

*Modeling of cinnarizine adsorption onto PHTS mesoporous silica***Modelowanie procesu adsorpcji cynaryzyny na mezoporowatej krzemionce PHTS**

DOI: 10.15199/62.2025.7.7

An adsorption properties of PHTS mesoporous silica towards cinnarizine in the CH_3CN_3 were presented. Modeling of the adsorption process was carried out using Sips, Dubinin-Astakhov and Langmuir adsorption equations. The parameters of the adsorption isotherm were estimated using nonlinear fitting analysis. The max. adsorption capacity of the PHTS adsorbent based on the Dubinin-Astakhov model was 84.4 mg/g, while the calculated adsorption energy (2.9 kJ/mol) indicates the phys. nature of the drug-adsorbent interactions.

Keywords: mesoporous sieves, silica, drug adsorption, adsorption modeling

Przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości adsorpcyjnych mezoporowatej krzemionki PHTS wobec cynaryzyny w środowisku aprotycznego rozpuszczalnika (acetonitrylu). Przeprowadzono modelowanie procesu adsorpcji z zastosowaniem równań adsorpcji wg: Sipsa, Dubinina i Astachowa oraz Langmuira. Parametry izoterm adsorpcji oszacowano metodą optymalizacji nieliniowej. Maksymalna pojemność adsorpcyjna materiału PHTS oszacowana na podstawie modelu Dubinina i Astachowa wyniosła 84,4 mg/g, zaś obliczona energia adsorpcji (2,9 kJ/mol) wskazuje na fizyczny charakter oddziaływań leku z powierzchnią krzemionki.

Słowa kluczowe: mezoporowate sita, krzemionka, adsorpcja leków, modelowanie adsorpcji

Krzemionka PHTS (*plugged hexagonal templated silica*) zaliczana jest do substancji mezoporowatych, zdefiniowanych przez IUPAC jako struktury, których średnica porów mieści się w przedziale 2–50 nm¹). Krzemionka PHTS została otrzymana w 2002 r. przez van der Voorta i współpracowników²). Wykazuje ona, podobnie jak krzemionki SBA-15 i MCM-41, heksagonalne uporządkowanie mezoporowatych kanałów, lecz różni się od nich obecnością w mezoporowatych porach nanocząstek krzemionki. Te ostatnie powodują częściowe blokowanie porów oraz przyczyniają się do znacznej mikroporowatości tej struktury³). Syntezę adsorbentu PHTS prowadzi się w podobnych warunkach jak SBA-15, przy czym stosuje się większą ilość prekursora krzemionki (tetraetoksyortokrzan) w odniesieniu do surfaktantu (Pluronic® P123)³). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że

struktura PHTS, pomimo znacznej powierzchni właściwej oraz interesujących właściwości fizykochemicznych, nie zyskała tak wielkiego znaczenia w zakresie zastosowań jak inne struktury (MCM-41, SBA-15, SBA-16, MCF)⁴). Znane jest natomiast jej zastosowanie w procesach katalizy heterogenicznej⁵), jako nośnika w systemach dostarczania leków⁶) (*drug delivery system*) oraz jako adsorbentu w procesie zateżnienia substancji biologicznie czynnych⁷).

Przedmiotem badań była ocena właściwości adsorpcyjnych krzemionki PHTS wobec cynaryzyny jako modelowej substancji leczniczej. Cynaryzyna (1-*trans*-cynamylo-4-difenylo-metylopiperazyna, rys. 1A) jest lekiem blokującym kanały wapniowe oraz wykazującym aktywność przeciw-histaminową. Stosowana jest w profilaktyce zawrotów głowy, nudności oraz wymiotów (choroba lokomocyjna).



Dr hab. n. farm. Małgorzata GESZKE-MORITZ (ORCID: 0000-0001-5643-0040) w roku 2008 ukończyła studia farmaceutyczne na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu. W 2011 r. uzyskała stopień doktora nauk farmaceutycznych, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych na tym samym wydziale. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Farmakognozji i Naturalnych Środków Leczniczych na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie. Specjalność – synteza i właściwości kropek kwantowych, biomedyczne zastosowania nanomateriałów, zastosowania materiałów mezoporowatych w systemach dostarczania substancji leczniczych, adsorpcja związków biologicznie czynnych pochodzenia roślinnego.



