

dr hab. inż. Michał Pakuła  
Wydział Mechatroniki  
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy  
Ul. Kopernika 1, Bydgoszcz

Bydgoszcz, dnia 20 czerwca 2024

## **OCENA**

**rozprawy doktorskiej mgr Bassama Jameela**

pt.

**Ultrasound Study of Magnetic Pickering Emulsions**

Rozprawa doktorska ma formę tematycznie spójnego zbioru sześciu artykułów spośród których pięć zostało opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych, natomiast jeden (na dzień pisania niniejszej opinii jest na etapie recenzji wydawniczej). W przedłożonej do oceny dysertacji kopie tych publikacji stanowią rozdział szósty, który został poprzedzony wprowadzeniem (rozdział pierwszy), omówieniem wyników badań eksperymentalnych (rozdział drugi), podsumowaniem opublikowanych artykułów (rozdział trzeci), przedstawieniem wniosków (rozdział czwarty) i wykazem literatury (rozdział piąty). W rozdziale siódmym zamieszczono oświadczenia współautorów publikacji, z których wynika wkład merytoryczny w prace autora dysertacji. Dysertacja została napisana w języku angielskim i zawiera streszczenie w języku polskim. W dwóch dodatkach A i B zamieszczono szczegółowe formuły matematyczne dotyczące postaci macierzy współczynników występujących w modelach rozpraszania fal ultradźwiękowych (Epsteina-Coharta, Allegra-Hawleya oraz modelu core-shell zaproponowanego przez Ansona i Chversa). Promotorem rozprawy jest prof. Arkadiusz Józefczak, zaś promotorem pomocniczym dr Rafał Bielas.

## **A. Wykaz publikacji stanowiących dysertację**

1. Ultrasound study of magnetic and non-magnetic nanoparticles agglomeration in high viscous media Jameel, B., Hornowski, T., Bielas, R., and Józefczak, A. *Materials* 15 (2022)
2. Ultrasound measurements of particle shells in magnetic Pickering emulsions Jameel, B., Bielas, R., and Józefczak, A. *Measurement* 220 (2023) 113409
3. Magnetorheological characterization of oil-in-oil magnetic Pickering emulsions Jameel, B., Paulovičová, K., Tóthová, J., Rajňák, M., Molčan, M., Bielas, R., and Józefczak, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 588 (2023) 171433
4. Optimization of ultrasound heating with Pickering droplets using coreshell scattering theory Jameel, B., Harkavyi, Y., Bielas, R., and Józefczak, A. *Ultrasonics Sonochemistry* (2024): submitted, under review
5. Propagation of ultrasonic wave in magnetic Pickering emulsion under DC magnetic field Jameel, B., Hornowski, T., Bielas, R., and Józefczak, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 542 (2022) 168590
6. Magnetic pickering emulsions heated in a rotating magnetic field Bielas, R., Jameel, B., Skumiel, A., Timko, M., Kopčanský, P., and Józefczak, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 563 (2022) 169946

## **B. Przedmiot, cel i zakres rozprawy**

Przedmiotem dysertacji są prace badawcze dotyczące dwóch aspektów związanych z magnetycznymi emulsjami Pickeringa: charakteryzowaniem ich własności oraz charakteryzowaniem możliwych zastosowań.

Fale ultradźwiękowe zostały wykorzystane do badań zawiesin cząstek oraz emulsji Pickeringa w zakresie określania wielkości cząstek i kropeł, ich stabilności a także stopnia ich agregacji w ośrodkach o wysokiej lepkości. Analizę danych, pochodzących ze spektroskopii ultradźwiękowej, oparto na teorii opisującej propagację i rozpraszanie fal ultradźwiękowych wykorzystując dwa modele teoretyczne (model Epsteina-Coharta, Allegra-Hawleya oraz model core-shell zaproponowany przez Ansona i Chversa. Pozwoliło to uzyskać informacje na temat grubości powłoki wokół kropeł Pickeringa, co jak twierdzi autor jest dość trudne do osiągnięcia przy pomocy innych nieniszczących metod pomiarowych.

Ponadto, do opisu własności cieczy magnetycznych oraz magnetycznych emulsji Pickeringa wykorzystano badania magnetoreologiczne. Wykazały one różnice we własnościach lepko-sprężystych badanych emulsji, w zależności od sposobu ich wytworzenia. Wyniki badań wiskozymetrycznych okazały się zbieżne z rezultatami badań ultradźwiękowych w zakresie współczynników tłumienia. Kontrola parametrów emulsji Pickeringa, w szczególności wielkości kropeł i grubości powłoki wokół nich, może mieć kluczowe znaczenie w zastosowaniach przemysłowych i medycznych.

