

## Recenzja pracy doktorskiej

Tytuł rozprawy: „*Ultrasound Study of Magnetic Pickering Emulsions*”

(w tłumaczeniu: *Ultradźwiękowe badania magnetycznych emulsji Pickeringa*)

Autor rozprawy: mgr Bassam Jameel

Promotor rozprawy: prof. dr hab. Arkadiusz Józefczak

Promotor pomocniczy: dr Rafał Bielas

Dziedzina: nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: nauki fizyczne

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr. Bassama Jameela pt. „*Ultrasound Study of Magnetic Pickering Emulsions*”. Recenzja została opracowana na zlecenie wyrażone w piśmie nr BOW/195/05/2024/KP z dnia 7 maja 2024r. Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscyplin Nauki fizyczne i Astronomia oraz Dziekana Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, dr. hab. Romana Gołębiowskiego, prof. UAM. Rozprawa napisana została w języku angielskim.

### 1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska podejmuje nowatorski temat ultradźwiękowych badań magnetycznych emulsji Pickeringa. Są to emulsje stabilizowane przez stałe cząstki o własnościach magnetycznych, zgromadzone na powierzchni kropel fazy rozproszonej. Ten rodzaj emulsji cieszy się w ostatnich latach bardzo dużym zainteresowaniem wśród badaczy, ponieważ ma duży potencjał aplikacyjny w medycynie, przemyśle spożywczym i naftowym. Emulsja Pickeringa jest systemem termodynamicznie niestabilnym. Aby ograniczyć możliwość agregacji kropeł, opadania cząstek fazy rozproszonej w cieczy (sedymentacji) oraz rozdzielania się składników (śmietankowania), konieczna jest ścisła kontrola parametrów emulsji Pickeringa w procesie jej otrzymywania. Na skuteczną analizę wewnętrznej struktury emulsji Pickeringa oraz zawiesin cząstek pozwala m.in. metoda spektroskopii ultradźwiękowej, którą Doktorant wykorzystał w badaniach. Zaletą pomiarów ultradźwiękowych w porównaniu z innymi metodami jest ich zdolność do testowania materiałów w sposób nieniszczący i brak konieczności specjalnego przygotowania próbek.

Tematyka rozprawy jest istotna i aktualna zarówno w sensie badawczym, jak i aplikacyjnym. Rozprawa ma charakter teoretyczno-eksperymentalny, napisana jest w języku angielskim, składa się z 6 rozdziałów, a jej główna część opisowa zawiera łącznie 45 stron wraz ze stroną tytułową, podziękowaniami, dedykacją, spisem treści, listą 6 artykułów naukowych będących jej podstawą, streszczeniami w języku angielskim i polskim, listą symboli oraz bibliografią. Rozprawa została rozszerzona dodatkowo o wydruki 6 artykułów naukowych (w tym 1 w procesie recenzji), których Doktorant jest współautorem, opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR (*Journal Citation Report*) i składających się na treść rozprawy. **Rozdział 1 (Introduction)** obejmuje 24 strony rozprawy i ma charakter wprowadzający w zagadnienia związane z wytwarzaniem i stabilnością emulsji Pickeringa oraz metodami charakteryzującymi ich właściwości. Rozdział ten opracowany został na podstawie obszernej analizy literaturowej. W

