

Use of MCM-41 mesoporous silica as adsorbent for lidocaine

Zastosowanie mezoporowatej krzemionki MCM-41 jako adsorbentu dla lidokainy



DOI: 10.15199/62.2025.9.7

Exptl. data of lidocaine adsorption on mesoporous silica MCM-41 were modeled using several adsorption models, including Freundlich, Langmuir, Jovanovich, Dubinin-Astakhov, Redlich-Peterson, and Sips. The parameters of math. models were assessed using non-linear fitting anal. Among the three-parameter models, the Sips isotherm best described the process of lidocaine adsorption on MCM-41 silica, while among two-parameter models, it was the Freundlich isotherm. The lidocaine-mesoporous silica interactions were shown to have the phys. nature (Dubinin-Astakhov model).

Keywords: adsorption, modeling, nonlinear fitting analysis, local anesthetic drugs

Przedstawiono wyniki badań dotyczące zastosowania mezoporowatego sita molekularnego MCM-41 jako adsorbentu dla leku o działaniu miejscowo znieczulającym. Przeprowadzono modelowanie procesu adsorpcji z zastosowaniem wielu modeli matematycznych (m. in. Freundlicha, Langmuira, Dubinina i Astachowa oraz Sipsa). Wartości parametrów równań oszacowano metodą dopasowania nieliniowego. Spośród modeli trójparametrowych izoterma Sipsa najlepiej opisywała proces adsorpcji lidokainy na krzemionce MCM-41, zaś spośród dwuparametrowych była to izoterma Freundlicha. Wykazano (model Dubinina i Astachowa) fizyczny charakter interakcji lidokainy z powierzchnią krzemionki MCM-41.

Słowa kluczowe: adsorpcja, modelowanie, optymalizacja nieliniowa, leki miejscowo znieczulające

Krzemionka MCM-41 (*mobile composition of matter*) została zsyntezowana i wnikliwie scharakteryzowana ponad 30 lat temu przez zespół Kresgego i współpr.¹⁾. Substancja ta zaliczana jest do kategorii materiałów mezoporowatych, których średnica porów mieści się w przedziale 2–50 nm, zgodnie z podziałem ustalonym przez IUPAC²⁾. Krzemionka MCM-41 odznacza się znaczną powierzchnią właściwą, rzędu 1000 m²/g, heksagonalnym uporządkowaniem cylindrycznych porów (struktura plastra miodu) o średnicy kilku nanometrów, a także możliwością modyfikacji powierzchni różnymi czynnikami chemicznymi^{3–5)} (alkoksylany, sole i kompleksy metali), co wydatnie przyczynia się do poszerzenia zakresu jej zastosowań. Substancja ta znajduje szerokie zastosowanie jako katalizator podczas otrzymywania olefin⁶⁾, element ogniw fotowoltaicznych⁷⁾, stosowana jest jako adsorbent

substancji leczniczych⁸⁾ i enzymów⁹⁾ oraz jako składnik powłok przeciwkorozyjnych¹⁰⁾.

Istotą badań było przeprowadzenie procesu adsorpcji lidokainy na krzemionce MCM-41 w celu określenia jej użyteczności jako potencjalnego nośnika dla modelowej substancji leczniczej. Przeprowadzono analizę procesu adsorpcji z zastosowaniem wielu modeli izoterm, mającą na celu oszacowanie pojemności adsorpcyjnej krzemionki MCM-41 wobec lidokainy oraz określenie charakteru oddziaływań leku z nośnikiem, co może mieć istotne znaczenie podczas opracowania układu dostarczania lidokainy z zastosowaniem nośnika MCM-41. Modelowa substancja lecznicza (rys. 1A) jest lekiem o działaniu miejscowo znieczulającym¹¹⁾, wykazującym także działanie przeciwaritmiczne¹²⁾. Lidokaina w postaci zasady (wolna amina) stosowana jest na powierzchnię skóry jako środek miej-



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.



Alicja SZKOŁUT jest studentką IV roku farmacji na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie. Jest również członkiem Studenckich Kół Naukowych działających przy Zakładzie Chemii Farmaceutycznej oraz Zakładzie Farmakognozji i Naturalnych Środków Leczniczych tej samej uczelni.

scowo znieczulający w takich postaciach leku jak plastry, maści i aerozole¹³⁾.

Część doświadczalna

Materiały

Podczas badań stosowano lidokainę o czystości $\geq 98,0\%$ oraz krzemionkę MCM-41, zakupione w firmie Merck. Podczas adsorpcji stosowano acetonitryl 99,5% (cz.d.a.) dostarczony przez firmę Avantor Performance Materials Poland.

