UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

prof. dr hab. Marzena Dzida
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

Katowice, dnia 29 lipca 2024 r.

Ocena rozprawy doktorskiej Pana magistra Bassama Jameela pt.:

„Ultrasound Study of Magnetic Pickering Emulsions"

wykonanej w Katedrze Akustyki Wydziału Fizyki

Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu

pod kierunkiem prof. dr. hab. Arkadiusza Józefczaka

Recenzowana praca dotyczy opisu właściwości magnetycznych emulsji Pickeringa, obejmującego wielkość kropel i grubość powłoki wokół nich, a także stopień agregacji w ośrodkach o wysokiej lepkości. Jednym z jej głównych celów jest kontrola procesu tworzenia magnetycznych emulsji Pickeringa w oparciu o charakterystykę ich wewnętrznej struktury. Kontrola wyżej wymienionych parametrów ma duże znaczenie w aplikacyjności takich układów. Zależy od nich między innymi efektywność nagrzewania ultradźwiękowego w fantomach z takimi kroplami Pickeringa. Przedmiotem pracy są suspensje cząstek tlenku żelaza(II) diżelaza(III), Fe_3O_4 w oleju rycynowym, suspensje nanocząstek tlenku krzemu (IV), SiO_2, w oleju rycynowym oraz magnetyczne emulsje Pickeringa, typu olej w oleju, składające się z kropel oleju silikonowego, pokrytych cząstkami Fe_3O_4, zawieszonych w oleju rycynowym, o różnym stosunku objętościowym oleju silikonowego do rycynowego oraz różnym stosunku objętościowym oleju silikonowego do cząstek magnetycznych. Rozważane były również sferyczne i niesferyczne cząstki Fe_3O_4. Przedmiotem badań były także fantomy agarowe domieszkowane kroplami Pickeringa, składającymi się z oleju silikonowego stabilizowanego cząstkami Fe_3O_4 lub nanocząstkami SiO_2. W szczególności Doktorant skupił się na metodzie spektroskopii ultradźwiękowej, którą wykorzystał do zbadania struktury fluidów oraz emulsji Pickeringa. Do interpretacji uzyskanych wyników Doktorat zastosował odpowiednio model Epstein-Carhart-Allegra-Hawley's (ECAH) oraz model „core-shell", które opisują rozpraszanie fal ultradźwiękowych. Metodę ultradźwiękową Doktorant wykorzystał również do zbadania separacji magnetycznej w polu gradientowym. Do opisu różnic właściwości cieczy magnetycznych oraz

magnetycznych emulsji Pickeringa w zależności od sposobu przygotowania, obok ultradźwiękowych, Doktorant wykorzystał badania magnetoreologiczne. Doktorant zastosował metody numeryczne w połączeniu z symulacjami komputerowymi do określenia wpływu wielkości kropel oraz grubości powłoki wokół nich na efektywność nagrzewania ultradźwiękowego w fantomach agarowych, imitujących tkanki, domieszkowanych kroplami Pickeringa.

Praca ma zatem walor zarówno poznawczy, obejmujący badania podstawowe, jak i utylitarny.

Formalna ocena rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. Bassama Jameela składa się z siedmiu rozdziałów. Pierwszych pięć, liczących 45 stron, dotyczy opisu zrealizowanych w ramach dysertacji badań. Przy czym rozdział piąty zawiera bibliografię, która liczy 107 pozycji. W rozdziale szóstym Doktorant zaprezentował zbiór powiązanych tematycznie prac naukowych, stanowiących podstawę niniejszej dysertacji. W rozdziale siódmym przedstawione zostały oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie danej publikacji. W pracy zamieszczono również streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dwa dodatki A i B. Praca zawiera także podziękowania i dedykację, spis prac naukowych, stanowiących podstawę niniejszej dysertacji oraz listę symboli.