Dr hab. n. farm. Michał MORITZ (ORCID: 0000-0003-1784-4325) w roku 2007 ukończył studia biotechnologiczne na Wydziale Biologii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, a w 2008 r. studia farmaceutyczne na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu. W 2011 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, a w 2018 r. stopień doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych na Uniwersytecie Medycznym w Białymstoku. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Chemii Farmaceutycznej na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie. Specjalność – synteza i właściwości materiałów mezoporowatych, modelowanie procesów adsorpcji, systemy dostarczania substancji leczniczych, biomedyczne zastosowania nanomateriałów, adsorpcja substancji biologicznie czynnych.

*** Adres do korespondencji:**

Zakład Chemii Farmaceutycznej, Wydział Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, pl. Polskiego Czerwonego Krzyża 1, 71-251 Szczecin, tel.: (91) 815-10-12, e-mail: michal.moritz@pum.edu.pl

Table 1. Parameters of various model isotherms for adsorption of cinnarizine onto plugged hexagonal templated silica

Tabela 1. Parametry modelowych izoterm obliczone dla adsorpcji cynaryzyny na krzemionce PHTS

Izoterma adsorpcji	Parametr	Wartość
Sipsa	$Q_{\max(S)}$, mg/g	313,7
	K_S , (dm ³ /mg) ^{1/n_S}	1,055 · 10 ⁻³
	n_S	1,642
	ARE, %	2,81
Dubinina i Astachowa	$Q_{\max(DA)}$, mg/g	84,4
	E_{DA} , kJ/mol	2,93
	n_{DA}	0,970
	ARE, %	2,63
Langmuira	$Q_{\max(L)}$, mg/g	55,9
	K_L , dm ³ /mg	6,310 · 10 ⁻⁴
	ARE, %	11,61

Cynaryzyna odznacza się właściwościami lipofilowymi oraz słabą rozpuszczalnością (II klasa BCS, *biopharmaceutical classification system*)⁸⁻¹⁰. Przeprowadzone badania poświęcone adsorpcji leku przyczyniły się do poznania natury oddziaływań cząsteczek cynaryzyny z powierzchnią krzemionkowego adsorbentu oraz określenia jego pojemności adsorpcyjnej. Jest to istotne podczas opracowania nowych układów dostarczania substancji leczniczych. Cel badań został zrealizowany poprzez przeprowadzenie matematycznego opisu adsorpcji leku na krzemionce PHTS z zastosowaniem modelowych izoterm: Sipsa, Dubinina i Astachowa oraz Langmuira.

Część doświadczalna

Materiały

Stosowano cynaryzynę, 32-proc. kwas solny (cz.d.a.), niejonowy środek powierzchniowo czynny Pluronic® P123 oraz tetraetoksyortokrzmian (TEOS) 99%, zakupione w firmie Merck. Podczas adsorpcji wykorzystano również acetonitryl (cz.d.a.) zakupiony w firmie Avantor Performance Materials Poland.

Metodyka badań

Mezoporowatą krzemionkę PHTS otrzymano zgodnie z opisem opracowanym przez Van Bavela i współpr.¹¹. Zmieniono jedynie nieznacznie warunki syntezy na te przedstawione w pracy¹².

Adsorpcję cynaryzyny (wzór strukturalny cząsteczki – rys. 1A) prowadzono w temp. 25°C, stosując proporcję 0,100 g krzemionki PHTS na 0,010 dm³ roztworu leku rozpuszczonego w acetonitrylu. Podczas wcześniej prowadzonych badań^{13, 14} dowiedziano, że aprotonowe środowisko acetonitrylu promuje adsorpcję substancji o charakterze słabych zasad organicznych na powierzchni mezoporowa-

tych krzemionek. Początkowe stężenia cynaryzyny mieściły się w granicach 100–7150 mg/dm³. Ilość zaadsorbowanej substancji leczniczej (Q_e , mg/g) oraz wydajność procesu adsorpcji (W , %) w stanie równowagi adsorpcyjnej obliczono z równań odpowiednio (1) i (2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$W = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

w których C_0 i C_e oznaczają stężenie odpowiednio początkowe oraz równowagowe adsorbentu, mg/dm³, V oznacza objętość roztworu, dm³, a m zaś masę adsorbentu, g.

