

Autoreferat

Nisko i wysoko amplitudowe oscylacje ścinające jako narzędzie identyfikacji właściwości reologicznych układów gaz-ciecz

dr inż. Paweł Ptaszek

25 listopada 2014

1 Imię i Nazwisko

Paweł Ptaszek

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania

- 2006, doktorat w zakresie nauk rolniczych, „Właściwości lepkosprężyste modelowych mieszanin wybranych polisacharydów“ (dyscyplina: technologia żywności i żywienia), promotor: prof. dr hab. inż. Mirosław Grzesik, recenzenci: prof. dr hab. inż. Piotr Paweł Lewicki, prof. dr hab. inż. Bohdan Achrem-Achremowicz, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie,
- 2005, dyplom ukończenia studiów podyplomowych: *Inżynieria oprogramowania*, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
- 1999, dyplom ukończenia dwuletniego studium pedagogicznego dla studentów, Centrum Pedagogiki i Psychologii Politechniki Krakowskiej,
- 1998, magister inżynier chemik, „Modelowanie biodegradacji fenolu w reaktorze typu airlift”, promotor: dr inż. Robert Grzywacz, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej, Zakład Inżynierii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, kierunek studiów: inżynieria chemiczna i procesowa, specjalizacja: inżynieria reaktorów chemicznych i bioprosesowych.

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 2007- adiunkt naukowo-dydaktyczny Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie,
- 2003-2007 wykładowca Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie,
- 1998-1999 asystent, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice.

4 Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym

Nisko i wysoko amplitudowe oscylacje ścinające jako narzędzie identyfikacji
właściwości reologicznych układów gaz-ciecz

1. *Daniel Żmudziński, Paweł Ptaszek, Joanna Kruk, Kacper Kaczmarczyk, Wojciech Rożnowski, Wiktor Berski, Anna Ptaszek, Mirosław Grzesik*, 2014, The role of hydrocolloids in mechanical properties of fresh foams based on egg white proteins, *Journal of Food Engineering*, 121, 128-134,
IF = 2,414, MNISW = 40pkt.
2. *Paweł Ptaszek, Daniel Żmudziński, Joanna Kruk, Kacper Kaczmarczyk, Wojciech Rożnowski, Wiktor Berski*, 2014, The physical and linear viscoelastic properties of fresh wet foams based on egg white proteins and selected hydrocolloids, *Food Biophysics*, 9(1), 76-87,
IF = 1,551, MNISW = 30pkt.
3. *Paweł Ptaszek*, 2013, The non-linear rheological properties of fresh wet foams based on egg white proteins and selected hydrocolloids, *Food Research International*, 54(1), 479-486,
IF = 3,535, MNISW = 40pkt.
4. *Paweł Ptaszek, Maciej Kabziński, Joanna Kruk, Kacper Kaczmarczyk, Daniel Żmudziński, Marta Liszka-Skoczylas, Barbara Mickowska, Marcin Łukasiewicz, Joanna Banaś*, 2015, The effect of pectins and xanthan gum on physicochemical properties of egg white protein foams, *Journal of Food Engineering*, 144, 129-137,
IF = 2,414, MNISW = 40pkt.
5. *Paweł Ptaszek*, 2014, Large amplitudes oscillatory shear (LAOS) behavior of egg white foams with apple pectins and xanthan gum, *Food Research International*, 62, 299-307,
IF = 3,535, MNISW = 40pkt.
6. *Paweł Ptaszek*, 2015, A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear (LAOS) in application to fresh food foams, *Journal of Food Engineering*, 146, 53-61,
IF = 2,414, MNISW = 40pkt.

Sumaryczny *impact factor* **IF = 15,863, MNISW = 230pkt.**

Wprowadzenie

Idea reologii jako nauki opiera się na stwierdzeniu *panta rhei*, które ma swoje źródło w obserwacji zjawisk fizycznych (opartych na płynięciu), a także rozważań filozoficznych nad upływem czasu. Jest ono osadzone w realiach wielu dziedzin działalności człowieka i z tego powodu może stanowić pomost pomiędzy różnymi gałęziami wiedzy. W naukach technicznych i przyrodniczych kojarzone jest zazwyczaj z przepływem płynu lub informacji. W ekonomii mówi się o przepływie pieniądza, a w naukach humanistycznych o przepływie myśli lub idei.

Rozwojowi matematycznego opisu zjawisk fizycznych towarzyszą prace nad formułowaniem modeli opisujących przepływy różnych ośrodków. Obecnie, z powodu dynamicznego rozwoju nauki, każda z dyscyplin wykształciła swoje metody i instrumenty poznawcze. Jednak metody badań reologicznych można znaleźć w bardzo wielu dziedzinach nauki. Badane materiały mogą występować w różnych stanach skupienia, począwszy od ciał stałych a skończywszy na gazach. Różnorodność stanów skupienia jest tutaj bardzo istotna. Dzieje się tak dlatego, że najważniejszym parametrem w badaniach reologicznych jest czas, determinujący skalę postrzegania zjawisk reologicznych. Dlatego materiały, które powszechnie uważane są za ciała stałe, przy bardzo długim czasie obserwacji, rzędu setek tysięcy lat, wykazują tendencję do płynięcia (sposzczenie to zawarte jest już w Biblii, gdzie napisano „... że i góry popłyną ...”). W krótszej skali czasowej można zaobserwować płynięcie szkła, widoczne zwłaszcza w gotyckich katedrach, w których grubość wysokich witraży jest mniejsza na ich szczycie, a większa na dole. Z punktu widzenia ludzkiego życia omawiana skala czasowa (skala obserwacji) jest nadal znaczna, ponieważ obejmuje całe stulecia. W życiu codziennym można zaobserwować całe bogactwo zjawisk reologicznych w skali czasowej, która znajduje się w granicach percepcji człowieka. Do grupy takich zjawisk należy wyciskanie pasty do zębów, wyciskanie keczupu na kanapki, smarowanie masłem kromki chleba.

Opis właściwości reologicznych dogodnie jest prowadzić w oparciu o dwie skale czasowe. Jedną naturalną, opisującą rzeczywisty czas obserwacji zjawiska i drugą, sztuczną, materiałową skalę czasową, która opisuje zjawiska zachodzące w materiale (np. czas relaksacji lub czas retardacji). Z porównania tych dwóch skal czasowych można wnioskować o charakterze badanego (obserwowanego) materiału. Z tego powodu Markus Reiner¹ wprowadził do reologii pojęcie *liczby Debory*, która ujmuje stałe czasowe materiału i skalę czasu obserwacji zjawiska. Porównanie tych dwóch skal czasowych ma fundamentalne znaczenie techniczne, począwszy od posadowienia budynków, obróbki metali, przetwórstwa tworzyw sztucznych, a kończąc na przepływie wielu mediów procesowych. Należy zaznaczyć, że dużo zjawisk reologicznych można poddać skalowaniu, to znaczy

¹Reiner, M., 1964, *Physics Today*, 17(1), 62.

pewne zachowania można przyspieszać lub spowalniać. Odpowiedzialne są za to głównie warunki temperaturowe występujące podczas badań, ale w przypadku polimerów mogą to być ich masy cząsteczkowej lub stężenia. Oznacza to, że możliwe jest rozszerzenie horyzontu (czasu) obserwacji właściwości reologicznych materiału poprzez wykonanie pomiarów w odpowiednio szerokim zakresie temperatur, z zachowaniem stałego zakresu parametru kontrolnego (odkształcenia, naprężenia, szybkości ścinania). W efekcie, po wykonaniu odpowiedniej translacji wyników względem przebiegu uzyskanego w warunkach referencyjnych, otrzymuje się zależności właściwości reologicznych w szerokim zakresie czasu obserwacji. Obserwacje takie są niezwykle istotne dla materiałów wykazujących właściwości lepkosprężyste. Są one podstawą do projektowania nowych procesów przetwarzania tworzyw sztucznych, jak również są bardzo istotne podczas projektowania nowych produktów spożywczych.

Kolejnym ważnym elementem poznania właściwości reologicznych jest opis z wykorzystaniem formalizmu matematycznego. Formalizm matematyczny obejmuje dwa obszary doświadczeń: realizowane w liniowym zakresie odkształceń/naprężeń oraz w zakresie nieliniowych odkształceń/naprężeń. Przyjmuje się, że badania w zakresie liniowym nie ingerują w strukturę materiału czyli są nieniszczące. Założenie to pozwala na wyznaczenie stałych materiałowych takich jak czas relaksacji/retardacji czy widmo relaksacji/retardacji, z wykorzystaniem modeli ułamkowych (np. ułamkowy model Zenera) lub ciągłych (np. ciągły model Maxwella). Opis właściwości nieliniowych jest zależny od przyjętego rodzaju doświadczenia. Klasyczne doświadczenia w zakresie nieliniowym obejmują wykonanie krzywych płynięcia dla układów nieniutonowskich, jak również testy pętli histerezy. Doświadczenia te realizowane są najczęściej z liniowo narastającą w czasie szybkością ścinania lub liniowo narastającym w czasie naprężeniem. W przypadku testu pętli histerezy sygnał wymuszający jest piłokształtny lub trapezowy.