Podstawę dysertacji stanowi cykl sześciu publikacji [I]-[VI]. Na dzień złożenia rozprawy pięć artykułów [I]-[III],[V],[VI] zostało opublikowanych w czasopismach naukowych o cyrkulacji międzynarodowej, z tzw. listy filadelfijskiej o sumarycznym współczynniku wpływu IF=17,1 (co daje wartość średnią ok. 3,4 na publikację) oraz 640 pkt. MNiSW. Praca [IV] na dzień złożenia rozprawy miała status „w recenzji". Dlatego będę ją traktowała jako materiał uzupełniający. Pragnę jednak zaznaczyć, że na dzień pisania recenzji praca miała status opublikowanej w czasopiśmie o współczynniku wpływu IF=8,7 oraz 140 pkt. MNiSW. Prezentowane publikacje są wieloautorskie (od 3 do 7 autorów), w pięciu z nich pierwszym autorem jest Doktorant, a w jednej jednocześnie autorem do korespondencji. Z przedstawionych oświadczeń wynika, że wkład Doktoranta w powstanie wszystkich publikacji był znaczący, a wkład w przygotowanie tekstu publikacji był wiodący. Co warte podkreślenia, badania będące przedmiotem pracy doktorskiej finansowane były przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Preludium Bis. Ponadto część badań Doktorant

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl
www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

wykonał w ramach zagranicznego stażu w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach, finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej. Dodatkowo mgr Bassam Jameel jest współautorem jednej pracy (IF=5,6 oraz 200 pkt. MNiSW), która nie wchodzi w zakres dysertacji. Doktorant brał udział w licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentował wyniki swoich badań w formie komunikatów ustnych. Niejednokrotnie miałam przyjemność słuchać wystąpień mgr. Bassama Jameela.

Dorobek naukowy mgr. Bassama Jameela jest wyróżniający.

Merytoryczna ocena pracy

Pracę rozpoczyna wstęp, który zawiera kontekst badań ze szczególnym uwzględnieniem metod otrzymywania emulsji Pickeringa oraz opisem metod wykorzystywanych do charakteryzowania tego typu układów. Przybliżono także wykorzystaną w przedstawianych pracach naukowych teorię rozpraszania fal ultradźwiękowych w ośrodkach dwu- i trójfazowych. Rozdział 2 zawiera opis metod eksperymentalnych wykorzystanych w pracy badawczej, związanych z wytwarzaniem emulsji Pickeringa oraz ich charakterystyką, w tym opis spektroskopii ultradźwiękowej, pomiarów magnetoreologicznych oraz opis zastosowania rotującego pola magnetycznego do uzyskania efektu termicznego w badanych układach. Rozdział 3 zawiera podsumowanie prac naukowych wchodzących w skład rozprawy ze zwięzłym opisem uzyskanych wyników. W rozdziale 4 przedstawiono końcowe wnioski rozprawy doktorskiej. Z prawdziwą przyjemnością przeczytałam cykl publikacji, będących przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr. Bassama Jameela. Wyniki badań zostały przedstawione w sześciu artykułach, które ze względu na problemy badawcze w nich podejmowane można podzielić na dwie grupy.

Do pierwszej grupy należą artykuły [I]–[III]. W pracy [I] zbadany został wpływ zawartości cząstek Fe_3O_4 oraz nanocząstek SiO_2 w oleju rycynowym na współczynnik tłumienia fali ultradźwiękowej [I]. Olej rycynowy jest ośrodkiem o dużej lepkości w temperaturze 25°C w porównaniu do lepkości wody w tych warunkach. Wykazano, w oparciu o wyniki obliczeń teoretycznych z wykorzystaniem modelu ECAH, że zarówno dla dyspersji z cząstkami SiO_2 jak i Fe_3O_4 wpływ ich rozmiaru w przedziale od 10 do 200 nm na współczynnik tłumienia w zakresie częstotliwości od 2 do 20 MHz nie jest znaczący. Wskazano również, że ze wzrostem stężenia cząstek rośnie

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl
www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

