

Use of SBA-15 mesoporous silica and colloidal silica modified with 3-aminopropyl groups as adsorbents for 2-hydroxycinnamic acid.

A comparative study

Zastosowanie krzemionek SBA-15 i koloidalnej modyfikowanych grupami 3-aminopropylowymi jako adsorbentów kwasu 2-hydroksycynamonowego. Studium porównawcze



DOI: 10.15199/62.2026.6.8

The adsorption properties of SBA-15 and colloidal silica, both modified with 3-aminopropyl groups, towards 2-hydroxycinnamic acid (2-HCA) were detd. Nonlinear fitting anal. was used to estimate the parameters of the Freundlich, Langmuir, Dubinin-Astakhov and Sips isotherms. Both silicas, despite their different struct., showed similar adsorption capacity (calcd. using the Sips model) towards 2-hydroxycinnamic acid, which was 115.1 and 106.8 mg/g for SBA-15 and colloidal SiO₂, resp. Phys. adsorption was the main force of drug-silica surface interactions.

Keywords: adsorption, surface modification, nonlinear fitting analysis, phenolic acid

Porównano właściwości adsorpcyjne mezoporowatej krzemionki SBA-15 oraz krzemionki koloidalnej modyfikowanych grupami 3-aminopropylowymi wobec kwasu 2-hydroksycynamonowego. Obie krzemionki, pomimo odmiennej struktury, charakteryzowały się podobnymi właściwościami adsorpcyjnymi wobec 2-HCA. Pojemność adsorpcyjna modelowego adsorbentu ustalona na podstawie modelu Sipsa wyniosła 115,1 oraz 106,8 mg/g dla krzemionki odpowiednio SBA-15 i koloidalnej. Dominującym sposobem oddziaływania adsorbentu z powierzchnią krzemionek była adsorpcja fizyczna.

Słowa kluczowe: adsorpcja, modyfikacja powierzchni, dopasowanie nieliniowe, kwasy fenolowe

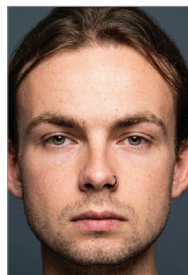
Krzemionka SBA-15 jest substancją zaliczaną do mezoporowatych sit molekularnych, a te z kolei zdefiniowane są przez IUPAC jako struktury porowate, w których pory mają średnicę 2–50 nm¹. Substancja ta została otrzymana i scharakteryzowana w 1998 r. przez Zhao i współpr.², jako jeden z kilku materiałów należących do tzw. rodziny SBA (*Santa Barbara Amorphous*). Krzemionka SBA-15 odznacza się powierzchnią właściwą rzędu 800 m²/g, objętością porów ok. 1 cm³/g oraz mikroporowatością³. Adsorbent ten ze względu na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne stosowany jest w procesach katalizy heterogenicznej⁴, adsorpcji organicznych zanieczyszczeń środowiska⁵, procesach rozdzielania jonów metali⁶, unieruchamiania enzymów⁷, jako nośnik leków

o działaniu przeciwbakteryjnym⁸, przeciwhistaminowym⁹, leków przeciwzapalnych¹⁰ i miejscowo znieczulających¹¹, a także w procesach adsorpcji (wzbogacania) terpenoidów¹² oraz kwasów fenolowych¹³.

Celem badań było porównanie właściwości adsorpcyjnych wobec kwasu 2-hydroksycynamonowego (2-HCA) krzemionek SBA-15 oraz koloidalnej, modyfikowanych grupami 3-aminopropylowymi. Modelowy adsorbent (struktura na rys. 1A) zaliczany jest do kwasów fenolowych, wykazuje właściwości przeciwnowotworowe poprzez hamowanie aktywności niektórych metaloprotein oraz genów prokarcynogennych, zaś jego estry alkilowe hamowały aktywność ludzkich komórek glejaka¹⁴. Wobec tych właściwości celowe wydaje się poszu-



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.