**Rozdziale 2 (*Experimental techniques*)** składającym się z 6 stron Doktorant opisał wykorzystane w pracy badawczej metody eksperymentalne dotyczące wytwarzania emulsji Pickeringa, a także metody ultradźwiękowych pomiarów spektroskopowych, magnetoreologicznych oraz pomiarów z zastosowaniem rotującego pola magnetycznego w celu uzyskania efektów termicznych. W 7-stronicowym **Rozdziale 3 (*Summary of publications*)** zamieścił podsumowanie zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej badań oraz analizę uzyskanych wyników streszczając publikacje cyklu stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej. Jednostronicowy **Rozdział 4 (*Conclusions*)** zawiera końcowe wnioski oraz podsumowanie sformułowane przez Doktoranta. Rozprawę uzupełnia 7-stronicowa Bibliografia (**Rozdział 7 (*References*)**), która liczy 107 pozycji. Literatura przedmiotu cytowana przez Doktoranta jest prawidłowo dobrana i są to pozycje anglojęzyczne. Najobszerniejszy i najistotniejszy **Rozdział 6 (*Papers constituting the dissertation*)** liczy 90 stron i zawiera wydruki sześciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych współautorstwa Doktoranta, które stanowią podstawę rozprawy doktorskiej. W **Rozdziale 7 (*Statement of co-authors*)** liczącym 12 stron Doktorant przedstawił oświadczenia współautorów w/w cyklu publikacji z wyszczególnieniem wkładu poszczególnych współautorów w ich opracowanie. Na końcu Doktorant dołączył 2 dodatki **Appendix A: *Elements of matrix used in ECAH model*** (2 strony) oraz **Appendix B: *Elements of matrix used in core-shell model*** (7 stron), w których odpowiednio wyszczególnił elementy macierzy wykorzystywanej w modelu ECAH (teoria Epsteina-Carharta i Allegry-Hawlea) oraz w modelu *core-shell* (tj. rdzenia-powłoki dla cząstek kapsułkowanych).

Pięć spośród cyklu 6 powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiących główną część rozprawy doktorskiej pod wspólnym tytułem „*Ultrasound Study of Magnetic Pickering Emulsions*” opublikowanych zostało w czasopismach z listy JCR (*Journal Citation Report*) o sumarycznym współczynniku **IF = 13.8** wg bazy WoS i sumarycznej liczbie punktów **MNiSW/MEiN = 640**. Ostatni artykuł cyklu został zgłoszony do czasopisma z listy JCR (IF = 8.4, 140 punktów MNiSW) i jest w procesie recenzji. Wszystkie prace cyklu zostały opublikowane (w tym jedna w procesie recenzji) w renomowanych czasopismach naukowych z listy JCR (*Journal of Magnetism and Magnetic Materials; Measurement; Materials; Ultrasonics sonochemistry*). Wszystkie publikacje cyklu to publikacje współautorskie (od 3 do 7 autorów), w których udział Doktoranta polegał głównie na opracowaniu koncepcji i metodologii badań, nadzorze w opracowaniu publikacji oraz pozyskaniu finansowania. Nie można ocenić precyzyjnie autorskiego udziału procentowego Doktoranta w publikacjach cyklu, ponieważ go nie wyszczególnił. Współautorami artykułów cyklu są naukowcy polscy z macierzystej jednostki Doktoranta oraz z dwóch współpracujących w badaniach zagranicznych ośrodków naukowych ze Słowacji: Instytut Fizyki Eksperymentalnej Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach oraz Wydział Elektrotechniki i Informatyki Uniwersytetu Technicznego w Koszycach. W 5-ciu artykułach cyklu Doktorant jest pierwszym współautorem, a tylko w jednej znajduje się na 2-gim miejscu listy współautorów, co świadczy o Jego istotnym wkładzie w badania.

Tematyka badań przedstawiona w rozprawie doktorskiej mgr. Bassama Jameela jest istotna, aktualna i rozwojowa. Wyniki rozprawy doktorskiej niosą istotne informacje dotyczące wewnętrznej struktury emulsji Pickeringa, takie jak stabilność i rozmiar kropli oraz szybkość agregacji. Ponadto bardzo istotne jest tu zastosowanie zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych metod propagacji fal ultradźwiękowych w układach koloidalnych, które są doskonałą alternatywą w stosunku do metod optycznych, co jest szczególnie korzystne w przypadku charakteryzowania układów koloidalnych o wysokim stężeniu i nieprzezroczystych dla światła, właśnie takich, jak magnetyczne emulsje Pickeringa.