Metodyka badań

Adsorpcję lidokainy prowadzono w temp. 25°C , w środowisku acetonitrylu jako aprotonowego rozpuszczalnika. Początkowe stężenia substancji leczniczej mieściły się w zakresie $40\text{--}6900\text{ mg/dm}^3$. Podczas adsorpcji stosowano proporcję $0,0500\text{ g}$ krzemionki MCM-41 na $0,005\text{ dm}^3$ roztworu lidokainy. Ilość zaadsorbowanego leku (Q_e , mg/g) oraz wydajność jego 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/dm^3 , V oznacza objętość roztworu, dm^3 , zaś m masę adsorbentu, g .

Analizę procesu adsorpcji lidokainy na adsorbencie MCM-41 przeprowadzono, stosując 6 modelowych równań adsorpcji^{14–17)}: Freundlicha (3), Langmuira (4), Jovanovicia (5), Dubinina i Astachowa (6), Redlicha i Petersona (7) oraz Sipsa (8):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max(L)} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = Q_{\max(J)} \cdot [1 - \exp(-K_J \cdot C_e)] \quad (5)$$

$$Q_e = Q_{\max(DA)} \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(C_s / C_e)}{\sqrt{2} \cdot E_{DA}} \right) \right]^{n_{DA}} \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max(S)} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_S}} \quad (8)$$

w których $Q_{\max(L)}$, $Q_{\max(J)}$, $Q_{\max(DA)}$, $Q_{\max(S)}$ oznaczają maksymalną pojemność adsorpcyjną krzemionki MCM-41, mg/g , obliczoną na podstawie równania izotermy odpowiednio Langmuira, Jovanovicia, Dubinina i Astachowa oraz Sipsa; parametry K_L , K_J określają stałe o wymiarze dm^3/mg dla równań odpowiednio Langmuira oraz Jovanovicia; symbole K_F i K_S określają stałe odpowiednio Freundlicha, $\text{mg}^{1-1/n} \text{dm}^{3/n}/\text{g}$, oraz Sipsa, $(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n_S}$; parametry $1/n_F$, n_{DA} , β , n_S oznaczają wykładniki w równaniu izotermy odpowiednio Freundlicha, Dubinina i Astachowa, Redlicha i Petersona oraz Sipsa; symbole K_{RP} oraz a_{RP} oznaczają stałe izotermy Redlicha i Petersona o wymiarze odpowiednio dm^3/g i $\text{dm}^{3\beta}/\text{mg}^\beta$; wartość stałej E_{DA} określa średnią energię adsorpcji oszacowaną z równania Dubinina i Astachowa, J/mol ; symbole C_s , R , T oznaczają odpowiednio rozpuszczalność adsorbentu, mg/dm^3 , stałą gazową, J/mol K , i temperaturę, K .

Parametry równań (3)–(8) oszacowano metodą dopasowania nieliniowego, dążąc do minimalizacji wartości średniego błędu względnego ARE (*average relative error*), który wyrażony jest wzorem¹⁸⁾:

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{e,\text{doś}} - Q_{e,\text{obl}}}{Q_{e,\text{doś}}} \right| \quad (9)$$

w którym $Q_{e,\text{obl}}$ oraz $Q_{e,\text{doś}}$ oznaczają odpowiednio obliczoną oraz rzeczywistą (doświadczalną) ilość zaadsorbowanej substancji czynnej, mg/g , natomiast n określa liczbę punktów pomiarowych.

Metody analityczne

Właściwości powierzchniowe krzemionki MCM-41 określono metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu z zastosowaniem analizatora Autosorb iQ (Quantachrome Instruments). Powierzchnię właściwą adsorbentu oszacowano metodą BET w zakresie ciśnienia względnego azotu (p/p_0) wynoszącego $0,10\text{--}0,30$. Objętość oraz średnicę porów wyznaczono metodą BJH na podstawie izotermy



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.

* Adres do korespondencji:

Zakład Farmakognozji i Naturalnych Środków Leczniczych, 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: malgorzata.geszke.moritz@pum.edu.pl

desorpcji azotu. Ilościowe oznaczanie lidokainy (adsorpcja leku) przeprowadzono metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr UV-Vis JASCO V-750) poprzez pomiar absorbancji roztworu lidokainy przy analitycznej długości fali $\lambda = 200$ nm (kuweta kwarcowa, 1 cm). Pomiary absorbancji przeprowadzono po uprzednim wirowaniu zawiesiny (wirówka MPW-260, RCF = 4226 x g, 12 min) oraz rozcieńczeniu nadsącza acetonitrylem.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu na krzemionce MCM-41 w postaci stosownych izoterm przedstawiono na rys. 1B. Zaobserwować można charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych przebieg izoterm typu IV, jednak bez widocznej pętli histerezy, z uwagi na małą średnicę porów tego adsorbentu^{4, 19}. Krzemionka MCM-41 odznaczała się powierzchnią właściwą wynoszącą 1120 m²/g oraz całkowitą objętością i średnicą porów odpowiednio 0,25 cm³/g i 3,9 nm. Parametry powierzchniowe tego adsorbentu były typowe dla mezoporowatego sita molekularnego MCM-41⁴.