Aleksander KOWALCZYK jest studentem IV roku farmacji oraz członkiem Kół Naukowych działających przy Zakładzie Chemii Farmaceutycznej oraz Zakładzie Farmakognozji i Naturalnych Środków Leczniczych Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

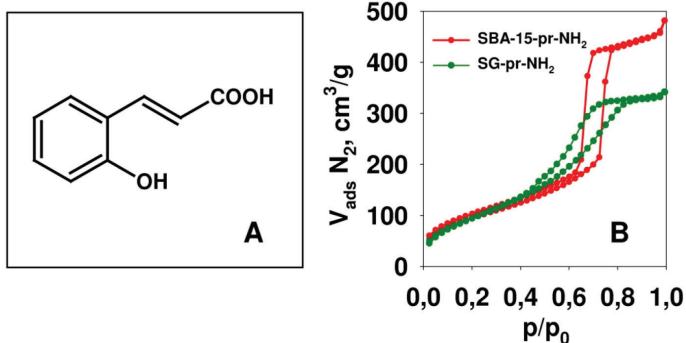


Fig. 1. (A) Chemical structure of 2-hydroxycinnamic acid; (B) nitrogen adsorption-desorption isotherms for 3-aminopropyl-modified SBA-15 and colloidal silica

Rys. 1. (A) Wzór strukturalny kwasu 2-hydroksycynamonowego; (B) izotermy adsorpcji i desorpcji azotu krzemionek SBA-15 oraz koloidalnej modyfikowanych grupami 3-aminopropylowymi

kiwanie skutecznych adsorbentów mających zastosowanie np. w procesie wzbogacania (zateżniania) tej substancji, zarówno w celach analitycznych, jak i preparatywnych (pozyskiwanie związku).

Część doświadczalna

Materiały

Podczas badań wykorzystano kwas 2-hydroksycynamonowy jako modelowy adsorbat (97%), niejonowy środek powierzchniowo czynny Pluronic® P-123, 32-proc. kwas solny (cz.d.a.), tetraetoksyortokrzemian (TEOS, 99%), (3-aminopropyl)-trietoksyilan (APTES, 99%), bezwodny toluen (99,8%) oraz krzemionkę koloidalną modyfikowaną grupami 3-aminopropylowymi (zawartość grup funkcyjnych: $1 \cdot 10^{-3}$ mol NH_2/g), zakupione w firmie Merck. Stosowano także chloroform (> 98,5%, cz.d.a.) oraz 2-propanol (99,7%, cz.d.a.) marki Avantor Performance Materials Poland.

Metodyka badań

Mezoporowatą krzemionkę SBA-15 otrzymano zgodnie z metodyką opracowaną przez Zhao i współpracowników²⁾, podczas syntezy stosowano jednak takie ilości odczynników, jak te przedstawione w pracy¹⁵⁾. Modyfikację adsorbentu przeprowadzono wobec APTES w środowisku bezwodnego toluenu¹⁵⁾. W tym celu 5,0 g krzemionki SBA-15 zawieszono w 50 cm^3 roztwo-

ru APTES o stężeniu 0,166 mol/ dm^3 . Reakcję prowadzono w temp. 100°C przez 24 h w zamkniętym naczyniu. W celu usunięcia nieprzereagowanego odczynnika adsorbent SBA-15 przemyto starannie (kilkakrotnie) porcjami bezwodnego toluenu oraz chloroformu. Ostatecznie adsorbent ogrzewano w temp. 80°C przez 24 h w celu desorpcji rozpuszczalników organicznych. Modyfikowany adsorbent SBA-15 oznaczono jako SBA-15-pr- NH_2 . Handlowy preparat modyfikowanej krzemionki koloidalnej oznaczono jako SG-pr- NH_2 .