Drugą grupę doświadczeń, w zakresie nieliniowym, przeprowadza się z wykorzystaniem sygnałów sinusoidalnie zmiennych w czasie. Dla tego typu eksperymentów stosuje się odpowiednio duże wartości amplitud odkształcenia/naprężenia, co powoduje wprowadzenie do badanego układu tak dużej ilości energii, że nie jest on w stanie jej zakumulować w swojej strukturze i przez to ulega nieodwracalnym zmianom. Z tego punktu widzenia należy uznać wszystkie testy nieliniowe jako badania niszczące analizowany materiał. Matematyczny opis tego typu zjawisk jest o wiele trudniejszy niż w zakresie liniowym. Dzieje się tak dlatego, że podczas przepływu ścinającego indukowane są naprężenia normalne, których opis wymaga zastosowania równań konstytutywnych w oparciu o pochodne zaproponowane przez Zarembe, Jaumanna czy Gordona-Showaltera. Ponadto, sama analiza sygnału (odpowiedzi materiału), uzyskanego w doświadczeniu, wymaga zastosowania złożonych procedur obliczeniowych. Obecnie można zauważyć coraz większe zain-

teresowanie modelowaniem nieliniowych właściwości układów nieniutonowskich. Ma to związek z coraz większą wydajnością obliczeniową i łatwością dostępu do odpowiednich systemów komputerowych. Prowadzone są również zaawansowane analizy wyników badań doświadczalnych nad nieliniowymi właściwościami tego typu układów.

Spośród wielu układów nieniutonowskich, na wyróżnienie zasługują układy typu gaz-ciecz o charakterze pian. Piany obecne są jako media procesowe w różnych gałęziach przemysłu i życiu codziennym. W wielu przypadkach ich obecność jest bardzo pożądana lub wręcz niezbędna do prawidłowego przeprowadzenia procesu/operacji (np. flotacja). Piany stanowią dużą grupę produktów lub półproduktów w przemyśle spożywczym. W innych przypadkach ich powstawanie jest niepożądane (zjawisko tzw. wypieniania się bioreaktorów). Piany stosowane są również powszechnie jako środki gaśnicze. Powszechność występowania układów gaz-ciecz o charakterze pian skłania do lepszego poznania ich właściwości reologicznych. Na podstawie literatury przedmiotu można wyróżnić następujące kierunki w badaniach reologicznych pian:

- określenie granicy płynięcia metodami klasycznymi, jak i poszukiwanie nowych, obiektywnych metod²,
- analiza relaksacji naprężeń stycznych w zakresie liniowej lepkości sprężystości - określenie stałych materiałowych³,
- poznanie zachowania piany w obszarze nieliniowym⁴,
- badania *in situ* pian podczas rzeczywistego przepływu w przewodach i aparatach,
- poszukiwanie nowych modeli i równań konstytutywnych wiążących zachowania: plastyczne, lepkie i sprężyste⁵.

Bardzo duża grupa układów o charakterze pian występuje w przetwórstwie żywności, stanowiąc gotowe produkty przeznaczone bezpośrednio do konsumpcji lub półprodukty do dalszego przetwarzania. Można tu wyróżnić:

- wino, piwo, cappuccino - układy o małej lepkości i krótkiej trwałości, rzędu sekund lub minut,

²Rouyer, F., Cohen-Addad, S., Höhler, R., 2005, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 263, 111–116.

³Sollich, P., Lequeux, F., Hébraud, P., Cates, M. E., 1997, Physical Review Letters, 78, 2020–2023.

⁴Rouyer, F., Cohen-Addad, S., Höhler, R., Sollich, P., Fielding, S. M., 2008, European Physical Journal E: Soft Matter, 27(3), 309–321.

⁵Saramito, P., 2009, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 158(1–3), 154–161.

- suflety, kremy, bitą śmietaną - piany o umiarkowanej lepkości i trwałości rzędu godzin i dni,
- chleb (pieczywo), ciastka, marshmallow - układy o dużej lepkości i trwałości rzędu tygodni,
- aerowane czekolady, sery, lody - miękkie ciała stałe o trwałości rzędu miesięcy lub lat,
- a także coraz popularniejszą żywność aerowaną czyli ogólnie znane produkty ale w zmienionej formie - ich trwałość może się wahać od dni do miesięcy.

Układy te, z powodu obecności w fazie rozpraszającej dużej ilości biopolimerów oraz obecność pęcherzy gazu, wykazują bardzo złożone zachowania podczas przepływu. Znajomość tych właściwości ma fundamentalne znaczenie ze względu na:

- proces produkcyjny - przetłaczanie, wyciskanie, formowanie,
- magazynowanie i przechowywanie - zmiany właściwości mechanicznych podczas starzenia,
- konsumpcję - zachowanie się produktu w jamie ustnej.

Złożone właściwości fizyczne i mechaniczne pian oraz różnorodność oddziaływań pomiędzy ich składnikami, a także szeroki zakres trwałości pian spożywczych powoduje, że prowadzone badania są wielokierunkowe. Wielowątkowość ta powoduje, że literatura przedmiotu jest wprawdzie bardzo rozległa ale w wielu przypadkach fragmentaryczna i niekompletna. Prowadzone badania reologiczne dotyczą głównie krzywych płynięcia oraz pomiarów lepkośćsprężystości liniowej wybranych pian lub gotowych aerowanych produktów spożywczych. W większości publikacji napotkać można standardowe podejście do interpretacji wyników badań reologicznych. Obserwacje te stały się dla mnie przyczynkiem do zaadaptowania metod analizy danych reologicznych, które w ostatnim dziesięcioleciu stają się popularne w badaniu właściwości mechanicznych ogólnie pojętej materii miękkiej (*soft matter*), na grunt inżynierii żywności. Do tych metod zaliczyć można techniki SAOS (Small-Amplitude Oscillatory Shear) oraz LAOS (Large-Amplitude Oscillatory Shear). Należy również zaznaczyć, że omawiane techniki pomiarowe, jak i sposób przeprowadzenia analizy danych, mogą być przeniesione z obszaru badań układów polimerowych do charakterystyki pian, otrzymanych z zupełnie innych surowców takich jak biopolimery stosowane w przemyśle spożywczym.

Właściwości pian w zakresie liniowej lepkośćsprężystości

1. Daniel Żmudziński, **Paweł Ptaszek**, Joanna Kruk, Kacper Kaczmarczyk, Wojciech Rożnowski, Wiktor Berski, Anna Ptaszek, Mirosław Grzesik, 2014, *The role of hydrocolloids*

in mechanical properties of fresh foams based on egg white proteins, Journal of Food Engineering, 121, 128-134.

2. **Paweł Ptaszek**, Daniel Żmudziński, Joanna Kruk, Kacper Kaczmarczyk, Wojciech Rożnowski, Wiktor Berski, 2014, *The physical and linear viscoelastic properties of fresh wet foams based on egg white proteins and selected hydrocolloids*, Food Biophysics, 9(1), 76-87.

W wymienionych pracach skoncentrowałem swoją uwagę na analizie relaksacji naprężeń w zakresie liniowej lepkości. Do tego celu wykorzystałem techniki niskoamplitudowych oscylacji ścinających (SAOS). Otrzymane wyniki skłoniły mnie do zastosowania dwóch typów opisu danych reologicznych: modeli ciągłych oraz ułamkowych. Z przeglądu literatury, jaki wówczas przeprowadziłem, wynikało, że modele tego typu nie były dotychczas stosowane do analizy właściwości reologicznych pian. Z tego powodu zaplanowałem i przeprowadziłem doświadczenia, które pozwoliły zastosować płaszczyznę zespoloną do analizy wyników. Wykorzystałem zespolony moduł sprężystości: $G^*(j\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$, którego część rzeczywista, $G'(\omega)$ opisuje ilość energii magazynowaną przez układ i zwyczajowo nazywana jest modułem zachowawczym, natomiast część urojona modułu, $G''(\omega)$ określa ilość energii dyssypowanej na skutek tarcia i zwyczajowo nazywana jest modułem stratności. W efekcie uzyskałem dane doświadczalne opisujące zachowania lepkościowe badanych pian. Pozwoliło to na ocenę wpływu poszczególnych hydrokolidów na właściwości reologiczne analizowanych dyspersji. Wyniki analizowałem w oparciu o ciągły, zespolony model Maxwella⁶ w następującej postaci:

$$G^*(j\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega),$$

gdzie:

$$G'(\omega) = G_e + \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{(\lambda\omega)^2}{1 + (\lambda\omega)^2} d\lambda,$$
$$G''(\omega) = \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\lambda\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} d\lambda.$$

W modelu tym niewiadomą jest funkcja podcałkowa $H(\lambda)$, czyli widmo relaksacji naprężeń. Widmo to reprezentuje rozkład czasów relaksacji (λ). Do wyznaczenia widma nie można zastosować bezpośrednio metody najmniejszych kwadratów, ponieważ analizowany problem należy do tak zwanych problemów *źle postawionych* lub *źle uwarunkowanych*. Funkcja $H(\lambda)$ nie posiada analitycznego przepisu i należy ją estymować w postaci zbioru punktów. Do estymacji widma relaksacji można zastosować metodę regularyzacji Tichonowa⁷. Wówczas funkcja celu przyjmie

⁶Ferry, J. D., 1980, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York.

