



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Warszawa, 10.01.2023 r.

Prof. dr hab. Marek Tkacz

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Leszka Tomasza Pawlickiego: **Nowe metody badania długoczasowych przemian fazowych w wybranych olejach roślinnych** wykonanej w Laboratorium Wysokich Ciśnień na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej..

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie metodyki monitorowania obserwowanych długoczasowych zmian fizykochemicznych zachodzących pod wpływem w wybranych olejach roślinnych. Badania dotyczyły oliwy z oliwek i oleju słonecznikowego poddanych wysokiemu ciśnieniu.

Promotorem pracy był dr hab. Ryszard Maciej Siegoczyński, od wielu lat zajmujący się tematyką indukowanych ciśnieniem przemian fazowych w różnych olejach, korzystając z pomocy promotora pomocniczego: dr inż. Cezariusza Jastrzębskiego. Trzeba nadmienić, że Laboratorium Wysokich Politechniki Warszawskiej należało do pionierskich, czołowych w kraju ośrodków badawczych w Polsce w zakresie szeroko rozumianych badań wysokociśnieniowych.

Tematyka badania przemian fazowych w różnych olejach, w warunkach wysokich ciśnień, była realizowana w Instytucie Fizyki, wcześniej w Instytucie Fizyki Technicznej od kilku dekad. Badania te zaowocowały wieloma interesującymi wynikami własności fizykochemicznych olei poddanych działaniu wysokiego ciśnienia zwłaszcza nieoczekiwanych przemian fazowych w zakresie ciśnień kilkuset MPa. Niektóre z tych przemian były bardzo trudne do wykrycia ze względu na ich bardzo wolną kinetykę, niekiedy czas przemiany wynosił kilka dni.

Te właśnie długoczasowe przemiany były obiektem badań niniejszej pracy doktorskiej mgr inż. Leszka Tomasza Pawlickiego. Zadaniem powierzonym przez Promotora było opracowanie możliwie nieskomplikowanej metodyki badań takich przemian przy zastosowaniu prostych technik wysokociśnieniowych. Motywacją do podjęcia takich zadań, według Autora, miałyby być zapotrzebowanie z technologicznych procedur przemysłowych zwłaszcza w odniesieniu do ciśnieniowej konserwacji żywności. Rzeczywiście ciśnieniowa metoda konserwacji żywności

cieszy się wzrastającą popularnością i doczekała się nawet swojej nazwy: paskalizacja na podobieństwo do pasteryzacji- metody temperaturowej. W Polsce badaniami i komercyjną działalnością zajmuje się Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk „Unipress” w Parku Innowacyjnym w Celestynowie a także firma HPP Services Poland. Metoda ta polega na poddaniu konkretnych produktów żywnościowych działaniu ciśnień do ok 600MPa w czasie od kilkudziesięciu sekund do kilkunastu minut przy czy medium ciśnieniowym stosowana jest na ogół woda destylowana. Nie znalazłem przykładu stosowania oliwy z oliwek, jako medium ciśnieniowe w tej metodzie zapewne ze względu na koszty a jak podałem czas ekspozycji żywności na ciśnienie jest nieporównywalny z czasem indukowanego ciśnieniem przemian fazowych zachodzących w olejach roślinnych. Stąd moim zdaniem oczekiwania, że przeprowadzone pomiary i opracowanie metodyki badań długoczasowych przemian fazowych w olejach roślinnych znajdują się obiektami zainteresowania paskalizacji uważam za bardzo mało prawdopodobne.

Natomiast opracowanie nowych metod badania znanych przemian fazowych w olejach roślinnych byłoby przedsięwzięciem interesującym pod warunkiem, że badania te dostarczą nowych informacji o mechanizmach i naturze tych przemian czy detekcji nowych faz. Do tego zagadnienia odniosę się w dalszej części recenzji.

Zasadniczo do badań wysokociśnieniowych wybrano pomiary trzech własności elektrycznych: rezystancji właściwej, względnej przenikalności elektrycznej oraz impedancji.