Izotermę adsorpcji oraz wydajność procesu adsorpcji lidokainy na mezoporowatym sicie molekularnym MCM-41

przedstawiono na rys. 2A. Izotermę adsorpcji lidokainy charakteryzowało łagodne nachylenie krzywej w zakresie równowagowego stężenia adsorbentu 20–3700 mg/dm³, przechodzące w słabo zaznaczone „spłaszczenie” powyżej tej granicznej wartości stężenia adsorbentu. Wydajność adsorpcji leku malała wraz ze wzrostem początkowego stężenia lidokainy i była największa w przypadku, gdy $C_0 = 40$ mg/dm³ (43,7%), najmniejsza zaś (5,9%) dla $C_0 = 6900$ mg/dm³.

Parametry poszczególnych izoterm adsorpcji oszacowane z zastosowaniem funkcji błędu ARE zestawiono w tabeli, zaś na rys. 2B przedstawiono przebieg wybranych modelowych izoterm ustalony na podstawie wyznaczonych parametrów. Podczas przeprowadzonej analizy wykazano, że wszystkie trójparametrowe modele adsorpcji (izoterma Sipsa, Dubinina i Astachowa oraz Redlicha i Petersona) charakteryzowały się najlepszym dopasowaniem (wartość funkcji błędu ARE wyniosła 3,86–4,80%, w zależności od modelu). Spośród izoterm dwuparametrowych tylko izoterma Freundlicha dobrze opisywała proces adsorpcji lido-

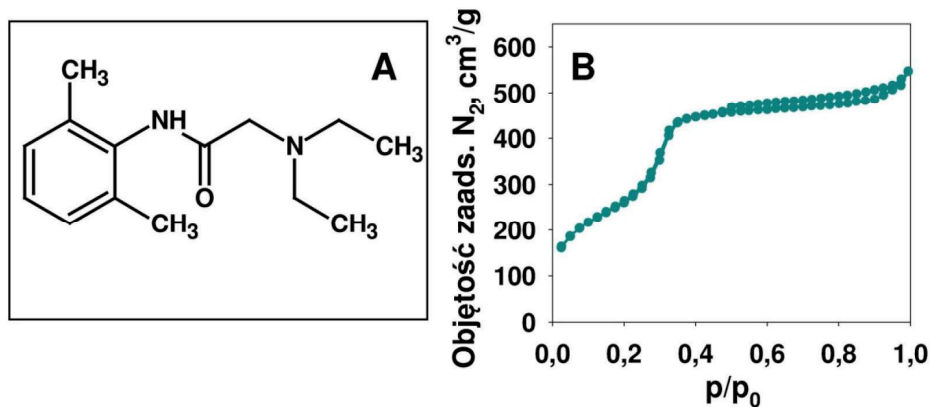


Fig. 1. Chemical structure of lidocaine (A); nitrogen adsorption-desorption isotherm for MCM-41 silica (B)

Rys. 1. Struktura chemiczna lidokainy (A); izotermy niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu na mezoporowatej krzemionce MCM-41 (B)