⁷Tikhonov, A.N, Goncharky A.V., Stepanov V.V., Yagola A.G., 1995, *Numerical methods for the solution of ill-posed problems*, Kluwer.

postać:

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^M \frac{1}{\sigma_k^2} \left[\left(G_k^{\prime\sigma} - G_e - \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{(\lambda\omega_k)^2}{1 + (\lambda\omega_k)^2} d\lambda \right)^2 + \left(G_k^{\prime\prime\sigma} - \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\lambda\omega_k}{1 + (\lambda\omega_k)^2} d\lambda \right)^2 \right] + \alpha \left\| \frac{\partial^n H(\lambda)}{\partial \lambda^n} \right\|_{H(\lambda), G_e \geq 0}^2 \rightarrow \min.$$

Z przedstawionej zależności wynika, że jest to modyfikacja metody najmniejszych kwadratów, sprowadzająca się do dodania odpowiedniego członu zwanego stabilizatorem, którego udział jest „regulowany” przez wartość parametru α zwanego regularyzatorem. Dobór wartości tego parametru powinien odbywać się w sposób sprzężony z właściwą procedurą minimalizacyjną⁸. Wartość regularyzatora ma zapewnić złoty środek pomiędzy dokładnością dopasowania, a kształtem widma relaksacji.

Za pomocą tak opracowanej procedury wyznaczyłem widma relaksacji naprężeń dla pian zawierających gumę ksantanową i/lub karagen. Widma te reprezentują rozkłady czasów relaksacji naprężeń. Z ich pomocą możliwa jest pełna analiza zachowań lepkosprężystych w zakresie liniowym oraz wyznaczenie dowolnej liniowej funkcji reologicznej. Ponadto rozkład czasów relaksacji jest punktem wyjścia do modelowania nieliniowych właściwości lepkosprężystych z wykorzystaniem np. modeli konwekcyjnych, które wymagają znajomości niezbędnych stałych materiałowych. Na podstawie uzyskanych wyników można prześledzić zmiany, jakie powoduje dodatek odpowiedniego hydrokoloidu oraz ich współdziałanie. Stwierdziłem, że dodatek gumy ksantanowej wyraźnie podwyższa intensywność widm relaksacji, natomiast dodatek karagenu powoduje spadek ich intensywności. Ponadto obecność hydrokoloidów powoduje ewolucję poszczególnych maksimów, ich rozpad na niezależne piki i migrację poza horyzont obserwacji. Zastosowana metoda okazała się niezwykle czuła na zmiany zawartości hydrokoloidu w pianie i umożliwiła szeroką dyskusję otrzymanych wyników w aspekcie relaksacji naprężeń zachodzących w pianach.

W kolejnej pracy zastosowałem odmienne niż poprzednio podejście do analizy danych SAOS, z wykorzystaniem modeli ułamkowych. U podstaw tego typu modeli leży rachunek różniczkowy i całkowy niecałkowitych rzędów⁹. Pozwala on na sformułowanie rozszerzonych modeli reologicznych poprzez wprowadzenie, do opisujących je równań różniczkowych, pochodnych ułamkowych. I tak, klasyczny model Zenera przyjmuje w postaci ułamkowej następującą formę:

$$\tau(t) + \lambda^{\alpha-\beta} \cdot \frac{d^{\alpha-\beta} \tau(t)}{dt^{\alpha-\beta}} = h \cdot \tau^\alpha \cdot \frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} + G_e.$$

Następnie po zastosowaniu przekształcenia Laplace’a i Fouriera wyrażenia na G' i G'' przyjmują

⁸Weese J., 1992, Computer Physics Communications, 69, 99-111.

⁹Ostalczyk, P., 2008, *Zarys rachunku różniczkowo-całkowego ułamkowych rzędów: teoria i zastosowania w automatyce*, Wydaw. Politechniki Łódzkiej, Łódź.

postać:

$$G'(\omega) = G_e + h \frac{(\omega\lambda)^\alpha \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega\lambda)^{2\alpha-\beta} \cos\left(\pi\frac{\beta}{2}\right)}{1 + (\omega\lambda)^{2(\alpha-\beta)} + 2(\omega\lambda)^{\alpha-\beta} \cos\left(\pi\frac{\alpha-\beta}{2}\right)},$$

$$G''(\omega) = h \frac{(\omega\lambda)^\alpha \sin\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega\lambda)^{2\alpha-\beta} \sin\left(\pi\frac{\beta}{2}\right)}{1 + (\omega\lambda)^{2(\alpha-\beta)} + 2(\omega\lambda)^{\alpha-\beta} \cos\left(\pi\frac{\alpha-\beta}{2}\right)}.$$

Powyższe wyrażenia dopasowałem do danych doświadczalnych. W tym przypadku możliwe jest zastosowanie klasycznej metody najmniejszych kwadratów, ponieważ estymowanymi parametrami są: $\alpha, \beta, \lambda, h, G_e$. Funkcja celu przyjmuje następującą postać:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^M \frac{1}{\sigma_k^2} \left\{ [G'^{\sigma}(\omega_k) - G'(\omega_k)]^2 + [G''^{\sigma}(\omega_k) - G''(\omega_k)]^2 \right\} \xrightarrow{(\alpha, \beta) \in (0, 1); \lambda, h, G_e \geq 0} \min,$$

gdzie:

$$G'(\omega_k) = G_e + h \frac{(\omega_k\lambda)^\alpha \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega_k\lambda)^{2\alpha-\beta} \cos\left(\pi\frac{\beta}{2}\right)}{1 + (\omega_k\lambda)^{2(\alpha-\beta)} + 2(\omega_k\lambda)^{\alpha-\beta} \cos\left(\pi\frac{\alpha-\beta}{2}\right)},$$

$$G''(\omega_k) = h \frac{(\omega_k\lambda)^\alpha \sin\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega_k\lambda)^{2\alpha-\beta} \sin\left(\pi\frac{\beta}{2}\right)}{1 + (\omega_k\lambda)^{2(\alpha-\beta)} + 2(\omega_k\lambda)^{\alpha-\beta} \cos\left(\pi\frac{\alpha-\beta}{2}\right)}.$$

Funkcję celu minimalizowałem w oparciu o algorytm Levenberga-Marquardta, z nałożonymi ograniczeniami nierównościami na wartości parametrów modelu. Znalezienie minimum globalnego, spełniającego ograniczenia, jest w tym przypadku dość trudne ze względu na obecność funkcji trygonometrycznych, których argumentami są poszukiwane parametry. Funkcje te charakteryzują się bardzo dużą liczbą minimów lokalnych. Z tego powodu przeprowadzałem dużą liczbę prób startując z różnych punktów początkowych, a następnie z analizy otrzymanych wyników wyłoniłem minimum globalne. Opisane zabiegi pozwoliły mi na rzetelną estymację parametrów ułamkowego modelu Zenera. W przypadku tego modelu otrzymałem tylko jeden czas relaksacji (λ), zwany najbardziej prawdopodobnym oraz jego intensywność (h), a nie całe spektrum, jak poprzednio. Otrzymane wartości czasu relaksacji poddałem analizie wariancji w celu określenia wpływu na nie poszczególnych hydrokoloidów. Z analizy tej wynika, że istnieje wyraźne współdziałanie pomiędzy gumą arabską a gumą ksantanową w kształtowaniu właściwości reologicznych pian. Podjąłem też próbę powiązania uzyskanych parametrów reologicznych z właściwościami fizycznymi pian, takimi jak średnia średnica Sautera, napięcie powierzchniowe oraz ułamek fazy gazowej. Pomimo uzyskania zadowalających korelacji interpretacja tych danych jest trudna. Wpływ na to mają dwa czynniki: pierwszy, to bardzo odległe od prawa Newtona zachowanie fazy rozpraszającej, a drugi to obecność w niej fazy gazowej.

W związku z powyższymi rozważaniami nasuwa się pytanie, która metoda analizy danych jest lepsza. Odpowiedź nie jest prosta. Oba typy modeli na pewno lepiej przybliżają właściwości

lepkosprężyste, niż klasyczne jednoelementowe modele (np. pojedynczy element Maxwella). Analiza jakości dopasowania dowodzi, że poszukiwane widma relaksacji, ze względu na specyficzną metodę estymacji, będą obciążone większym błędem niż parametry modeli ułamkowych. Jednak zastosowanie modeli ciągłych pozwala na znalezienie całego widma czasów relaksacji, co nie jest możliwe w przypadku opisu ułamkowego, gdzie otrzymuje się najbardziej prawdopodobny czas relaksacji. Obie metody wymagają zastosowania niestandardowych metod estymacji, które nie zawsze są dostępne w powszechnie używanym oprogramowaniu. Oznacza to potrzebę opracowania własnych procedur obliczeniowych. Z moich obserwacji wynika, że modele ciągłe lepiej sprawdzają się przy analizie *stricte* teoretycznej, natomiast modele parametryczne są lepsze w zastosowaniach, w których dane wykorzystywane będą do dalszych obliczeń np. metodami CFD.