Praca ma typowy układ składający się z 15 Rozdziałów głównych i Literatury ujętych w spisie treści. Cel pracy został przedstawiony, jako wielowątkowy, ale sprowadza się do pomiarów własności elektrycznych oleju z oliwek i oleju słonecznikowego poddanych działaniu wysokiego ciśnienia. Nie został sprecyzowany jasno problem naukowy tzn., jakie nowe zjawiska czy mechanizmy mają być owocem tych badań. Moim zdaniem jest to poważne uchybienie.

W Rozdziale 3 Autor przedstawił poprawny opis termodynamicznych przejść fazowych jednak w pracy nie widać, aby jakiegokolwiek wielkości termodynamiczne zostały wyznaczone. Brak jest odniesienia mierzonych wielkości do termodynamicznych własności badanych materiałów, co czyni ten Rozdział zbędnym.

W rozdziale 4 opisano przykłady przebiegów czasowych przemian fazowych kwasu oleinowego i oliwy z oliwek, ale brak jest informacji, jakim ciśnieniom odpowiadają przedstawione rysunki 3 i

4. Sformułowanie, że długoczasowe przemiany fazowe to przemiany implementowane ciśnieniem jest niefortunne. Są to przemiany indukowane ciśnieniem.

Uwaga, że cykl dobowy zmian temperatury w laboratorium może mieć wpływ na badaną przemianę świadczy, że badania były wykonywane mało rzetelnie. Pomiary wielkości fizykochemicznych należy wykonywać w warunkach izotermicznych, zwłaszcza dotyczące materiałów ciekłych i gazowych.

Rozdział 5 poświęcony jest charakterystyce badanych substancji tzn. oliwy z oliwek i oleju słonecznikowego. Choć zawartość reszt kwasowych spina się na 100% to wśród nich może się znajdować do 0.5% wolnych kwasów tłuszczowych, które mogą mieć diametralnie różne własności elektryczne od reszty badanego materiału. Poza tym oliwa z oliwek zawiera cały szereg różnego rodzaju jak sterole, tokoferole, pigmenty, polifenole itp.

Rozdział 6 opisuje wpływ ciśnienia na strukturę olei i wyróżniane formy krystaliczne indukowane ciśnieniem. Indukowane ciśnieniem przemiany fazowe w trójglicerydach były znane i opisane w literaturze dzięki licznym pracom Laboratorium Wysokich Ciśnień PW.

Rozdział 7 dotyczy opisu układu pomiarowego zastosowanego w badaniach opartego na typowych elementach składających się z komory wysokociśnieniowej, ręcznej prasy hydraulicznej i skomputeryzowanych mierników elektronicznych. Prasa przedstawiona na zdjęciu zapewniająca nacisk do kilkunastu ton, jak i komora, są prawdopodobnie konstrukcji IWC PAN „Unipress”. Komora ta jest znana pod nazwą manostatu, którego uroda polega na tym, że po osiągnięciu odpowiedniego ciśnienia może być wyjęta z pod prasy i użyta do innych badań np. niskotemperaturowych. Nazwanie części komory rurą raczej odbiega od przyjętego nazewnictwa w badaniach wysokociśnieniowych.

Dla realizacji zadań badawczych Autor skonstruował prosty kondensator, który umożliwił wykonanie elektrycznych w warunkach wysokich ciśnień do ok 500MPa. Konstrukcja kondensatora umożliwia pomiar olei w zasadzie tylko fazie ciekłej gdyż krystalizacja oleju spowoduje zamknięcie „niewielkich otworów wentylacyjnych” i uniemożliwi przepływ masy do wewnątrz kondensatora. W takiej sytuacji zwiększanie ciśnienia spowoduje deformację kondensatora, co może wpływać na mierzone wielkości. Jak można wnioskować z rys 19 i 20 krystalizacja obu badanych olei zachodzi przy ok 200 MPa, czyli w połowie zakresu ciśnień badanych substancji. Zależności przedstawione na rysunkach 23 i 24 byłyby bardziej interesujące gdyby były wykonane w zależności od ciśnienia a nie od czasu. Czas nie jest parametrem

