznie z zamieszczonymi równaniami) ukazujący sposób analizy wyników pomiarowych zaczynając od wielkości mierzonych a na wyznaczeniu parametrów stosowanego modelu potęgowego kończąc,
- udokumentował (w świetle własnego przeglądu literatury – rysunek 2.6), że w bardzo wąskim, stosowanym w pracy zakresie szybkości ścinania właściwości reologiczne wszystkich mediów można opisać modelem potęgowym Ostwalda de Waele – najlepiej w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych,
- przedstawił krzywe lepkości z uwzględnieniem skorygowanych szybkości ścinania dla wszystkich badanych mediów,
- przedstawił w formie tabel i odpowiednich wykresów wyliczone parametry modelu Ostwalda de Waele zarówno uzyskane z wykorzystaniem reometru rotacyjnego jak i rurowego,
- na podstawie uzyskanych wyników zaprezentował nowe, adekwatne do nich wnioski.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Kacpra Kaczmarczyka pt.: „Analiza właściwości reologicznych wybranych strukturalnych płynów spożywczych w warunkach *in situ*” uważam, że w przedstawionej mi do recenzji postaci nie może być rekomendowana do przyjęcia jej przez Radę Dyscypliny Technologia Żywności i Żywnienia Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie. Rozprawa powinna być zwrócona Kandydatowi, uzupełniona i poprawiona stosownie do uwag zawartych w recenzji, a następnie skierowana do ponownej recenzji, zgodnie z odpowiednim zapisem w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r., o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