Adsorpcję kwasu 2-hydroksycynamonowego (2-HCA) prowadzono w temp. 25°C w środowisku alkoholu 2-propylowego. Początkowe stężenia 2-HCA mieściły się w granicach 100–5400 mg/dm^3 . Stosowano proporcję 0,0500 g krzemionki (SBA-15-pr- NH_2 lub SG-pr- NH_2) na 0,005 dm^3 roztworu adsorbentu. Ilość zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi adsorpcyjnej (Q_e , mg/g) oraz wydajność adsorpcji (W , %) 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 odpowiednio stężenie początkowe oraz równowagowe kwasu 2-hydroksycynamonowego, mg/dm^3 , V oznacza objętość roztworu, dm^3 , a m masę krzemionki, g.

Modelowanie procesu adsorpcji 2-HCA przeprowadzono na podstawie 4 izoterm adsorpcji^{16–18)}: Freundlicha (3), Langmuira (4), Dubinina i Astachowa (5) oraz Sipsa (6):

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

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

$$Q_e = Q_{\max(DA)} \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(C_s / C_e)}{\sqrt{2} \cdot E_{DA}} \right) \right] \quad (5)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max(S)} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_S}} \quad (6)$$

W równaniach tych parametry $Q_{\max(L)}$, $Q_{\max(DA)}$, $Q_{\max(S)}$ oznaczają maksymalną pojemność adsorpcyjną adsorbentu, mg/g , oszacowaną z równania izotermy odpowiednio Langmuira,



Mgr Ewa JAROCKA-JUSZCZAK ukończyła farmację na Wydziale Farmaceutycznym Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.



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

Dubinina i Astachowa oraz Sipsa. Symbole K_F , K_L , K_S określają stałe występujące w modelu adsorpcji odpowiednio wg Freundlicha, $\text{mg}^{1-1/n}\text{dm}^{3/n}/\text{g}$, Langmuira, dm^3/mg , oraz Sipsa, $(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}\text{s}$. Wykładniki $1/n_F$, n_{DA} oraz $1/n_S$ przypisane są modelom odpowiednio Freundlicha, Dubinina i Astachowa oraz Sipsa. Wartość parametru E_{DA} określa średnią energię adsorpcji, J/mol, oszacowaną na podstawie równania adsorpcji wg Dubinina i Astachowa. Symbole C_s , R , T oznaczają odpowiednio rozpuszczalność adsorbentu, mg/dm^3 , stałą gazową, J/mol·K, oraz temperaturę, K.

Wartości parametrów nieliniowych postaci izoterm adsorpcji (3)–(6) wyznaczono, dążąc do minimalizacji wartości funkcji błędu (średni błąd względny, *average relative error*, ARE), która wyrażona jest równaniem (7)¹⁶⁾:

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{e,\text{dos}} - Q_{e,\text{obl}}}{Q_{e,\text{dos}}} \right| \quad (7)$$

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

Właściwości powierzchniowe krzemionkowych adsorbentów określono metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu, stosując analizator Autosorb iQ (Quantachrome Instruments). Powierzchnię właściwą modyfikowanych adsorbentów oszacowano metodą BET. Objętość oraz średnicę porów oszacowano z kolei metodą BJH z izotermy desorpcji azotu. Zawartość grup funkcyjnych krzemionki ustalono na podstawie zawartości azotu w próbce (analizator elementarny Vario EL III). Ilościowe oznaczanie kwasu 2-hydroksycynamonowego podczas eksperymentu adsorpcji przeprowadzono metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr UV-Vis JASCO V-750) poprzez pomiar absorbancji roztworu ($\lambda = 216 \text{ nm}$, kuweta kwarcowa, 1 cm). Pomiary absorbancji przeprowadzono po uprzednim wirowaniu zawiesiny adsorbentów (wirówka MPW 260, 4200 g, 15 min) oraz rozcieńczeniu nadsącza alkoholem 2-propylovym.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań powierzchniowych w postaci izoterm niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu adsorbentów SBA-15-pr-NH₂ oraz SG-pr-NH₂ przedstawiono na rys. 1B. W przebiegu izoterm przypisanych modyfikowanej krzemionce SBA-15 wyróżnić można charakterystyczną dla tego adsorbentu pętlę histerezy H1 położoną w wąskim zakresie ciśnień względnych (p/p_0) 0,6–0,8 wynikającą z cylindrycznego kształtu porów^{3, 15)}, podczas gdy krzemionka koloidalna charakteryzowała się występowaniem pętli położonej w szerszym zakresie wartości p/p_0 (0,4–0,9). Obecność porów w krzemionce koloidalnej wynikała jedynie z wypełniania przez adsorbent przestrzeni pomiędzy granulami (cząstkami) krzemionki. Właściwości powierzchniowe