współczynnik tłumienia. Współczynnik tłumienia dla układów z Fe_3O_4 jest większy niż układów z SiO_2. Dopasowanie modelu ECAH do eksperymentu pozwoliło na wyznaczenie rzeczywistych rozmiarów obiektów tworzących się w oleju rycynowym. Rozmiary obiektów uzyskane z eksperymentu ultradźwiękowego są większe od wymiarów cząstek uzyskanych techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Jest to zrozumiałe, gdyż rozmiary cząstek zostały wyznaczone techniką TEM przed ich zdyspergowaniem. Pokazano, że nanocząstki SiO_2 wykazują mniejszą tendencję do aglomeracji w porównaniu z cząstkami Fe_3O_4. Wyniki obliczeń modelowych sprzężonych z doświadczalnymi wartościami współczynnika tłumienia ultradźwięków wskazują na wyższy stopień aglomeracji, przy większym stężeniu cząstek. Należy zwrócić uwagę, że rozmiary cząstek Fe_3O_4 oraz nanocząstek SiO_2, użytych do przygotowania dyspersji, różnią się między sobą. Podczas publicznej obrony będę prosiła Doktoranta o komentarz dotyczący kryterium wyboru cząstek. Doświadczenia w fluidami skłoniły do zastosowania analogicznej procedury do wyznaczenia rozmiarów magnetycznych kropel Pickeringa. W tym przypadku przedmiotem badań jest układ trójfazowy typu olej w oleju, składający się z kropel oleju silikonowego, pokrytych cząstkami Fe_3O_4, zawieszonych w oleju rycynowym, o różnym stosunku objętościowym oleju silikonowego do rycynowego oraz różnym stosunku objętościowym oleju silikonowego do cząstek magnetycznych [II]. W pracy [II] przetestowane zostały dwie procedury otrzymywania emulsji Pickeringa. W procedurze jednoetapowej suspensja cząstek magnetycznych w oleju silikonowym została zdyspergowana w oleju rycynowym metodą ultradźwiękową. W celu zwiększenia stabilności kropel została zastosowana procedura dwuetapowa. Jest ona rozszerzeniem pierwszej, po etapie homogenizacji ultradźwiękowej, następuje etap drugi polegający na działaniu na próbkę prądu stałego. Do interpretacji uzyskanych wyników doświadczalnych wykorzystany został model „core-shell". Wyniki obliczeń teoretycznych wskazały, że współczynnik tłumienia ultradźwięków jest czuły grubość powłoki oraz średnicę kropel Pickeringa. Biorąc to pod uwagę, wyznaczony został współczynnik tłumienia fali ultradźwiękowej w funkcji częstotliwości. Porównanie doświadczalnych współczynników tłumienia z obliczonymi wskazuje, że wzrost stosunku objętościowego cząstek magnetycznych do oleju silikonowego powoduje wzrost tłumienia. Wzrost stosunku objętościowego cząstek magnetycznych do oleju silikonowego skutkuje wzrostem grubości powłoki, natomiast promień kropel maleje. Grubość otoczki kropel przewidziana przez model „core-shell" jest większa wskutek działania pola elektrycznego podczas przygotowywania

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl
www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

emulsji Pickeringa i związanego z tym efektu elektrokoalescencji. W każdym przypadku grubość powłoki jest większa niż rozmiar cząstek co wskazuje na agregację cząstek Fe_3O_4. Możliwości charakterystyki strukturalnej oraz wyniki badań stabilności magnetycznych emulsji Pickeringa uzyskane metodami akustycznymi potwierdzone zostały badaniami megnetoreologicznymi. W pracy [III] wyznaczone zostały krzywe lepkości fluidu magnetycznego (jednak nie znalazłam w pracy [III], który olej był cieczą bazową), emulsji Pickeringa przygotowanej metodą jednoetapową oraz dwuetapową oraz krzywe płynięcia dla obu emulsji Pickeringa. We wszystkich przypadkach zbadany został wpływ pola magnetycznego na właściwości reologiczne. Po przyłożeniu pola magnetycznego badane układy stały się nienewtonowskimi. Ze wzrostem natężenia pola magnetycznego oraz ze wzrostem stężenia cząstek magnetycznych efekt ten pogłębiał się, co doprowadziło do układów semi-stałych. Krzywe płynięcia pokazały, że badane emulsje Pickeringa są układami zagęszczanymi ścinaniem z granicą płynięcia. Wymienione wyżej efekty są największe dla stabilnych emulsji Pickeringa, otrzymanych metodą dwuetapową. Niezależnie wyznaczony został zewnętrzny promień kropel Pickeringa w oparciu mikrografie wykonane mikroskopem optycznym. Większe rozmiary charakteryzowały krople Pickeringa otrzymane metodą dwuetapową, czego przyczyną była grubsza warstwa cząstek magnetycznych na powierzchni kropli.