termodynamicznym i z zależności przesunięcia tłoka od czasu nie można określić ściśłości badanych substancji. Schodkowy charakter prezentacji ciśnienia miał być przedstawiony w Rozdziale, 9 ale ten takich informacji nie zawiera to samo dotyczy pomiarów temperatury. Są one w rozdziale 10.

Istotnym pytaniem, na które nie znalazłem odpowiedzi w części pracy dotyczącej opisu pomiarów, jest, w jaki sposób Autor mógł podnosić ciśnienie o taką samą wartość 20 razy z takim samym krokiem czasowym w cyklu pomiarowym przy pomocy ręcznej prasy hydraulicznej i w jaki sposób wyznaczono szybkość zmian ciśnienia.

Poza definicjami badanych wielkości Rozdział 9 opisuje sposób wyznaczania ciśnienia przy pomocy wzoru podanego na stronie 62. Wzór ten zamiast współczynnika proporcjonalności, zależnego od oporu cewki manganinowej powinien opierać się na ciśnieniowym współczynniku oporu zdefiniowanym, jako $\alpha = [(1/R_M) * dR/dP]_T$ wyznaczanym typowo przy pomocy manometru obciążnikowo tłokowego gdzie R_M jest oporem cewki manganinowej, R bieżącym jej oporem a P ciśnieniem. Zastosowanie takiej notacji czyniłoby rysunki 27 i 28 zbędnymi. Dlaczego do badań oleju słonecznikowego użyto cewki o oporze ok 500 Ω ?

W rozdziale 10 wyjaśnienia wymaga początkowy spadek objętości olei, do ok. 5% w przypadku kompresji oleju słonecznikowego.

W Rozdziale 11 interesujące są zależności przenikalności elektrycznej od czasu (od ciśnienia) dla oliwy z oliwek oraz oleju słonecznikowego. Na wykresie dla oliwy z oliwek widoczne są załamania krzywej w okolicy krystalizacji, czego nie widać na krzywej w rysunku 31 z powodu różnych szybkości sprężania. Dla oleju słonecznikowego takiej anomalii nie ma a zaznaczone „powstawanie form alpha” jest raczej spekulatywne. Spadek przenikalności po kompresji jest interpretowany, jako przejście do faz „double”, ale bez uzasadnienia. Czy są to wyniki innych badań? Jeśli tak to należy je zacytować.

Za najważniejsze osiągnięcie Autor uważa innowacyjne pomiary elektryczne zwłaszcza rezystancję i rezystancję właściwą opisaną w Rozdziale 12. Mogą być pomocne przy określeniu indukowanych ciśnieniem przejść fazowych ich czasowych i ciśnieniowych parametrów.

Zależności tych wielkości od czasu czy ciśnienia mają prawie identyczne przebiegi z maksimum przy ciśnieniu ok 200 MPa (rysunki 49,50 i 56,57) co interpretowano, jako punkt gdzie stosunek ilości faz ciekłej i krystalicznej osiąga wartość 1: 1, czy ułamki molowe obu faz są równe 0.5.

Oznaczałoby to, że obie fazy współistnieją w całym badanym zakresie ciśnień. Czy są dowody na

to, że fazy krystaliczne istnieją przy ciśnieniu normalnym? Z przeprowadzonych badań wynika, że przemiany te są nieodwracalne i krystaliczne fazy „double” pozostają metastabilne po redukcji ciśnienia. Czy ich natura została określona metodami optycznymi i rentgenowskimi po wydobyciu z komory wysokociśnieniowej?