poszczególnych krzemionek zestawiono w tabeli 1. Podczas przeprowadzonej analizy elementarnej wykazano, że modyfikowana krzemionka SBA-15 zawierała 1,8% mas. azotu.

Izotermy adsorpcji kwasu 2-hydroksycynamonowego na krzemionce SBA-15-pr-NH₂ i SG-pr-NH₂ przedstawiono odpowiednio na rys. 2A i 2B. W przebiegu obu izoterm wyróżnić można wyraźny odcinek ramienia wstępującego o stromym nachyleniu przechodzący w *plateau* położone w zakresie większych stężeń równowagowych adsorbentu ($C_e > 2400 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Obie krzemionki charakteryzowały się podobną pojemnością adsorpcyjną wobec 2-HCA, na co wskazuje wartość zaadsorbowanej ilości substancji w zakresie *plateau*. Adsorbenty te zapewniały również znaczną wydajność adsorpcji modelowego związku. W przypadku najmniejszych początkowych stężeń 2-HCA ($C_0 = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$) wydajność adsorpcji wyniosła 92,0 i 90,0% dla krzemionki odpowiednio SBA-15-pr-NH₂ i SG-pr-NH₂. Dla granicznego stężenia $C_0 = 5400 \text{ mg}/\text{dm}^3$ wydajność adsorpcji kwasu 2-hydroksycynamonowego wyniosła 18,5% w przypadku obu krzemionek.

Przeprowadzone modelowanie adsorpcji z zastosowaniem izoterm (3)–(6) oraz funkcji błędu ARE pozwala stwierdzić, że izoterma Sipsa najlepiej opisywała zjawisko adsorpcji 2-HCA na obu krzemionkach (najmniejsze wartości funkcji błędu, tabela 2). Kolejne pod względem dopasowania były izotermy Langmuira oraz Dubinina i Astachowa. Model adsorpcji wg Freundlicha cechował się najgorszym dopasowaniem.

Maksymalne pojemności adsorpcyjne krzemionek oszacowane na podstawie modelu Sipsa wyniosły 115,1 oraz

Table 1. Comparison of textural parameters for modified SBA-15 and colloidal silicas

Tabela 1. Porównanie właściwości powierzchniowych modyfikowanych krzemionek SBA-15 i koloidalnej

Właściwość	Wartość parametru	
	SBA-15-pr-NH ₂	SG-pr-NH ₂
Powierzchnia właściwa BET, m ² /g	347,3	368,5
Objętość porów, cm ³ /g	0,76	0,53 ^a
Średnica porów, nm	6,3	3,7 ^a
Zawartość grup 3-aminopropylovych, Q_{pr-NH_2} , mol/g	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

^apory rozumiane jako przestrzenie pomiędzy granulami krzemionki

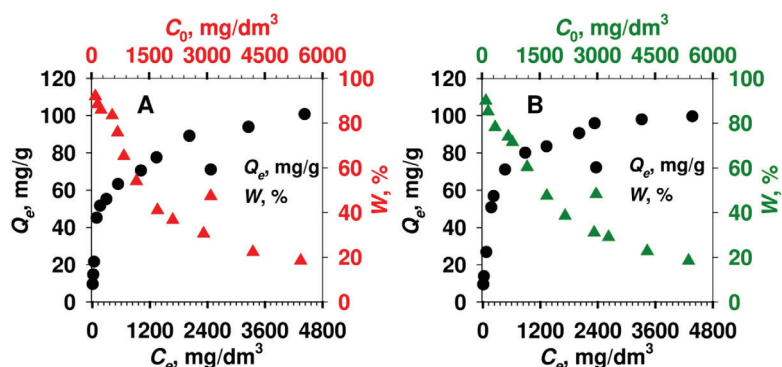


Fig. 2. Adsorption isotherm and adsorption efficiency of 2-hydroxycinnamic acid onto modified (A) SBA-15-pr-NH₂ and (B) SG-pr-NH₂