Kolejnym etapem były badania numeryczno-symulacyjne dotyczące wpływu wielkości kropeł oraz grubości powłoki wokół nich na kontrolę i optymalizację efektywności nagrzewania ultradźwiękowego w fantomach z emulsjami. Autor pokazał, że parametry te istotnie wpływają na tłumienie fal ultradźwiękowych, co skutkuje różnym wzrostem temperatury i głębokością wnikania fal ultradźwiękowych.

Metoda ultradźwiękowa posłużyła także do badań separacji magnetycznej a wykorzystanie rotującego pola magnetycznego pozwoliło na scharakteryzowanie efektywności nagrzewania magnetycznego w emulsjach Pickeringa.

Cele szczegółowe rozprawy zostały podzielone na dwie części: (i) cele związane z charakteryzowaniem właściwości materiałowych emulsji oraz (ii) cele aplikacyjne.

W pierwszej części prowadzono badania mające na celu:

- określenie współczynnika aglomeracji w silnie lepko-magnetycznych i niemagnetycznych zawiesinach,
- badania stabilności i wymiarów charakterystycznych magnetycznych kropeł Pickeringa z wykorzystaniem fal ultradźwiękowych oraz,
- wyznaczenie efektu magneto-reologicznego w emulsjach magnetycznych i płynach.

Druga część aplikacyjna dotyczyła:

- optymalizacji nagrzewania ultradźwiękowego magnetycznych i niemagnetycznych emulsji Pickeringa,
- badań ultradźwiękowych nad separacją magnetyczną w magnetycznych emulsjach Pickeringa oraz,
- wpływu rotującego pola magnetycznego na własności magnetyczne emulsji Pickeringa.

Pierwsze trzy prace, [1,2,3], poświęcone są charakteryzowaniu zawiesin cząstek magnetycznych na bazie oleju, emulsji magnetycznych Pickeringa z wykorzystaniem spektroskopii ultradźwiękowej ([1,2]) oraz badaniom magnetoreologicznym [3]. Natomiast kolejne trzy prace dotyczą aspektów aplikacyjnych tzn. badań i optymalizacji nagrzewania magnetycznego i ultradźwiękowego a także separacji magnetycznej cząstek.

W pracy [1] skoncentrowano się na zastosowaniu modeli Epsteina-Coharta, Allegra-Hawleya do interpretacji wyników badań ultradźwiękowych w zawiesinach nanocząstek silikonowych i magnetycznych w silnie lepkim płynie (oleju rycynowym). Główny wniosek płynący z tych badań dotyczy potencjalnej możliwości zastosowania techniki ultradźwiękowej do monitorowania procesu agregacji cząstek w układzie a także charakteryzowania cząstek stałych w celu stabilizacji kropeł Pickeringa.

Praca [2] dotyczyła badań ultradźwiękowych grubości powłoki w magnetycznych emulsjach Pickeringa. Zastosowano core-shell model, zaproponowany przez Ansona i Chversa, do charakteryzowania trójfazowego układu (płyn zewnętrzny, powłoka ciała stałego i płyn wewnętrzny). Wykazano, że określony na podstawie modelu współczynnik tłumienia fal pozwala na określenie grubości powłoki co może mieć znaczenie w potencjalnym wykorzystaniu tych cząsteczek jako nośnika do dostarczania i uwalniania leków.

Pracę [3] poświęcono magnetoreologicznym własnościom olejów oraz emulsji Pickeringa. Pozwoliła ona ustalić warunki do powstawania w pełni pokrytych nanocząsteczkami magnetycznymi kropeł oraz stwierdzić że metoda ultradźwiękowa może zostać wykorzystana do kontroli procesu formowania emulsji Pickeringa.

Kolejna praca [4], (podczas pisania niniejszej recenzji będąca na etapie recenzji wydawniczej), dotyczy optymalizacji procesu nagrzewania emulsji z wykorzystaniem modelu Ansona i Chversa (core-shell model). Wnioski płynące z badań to możliwość kontroli procesu grzania poprzez zmianę promienia oraz grubości powłoki na kropli Pickeringa. Ponadto, autorzy pokazali że efekt nagrzewania można w próbkach agaru zawierających krople Pickeringa uzyskać stosując falę płaską w przeciwieństwie do obecnie stosowanych sposobów nagrzewania z wykorzystaniem przetworników skupiających.

W pracy [5] prowadzono badania dotyczące wpływu zewnętrznego stałego pola magnetycznego na propagację fal ultradźwiękowych w magnetycznych emulsjach Pickeringa. Analiza współczynnika tłumienia w funkcji częstotliwości pozwoliła uzyskać

informacje o przemieszczaniu się kropli magnetycznych w kierunku z obszarów o niższej intensywności do wyższej intensywności tego pola.