Rysunki 50 i 57 wskazują, że pomiary wykonano w czasie 0.5 godz., co przy zadeklarowanej szybkości kompresji odpowiada ciśnieniu 570 MPa a maksymalne ciśnienie badania oleju słonecznikowego było 500 MPa (str. 66).

Zależności rezystancji właściwej i rezystancji, jako funkcje ciśnienia mają prawie identyczny przebieg i są interpretowane identycznie.

W Rozdziale 13 Autor wykazał, że zastosowanie impedancyjnych pomiarów może posłużyć do konstrukcji wykresów fazowych zarówno podczas sprężania obu badanych materiałów jak w czasie po dekompresji. Jest to ciekawy wynik, ale szkoda, że zaleta pomiarów impedancyjnych nie została potwierdzona badaniami innych olei.

W Rozdziale 14 Autor przedstawia alternatywne metody badawcze przemian fazowych wskazując na przewagę technik opartych na pomiarach własności elektrycznych zwłaszcza przenikalności i rezystancji właściwej.

Zastosowane metody badawcze oceniam pozytywnie, jako adekwatne do zadań postulowanych w niniejszej pracy.

We wnioskach Autor podkreśla możliwość zbudowania odpowiednich czujników elektrycznych, których zadaniem ma być ochrona przed uszkodzeniami maszyn w czasie produkcji ciśnieniowej olei. Nie wskazuje przy tym, co miałyby być przyczyną tych uszkodzeń. Z przeprowadzonych pomiarów np. rezystancji właściwej wynika, że w całym zakresie badań zarówno oliwy z oliwek jak i oleju słonecznikowego współistnieją fazy ciekłe i stała faza alpha. Taka mieszanina wykazywać powinna własności hydrostatyczne, na czym bazuje chyba skonstruowany przez Autora kondensator. Poza tym nie istnieją w przyrodzie fazy indukowane ciśnieniem o wyższej objętości od fazy niskociśnieniowej. Nie może więc być wzrostu ciśnienia spowodowanego indukowanym ciśnieniem przejściem fazowym, co mogłoby spowodować uszkodzenie maszyn. Obserwowana w pracy kinetyka badanych przejść i stosowane przy ciśnieniowej produkcji oleju słonecznikowego i oliwy z oliwek techniki gwarantuje bezpieczeństwo procesów pozyskiwania olei z nasion. Czasy technologicznych procesów konserwacji żywności, w tym olei nie przekraczają kilkudziesięciu minut, są znacznie krótsze od udokumentowanych także w tej pracy,

czasami niezbędnymi do badanych przejść fazowych. Zatem rzekome zapotrzebowanie z przemysłu na monitorowanie przejść fazowych w procesach, ogólnie, ciśnieniowej konserwacji żywności nie ma merytorycznego uzasadnienia.

Mgr inż. Leszek Tomasz Pawlicki jest współautorem 6 publikacji naukowych w czasopismach o światowym zasięgu, w których jest pierwszym autorem. Część z tych czasopism posiada wysoki współczynnik wpływu. Można więc przyjąć, że prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, co jest wymogiem stawianym kandydatom do tytułu doktora. W Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce mówi się:

„Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne”.

Co jest problemem naukowym niniejszej pracy? Czy może nim być poszukiwanie nowych instrumentalnych metod badawczych znanych indukowanych ciśnieniem przemian fazowych?

Takie pytanie, jako problem naukowy bardziej mnie przekonuje niż zastosowanie wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej, co zdaje się sugerować Autor.

Reasumując uważam, że powierzone Autorowi zadania zostały wykonane a osiągnięte rezultaty niekiedy dyskusyjne, są interesujące dla dalszych badań przejść indukowanych ciśnieniem w olejach roślinnych.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Leszka Tomasza Pawlickiego: „**Nowe metody badania długoczasowych przemian fazowych w wybranych olejach roślinnych**”, spełnia wymagania prawne zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i Kandydatom ubiegającym się o nadanie stopnia doktora.

Stawiam, więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Marek Tkacz