Rys. 2. Izoterma adsorpcji oraz wydajność adsorpcji kwasu 2-hydroksycynamonowego na modyfikowanych krzemionkach: (A) SBA-15-pr-NH₂ oraz (B) SG-pr-NH₂

Table 2. Parameters of the model isotherms for adsorption of 2-hydroxycinnamic acid onto 3-aminopropyl modified SBA-15 and colloidal silicas

Tabela 2. Parametry modelowych izoterm adsorpcji kwasu 2-hydroksycynamonowego na modyfikowanej krzemionce SBA-15 i koloidalnej

Izoterma adsorpcji	Parametr	Adsorbent	
		SBA-15-pr-NH ₂	SG-pr-NH ₂
Freundlicha	$K_F, \text{mg}^{1-1/n}\text{dm}^{3/n}/\text{g}$	0,3301	3,5778
	n_F	1,360	2,354
	ARE, %	52,90	16,26
Langmuira	$Q_{\max(L)}, \text{mg/g}$	80,4	98,0
	$K_L, \text{dm}^3/\text{mg}$	$1,162 \cdot 10^{-2}$	$6,081 \cdot 10^{-3}$
	ARE, %	10,64	7,15
Dubinina i Astachowa	$Q_{\max(DA)}, \text{mg/g}$	219,4	241,0
	$E_{DA}, \text{kJ/mol}$	7,2	6,8
	n_{DA}	1,366	1,386
	ARE, %	11,50	12,86
Sipsa	$Q_{\max(S)}, \text{mg/g}$	115,1	106,8
	$K_S, (\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n_S}$	$2,261 \cdot 10^{-2}$	$9,681 \cdot 10^{-3}$
	n_S	1,533	1,153
	ARE, %	5,80	4,90

106,8 mg/g dla odpowiednio SBA-15-pr-NH₂ i SG-pr-NH₂, natomiast dla modelu Langmuira były to wartości 80,4 oraz 98,0 mg/g. W przypadku równania Sipsa otrzymane wartości tego parametru były zbliżone do tych odczytanych z izotermi doświadczałnej (plateau, ok. 100 mg/g). Maksymalne pojemności adsorpcyjne krzemionek obliczone na podstawie modelu Dubinina i Astachowa zdają się być znacznie przeszacowane w odniesieniu do danych eksperymentalnych.

W celu porównania właściwości adsorpcyjnych obu krzemionek obliczono stosunek ilości zaadsorbowanego 2-HCA n_{2-HCA} do ilości grup funkcyjnych krzemionki n_{pr-NH_2} , który wyrazić można wzorem (8)¹⁵⁾:

$$\frac{n_{2-HCA}}{n_{pr-NH_2}} = \frac{Q_{\max} \cdot 10^{-3}}{Q_{pr-NH_2} \cdot M_{2-HCA}} \quad (8)$$