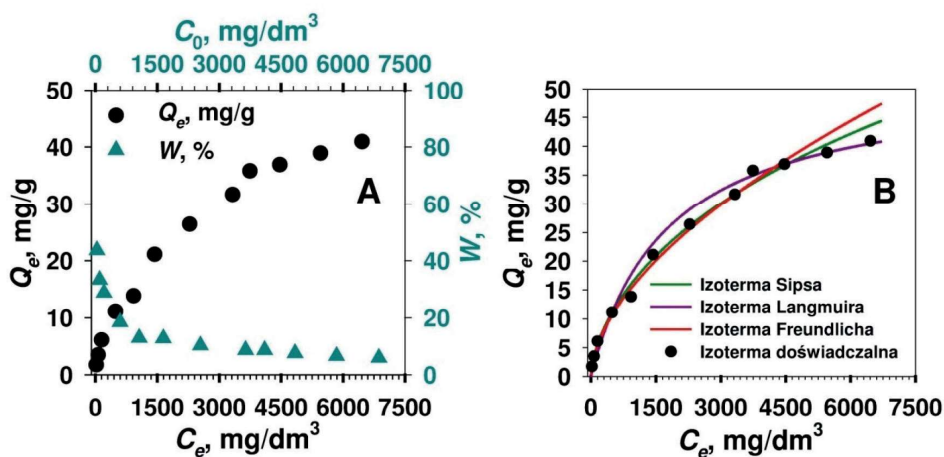


Fig. 2. Adsorption isotherm and adsorption efficiency of lidocaine onto MCM-41 silica (A); comparison of experimental and predicted isotherms of lidocaine adsorption onto MCM-41 silica. The results of parameters estimation using non-linear fitting analysis (B)

Rys. 2. Izoterma adsorpcji oraz wydajność adsorpcji lidokainy na krzemionce MCM-41 (A); porównanie doświadczalnej izotermi adsorpcji lidokainy na krzemionce MCM-41 z modelowymi izotermami, których parametry oszacowano metodą dopasowania nieliniowego (B)

kainy na krzemionce MCM-41 (ARE = 5,83%). Pozostałe izotermy (Langmuira oraz Jovanovicia) odznaczały się znaczną wartością funkcji błędu.

Rzeczywista ilość leku zaadsorbowanego na krzemionce MCM-41 w przypadku najwyższego stężenia równowagowego lidokainy (6460 mg/g) wyniosła 40,9 mg/g. Maksymalna pojemność adsorpcyjna tej krzemionki wobec lidokainy obliczona na podstawie modelowych izoterm mieściła się w szerokim zakresie 38,6–238,1 mg/g, w zależności od przyjętego modelu adsorpcji. Warto zaznaczyć, że maksymalna pojemność adsorpcyjna krzemionki MCM-41 obliczona na podstawie modelu Langmuira oraz Jovanovicia wyniosła odpowiednio 51,6 oraz 38,6 mg/g i była znacznie mniejsza aniżeli ta oszacowana z modeli cechujących się lepszym dopasowaniem (model Sipsa, $Q_{\max(S)} = 162,6$ mg/g, model Dubinina i Astachowa, $Q_{\max(DA)} = 238,1$ mg/g). Równanie adsorpcji wg Dubinina i Astachowa umożliwiło oszacowanie średniej energii adsorpcji leku na krzemionce MCM-41. Wartość tego parametru wyniosła 5,7 kJ/mol,

Table. Parameters of various model isotherms calculated for adsorption of lidocaine onto MCM-41 mesoporous silica

Tabela. Parametry modelowych izoterm obliczone dla adsorpcji lidokainy na mezoporowatej krzemionce MCM-41

Izoterma adsorpcji	Parametr	Wartość
Freundlicha	K_F , $\text{mg}^{1-1/n}\text{dm}^3/\text{g}$	0,308
	n_F	1,751
	ARE, %	5,83
Langmuira	$Q_{\max(L)}$, mg/g	51,6
	K_L , dm^3/mg	$5,621 \cdot 10^{-4}$
	ARE, %	16,44
Jovanovicia	$Q_{\max(J)}$, mg/g	38,6
	K_J , dm^3/mg	$6,943 \cdot 10^{-4}$
	ARE, %	19,51
Dubinina i Astachowa	$Q_{\max(DA)}$, mg/g	238,1
	n_{DA}	1,369
	E_{DA} , kJ/mol	5,7
	ARE, %	4,14
Redlicha i Petersona	K_{RP} , dm^3/g	0,352
	a_{RP} , $\text{dm}^3/\text{mg}^\beta$	0,841
	B	0,463
	ARE, %	4,80
Sipsa	$Q_{\max(S)}$, mg/g	162,6
	K_S , $(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n_S}$	$1,558 \cdot 10^{-3}$
	n_S	1,607
	ARE, %	3,86

co wskazuje na fizyczną²⁰⁾ naturę oddziaływań cząsteczek lidokainy z powierzchnią adsorbentu. Fizyczną naturę adsorpcji lidokainy potwierdza także dobre dopasowanie modelu Freundlicha, który zazwyczaj dobrze opisuje procesy adsorpcji fizycznej²¹⁾. Stosując te same metody obliczeń (model Dubinina i Astachowa, funkcja błędu ARE), fizyczny charakter oddziaływań adsorbentu z krzemionką MCM-41 w środowisku acetonitrylu wykazano również w przypadku terfenadyny⁸⁾ (6,3 kJ/mol) oraz boldyny²²⁾ (5,4 kJ/mol), które podobnie jak lidokaina są słabymi zasadami organicznymi. Pojemność adsorpcyjna krzemionki MCM-41 wobec lidokainy (izoterma Dubinina i Astachowa) była zbliżona do tej, jaką obserwowano podczas adsorpcji terfenadyny ($Q_{\max(DA)} = 220,7 \text{ mg/g}$) czy boldyny ($Q_{\max(DA)} = 228,1 \text{ mg/g}$).