Opis procesu adsorpcji cynaryzyny na mezoporowatym sicie molekularnym PHTS przeprowadzono, stosując trzy modelowe izotermy adsorpcji¹⁵⁻¹⁷: Sipsa (3), Dubinina i Astachowa (4) oraz Langmuira (5), których równania przedstawiono poniżej:

$$Q_e = \frac{Q_{\max(S)} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_S}} \quad (3)$$

$$Q_e = Q_{\max(DA)} \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(C_s / C_e)}{\sqrt{2} \cdot E_{DA}} \right) \right]^{n_{DA}} \quad (4)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max(L)} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

w których parametry $Q_{\max(S)}$, $Q_{\max(DA)}$ oraz $Q_{\max(L)}$ oznaczają maksymalną pojemność adsorpcyjną adsorbentu, mg/g, wyznaczoną z równania izotermy odpowiednio Sipsa, Dubinina i Astachowa oraz Langmuira, K_S i K_L określają stałe występujące w równaniu Sipsa, (dm³/mg)^{1/n_S} oraz Langmuira, dm³/mg. Wykładniki $1/n_S$ oraz n_{DA} występują odpowiednio w równaniach izotermy Sipsa oraz Dubinina i Astachowa. Wartość parametru E_{DA} określa średnią energię adsorpcji, J/mol, oszacowaną na podstawie równania Dubinina i Astachowa. Symbole C_s , R , T oznaczają odpowiednio rozpuszczalność adsorbentu, mg/dm³, stałą gazową, J/mol · K, oraz temperaturę, K.

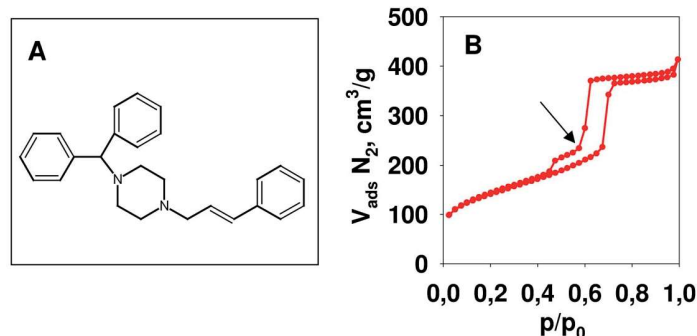


Fig. 1. Chemical structure of cinnarizine (A); nitrogen adsorption-desorption isotherms of PHTS mesoporous silica (B)

Rys. 1. Wzór strukturalny cząsteczki cynaryzyny (A); izotermy adsorpcji i desorpcji azotu dla mezoporowatej krzemionki PHTS (B)

Table 2. Adsorption capacity of mesoporous silicas and adsorption energy of various drugs

Tabela 2. Pojemność adsorpcyjna mezoporowatych krzemionek oraz energia adsorpcji wybranych substancji leczniczych

Adsorbowana substancja lecznicza	Adsorbent	$Q_{\max(DA)}$, mg/g	E_{DA} , kJ/mol	Literatura
Cynaryzyna	SBA-15	90,4	2,7	19
	MCF	116,7	2,2	20
	MCM-41	212,2	2,7	21
Terfenadyna	PHTS	120,5	5,2	22
	SBA-15	160,4	4,8	23
Boldyna	MCM-41	228,1	5,4	24

Objaśnienia skrótów: $Q_{\max(DA)}$ i E_{DA} oznaczają odpowiednio maksymalną pojemność adsorpcyjną, mg/g, i średnią energię adsorpcji, kJ/mol, oszacowane na podstawie modelu adsorpcji wg Dubinina i Astachowa