**Pierwsza publikacja cyklu [1]** dotyczy badań zawiesiny nanocząstek magnetytu i krzemionki w ośrodku o wysokiej lepkości (oleju rycynowym), którą scharakteryzowano za pomocą metody spektroskopii ultradźwiękowej i teorii rozpraszania ultradźwięków Epsteina-Carharta-Allegry-Hawleya (ECAH). Zarówno wyniki teoretyczne, jak i eksperymentalne wykazały znaczną różnicę we współczynnikach tłumienia ultradźwięków między zawiesinami magnetytu i nanocząstek krzemionki. Technika



spektroskopii ultradźwiękowej wykazała większą tendencję cząstek magnetycznych do aglomeracji w porównaniu z cząstkami krzemionki, których rozmiary uzyskano z połączenia eksperymentalnych i teoretycznych danych ultradźwiękowych i były dobrze skorelowane z obrazami mikroskopii elektronowej.

W **drugiej publikacji cyklu [2]** przedstawiono wyniki teoretycznych i eksperymentalnych badań tłumienia ultradźwięków w magnetycznych emulsjach Pickeringa. Do interpretacji danych uzyskanych z pomiarów ultradźwiękowych wykorzystano teorię rozpraszania ultradźwięków opartą na tak zwanym modelu rdzenia-powłoki dla cząstek kapsułkowanych (*core-shell theory*), który w propagacji fali akustycznej uwzględnia dodatkową fazę emulsji w postaci powłoki cząstek pokrywających rdzeń olejowy kropli Pickeringa. W celu określenia stabilności i wielkości magnetycznych kropelek Pickeringa, wyniki obliczeń i pomiarów porównano za pomocą nowatorskiego podejścia opartego na spektroskopii ultradźwiękowej.

Istotą prac opublikowanych w **trzecim artykule cyklu [3]** było zbadanie efektu magnetoreologicznego rzadko testowanych emulsji magnetycznych Pickeringa typu olej w oleju i porównanie ich z lepiej scharakteryzowanymi płynami magnetycznymi na bazie oleju. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wykazały, że emulsja magnetyczna wytworzona przy użyciu ultradźwięków i dodatkowego pola elektrycznego charakteryzuje się wyższą dynamiczną granicą plastyczności w funkcji pola magnetycznego w porównaniu z częściowo pokrytymi kroplami, co pozwala wnioskować, że stabilna emulsja staje się sztywniejszym systemem i jest bardziej odporna na odkształcenia po przyłożeniu pola magnetycznego.

W **publikacji nr [4] cyklu** badano krople emulsji Pickeringa pod kątem optymalizacji rozpraszania energii ultradźwiękowej wpływającego na wydajność ogrzewania kropli, co umożliwi ich wykorzystanie w charakterze sonosensybilizatorów w celu zwiększenia tłumienia ultradźwięków z jednoczesnym potencjałem do działania jako nośniki leków w hipertermii ultradźwiękowej umożliwiającej niszczenie tkanek nowotworowych. W pracy przeprowadzono obliczenia wartości tłumienia i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej na podstawie teorii rozpraszania ultradźwięków opartej na modelu rdzeń-powłoka (*core-shell*), jak również przeprowadzono symulacje komputerowe oparte na modelu transferu biociepła, które zostały wykorzystane do obliczenia wytwarzania ciepła w fantomach tkanek na bazie agaru przy różnych częstotliwościach fal ultradźwiękowych. Badania wykazały, że zwiększone rozpraszanie energii ultradźwiękowej można zatem zoptymalizować poprzez zmianę parametrów kropelek Pickeringa. W efekcie, kropelki te wprowadzone do fantomu agarowego mogłyby pozwolić na uzyskanie podobnego efektu lokalnego ogrzewania jak zaawansowane zogniskowane urządzenia ultradźwiękowe.

**Publikacja nr [5] cyklu** dotyczy efektywnego i wygodnego sposobu kontrolowania właściwości emulsji stabilizowanych cząstkami magnetycznymi poprzez pomiary tłumienia ultradźwięków za pomocą spektroskopii ultradźwiękowej w funkcji stężenia cząstek magnetycznych i natężenia pola magnetycznego. Przeprowadzona analiza fal ultradźwiękowych w funkcji częstotliwości dostarczyła informacji o ruchu magnetycznych kropelek Pickeringa podczas separacji magnetycznej.