Ostatnia z prezentowanych prac [6] poświęcona jest badaniu wpływu rotującego pola magnetycznego na własności magnetyczne emulsji Pickeringa. Wyniki badań pokazują, że rotujące pole magnetyczne przyczynia się silniej do wzrostu temperatury niż powszechnie stosowane metody. Obserwacja ta może być istotna z punktu widzenia zastosowań biomedycznych, w których wskazane jest stosowanie niewielkich pól magnetycznych do lokalnego wzrostu temperatury w tkankach. Ponadto, autorzy wskazali, że relatywnie niewielka koncentracja cząstek magnetycznych prowadzi do wzrostu temperatury wystarczającego do prowadzenia terapii hipertermicznych (np. przeciwnowotworowych, bazujących na aktywacji nanomateriałów umieszczonych w komórkach nowotworowych).

### **C. Ocena rozprawy**

Analiza oświadczeń współautorów sześciu artykułów naukowych składających się na złożoną rozprawę doktorską Pana mgr Bassama Jameela oraz dostarczone dodatkowo szczegółowe oświadczenie doktoranta charakteryzujące wkład w poszczególne publikacje wskazują, że jej udział w realizacji wszystkich prac cyklu był istotny. Udział ten obejmował planowanie i wykonanie większości kluczowych pomiarów, analizę rezultatów badań, a także przygotowanie artykułów do publikacji. Ponadto, doktorant odpowiadał za przygotowanie i charakterystykę części materiałów do badań oraz numeryczne modelowanie propagacji fali ultradźwiękowej, z wykorzystaniem środowiska programistycznego COMSOL, w emulsji Pickeringa.

Rozwijana w rozprawie tematyka jest ważna ze względu na poznanie właściwości emulsji z wtrąceniami nanocząstek magnetycznych. Sformułowane przez autora rozprawy i przytoczone w podpunkcie B niniejszej recenzji główne cele rozprawy zostały osiągnięte, czego dowodzą wyniki cyklu pięciu prac opublikowanych i jednej w trakcie recenzji, w renomowanych czasopismach naukowych. W związku z przejściem procesu weryfikacji wydawniczej artykułów stanowiących podstawę doktoratu tekst rozprawy ma wysoki poziom merytoryczny, jest jasny i zwięzły. Podobnie można ocenić wprowadzenie, komentarze do publikacji oraz podsumowanie.

W rozprawie umieszczono odpowiednią liczbę referencji do literatury, co dowodzi, że jej autor ma bardzo dobre rozeznanie stanu problemu.

Nie kwestionując wysokiego poziomu merytorycznego dysertacji warto postawić pewne pytania, nasuwające się podczas jej lektury:

1. Autor rozprawy w części teoretycznej bazuje na modelach propagacji fali ultradźwiękowej w emulsji korzystając z dwóch modeli pozwalających uwzględnić efekt rozpraszania fal na kroplach pokrytych cząstkami magnetycznymi. Wspomina o rozpraszaniu typu Rayleigha (wzór 6 str. 11) natomiast w kolejnych etapach pracy ten typ rozpraszania nie jest kontynuowany. Pojawia się więc pytanie czy ten typ rozpraszania fal był zakładany przez autora? Ponadto, w zagadnieniach dotyczących rozpraszania w celu określenia typu rozpraszania, posługujemy się często stosunkiem długości fali do wymiaru elementu rozpraszającego. Dlatego proszę o wskazanie jakie długości fal występowały w badaniach ultradźwiękowych, jakie prędkości fal obserwowano, i jaki jest stosunek długości fali do wymiaru elementu rozpraszającego. Czy prowadzono również badania dyspersji prędkości fazowej, tzn. jej zależności od częstotliwości. Znany jest z literatury efekt ujemnej dyspersji prędkości w funkcji częstotliwości w przypadku rozpraszania fal. Czy taki efekt był obserwowany?
2. W modelu matematycznym stosowanym przez autora brakuje w mojej ocenie szczegółów. Autor bardzo ogólnie opisuje równania falowe w różnych obszarach (określonych za pomocą potencjałów). Brakuje odpowiednich warunków brzegowych (zszycia) pomiędzy poszczególnymi obszarami które prowadzą do równania macierzowego (14). Niezbyt zrozumiałe dla mnie jest też określenie „tangential pressure” ponieważ wg mnie ciśnienie jest związane ze zmianą objętości a nie postaci. Ponadto, w przypadku gdy rozważamy płyn lepki to właściwsze byłoby posługiwanie się pojęciem naprężenia w płynie i jego składowych radialnych i stycznych.
3. Autor pracy doktorskiej powołując się na prace Allegra Hawley [81] nie tłumaczy np. pojęcia potencjału fali termicznej. Pojęcia fali podłużnej i poprzecznej są znane natomiast fala termiczna dużo mniej i wymagałyby szczegółowego wyjaśnienia lub choć doprecyzowania.
4. W części eksperymentalnej dotyczącej badań ultradźwiękowych autor do wyznaczenia współczynnika tłumienia wykorzystuje metodę przejścia i analizę spektralną, z wykorzystaniem pomiaru w płynie referencyjnym. Czy w takim