Dopasowanie nieliniowych postaci izoterm adsorpcji (3)–(5) do danych doświadczalnych przeprowadzono metodą optymalizacji, podczas której wartości parametrów równań poszczególnych modeli matematycznych oszacowano poprzez dążenie do minimalizacji wartości średniego błędu względnego ARE (*average relative error*), opisanego wzorem (6)¹⁵⁾:

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{e, \text{doś}} - Q_{e, \text{obl}}}{Q_{e, \text{doś}}} \right| \quad (6)$$

w którym $Q_{e, \text{obl}}$ oraz $Q_{e, \text{doś}}$ oznaczają odpowiednio obliczoną oraz rzeczywistą (doświadczalną) ilość zaadsorbowanej cynaryzyny, mg/g, natomiast parametr n określa liczbę punktów pomiarowych izoterm. Powyższa funkcja błędu jest miarą rozbieżności pomiędzy rzeczywistą a obliczoną ilością zaadsorbowanego leku na podstawie estymowanych wartości parametrów danej izoterm.

Metody analityczne

Właściwości powierzchniowe krzemionki PHTS określono za pomocą metody niskotemperaturowej adsorpcji azotu z użyciem analizatora Autosorb iQ (Quantachrome Instruments). Powierzchnię właściwą adsorbentu wyznaczono z izoterm BET w zakresie ciśnienia względnego p/p_0 wynoszącego 0,1–0,3, zaś objętość porów oraz ich średnicę oszacowano metodą BJH z izoterm desorpcji azotu. Z kolei objętość mikroporów adsorbentu oszacowano metodą *t*-plot wg de Boera. Ilościowe oznaczanie cynaryzyny (badanie adsorpcji na krzemionce) wykonano metodą spektrofotometryczną, stosując spektrofotometr UV-Vis JASCO V-750. Absorbancję roztworu leku mierzono przy analitycznej długości fali $\lambda = 251$ nm (kuweta

kwarcowa, długość drogi optycznej 1 cm). Pomiary spektrofotometryczne przeprowadzono po uprzednim wirowaniu zawiesiny adsorbentu (wirówka MPW-260, 4200 g, 12 min) w celu sedimentacji cząstek krzemionki oraz rozcieńczeniu nadsączu acetonitrylem.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu w postaci izoterm przedstawiono na rys. 1B. W przebiegu tych izoterm widoczna była pętla histerezy typu H1 położona w zakresie ciśnienia względnego p/p_0 0,4–0,7 oraz charakterystyczne dla tej struktury załamanie izoterm desorpcji azotu (górne ramię pętli wskazano strzałką), które położone jest przy p/p_0 ok. 0,6. Krzemionka PHTS odznaczała się powierzchnią właściwą wynoszącą 477 m²/g oraz całkowitą objętością i średnicą porów odpowiednio 0,58 cm³/g i 5,4 nm. Ponadto krzemionka ta charakteryzowała się znaczną objętością frakcji mikroporowej wynoszącą 0,048 cm³/g, co stanowiło 8,3% całkowitej objętości porów. Otrzymane wyniki badań powierzchniowych są typowe dla mezoporowatej struktury PHTS³⁾.

Na rys. 2A przedstawiono izotermę adsorpcji oraz wydajność adsorpcji cynaryzyny na mezoporowatym sicie molekularnym PHTS. Izoterma adsorpcji leku w środowisku acetonitrylu przedstawiała się jako krzywa o łagodnym nachyleniu w całym zakresie stężenia równowagowego adsorbentu. W przebiegu izoterm nie występowało *plateau* położone w zakresie największych stężeń równowagowych adsorbentu, które świadczyłyby o wysyceniu centrów adsorpcji. Wydajności adsorpcji cynaryzyny na adsorbencie PHTS przypisane najmniejszemu (100 mg/dm³) i największemu (7150 mg/dm³) początkowemu stężeniu adsorbentu wyniosły odpowiednio 40,1 i 8,7%.