W ostatniej **publikacji nr [6] cyklu** przedstawiono wyniki pomiarów kalorymetrycznych uzyskanych dla emulsji typu olej w oleju, stabilizowanej nanocząstkami magnetycznymi, pod wpływem wirującego pola magnetycznego. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że zastosowanie wirującego pola magnetycznego skutecznie ogrzewa emulsję Pickeringa stabilizowaną cząstkami magnetytu i zapewnia lepszy efekt ogrzewania w porównaniu ze zmiennymi polami magnetycznymi, niezależnie od kształtu cząstek stabilizujących.

Rozprawa dotyczy badań z zakresu aktualnych i najnowszych osiągnięć nauki w realizowanym przez Doktoranta obszarze tematycznym i świadczy o szerokiej znajomości zagadnień literatury przedmiotu w zakresie fizyki, akustyki, mechaniki, sonochemii, technologii materiałowej, co tematycznie doskonale wpisuje się w uprawianą przez Doktoranta dyscyplinę naukową *nauki fizyczne*.

## 2. Oryginalne osiągnięcia rozprawy

Emulsja Pickeringa to rodzaj emulsji stabilizowanej przez cząstki stałe zgromadzone na granicy faz kropli i jako taka jest przedmiotem zainteresowania w prowadzonych obecnie badaniach naukowych, ze względu na możliwość różnorodnych zastosowań przemysłowych i medycznych w zależności od jej składu i rodzaju cząstek stałych. Kluczowym zagadnieniem jest tu możliwość stabilizowania emulsji Pickeringa, w tym rozmiarów kropelek i stężenia cząstek na granicy kropelek. Badania w tym zakresie są nadal w fazie rozwoju, a ze względu na dodatkową trzecią fazę w postaci cząstek stałych, proces charakteryzacji emulsji Pickeringa jest trudny. Obiecującą metodą charakteryzowania emulsji Pickeringa jest spektroskopia ultradźwiękowa, ze względu na działanie nieniszczące i nie wymagające specjalnego separowania i przygotowywania próbek testowych, jak również możliwość badania substancji nieprzeźrzystych dla światła. Ponadto w literaturze trudno znaleźć kompleksowe badania dotyczące ultradźwiękowego charakteryzowania magnetycznych emulsji Pickeringa typu olej w oleju, które zapewniają długotrwałą stabilność w porównaniu z emulsjami typu woda w oleju lub olej w wodzie.

Głównym celem rozprawy doktorskiej mgr. Bassama Jameela jest opracowanie sposobu kontroli procesu formowania magnetycznych emulsji Pickeringa poprzez charakteryzowanie ich wewnętrznej struktury za pomocą ultradźwięków, z wykorzystaniem teoretycznego i eksperymentalnego podejścia do propagacji fali ultradźwiękowej w systemach koloidalnych.

W efekcie realizacji celu pracy Doktorant wykazał, że:

- Zmiana wartości tłumienia ultradźwięków w emulsji Pickeringa jest skorelowana z rozkładem wielkości cząstek, ich stężeniem i szybkością agregacji, co pokazuje możliwość zastosowania metody ultradźwiękowej do monitorowania procesu agregacji cząstek oraz charakteryzowania cząstek stałych przeznaczonych do stabilizacji kropelek Pickeringa.
- Tłumienie ultradźwięków analizowane w oparciu o model rdzeń-powłoka (*core-shell*) umożliwia charakteryzowanie właściwości powłoki cząstek, które mogą mieć kluczowe znaczenie w procesie uwalniania leku i separacji magnetycznej.
- Wyniki pomiarów magnetoreologicznych mogą być wykorzystane w połączeniu z ultradźwiękami do kontroli procesu tworzenia magnetycznej emulsji Pickeringa.
- Poprzez zmianę promienia rdzenia i grubości powłoki kropelek Pickeringa można regulować i optymalizować proces ogrzewania ultradźwiękowego.
- Czas separacji magnetycznej i oczyszczania magnetycznej emulsji Pickeringa można kontrolować poprzez pomiary tłumienia ultradźwięków, w oparciu o wartość referencyjną płynu nośnego.
- Niskie stężenie nanocząstek magnetycznych wystarcza do uzyskania wymaganego wzrostu temperatury, co jest szczególnie istotne w zastosowaniach biomedycznych.