przypadku nie ma konieczności uwzględniania współczynnika odbicia (lub współczynników przejścia przez jedną i drugą powierzchnię próbki)?

5. Autor pracy w pracy [2] porównuje wyniki badań ultradźwiękowych z przewidywaniami modelu (Fig10-Fig.12), które są bardzo zbliżone do siebie. W takich przypadkach warto wykreślić lub pokazać residua tzn. różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi a eksperymentalnymi. Przy okazji nasuwa się sugestia aby zaproponować procedurę optymalizacyjną, która na bazie takiego residuum pozwoliłaby wyznaczać parametry emulsji bezpośrednio na podstawie mierzonego współczynnika tłumienia w funkcji częstotliwości (rozwiązać zagadnienie odwrotne).
6. Wyniki badań ultradźwiękowych jak pokazuje autor obarczone są błędami. Powstaje pytanie jak te błędy były wyznaczane? Obserwuje się wzrost błędów w funkcji częstotliwości, proszę o wskazanie czym to może być spowodowane? Kolejne pytanie które się nasuwa związane jest z tym jak te błędy przekładają się na określone parametry emulsji?
7. Czy podczas prowadzenia symulacji numerycznych propagacji fali ultradźwiękowej w obszarze kulistym wypełnionym kroplami Pickeringa został założony jakiś rozkład tych kropli i ich udział objętościowy. Czy w symulacjach bazowano na wyidealizowanym modelu zawiesiny czy wykorzystywano rzeczywiste zmierzone rozkłady średnic i grubości powłok.
8. Czy autor porównywał uzyskiwane rezultaty w środowisku COMSOL z innymi środowiskami programistycznym do symulacji propagacji fal ultradźwiękowych (np. k-Wave, SimSonic itp.)
9. W części dotyczącej badań ultradźwiękowych - rozdział 2.2 str. 28/29 przed wzorem na współczynnik tłumienia przypadałoby się pokazać schematycznie ideę pomiaru w formie schematu.
10. Ostatnia uwaga dotyczy wielkości i przejrzystości rysunków zamieszczonych w części przygotowywanej przez autora. Rozumiem że na wielkość rysunków w poszczególnych pracach autor nie miał wpływu natomiast w części przygotowanej przez autora: (i) Rys 1 – bardzo słabo widoczne cząsteczki po lewej stronie, ponadto, autor pisze o kącie krytycznym poniżej 90 stopni a na rysunku jest powyżej 90 stopni, (ii) Rys 4 i Rys 5 opisy w części środkowej opisy potencjałów są zbyt małe żeby je odczytać

#### D. Wnioski końcowe

Problematyka opiniowanej rozprawy doktorskiej mgr Bassama Jameela mieści się w dyscyplinie fizyka. Dotyczy aktualnych zagadnień poznawczych, istotnych ze względów praktycznych. Praca jest napisana językiem zwięzłym i komunikatywnym. Autor rozprawy wykazał się bardzo dobrą znajomością stanu podjętego przedmiotu badań w literaturze, umiejętnością planowania i prowadzenia zaawansowanych badań teoretycznych (modelowania), numerycznych, eksperymentalnych oraz kompetencjami prowadzenia rzetelnej analizy rezultatów tych badań. Praca ma charakter kompleksowy, obejmuje wiele aspektów związanych z identyfikacją mechanizmów rozproszeniowego osłabiania fal, własności magnetoreologicznych emulsji a także optymalizację procesu ultradźwiękowego ogrzewania magnetycznej i niemagnetycznej emulsji Pickeringa . Wskazane w recenzji wątpliwości i kwestie warte dalszej dyskusji nie obniżają wysokiej wartości rozprawy.

Podsumowując powyższe stwierdzam, że opiniowana rozprawa mgr Bassama Jameela spełnia wymogi obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Mając na uwadze wysoką ocenę rozprawy i ważność rozwijanej tematyki badawczej proponuję jej wyróżnienie.