Parametry modelowych równań adsorpcji (3)–(5), oszacowane z zastosowaniem funkcji błędu ARE, zestawiono w tabeli 1. Stwierdzono, że spośród trzech modeli adsorpcji równanie Dubinina i Astachowa najlepiej opisywało proces

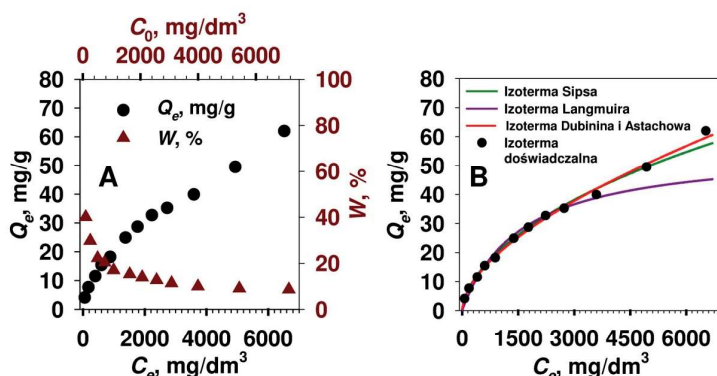


Fig. 2. Adsorption isotherm and adsorption efficiency of cinnarizine onto PHTS mesoporous silica (A); comparison of experimental and predicted adsorption isotherms of cinnarizine onto PHTS silica (B)

Rys. 2. Izoterma adsorpcji oraz wydajność adsorpcji cynaryzyny na krzemionce PHTS (A); porównanie doświadczalnej izotermi adsorpcji cynaryzyny na krzemionce PHTS z modelowymi izotermami (B)

adsorpcji cynaryzyny na krzemionce PHTS (najmniejsza wartość funkcji błędu). Podobnym dopasowaniem odznaczał się także model Sipsa, gorszym natomiast model Langmuira. Przebieg modelowych izoterm adsorpcji, których parametry ustalono z zastosowaniem powyższej funkcji błędu przedstawiono na rys. 2B.

Maksymalna pojemność adsorpcyjna krzemionki PHTS wobec cynaryzyny ustalona na podstawie najlepiej dopasowanej izoterm wyniosła 84,4 mg/g, podczas gdy wartość tego parametru oszacowana z równania Sipsa była ponad 3,5-krotnie wyższa (313,7 mg/g). W przypadku tego ostatniego modelu adsorpcji wartość maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wydawała się być przeszacowana w odniesieniu do wartości pojemności adsorpcyjnej reprezentowanej przez izotermę doświadczalną. Model adsorpcji wg Dubinina i Astachowa umożliwił oszacowanie średniej energii adsorpcji cynaryzyny na adsorbencie PHTS. Wartość tego parametru wyniosła 2,9 kJ/mol, co wskazuje na fizyczny¹⁸⁾ charakter oddziaływań cząsteczek leku z powierzchnią krzemionki.

W tabeli 2 zestawiono pojemności adsorpcyjne różnych mezoporowatych adsorbentów wobec cynaryzyny, terfenadyny oraz boldyny (zasady organiczne z III-rzędowym atomem azotu), a także energię adsorpcji tych substancji obliczone na podstawie modelu Dubinina i Astachowa. Parametry te oszacowano, stosując metodę dopasowania nieliniowego z zastosowaniem funkcji błędu ARE. Przedstawione w tabeli 2 dane doświadczalne odnoszą się do adsorpcji leków prowadzonej w podobnych warunkach doświadczalnych (acetonitryl). Porównując zestawione dane z wynikami badań przedmiotowej pracy, można stwierdzić, że pojemność adsorpcyjna PHTS wobec cynaryzyny była mniejsza niż innych mezoporowatych sit molekularnych (MCF, MCM-41) i była zbliżona do pojemności krzemionki SBA-15. Prawdopodobnie było to spowodowane obecnością nanocząstek krzemionki wewnątrz porów adsorbentu, które mogły ograniczać dostępność adsorbentu do centrów adsorpcji, którymi były grupy silanolowe²⁵⁾ niemodyfikowanej krzemionki. Pomimo znaczących różnic pojemności adsorpcyjnej poszczególnych krzemionek, energia adsorpcji cynaryzyny na adsorbencie PHTS (2,9 kJ/mol) była zbliżona do innych adsorbentów (2,2–2,7 kJ/mol). Energia adsorpcji boldyny i terfenadyny na krzemionkach odpowiednio MCM-41 i SBA-15 była wyższa niż w przypadku cynaryzyny. Porównując pojemność adsorpcyjną PHTS wobec innych substancji, można zauważyć, że na badanym nośniku adsorbowało się prawie 1,5-razy więcej terfenadyny aniżeli cynaryzyny.