Drugą grupę stanowią artykuły [IV]–[VI], w których przedstawione zostały wyniki badań zrealizowane pod kątem potencjalnych zastosowań magnetycznych emulsji Pickeringa. Prace te dotyczą separacji magnetycznej [V] i nagrzewania magnetycznego [VI] oraz optymalizacji nagrzewania ultradźwiękowego [IV]. Zbadany został efekt magnetoforezy pojedynczej silikonowej magnetycznej kropli Pickeringa w oleju rycynowym w niskogradientowym polu magnetycznym magnesu trwałego [V]. Zbadany został również stopień deformacji magnetycznej kropli Pickeringa w funkcji natężenia pola magnetycznego. To stało się punktem wyjścia do monitorowania separacji magnetycznych kropel Pickeringa w polu magnetycznym metodą spektroskopii ultradźwiękowej. Zbadana została zależność współczynnika tłumienia od czasu po 2 min. działania pola magnetycznego o określonym natężeniu dla różnych częstotliwości ultradźwiękowych oraz dla jednej częstotliwości, a zmieniających się stężeniach cząstek. Zbadana została również zależność współczynnika tłumienia od częstotliwości po 2 min. działania pola magnetycznego,

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl
www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

a następnie po 10 min. i 18 min. od ustania działania pola magnetycznego. Sprawdzony został także wpływ stężenia nanocząstek magnetycznych na zależność współczynnika tłumienia od częstotliwości po 2 min. działania pola magnetycznego. Druga seria analogicznych badań dotyczyła wpływu natężenia pola magnetycznego na zmiany współczynnika tłumienia fali ultradźwiękowej. Większe natężenie pola magnetycznego oraz większe stężenie cząstek magnetycznych skutkuje lepszą separacją magnetyczną. Podczas działania pola magnetycznego współczynnik tłumienia wyraźnie malał. Natomiast po ustaniu działania pola magnetycznego zmiany współczynnika tłumienia były nieznaczne. Będę chciała dowiedzieć się od Doktoranta czy podczas badań prowadzonych w pracy [V] była stabilizowana i kontrolowana temperatura? Emulsje Pickeringa stabilizowane cząstkami magnetycznymi poddawane działaniu zmiennego lub rotującego pola magnetycznego mogą służyć jako źródło ciepła [VI]. W tym kontekście w pracy [VI] porównana została efektywność rotującego pola magnetycznego z efektywnością zmiennego pola magnetycznego zarówno dla zawiesin magnetycznych, jak i magnetycznych emulsji Pickeringa. Zbadane zostały cztery układy, dwa fluidy magnetyczne ze sferycznymi i niesferycznymi cząstkami Fe_3O_4 oraz dwa typy emulsji Pickeringa z tymi samymi cząstkami Fe_3O_4 o tym samym stężeniu jak w suspensjach [VI]. Wyższy wzrost temperatury uzyskano przy rotującym polu magnetycznym, zarówno w przypadku zawiesin magnetycznych, jak i emulsji Pickeringa. W przypadku emulsji Pickeringa stabilizowanych sferycznymi cząstkami magnetycznymi efekt ogrzewania był większy niż w przypadku stabilizacji niesferycznymi cząstkami Fe_3O_4. Efekt odwrotny zaobserwowano dla fluidów magnetycznych. Uzyskany wzrost temperatury jest obiecujący w zastosowaniach biomedycznych, w tym w hipertermii magnetycznej. Będę chciała się dowiedzieć od Doktoranta na czym polegały pomiary kalorymetryczne wspomniane w pracy [VI]? Teoria rozpraszania ultradźwięków, oparta na modelu „core-shell", zastosowana w pracy [II], została wykorzystana w pracy [IV] do obliczenia współczynnika tłumienia oraz fazowej prędkości ultradźwięków w fantomach agarowych domieszkowanych kroplami Pickeringa o ściśle określonym promieniu ich rdzenia oraz grubości powłoki. Stwierdzono, że krople o promieniu 200 nm dają większe tłumienie w porównaniu z mikrokropelkami. Tłumienie układów agarowych domieszkowanych magnetycznymi kroplami Pickeringa, stabilizowanymi cząstkami Fe_3O_4 jest większe w porównaniu do układów z niemagnetycznymi kropelkami Pickeringa, stabilizowanymi nanocząstkami SiO_2. Symulacje komputerowe, oparte na modelu biociepła, zostały wykorzystane do obliczenia ciepła