Wprowadzenie do właściwości reologicznych w obszarze nieliniowym

1. **Paweł Ptaszek**, 2013, *The non-linear rheological properties of fresh wet foams based on egg white proteins and selected hydrocolloids*, Food Research International, 54(1), 479-486.

Publikacja ta została pomyślana jako pomost pomiędzy metodami liniowymi a nieliniowymi. Wspomnianym pomostem są zależności G' i G'' w funkcji amplitudy odkształcenia (γ_0). Relacje te reprezentują zarówno linowe jak i nieliniowe cechy materiału i stanowią płynne przejście pomiędzy nimi. W pracy wykorzystałem metody stosowane do analizy właściwości silnie stężonych emulsji^{10,11}, które zastosowałem do analizy pewnych specyficznych cech pian. Ponadto dokonałem porównania otrzymanych przeze mnie wyników, z rezultatami symulacji komputerowych. Jednym z bardzo istotnych parametrów reologicznych pian jest granica płynięcia (τ_0). Wielkość ta może być uznawana jako kryterium pozwalające rozstrzygnąć czy dany układ typu gaz-ciecz jest już pianą. Oznacza to, że piana w pewnym zakresie swoich właściwości mechanicznych powinna wykazywać cechy charakterystyczne dla plastyczności. Wynika stąd, że bardzo ważne jest obiektywne wyznaczenie granicy płynięcia dla tego typu układów. Dlatego porównałem wartości τ_0 otrzymane dwiema różnymi metodami. Pierwsza, klasyczna, polega na pomiarze odkształcenia podczas liniowo narastającego naprężenia w czasie i znalezieniu maksymalnej krzywizny funkcji w układzie współrzędnych $\gamma(\tau)$. Druga metoda obejmowała natomiast analizę przebiegu $G'(\omega)$ dla ustalonej wartości częstotliwości i wyznaczenie wartości modułu ścinającego G_0 zgodnie z warunkiem:

$$G_0 = \lim_{\gamma_0 \rightarrow \infty} G'(\gamma_0),$$

oraz funkcji pochodzącej z dopasowania $G' \sim \gamma_0^{-\beta}$ w układzie *log-log* dla dużych wartości γ_0 .

¹⁰Mason, T. G., 1999, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4(3), 231–238.

¹¹Mason, T. G., Bibette, J., Weitz, D. A., 1995, Physical Review Letters, 75, 2051.

Zrzutowany na oś odciętych punkt przecięcia linii reprezentującej G_0 z linią dopasowania wyznacza wartość amplitudy, przy której pojawia się płynięcie układu. Sama wartość granicy płynięcia wyznaczana jest następująco:

$$\tau_0 = \gamma_0 |G^*(\gamma_0)|.$$

W dalszej części publikacji porównałem wartości (τ_0) otrzymane omawianymi metodami, porównując się z statystyką matematyczną. Rozważania te doprowadziły do wniosku, że metody te należy stosować z dużą ostrożnością do pomiarów granicy płynięcia pian. Wynika to z samej natury piany, która jest układem metastabilnym i samoistnie ulega degradacji. Z tego powodu krytycznym parametrem jest tutaj czas trwania samego pomiaru, który musi być krótszy, niż stałe czasowe opisujące degradację piany. W przypadku klasycznych pomiarów τ_0 ważny jest dobór czasu narastania naprężenia, natomiast dla pomiarów oscylacyjnych zagadnienie to jest bardziej złożone. Należy pamiętać, że zastosowanie dziedzinę częstotliwościowej zakłada, że przebieg odpowiedzi układu jest ustalony w czasie. Dlatego wąskim gardłem poprawnego przeprowadzenia badań tą metodą jest ustalenie liczby okresów, po których odpowiedź jest niezmienna w czasie (ustalona). Nie bez znaczenia jest też dobór wartości częstotliwości, przy której realizowany jest pomiar. Małe wartości częstotliwości oznaczają duże przedziały czasu, a to powoduje, że czas ustalania się przebiegu może być dłuższy, od stałych czasowych degradacji pian i odpowiedź układu nigdy nie będzie ustalona w czasie. Przeprowadzone przeze mnie badania i dokonana analiza wykazały zgodność dwóch metod dla pian zawierających gumę ksantanową i/lub gumę arabską. Natomiast istotne różnice w wartościach τ_0 wynikające ze składu pian, otrzymałem dla pian z czystego białka jaja kurzego oraz z dodatkiem tylko gumy arabskiej.

Kolejnym zagadnieniem, które dyskutowałem w omawianej pracy było zastosowanie fenomenologicznego kryterium¹², na podstawie którego można dokonać klasyfikacji badanych układów jako miękkich szkieł. Kryterium to opiera się na następujących warunkach:

- maksimum położone na krzywej G'' znajduje się w przedziale amplitud 10^{-2} do 10^0 ,
- maksimum jest obserwowane w obszarze gdzie $G' > G''$,
- dla dużych wartości amplitud deformacji obserwuje się następujące związki: $G' \sim \gamma_0^{-\beta}$,
 $G'' \sim \gamma_0^{-\delta}$,
- stosunek $\beta/\delta = 2$.

Zastosowanie powyższego kryterium do analizy właściwości badanych układów pozwoliło przeprowadzić ich klasyfikację. Zgodność z powyższym kryterium wykazały układy zawierające gumę

¹²Miyazaki, K., Wyss, H. M., Weitz, D. A., Reichman, D. R., 2006, Europhysics Letters, 75, 915.

ksantanową oraz piany, w których występowała zarówno guma ksantanowa i guma arabska. Natomiast piana z czystego białka jaja kurzego i zawierająca tylko dodatek gumy arabskiej nie spełniają warunków kryterium. Oznacza to, że guma ksantanowa wspomaga wytworzenie układu metastabilnego, co upodabnia badane piany do miękkich szkieł.

Kolejnym problemem dyskutowanym w omawianej pracy jest analiza krzywych płynięcia. Uzyskane dla badanych pian krzywe nie wykazują potęgowej zależności $\eta(\dot{\gamma})$, dlatego modelowanie za pomocą klasycznego równania Ostwolda-de Waele nie odzwierciedla poprawnie zjawiska płynięcia. Z tego powodu podjąłem próbę zastosowania opisu zmian lepkości pozornej w funkcji szybkości ścinania za pomocą następującego szeregu¹³:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau_0 \cdot \dot{\gamma}^{-1} + \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \cdot (e^{-t_p \dot{\gamma}})$$

Poszukiwanymi parametrami są tutaj τ_0 , η_p oraz t_p $p = 1, 2, \dots$. Zadanie to okazało się być zagadnieniem *złe uwarunkowanym*, analogicznym jak w przypadku estymacji parametrów ciągłego modelu Maxwella. Z tego powodu zastosowałem metodę regularyzacji Tichonowa. W wyniku tak przeprowadzonych obliczeń uzyskałem rozkłady stałych czasowych dla krzywych płynięcia z narastającą szybkością ścinania i krzywych płynięcia z malejącą szybkością ścinania. W toku badań stwierdziłem, że stałe czasowe nie mają rozkładu równomiernego, tylko skupiają się wokół charakterystycznych wartości. Rozkłady te wykazują różnice, które związane są ze zmianą stężenia hydrokolidów w pianie. Wzrost zawartości gumy ksantanowej, jak i gumy arabskiej powoduje, że liczba stałych czasowych opisujących przebieg krzywej płynięcia dla wzrastającej szybkości ścinania zwiększa się wraz z dodatkiem hydrokoloidu. Dla krzywych płynięcia z malejącą szybkością ścinania, dominująca jest stała czasowa o wartości 1s, dla której obserwowane jest maksimum intensywności.

Nieliniowe reologiczne właściwości pian

1. **Paweł Ptaszek**, Maciej Kabziński, Joanna Kruk, Kacper Kaczmarczyk, Daniel Żmudziński, Marta Liszka-Skoczylas, Barbara Mickowska, Marcin Łukasiewicz, Joanna Banaś, 2015, *The effect of pectins and xanthan gum on physicochemical properties of egg white protein foams*, Journal of Food Engineering, 144, 129-137.
2. **Paweł Ptaszek**, 2014, *Large amplitudes oscillatory shear (LAOS) behavior of egg white foams with apple pectins and xanthan gum*, Food Research International, 62, 299-307.
3. **Paweł Ptaszek**, 2015, *A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear (LAOS) in application to fresh food foams*, Journal of Food Engineering, 146, 53-61.

¹³Ptaszek, A., 2012, Journal of Food Engineering, 111(2), 272–278.