Doktorant dążył do osiągnięcia wytyczonego celu pracy poprzez realizację zadań naukowo-badawczych obejmujących obliczenia teoretyczne, symulacje i eksperymenty pomiarowe. W rezultacie Doktorant zrealizował cel rozprawy wykazując, że za pomocą ultradźwięków, z wykorzystaniem teoretycznego i eksperymentalnego podejścia do propagacji fali ultradźwiękowej w systemach koloidalnych, możliwa jest efektywna kontrola procesu formowania magnetycznych emulsji Pickeringa poprzez charakteryzowanie ich wewnętrznej struktury.

Według danych zawartych w bazie *Web of Science (WoS)* na dzień 25.06.2024r, Doktorant jest współautorem 6 publikacji wydanych w okresie 2022 – 2023r. Pięć z nich to publikacje składające się również na cykl przedstawiony w ramach rozprawy doktorskiej. Wszystkie te publikacje są artykułami w czasopismach naukowych z listy JCR (3 w *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Elsevier): **IF = 2.5, 100 pkt. na liście czasopism MNiSW**, 2 w *Measurement* (Elsevier): **IF = 5.2, 200 pkt. na liście czasopism MNiSW**) oraz 1 w *Materials* (MDPI): **IF = 3.1, 140 pkt. na liście czasopism MNiSW**). Według

bazy *Web of Science* na dzień 25.06.2024, publikacje te **cytowane** były **11-krotnie** z wyłączeniem autocytowań, a **indeks Hirsha** Doktoranta **wynosi 3**. Wszystkie publikacje mgr. Bassama Jameela są pracami współautorskimi (od 3 – 7 autorów), co w obszarze prac eksperymentalno-badawczych wykorzystujących skomplikowane techniki pomiarowe i obliczeniowe wskazuje na umiejętność twórczej pracy w zespole. W 4 z 6 publikacji z bazy *WoS* Doktorant jest pierwszym współautorem, a w pozostałych 2 – drugim współautorem. Dla wszystkich tych publikacji średni współczynnik IF = 3.5, a średnia liczba punktów MNiSW wynosi 140. Tak bogaty dorobek publikacyjny Doktoranta wykazuje, że posiada on ugruntowaną wiedzę w zakresie tematyki swoich badań oraz że Jego osiągnięcia zostały zweryfikowane w środowisku naukowym.

Za najważniejsze osiągnięcia i oryginalny dorobek Doktoranta uznaję Jego nowatorski wkład w badania:

1. szybkości aglomeracji w zawiesinach magnetycznych i niemagnetycznych o wysokiej lepkości oraz w badania rozmiarów i stabilności magnetycznych kropelek Pickeringa za pomocą fali ultradźwiękowej,
2. nad określeniem efektu magnetoreologicznego w emulsji i płynie magnetycznym,
3. związane z ogrzewaniem ultradźwiękowym magnetycznej i niemagnetycznej emulsji Pickeringa, co ma istotne znaczenie w zastosowaniu do hipertermii ultradźwiękowej tkanek nowotworowych,
4. nad magnetyczną separacją cząstek w magnetycznej emulsji Pickeringa z wykorzystaniem ultradźwięków,
5. wpływu wirującego pola magnetycznego na magnetyczne emulsje Pickeringa.

Osiągnięcia Doktoranta stanowią oryginalny wkład w rozwój dyscypliny *nauki fizyczne* w kontekście możliwości charakteryzowania i stabilizowania wewnętrznej struktury emulsji Pickeringa, pod kątem różnych jej zastosowań.