Podsumowanie

Podczas przeprowadzonych badań dowiedziono, że równanie Dubinina i Astachowa najlepiej opisuje proces adsorpcji cynaryzyny na adsorbencie PHTS. Mezoporowata krzemionka PHTS odznaczała się mniejszą

pojemnością adsorpcyjną wobec leku (84,4 mg/g) aniżeli inne mezoporowate struktury (MCF, MCM-41). Obliczona na podstawie izoterm Dubinina i Astachowa wartość energii adsorpcji (2,9 kJ/mol) wskazuje na fizyczną naturę oddziaływań cząsteczek cynaryzyny z powierzchnią mezoporowatej struktury PHTS. W świetle niewielkiej pojemności adsorpcyjnej wobec cynaryzyny można stwierdzić, że wykorzystanie adsorbentu PHTS jako nośnika tego leku będzie wymagać użycia większej jego ilości podczas formułowania postaci leku.

Badania sfinansowano ze środków MEiN (w 2025 r.) w ramach projektu nr WFB-405/S/2025 realizowanego na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

Otrzymano: 25-06-2025 Zrecenzowano: 01-07-2025
Zaakceptowano: 02-07-2025 Opublikowano: 18-07-2025

LITERATURA

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouqu  rol, T. Siemieni  wska, *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603.
- [2] P. Van Der Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. De Jong, A.V. Neimark, A.H. Janssen, M. Benjelloun, E.V. Bavel, P. Cool, B.M. Weckhuysen, E.F. Vansant, *Chem. Commun.* 2002, 1010.
- [3] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, **125**, 170.
- [4] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Mater. Sci. Eng. C* 2015, **49**, 114.
- [5] J. Fan, C. Xiao, J. Mei, C. Liu, A. Duan, J. Li, J. Liu, M. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* 2021, **16**, 5448.
- [6] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Materials* 2020, **13**, 2913.
- [7] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2017, **96**, nr 9, 2001.
- [8] H.A. Oransa, M.F. Boughdady, H.M. El-Sabbagh, *Int. J. Nanomed.* 2022, **17**, 5641.
- [9] A.W. Scholtz, F. Waldfahrer, R. Hampel, G. Weisshaar, *Clin. Drug Investig.* 2022, **42**, 705.
- [10] Y. Zhang, Q. Li, C. Wang, L. Zhu, F. Wang, W. Jiao, X. Zhuang, F. Xie, L. Du, Y. Jin, *Biomed. Pharmacother.* 2022, **155**, 113779.
- [11] E. Van Bavel, P. Cool, K. Aerts, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 5263.
- [12] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **331**, 415.
- [13] M. Moritz, *Appl. Surf. Sci.* 2013, **283**, 537.
- [14]  . Kaszy  nski, M. Geszke-Moritz, M. Moritz, A. Dadej, A. Jeli  nska, *Przem. Chem.* 2018, **97**, nr 8, 1387.
- [15] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, 2.
- [16] V.J. Inglezakis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007, **103**, 72.
- [17] G. Mladin, M. Ciopec, A. Negrea, N. Duteanu, P. Negrea, P. Ianasi, C. Ianasi, *Materials* 2022, **15**, 5366.
- [18] A. Iriel, S.P. Bruneel, N. Schenone, A.F. Cirelli, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018, **149**, 166.
- [19] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 12, 1939.
- [20] M. Geszke-Moritz, A. Py  , M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 12, 1127.
- [21] M. Geszke-Moritz, K. Chmiel, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 8, 799.
- [22] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Przem. Chem.* 2021, **100**, nr 10, 969.
- [23] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 6, 404.
- [24] M. Geszke-Moritz, A. Stoi  nska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 7, 722.
- [25] D. Liu, G. Ma, H.C. Allen, *Environ. Sci. Technol.* 2005, **39**, 2025.