Poprzednio omawiane prace skupiały się przede wszystkim na właściwościach reologicznych pian oraz wpływie stężenia hydrokoloidów na ich wybrane cechy fizyczne takie jak gęstość, ułamek fazy gazowej czy średnią średnicę Sautera. Uzyskane wyniki dowiodły, że rodzaj hydroloidu, jak i jego masa cząsteczkowa mogą decydować zarówno o właściwościach mechanicznych a także o wybranych cechach fizycznych. Z tego powodu podjęto badania nad właściwościami pian otrzymanych na bazie białka jaja kurzego, gumy ksantanowej oraz pektyn o różnym stopniu metylowania. Działania te miały na celu rozstrzygnięcie, czy masa cząsteczkowa oraz stopień metylowania pektyn będzie miał istotny wpływ na właściwości otrzymanych pian. W celu weryfikacji tezy badawczej zastosowano między innymi test Kołmogorowa-Smirnowa do bezpośredniego porównania empirycznych rozkładów średnic pęcherzy gazu zawieszonych w fazie rozpraszającej. Test ten w przypadku porównania dwóch dystrybuant empirycznych jest dobrze opisany w literaturze, jednak rzadko stosowany w praktyce. Jeszcze rzadziej spotyka się porównanie trzech i więcej dystrybuant. Wynika to z faktu, że wyznaczenie wartości krytycznych dla testu jest trudne. Dopiero niedawno udało się udowodnić twierdzenie¹⁴, na podstawie którego możliwe jest proste wyznaczenie wartości krytycznych testu dla wielu dystrybuant. W celu wyliczenia wartości krytycznych testu Kołmogorowa-Smirnowa, przygotowałem autorskie oprogramowanie i przeprowadziłem odpowiednie obliczenia. Ponadto, zgodnie z zaproponowanym przeze mnie eksperymentem, udało się wyjaśnić mechanizm powstawania pian zawierających białko i gumę ksantanową. Analiza wyników badań z wykorzystaniem elektroforezy, wykazała powstawanie trwałych kompleksów białko-polisacharyd.

Do analizy właściwości reologicznych pian zastosowałem, metodę wysokoamplitudowych oscylacji ścinających (LAOS). Wykorzystałem też reologię fourierowską (FTR) oraz analizę płaszczyzny fazowej.

Idea metod typu LAOS jest zbliżona do badań w zakresie liniowym, jednak materiał poddawany jest w tym przypadku odkształceniom o dużych wartościach. Dlatego dla wymuszenia w postaci:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

odpowieź można przybliżyć następującym szeregiem trygonometrycznym:

$$\tau(t; \omega, \gamma_0) = \gamma_0 \sum_{n:odd} [G'_n(\omega, \gamma_0) \sin(n\omega t) + G''_n(\omega, \gamma_0) \cos(n\omega t)].$$

Do analizy przedstawionej powyżej odpowiedzi materiału, nie można zastosować prostego opisu z wykorzystaniem płaszczyzny zespolonej, jak ma to miejsce w przypadku analizy w zakresie liniowym. Z tego powodu analiza zachowań nieliniowych opiera się na transformacji Fouriera. Wyznaczone widmo Fouriera umożliwi analizę zjawisk nieliniowych, zachodzących w materiale

¹⁴Böhm, W., Hornik, K., 2012, *Fundamenta Informaticae*, 117, 103–125.

podczas obciążania go odkształceniami. W omawianej pracy przeprowadziłem szereg doświadczeń, na podstawie których wyznaczyłem widma Fouriera w funkcji amplitudy odkształcenia. Analiza otrzymanych widm wykazuje obecność pierwszej harmonicznej w całym zakresie badanych amplitud. Wynika to z faktu, że harmoniczna ta reprezentuje częstotliwość nośną, charakterystyczną dla funkcji wymuszającej i z tego powodu jest obecna w widmie, niezależnie od zakresu zastosowanych amplitud odkształcenia. W miarę wzrostu amplitudy odkształceń pojawia się trzecia harmoniczna i następne (piąta, siódma, itd), co świadczy o przejściu układu w obszar nieliniowy. Obecność wyższych harmonicznnych w widmie może być interpretowana ze względu na ich liczbę i/lub intensywność. Liczba ta jest wskaźnikiem złożoności odpowiedzi materiału, co oznacza, że im więcej harmonicznnych, tym bardziej złożona jest odpowiedź badanego układu. Intensywność wyraża natomiast wielkość udziału poszczególnej harmonicznej w kształtowaniu zjawiska. W przypadku analizowanych przeze mnie pian najbardziej złożone widmo Fouriera uzyskałem dla piany opartej tylko na samym białku. Dla tego układu widoczna jest nawet 17-sta harmoniczna. Dalsze harmoniczne trudno jest już analizować ze względu na to, że ich intensywność jest na poziomie szumu obecnego w eksperymencie. Dodatek gumy ksantanowej i pektyn powoduje, że w widmie zmniejsza się liczba i intensywność harmonicznnych, co oznacza, że odpowiedź piany na wymuszenie staje się wyraźne prostsza strukturalnie, ale w dalszym ciągu pozostaje nieliniowa.

Drugą proponowaną metodą analizy jest wykorzystanie płaszczyzny fazowej. Polega ona na rzutowaniu sygnału wymuszającego i odpowiedzi badanego materiału na płaszczyznę $\tau(\gamma)$. W wyniku tak przeprowadzonego rzutowania otrzymuje się odpowiednie, zamknięte krzywe zwane figurami Lissajous. Figury te są bardzo przydatnym narzędziem do jakościowej oceny złożoności odpowiedzi badanego materiału. Umożliwiają również wyznaczenie ilości dyssypowanej energii na podstawie bezwymiarowego współczynnika dyssypacji energii:

$$\varphi \equiv \frac{E_D}{(E_D)_{PP}} = \frac{\oint \tau(\omega t) d\gamma(\omega t)}{4\gamma_{\max}\tau_{\max}} \begin{cases} = 1 & \text{Ciało doskonale plastyczne} \\ = \pi/4 \approx 0,785 & \text{Ciało doskonale lepkie} \\ = 0 & \text{Ciało doskonale sprężyste} \end{cases}$$

gdzie: E_D oznacza pole powierzchni badanej figury, a wielkość $(E_D)_{PP}$ oznacza pole powierzchni prostokąta opisanego na badanej figurze, który reprezentuje dyssypację energii przez ciało doskonale plastyczne.

Można też wskazać wartości graniczne tego współczynnika, wynikające z zachowania się figur dla wyidealizowanych ciał.

W analizowanej pracy przedstawiłem ewolucję figur Lissajous w funkcji amplitudy odkształ-

cenia, jako sekwencje wideo¹⁵. Takie podejście umożliwia śledzenie rozwoju figur Lissajous, w warunkach przypominających rzeczywisty eksperyment i daje pogląd na zmianę charakteru uzyskiwanej odpowiedzi dla poszczególnych amplitud. Analiza wspomnianych sekwencji wideo prowadzi do wniosku, że najbardziej złożone figury powstają dla piany zawierającej tylko białko jaja kurzego. Natomiast dodatki hydrokolidów powodują powstanie figur o bardziej regularnych kształtach. Analiza zmian współczynnika dyssypacji energii (φ) w funkcji amplitudy odkształcenia, wykazuje przebieg sigmoidalny. Dla małych wartości amplitud odkształcenia ilość rozpraszanej energii pozostaje na stałym poziomie (liniowy obszar lepkości, po czym gwałtownie zaczyna rosnąć osiągając wartość około $\pi/4$, co odpowiada zachowaniu lepkiemu. Dalsze zmiany wartości φ odpowiadają obszarowi typowo nieliniowemu, które stanowi kombinację właściwości lepkich, sprężystych oraz plastycznych.

Zastosowanie reologii fourierowskiej oraz płaszczyzny fazowej stanowi dobre narzędzie do badania układów wykazujących charakter lepko-sprężysto-plastyczny. Z jednej strony liczba i intensywność harmonicznych, obecnych w widmie Fouriera, mówi o złożoności odpowiedzi piany na przyłożone wymuszenie, z drugiej strony wizualizacja figur Lissajous potwierdza ten fakt. Pozwala też dokonać wstępnej oceny charakteru badanej piany, pod kątem właściwości lepko-sprężysto-plastycznych.

W ostatniej pracy prezentowanej w ramach niniejszego cyklu podjąłem próbę zastosowania geometrycznej dekompozycji figur Lissajous¹⁶, oraz próbę analizy zdekomponowanych figur z wykorzystaniem transformacji Czebyszewa¹⁷. Do zrealizowania tego zamierzenia użyłem rozszerzonego pojęcia figury Lissajous na przestrzeń fazową. Zadanie to wymaga wprowadzenia dodatkowej zmiennej niezależnej. Najprościej uzyskać ją poprzez wyznaczenie pierwszej pochodnej odkształcenia po czasie. Powstaje wówczas przestrzeń fazowa w układzie współrzędnych $(\gamma, \dot{\gamma}, \tau)$, w której możliwa jest reprezentacja nowej figury Lissajous. Figura ta reprezentuje odpowiedź na przyłożone odkształcenie jak i na szybkość ścinania (ortogonalnych względem siebie). Analogiem takiego postępowania w obszarze SAOS jest pojęcie modułu zespolonego i lepkości zespolonej. Otrzymaną przestrzenną figurę można rozłożyć na dwie, z wykorzystaniem płaszczyzn fazowych (γ, τ) i $(\dot{\gamma}, \tau)$. Powstają wówczas płaskie figury, z których pierwsza może być interpretowana jako opisująca zachowania sprężyste, a druga, przesunięta względem pierwszej o $\pi/2$, właściwości lepkie. Postępowanie takie jest uzasadnione tym, że w przypadku właściwości nieliniowych nie ma możliwości opisu zachowania badanego materiału pojedynczymi parametrami liczbowy-

¹⁵Sekwencje te znajdują się na płycie DVD dołączonej do dokumentacji.