### 3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Po wnikliwej lekturze rozprawy nasuwają mi się następujące uwagi i pytania:

1. Trudno znaleźć w opisie przewodnim i publikacjach składających się na rozprawę doktorską informacje związane z dokładniejszym opisem technicznym układów pomiarowych, a w szczególności parametrów wykorzystywanych przetworników ultradźwiękowych (częstotliwościowe charakterystyki przenoszenia, czułość, skuteczność, itd.).
2. Jakie natężenie fali ultradźwiękowej stosowane było w badaniach emulsji Pickeringa?
3. Poproszę o objaśnienie, z jakimi zakresami zmian temperatury związane są odpowiednio wartości termicznego i lepkościowego składnika tłumienia fali ultradźwiękowej w emulsjach Pickeringa, w zależności od natężenia i częstotliwości propagowanej fali ultradźwiękowej.

Przedstawione przeze mnie uwagi nie umniejszają mojej wysokiej i jednoznacznie pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej mgr. Bassama Jameela, stanowią natomiast wskazówki do udoskonalenia sposobu przedstawienia przez Doktoranta wyników badań oraz podstawę do ciekawej i kreatywnej dyskusji naukowej podczas obrony rozprawy doktorskiej.

### 4. Ocena redakcyjnej strony rozprawy

Rozprawa oraz poszczególne publikacje przygotowane zostały w sposób rzetelny, klarowny i bardzo staranny. Opis podjętych przez Doktoranta prac badawczych jest przejrzysty i zrozumiały; został opracowany z wykorzystaniem języka technicznego adekwatnego do opisywanych zagadnień.



Redakcja rozprawy jest prawidłowa, z logicznym podziałem treści poszczególnych rozdziałów. Zamieszczone ilustracje są czytelne, dobrej jakości i rozdzielczości. Wyniki zostały przedstawione umiejętnie i przekonująco, w sposób umożliwiający ich analizę i porównanie.

## 5. Podsumowanie i wnioski końcowe

Mgr Bassam Jameel w oryginalny sposób rozwiązał postawiony w rozprawie doktorskiej problem naukowy. Przedłożona do oceny rozprawa doktorska, sposób jej realizacji, właściwie dobrane metody obliczeń teoretycznych i pomiarów, uzyskane wyniki, przeprowadzone analizy i sformułowane na ich podstawie wnioski wykazują, że Doktorant posiada wysokie umiejętności związane ze sposobem prowadzenia badań naukowych, jak również wiedzę na zaawansowanym poziomie o charakterze interdyscyplinarnym dla *dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych* oraz o charakterze szczegółowym, związanym z obszarem prowadzonych badań naukowych w dyscyplinie *nauki fizyczne*. Postawiony w rozprawie problem naukowy został przez Doktoranta szczegółowo rozpoznany, przeanalizowany i rozpracowany, co doprowadziło go do wykazania, że za pomocą ultradźwięków, z wykorzystaniem teoretycznego i eksperymentalnego podejścia do propagacji fali ultradźwiękowej w systemach koloidalnych, możliwa jest efektywna kontrola procesu formowania magnetycznych emulsji Pickeringa poprzez charakteryzowanie ich wewnętrznej struktury, zgodnie z określonymi założeniami i celem rozprawy.

W konkluzji stwierdzam, że mgr Bassam Jameel osiągnął w oryginalny sposób wytyczony cel rozprawy oraz wniósł nowatorski wkład w rozwój dyscypliny *nauki fizyczne*.

Recenzowana rozprawa doktorska z nadmiarem spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 poz. 742 z późn. zm.) w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych, w dyscyplinie inżynieria biomedyczna. Wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

W związku z nowatorską tematyką ocenianej rozprawy dotyczącej ultradźwiękowych badań magnetycznych emulsji Pickeringa oraz biorąc pod uwagę bogaty dorobek publikacyjny naukowy Doktoranta w wysoko punktowanych czasopismach z listy JCR o randze międzynarodowej, uważam, że praca ma znamiona pracy wybitnej i zasługuje na wyróżnienie. Badania przeprowadzone przez Autora stanowią istotny przyczynek badawczo-rozwojowy w zakresie opracowania sposobu kontroli procesu formowania magnetycznych emulsji Pickeringa poprzez charakteryzowanie ich wewnętrznej struktury za pomocą ultradźwięków, z wykorzystaniem teoretycznego i eksperymentalnego podejścia do propagacji fali ultradźwiękowej w systemach koloidalnych.

*Hubert J. Gzelinski*