Podsumowanie

Oszacowana wartość maksymalnej pojemności adsorpcyjnej mezoporowatej krzemionki MCM-41 mieściła się w zakresie 38,6–238,1 mg/g w zależności od zastosowanego

modelu adsorpcji. Adsorbent MCM-41 charakteryzował się wydajnością adsorpcji leku wynoszącą 43,7% w przypadku początkowego stężenia wynoszącego 40 mg/L. Proces adsorpcji lidokainy na krzemionce MCM-41 najlepiej opisują trójparametrowe modele adsorpcji (Sipsa, Dubinina i Astachowa oraz Redlicha i Petersona), zaś spośród dwuparametrowych izoterma Freundlicha. Energia adsorpcji lidokainy (5,7 kJ/mol) oszacowana na podstawie izoterm Dubinina i Astachowa oraz dobre dopasowanie modelu Freundlicha wskazują na fizyczny charakter oddziaływań cząsteczek adsorbentu z powierzchnią krzemionki MCM-41. Niewielka rzeczywista pojemność adsorpcyjna krzemionki MCM-41 wobec lidokainy w zakresie doświadczalnych stężeń adsorbentu powoduje, że formułowanie postaci leku (np. maści, plastry) wymagać będzie użycia większej ilości układu krzemionka-lidokaina w celu zapewnienia terapeutycznej dawki substancji czynnej.

Publikację sfinansowano ze środków MEiN (w 2025 r.) w ramach projektu nr WFB-406/S/2025 realizowanego na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

Otrzymano: 27-08-2025 Zrecenzowano: 04-09-2025
Zaakceptowano: 08-09-2025 Opublikowano: 18-09-2025

LITERATURA

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 1992, **359**, 710.
- [2] 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.
- [3] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Mater. Sci. Eng., C* 2015, **49**, 114.
- [4] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, **125**, 170.
- [5] M. Moritz, *Przem. Chem.* 2013, **92**, nr 12, 2300.
- [6] X. Wang, Y. Li, W. Yu, Y. Xu, B. Liu, X. Liu, *Carbon Resour. Convers.* 2025, **8**, 100244.
- [7] R. Afsharianzadeh, M.K.D. Kiani, M. Behbahani, A. Noghrehabadi, *Therm. Anal. Calorim.* 2025, DOI: 10.1007/s10973-025-14459-3.
- [8] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 7, 470.
- [9] M. Geszke-Moritz, K. Kamasa, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2025, **104**, nr 6, 642.
- [10] G. Cao, Y. Ruan, J.H. Liu, Z. Hu, H. Zhu, *Sci. Rep.* 2025, **15**, 22288.
- [11] J. Gudin, S. Nalamachu, *Postgrad. Med.* 2020, **132**, 28.
- [12] S. G  lner, H. K  nemann, J. Wolfes, F. G  nter, C. Ellermann, B. Rath, G. Frommeyer, P.S. Lange, J. K  be, F. Reinke, L. Eckardt, *Clin. Transl. Sci.* 2023, **16**, 2429.
- [13] Pharmindex 18 (praca zbiorowa), Kompendium lekw  w, UBM Medica, Warszawa 2017.
- [14] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, 2.
- [15] V.J. Inglezakis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007, **103**, 72.
- [16] G. Mladin, M. Ciopec, A. Negrea, N. Duteanu, P. Negrea, P. Ianasi, C. Ianasi, *Materials* 2022, **15**, 5366.
- [17] J.S. Markovski, D.D. Markovi  , V.R. Ðoki  , M. Mitri  , M.D. Risti  , A.E. Onjia, A.D. Marinkovi  , *Chem. Eng. J.* 2014, **237**, 430.
- [18] S. Kundu, A.K. Gupta, *Chem. Eng. J.* 2006, **122**, 93.
- [19] C.G. Sonwane, P.J. Ludowice, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, **238**, 135.
- [20] A. Iriel, S.P. Bruneel, N. Schenone, A.F. Cirelli, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018, **149**, 166.
- [21] D.D. Do, *Adsorption analysis. Equilibria and kinetics*, Imperial College Press, London 1998.
- [22] M. Geszke-Moritz, A. Stoi  ska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 7, 722.