¹⁶Cho, K.S., Hyun, K., Ahn, K.H., Lee, S.J., 2005, Journal of Rheology 49, 747–758.

¹⁷Hyun, K., Wilhelm, M., Klein, Ch.O., Cho, K.S., Nam, J.G., Ahn, K.H., Lee, S.J., Ewoldt, R.H., McKinley, G.H., 2011, Progress in Polymer Science 36(12), 1697–1753.

mi lub liczbą zespoloną. Ponadto drugim ważnym problemem jest uniezależnienie się od czasu. Sytuacja jest tutaj podobna jak w przypadku konstruowania klasycznych krzywych płynięcia w układzie współrzędnych $\tau(\dot{\gamma})$, gdzie ważne jest, jak szybko narasta szybkość ścinania. Jednak w samym równaniu stanu otrzymanym w tego typu eksperymencie, czas nie występuje *explicite*. Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla pomiarów oscylacyjnych. Otrzymywane figury Lissajous muszą spełniać pewne kryteria aby cała analiza była możliwa i posiadała interpretację fizyczną. Założenie polega na przeprowadzeniu pomiaru w stanie ustalonym, warunek ten zapewnia powtarzalność figury podczas każdego okresu. Spełniony powinien być też warunek mówiący o symetrii otrzymanej figury Lissajous. Wynika on z symetrii sygnału wymuszającego oraz symetrii odpowiedzi materiału w sensie obu połówek okresu. Wspomniane uniezależnienie od czasu jest niezbędne do sformułowania równań stanu, opisujących zachowanie sprężyste i lepkie w warunkach nieliniowych. Z tego powodu niewygodnie jest posługiwać się całymi figurami Lissajous i dlatego należy przeprowadzić ich dekompozycję. Operacja ta polega na znalezieniu odpowiedniej linii dzielącej figurę na dwie części o identycznych polach. Do tego celu należy wprowadzić nowe współrzędne:

$$\begin{aligned}x &= \gamma, & \gamma(t) &= \gamma_0 \sin(\omega t), \\y &= \frac{\dot{\gamma}}{\omega}, & \dot{\gamma}(t) &= \gamma_0 \omega \cos(\omega t).\end{aligned}$$

Sama dekompozycja przeprowadzana jest następująco:

$$\tau(x, y) = \frac{\tau(x, y) - \tau(-x, y)}{2} + \frac{\tau(x, y) - \tau(x, -y)}{2} = \tau'(x) + \tau''(y),$$

uwzględniając warunek symetrii figury: $\tau(x, y) = \tau(-x, -y)$.

W wyniku dekompozycji otrzymuje się dwie linie podziału $\tau'(x; \gamma_0, \omega)$, które reprezentują naprężenia sprężyste oraz $\tau''(y; \gamma_0, \omega)$ opisujące naprężenia lepkie. Symbole *prim* i *bis* nie pojawiają się tutaj przypadkowo, nie należy ich jednak wiązać z płaszczyzną zespoloną, jak w przypadku badań w zakresie liniowym. Symbole te mają tylko pokazywać analogie pomiędzy akumulacją i dyssypacją energii w obszarze liniowym i nieliniowym. Zaletą tego typu postępowania jest wydzielenie części naprężeń czysto sprężystych i czysto lepkich bez zastosowania równań konstytutywnych. Dysponując tak przetworzonymi danymi doświadczalnymi można je przybliżyć za pomocą wielomianów. Jednak pojawiają się tutaj pewne problemy związane z doбором odpowiedniego wielomianu, a także z liczbą współczynników niezbędną do opisu krzywych $\tau'(x)$ i $\tau''(y)$. Zastosowanie wielomianów nieortogonalnych nie jest dobrym rozwiązaniem ze względu na możliwość pojawienia się oscylacji przebiegu funkcji pomiędzy punktami węzłowymi. Również zastosowanie metody najmniejszych kwadratów nie jest korzystne ze względu na jej arbitralny charakter, który polega na ustaleniu z góry liczby estymowanych współczynników. Pierwszej

wady pozbawione są wielomiany ortogonalne. Natomiast wyeliminowanie zastosowania metod regresyjnych jest trudne i obecnie najlepszym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie wielomianów Czebyszewa. Zależności $\tau'(x)$ i $\tau''(y)$ mogą być wtedy przedstawione w następującej postaci:

$$\begin{aligned}\tau'(\bar{x}) &= \gamma_0 \sum_{n:odd} e_n(\omega, \gamma_0) \cdot T_n(\bar{x}), & \bar{x} &= x/\gamma_0 = \gamma/\gamma_0, \\ \tau''(\bar{y}) &= \dot{\gamma}_0 \sum_{n:odd} v_n(\omega, \gamma_0) \cdot T_n(\bar{y}), & \bar{y} &= y/\gamma_0 = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0,\end{aligned}$$

gdzie: $T_n(*)$ jest wielomianem Czebyszewa pierwszego rodzaju, a $e_n(\omega, \gamma_0)$ oraz $v_n(\omega, \gamma_0)$ są poszukiwanymi współczynnikami wagowymi.

Poszukiwanie tych wag sprowadza się do zastosowania transformacji Czebyszewa¹⁸. Transformacja ta jest wariantem kosinusowej transformacji Fouriera, na podstawie której uzyskuje się odpowiednie szeregi współczynników. Otrzymane współczynniki posiadają interpretację fizyczną oraz są wielkościami mianowanymi. Wartości $e_n(\omega, \gamma_0)$ reprezentują harmoniczne (współczynniki) Czebyszewa opisujące zachowania sprężyste, natomiast harmoniczne Czebyszewa $v_n(\omega, \gamma_0)$ wyrażają zachowania czysto lepkie. Równania w powyższej formie można uznać za równania stanu, podobne do wirialnego równania stanu gazu lub wirialnego równania stanu dla roztworu polimeru. Wszystkie wspomniane równania wyrażają oddziaływania stopniowo zanikające w miarę rozpatrywania wpływu coraz wyższych członów. Podobnie jest w przypadku równań opisujących nieliniowe zachowania lepkie i sprężyste. Wartości $e_1(\omega, \gamma_0)$ i $v_1(\omega, \gamma_0)$ opisują składową fundamentalną wynikającą z sygnału wymuszającego i są zawsze obecne w odpowiedzi materiału, tak samo jak pierwsza harmoniczna w widmie Fouriera. Trzecie współczynniki, odnoszące się do zachowań sprężystych (e_3) jak i lepkich (v_3), reprezentują udziały wnoszone przez materiał i ich pojawienie się świadczy o nieliniowej odpowiedzi. W tym przypadku istotny jest znak oraz wartość bezwzględna odpowiedniego współczynnika, co można przedstawić następująco:

$$e_3 \begin{cases} > 0 & \text{strain - stiffening} \\ = 0 & \text{linear elastic} \\ < 0 & \text{strain - softening} \end{cases} \quad v_3 \begin{cases} > 0 & \text{shear - thickening} \\ = 0 & \text{linear viscous (Newtonian)} \\ < 0 & \text{shear - thinning} \end{cases}$$

Taka interpretacja daje możliwość bardzo głębokiej oceny reologicznego zachowania badanego materiału, z dokładnością, która nie była dotychczas możliwa, przy użyciu klasycznych metod reologicznych.

Zgodnie z powyższymi rozważaniami wyznaczyłem krzywe dekompozycji figur Lissajous dla pian zawierających białko jaja kurzego, inulinę i gumę ksantanową. Następnie wyznaczyłem współczynniki Czebyszewa i dokonałem ich analizy. Analiza trzeciego współczynnika sprężystego i

¹⁸Boyd, J.P., 2001, *Chebyshev and Fourier Spectral Methods*, Springer, Berlin.

lepkiego wskazują, że badane układy zachowują się w obszarze nieliniowym początkowo jak utwardzane odkształceniem (*strain-stiffening*) i zagęszczane ścinaniem. Wartość $e_3(\gamma_0)$ osiąga maksimum dla większości badanych pian, tylko układy zawierające duże ilości gumy ksantanowej i inuliny wykazują wzrost tego współczynnika w obserwowanym oknie amplitudy odkształcenia. Opis zachowań lepkich $v_3(\gamma_0)$ wykazuje początkowe zagęszczanie ścinaniem, a następnie wartość tego parametru przechodzi przez zero i układy stają się rozrzedzane ścinaniem dla dużych wartości amplitudy odkształcenia. Porównanie przebiegu zmienności współczynników $e_3(\gamma_0)$ oraz $v_3(\gamma_0)$ dla badanych pian wykazuje, że maksimum obecne na krzywej opisującej współczynnik sprężysty leży w otoczeniu wartości amplitudy odkształcenia, gdzie dla współczynnika lepkościowego następuje zmiana znaku. Zachowanie takie można interpretować jako niemożność akumulowania energii mechanicznej w strukturze piany oraz rozpoczęcie degradacji piany pod wpływem dużych wartości amplitud odkształcenia.