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl
www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

generowanego w fantomach imitujących tkanki na bazie agaru przy różnych częstotliwościach fal ultradźwiękowych. Symulowano dwa rodzaje fantomów: czysty fantom agarowy i fantom agarowy domieszkowany kroplami Pickeringa o różnych promieniach ich rdzenia i grubości powłoki. Zakres częstotliwości został wybrany stosownie do wymagań dotyczących procedur ogrzewania ultradźwiękowego. Intensywność wyjściową fali ultradźwiękowej wybrano tak, aby była podobna do intensywności wytwarzanej przez przetwornik ultradźwiękowy stosowany komercyjnie w celach medycznych jak również w badaniach nad hipertermią ultradźwiękową w fantomach imitujących tkanki oraz nad uwalnianiem substancji czynnych z kapsułek Pickeringa wyzwalanym ultradźwiękami. Wzrost temperatury zmieniał się znacząco przy różnych promieniach rdzenia, przy zachowaniu stałej grubości powłoki. Krople o promieniu poniżej 400 nm dały większy wzrost temperatury w porównaniu z mikrokroplami. Domieszkowanie magnetycznymi kroplami Pickeringa, stabilizowanymi cząstkami Fe_3O_4 spowodowało większy wzrost temperatury w porównaniu z domieszkowaniem niemagnetycznymi kroplami Pickeringa, stabilizowanymi nanocząstkami SiO_2. Pokazano zatem, że optymalizację ogrzewania ultradźwiękowego można osiągnąć poprzez odpowiedni dobór promienia rdzenia i grubości otoczki kropel Pickeringa w połączeniu z odpowiednią częstotliwością oraz właściwościami fizykochemicznymi składników układu.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

- Zbadanie właściwości emulsji Pickeringa, typu olej w oleju, w lepkiej cieczy bazowej.

- Wskazanie potencjalnego zastosowania metody ultradźwiękowej, popartego wynikami zarówno doświadczalnymi jaki i modelowymi, wspomaganej badaniami reologicznymi, do charakteryzowania emulsji Pickeringa. W przypadku badań doświadczalnych bez konieczności specjalnego przygotowywania próbki.

- Wskazanie modelu „core-shell" jako obiecującej metody charakteryzowania właściwości powłoki kropel Pickieringa, która może mieć znaczenie dla procesów uwalniania leku i separacji magnetycznej.

- Zastosowanie badań tłumienia ultradźwięków do monitorowania separacji magnetycznej.

- Wykorzystanie właściwości emulsji Pickeringa do ogrzewania ultradźwiękowego.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Z obowiązku recenzenta wypada mi zamieścić także kilka uwag.

W abstrakcie w języku polskim, jak również angielskim, Autor napisał: „w fantomach z emulsjami" powinno raczej być „w fantomach z kroplami Pickeringa". W publikacji [IV] użyte jest poprawne sformułowanie.

Na rysunku 1, str. 4 rozprawy, kąt zwilżania opisany jako mniejszy od 90° w istocie jest większy od 90°.

Zarówno w publikacjach jak i w rozprawie doktorskiej cząstki Fe_3O_4 określane są jako nanocząstki. Biorąc pod uwagę definicję nanocząstki, badane Fe_3O_4 nie są nanocząstkami.

W pracy [III] występuje niezgodność pomiędzy podpisem rysunku 3, a legendą na rysunku 3d.

Czy w równaniu (11), str. 11 rozprawy, ściśliwość efektywna to ściśliwość izoentropowa?

Uwagi te nie wpływają na ogólną bardzo pozytywną ocenę rozprawy oraz wysokich kwalifikacji Doktoranta jako młodego naukowca.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pana mgr. Bassama Jameela stwierdzam, że postawiony cel pracy został zrealizowany. Podjęty temat jest bardzo ciekawy, a jego rozwiązanie systematyczne i eleganckie. Podziw budzi ogromny materiał doświadczalny oraz szczegółowa jego analiza. Bardzo dobrze zaprojektowane ilustracje oraz wykresy znacznie ułatwiły percepcję przedstawionych treści. Uzyskane wyniki mają wartość zarówno poznawczą jak i utylitarną. Oceniana praca stanowi zatem *„...oryginalne rozwiązanie problemu naukowego..."*, spełniając ustawowy wymóg stawiany pracom doktorskim.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska mgr. Bassama Jameela spełnia wymogi określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668 ze zmianami). Wnoszę więc o dopuszczenie mgr. Bassama Jameela do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Marlena Dziok

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
tel. 32 359 15 45, e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

www.us.edu.pl/instytut/ich

HR EXCELLENCE IN RESEARCH