Podsumowanie

Wnioski płynące z zastosowania metod SAOS i LAOS można ująć następująco:

- metody SAOS okazały się skuteczne jako narzędzie do określenia właściwości lepkosprężystych pian w zakresie liniowym,
- do opisu liniowej lepkosprężystości pian możliwe jest zastosowanie ciągłego modelu Maxwella oraz ułamkowego modelu Zenera,
- wykorzystanie metod LAOS pozwoliło na wyznaczenie granicy płynięcia dla badanych pian,
- analiza G' i G'' w funkcji amplitudy odkształceń pozwoliła zastosować fenomenologiczne kryterium dotyczące klasyfikacji poszczególnych pian jako miękkie szkła,
- reologia fourierowska (FTR) umożliwiła analizę złożoności odpowiedzi badanego materiału (analiza wyższych harmonicznnych obecnych w widmie),
- wykorzystanie płaszczyzny fazowej umożliwia wizualną ocenę kształtu odpowiedzi badanego materiału, a także określenie ilości dyssypowanej energii podczas jednego okresu,
- liczba harmonicznnych obecnych w widmie Fouriera jest ściśle powiązana z kształtem figury Lissajous na płaszczyźnie fazowej,
- geometryczna dekompozycja figur Lissajous umożliwia wydzielenie części odpowiedzialnej za naprężenia lepkie jak i sprężyste,

- współczynniki Czebyszewa pozwoliły na szczegółową analizę wpływu czynników lepkościowych, jak i sprężystych, na nieliniowe właściwości badanych pian.

Możliwość zastosowania metod SAOS i LAOS dowodzi, że są one bardzo skutecznym narzędziem do badania właściwości układów gaz-ciecz o charakterze pian. Przedstawione wyniki pokazują, że połączenie metod nisko- i wysoko amplitudowych daje możliwość uzyskania pełnego obrazu zachowań reologicznych badanych układów. Ponadto wnioski te są bardzo ważne dla konstrukcji urządzeń do wytwarzania pian, ich transportu w rurociągach czy formowania.

W prezentowanym cyklu publikacji nie bez znaczenia są też badania właściwości fizycznych pian. Obejmują one kompleksową charakterystykę pian z wykorzystaniem metod analizy obrazu, elektroforezy, spektroskopii fluorescencyjnej, pomiarów napięcia powierzchniowego, gęstości, zawartości fazy gazowej. Znajomość tych parametrów daje pełny obraz morfologii piany. Pomocne też może okazać się przy interpretacji pewnych właściwości pian. Próby powiązania właściwości fizycznych pian z właściwościami reologicznymi, okazały się dla badanych układów praktycznie niemożliwe, poza nielicznymi wyjątkami. Sytuacja ta wynika z bardzo złożonego reologicznego zachowania fazy rozpraszającej, która to faza w połączeniu z zamkniętymi w niej pęcherzami gazu daje ośrodek o unikalnych i silnie nieliniowych właściwościach. Większość zależności proponowanych w literaturze do powiązania parametrów fizycznych z parametrami reologicznymi pian, opisuje ośrodki w których faza rozpraszająca nie posiada tak złożonych właściwości reologicznych. Zależności te mają wówczas charakter głównie liniowy lub logarytmiczny. W moim przekonaniu opis pian o właściwościach reologicznych podobnych do przedstawionych w niniejszym cyklu prac, powinien opierać się na potraktowaniu takiego układu jako *continuum*. Wówczas opis właściwości hydrodynamicznych takiego ośrodka jest łatwiejszy. W literaturze dostępne są modele umożliwiające tego typu opis^{19,20}.

Przygotowanie niniejszego cyklu publikacji wymagało ode mnie poznania nowych metod analizy danych, z którymi nie miałem wcześniej do czynienia oraz pogłębienia wiedzy na temat tych metod, które już wcześniej stosowałem w praktyce. Musiałem też zaplanować i skoordynować pracę Zespołu²¹, aby uzyskane wyniki badań były spójne i dobrej jakości. Zadanie to było bardzo istotne z punktu widzenia opublikowania rezultatów w renomowanych czasopismach. Zgodnie z moją wiedzą na temat badań reologicznych pian, niniejszy cykl stanowi syntetyczne opracowanie nieprezentowane dotychczas w literaturze zarówno polskiej jak i światowej. Większość omawianych tutaj metod analizy danych nie była dotychczas stosowana do modelowania właściwości tego typu układów.

¹⁹Saramito, P., 2007, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 145(1), 1–14.

²⁰Saramito, P., 2009, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 158(1–3), 154–161.

²¹Dotyczy prac, w których nie byłem jedynym autorem

5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W obszarze moich zainteresowań naukowych znajduje się kilka kierunków badań. Pierwszy z nich dotyczy szeroko pojętego modelowania matematycznego zjawisk zachodzących w żywności. Moim celem jest wprowadzenie do inżynierii żywności osiągnięć takich nauk jak: klasyczna inżynieria chemiczna, chemia fizyczna polimerów, teoria sygnałów czy też metody bifurkacyjne. Dużo miejsca w moich badaniach zajmuje też przenoszenie metod inżynierii reakcji chemicznych na grunt nauki o żywności. Metodom tym poświęcony jest projekt badawczy²², w którym jestem jednym z głównych wykonawców. W projekcie tym analizujemy zmiany lepkości płynów w funkcji czasu i długości przewodu, w którym następuje przepływ. Moje zadanie polega na wyznaczeniu parametrów równania stanu płynu na podstawie wyników pomiaru poprzecznych profili prędkości z wykorzystaniem efektu Dopplera w zakresie ultradźwięków. Problem ten wymaga sformułowania odpowiednich równań bilansu pędu i bilansu pseudo-masy, a następnie wyznaczenia metodą najmniejszych kwadratów wartości parametrów równania stanu płynu. Postawione zagadnienie obliczeniowe wymaga wielokrotnego rozwiązania nieliniowego cząstkowego zagadnienia brzegowego, dlatego stosuję do tych obliczeń technologię CUDA firmy NVIDIA i całe oprogramowanie napisane zostało w technice równoległej.

Próbuję również zastosować metody reologiczne do badania szybkości reakcji enzymatycznych, ze szczególnym uwzględnieniem hydrolizy produktów skrobiowych oraz wybranych białek²³.

Drugim obszarem moich zainteresowań naukowych jest wykorzystanie metod rozpraszania światła do badania struktury żywności²⁴. Od kilku lat budowane jest w KIAPS²⁵ stanowisko do tego typu pomiarów i obecnie znajduje się ono na etapie rozruchu i prób. Skonstruowany został refraktometr działający przy dowolnej długości fali świetlnej, służący do pomiarów współczynnika załamania światła badanych roztworów oraz do wyznaczania gradientu współczynnika załamania światła w funkcji stężenia badanych roztworów. Uruchomiony też został goniometr do rejestracji natężenia światła pod różnymi kątami. Układ ten może pracować w trybie statycznym lub dynamicznym. W trybie dynamicznym detektor współpracuje z dwoma autokorelatorami i na tej podstawie można określić parametry hydrodynamiczne makrocząstek obecnych w roztworze. W trybie statycznym możliwe jest wyznaczenie średniej liczbowej masy cząsteczkowej, promienia

²²(NCN) Opracowanie podstaw teoretycznych analizy *in situ* reologicznych właściwości strukturalnych płynów spożywczych (2014-2017).

²³Ptaszek, P., Michalczyk, J., Żmudziński, D., Ptaszek, A., Liszka-Skoczylas, M., 2013, Próba zastosowania metod reologicznych do śledzenia przebiegu reakcji enzymatycznych, Polski Kongres Reologiczny, Poznań.

²⁴Ptaszek, P., Kaczmarczyk, K., Ptaszek, A., Łukasiewicz, M., 2014, *Właściwości hydrodynamiczne układów DMSO-wybrane skrobie modyfikowane*, IV Sympozjum Inżynierii Żywności, SGGW Warszawa.

²⁵Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie.

bezwładności oraz drugiego współczynnika wirialu dla makrocząsteczek obecnych w roztworze rozcieńczonym. Moje badania w tym zakresie dotyczą głównie niewodnych roztworów skrobi. Ścisłe współpracuję z Katedrą Technologii Węglowodanów (Wydział Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie). Owocem tej współpracy były zrealizowane wspólnie trzy projekty badawcze, w których uczestniczyłem jako główny wykonawca i jeden, którym kierowałem. Dwa projekty dotyczyły przemian zachodzących podczas starzenia się kleików skrobiowych oraz równowagi fazowej w układach skrobia-hydrokoloid nieskrobiowy:

- (MNiSW) Rola retrogradacji w procesie starzenia kleików skrobiowych (2005-2007),
- (MNiSW) Wpływ modyfikacji chemicznych na równowagę fazową wodnych mieszanin skrobi różnego pochodzenia botanicznego i wybranych hydrokoloidów (2006-2008).

W projektach tych moje zadania badawcze obejmowały przeprowadzenie badań reologicznych oraz analizę i interpretację otrzymanych wyników^{26,27}. Prowadziłem również pomiary właściwości elektrycznych podczas starzenia kleików skrobiowych w oparciu o zaprojektowane i wykonane przez mnie celki pomiarowe. Zaproponowałem również metodę ich kalibracji. Na tej podstawie przeprowadziłem pomiary impedancji zespolonej i dokonałem analizy otrzymanych danych w oparciu o autorskie oprogramowanie. Analiza ta pozwoliła opisać proces starzenia się kleiku skrobiowego równaniem kinetycznym typu Langmuira-Hinshelwooda.

Kolejnym projektem, w którym uczestniczyłem jako wykonawca był:

- (NCN) Otrzymywanie nowych amfifilowych pochodnych cyklodekstryn o charakterze polifunkcjonalnych dodatków do żywności (2011-2013).

Do moich zadań badawczych należały pomiary punktu inwersji faz w emulsjach W/O i O/W, stabilizowanych pochodnymi cyklodekstryn. W tym celu zbudowałem stanowisko wyposażone w pompę infuzyjną oraz mostek RLC do pomiaru konduktancji badanej cieczy. Ponadto wykonałem prototypowe celki pomiarowe i opracowałem oprogramowanie do sterowania stanowiskiem i akwizycji danych pomiarowych. Drugim moim zadaniem było przeprowadzenie badań napięcia powierzchniowego roztworów pochodnych cyklodekstryn²⁸.

Projekt, którego byłem kierownikiem nosił tytuł:

²⁶Ptaszek, A., Berski, W., Ptaszek, P., Witczak, T., Repelewicz, U., Grzesik, M., 2009, Carbohydrate Polymers, 76(4).

²⁷Berski, W., Ptaszek, A., Ptaszek, P., Ziobro, R., Kowalski, G., Grzesik, M., Achremowicz, B., 2011, Carbohydrate Polymers, 83(2).

²⁸Łukasiewicz, M., Kowalski, S., Ptaszek, A., Ptaszek, P., 2014, Chemical Papers, praca po recenzji, przyjęta do druku.

- (MNiSW/NCN) Badania właściwości blend polisacharydów i polimerów przewodzących jako potencjalnych składników opakowań spożywczych (2009-2011).

W ramach tego projektu Wykonawcy przeprowadzili syntezę polianiliny w różnych warunkach, związanych z obecnością matrycy polisacharydowej. Pozwoliło to na otrzymanie zupełnie nowych materiałów o unikalnych właściwościach elektrycznych i reologicznych^{29,30,31}. Do moich obowiązków, poza koordynacją całości, należało wykonanie badań właściwości elektrycznych i reologicznych. Prowadziłem również badania związane z kwasową hydrolizą matrycy polisacharydowej, której celem było oczyszczenia otrzymanej polianiliny i poddanie jej badaniom morfologicznym z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych.

Obecnie jestem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim pana mgr inż. Macieja Kabzińskiego, który w ramach swojej pracy zajmuje się operacją mieszania spożywczych cieczy reoniestabilnych. Do wykonania badań, wspólnie z Doktorantem, zaprojektowaliśmy w pełni skomputeryzowane stanowisko badawcze, które umożliwia zadanie parametrów mieszania i akwizycję wartości mierzonych takich jak: moment obrotowy i liczba obrotów mieszadła³². Również z mgr inż. Maciejem Kabzińskim, mgr inż. Kacprem Kaczmarczykiem oraz mgr inż. Wojciechem Rożnowskim (Doktoranci w KIAPS) zaprojektowaliśmy stanowisko do ciągłego spieniania (aerowania) żywności. Na podstawie projektu wykonany został prototyp współprądowej kolumny. Urządzenie to jest w fazie prób i instalowane są w nim odpowiednie czujniki umożliwiające pomiar podstawowych parametrów procesowych. Jesteśmy też, wspólnie z mgr inż. Kacprem Kaczmarczykiem, w końcowej fazie budowy układu do małokątowego rozpraszania światła w oparciu o rejestrację światła rozproszonego przez kamerę CMOS. Stanowisko to ma posłużyć do pomiaru natężenia światła rozpraszanego przez większe struktury molekularne, których wielkość jest poza zasięgiem pomiarowym układu do szerokokątowego rozpraszania światła (opisanego powyżej). Przyrząd ten może pracować zarówno z celką przepływową lub nieprzepływową. W trybie przepływowym urządzenie to posłuży nam do analizy przemian strukturalnych wywołanych przepływem ścinającym.

Prowadzę również wspólnie z panem dr inż. Danielem Żmudzińskim (adiunktem w KIAPS) badania nad właściwościami akustycznymi żywności. Opracowaliśmy wspólnie szereg procedur pomiarowych wiążących emisję akustyczną produktu spożywczego podczas poddawaniu go dzia-

²⁹Ptaszek, P., Łukasiewicz, M., Ptaszek, A., Grzesik, M., Skrzypek, J., Kulawska, M., 2011, *Starch/Staerke*, 63, 181-189.

³⁰Ptaszek, P., Łukasiewicz, M., Ptaszek, A., Grzesik, M., 2012, *Chemical and Process Engineering*, 33, 323-333.

³¹Łukasiewicz, M., Ptaszek, P., Ptaszek, A., Bednarz, Sz., 2014, *Starch/Staerke*, 66, 583-594.

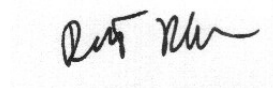
³²Kabziński, M., Ptaszek, P., Grzesik, M., 2014, *Wpływ geometrii mieszadła na charakterystyki lepkościowe wybranych strukturalnych spożywczych układów modelowych*, IV Sympozjum Inżynierii Żywności, SGGW.

łaniu siły normalnej³³. Zbudowaliśmy również stanowisko do pomiaru tłumienia fal akustycznych w zakresie słyszalnym przez materiały porowate. Staramy się przeprowadzić analizę otrzymanych wyników w oparciu o krótkoczasową transformację Fouriera i transformację falkową, a następnie na tej podstawie wyciągnąć wnioski o niszczeniu struktury materiału.

Do moich osiągnięć naukowo-badawczych zaliczyć również mogę napisanie kilkudziesięciu programów do obsługi urządzeń pomiarowych znajdujących się w KIAPS oraz analizy danych pomiarowych, które są codziennie używane przez członków Zespołu badawczego i Magistrantów. Wymagało to ode mnie poznania wielu protokołów transmisji danych takich jak: RS-232, RS-485, TCP/IP, Modbus, USB, ISA. Z kolei przygotowanie oprogramowania wymagało, abym zapoznał się z różnymi językami programowania: C/C++, CUDA, Fortran, Python, LabView, gnuR, gnuPlot, Visual Basic oraz opanowania obsługi wielu specjalistycznych bibliotek jak również programów i narzędzi do analizy kodu źródłowego.

W zakresie moich zainteresowań badawczych znajdują się też problemy związane z inżynierią reakcji chemicznych i reaktorami chemicznymi. Tematy te są mi bardzo bliskie ze względu na kierunek studiów jaki ukończyłem i poprzez wieloletni kontakt z Instytutem Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. W ramach tych badań analizowałem problemy zewnętrznego i wewnętrznego transportu masy i energii w ziarnach katalizatorów, w których zachodzą reakcje autokatalityczne^{34,35}. Brałem też udział w badaniach kinetyki reakcji estryfikacji, gdzie wykonałem część obliczeń związanych z estymacją parametrów równań kinetycznych^{36,37}.

W najbliższym czasie chciałbym się koncentrować na badaniach rozpraszania światła w warunkach statycznych jak i dynamicznych oraz połączeniu tych metod z metodami reologicznymi. W planach mam budowę stanowiska wyposażonego w reometr rotacyjny i odpowiednie układy optyczne, umożliwiające pomiary natężenia światła rozproszonego oraz efektów dwójłomności optycznej wywołanej przepływem ścinającym. Chciałbym też, w miarę możliwości, poszerzyć swoje umiejętności o biegłe posługiwanie się jednym z programów CFD (OpenFoam).



³³Żmudziński, D., Ptasek, P., Kruk, J., Kaczmarczyk, K., Grzesik, M., Liszka-Skoczylas, M., Ptasek A., 2014, *Emisja akustyczna ekstrudatów kukurydzianych przechowywanych w środowiskach o różnej wilgotności*, IV Sympozjum Inżynierii Żywności, SGGW Warszawa.

³⁴Grzesik, M., Ptasek, P., Skrzypek, J., 2004, *Chemical and Process Engineering*, 25(3), 921-926.

³⁵Grzesik, M., Skrzypek, J., Ptasek, P., 2004, *Chemical and Process Engineering*, 25(3), 989-300.

³⁶Grzesik, M., Skrzypek, J., Ptasek, P., Madej-Lachowska, M., 2012, *Przemysł Chemiczny*, 91(12), 2228-2230.

³⁷Grzesik, M., Skrzypek, J., Ptasek, P., Madej-Lachowska, M., 2012, *Przemysł Chemiczny*, 91(12), 2428-2431