w którym Q_{\max} oznacza maksymalną pojemność adsorpcyjną krzemionki oszacowaną na podstawie jednej z modelowych izoterm (mg/g), Q_{pr-NH_2} zawartość grup funkcyjnych krzemionki (mol/g), zaś M_{2-HCA} masę molową kwasu 2-hydroksycynamonowego. Wartości tego parametru obliczone dla Q_{\max} najlepiej dopasowanego modelu adsorpcji (Sipsa) wyniosły 0,54 oraz 0,65 dla krzemionek odpowiednio SBA-15-pr-NH₂ i SG-pr-NH₂, co wskazuje na „lepsze” wykorzystanie zasadowych centrów adsorpcji w przypadku krzemionki koloidalnej. Podobne zjawisko obserwowano podczas adsorpcji chlorheksydyny na różnych krzemionkach (w tym koloidalnej). W tym przypadku stosunek ilości zaadsorbowanej chlorheksydyny do zawartości grup funkcyjnych (grupy silanolowe) był większy dla adsorbentu nieporowatego niż dla nanostrukturalnych krzemionek¹⁹⁾. Wydaje się, że obecność centrów adsorpcji wewnątrz mezoporów stanowi czynnik ograniczający ich dostępność dla adsorbentu.

Energia adsorpcji kwasu 2-hydroksycynamonowego na krzemionkach SBA-15-pr-NH₂ oraz SG-pr-NH₂ obliczona na podstawie izoterm Dubinina i Astachowa wyniosła odpowiednio 7,2 oraz 6,8 kJ/mol. Wartości te wskazują na fizyczny²⁰⁾ charakter oddziaływań pomiędzy 2-HCA a modyfikowanymi adsorbentami.

Podsumowanie

Krzemionka SBA-15 i koloidalna, modyfikowane grupami 3-aminopropylowymi, odznaczają się podobną pojemnością adsorpcyjną wobec kwasu 2-hydroksycynamonowego wynoszącą odpowiednio 115,1 oraz 106,8 mg/g (model Sipsa). Krzemionka koloidalna przejawiała jednak nieco większą dostępność zasadowych centrów adsorpcji wobec adsorbowanego związku niż krzemionka SBA-15. Podczas przeprowadzonych studiów adsorpcji wykazano, że zarówno krzemionkę mezoporowatą, jak i koloidalną cechuje znaczna wydajność adsorpcji 2-HCA (ok. 90%) w przypadku małych stężeń adsorbentu. Potwierdza to wysoką skuteczność obu adsorbentów w procesie wzbogacania kwasu 2-hydroksycynamonowego z roztworów 2-propanolu.

Badania sfinansowano ze środków MEiN (w 2026 r.) w ramach projektu nr WFB-405-S-2026 realizowanego na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

Otrzymano: 22-05-2026

Zrecenzowano: 01-06-2026

Zaakceptowano: 02-06-2026

Opublikowano: 18-06-2026

LITERATURA

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouqu erol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603.
- [2] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6024.
- [3] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, **125**, 170.
- [4] F. Ghahramani, Y. Mansoori, Y. Akinay, T.  etin, *Sci. Rep.* 2026, **16**, 11167.
- [5] S. Yi, X. Chen, C. Han, *Can. J. Chem. Eng.* 2026, 1, <https://doi.org/10.1002/cjce.70321>.
- [6] L. Wan, R. Huang, C.-X. Zhang, Q. Li, Y. Wang, T. Qi, G. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2026, **65**, 7711.
- [7] M. Geszke-Moritz, K. Kamasa, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2025, **104**, nr 6, 642.
- [8] M. Geszke-Moritz, A. Stoińska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 11, 1256.
- [9] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 6, 404.
- [10] A. Dadej, A. Woźniak-Braszak, P. Bilski, H. Piotrowska-Kempisty, M. J zkowiak, M. Geszke-Moritz, M. Moritz, D. Dadej, A. Jelińska, *Pharmaceutics* 2021, **13**, 1693.
- [11] M. Geszke-Moritz, E. Sokolowska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 10, 1124.
- [12] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Materials* 2019, **12**, 3671.
- [13] M. Geszke-Moritz, E. Drozdowska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 7, 1139.
- [14] Y.K. Guti erez-Mercado, J.C. Mateos D az, D.D. Ojeda Hern andez, J.J. L pez Gonzalez, E.E. Reza Zaldivar, M.A. Hern andez Sapiens, U.A. G mez Pinedo, R.S. Estrada, M. Mac as Carballo, A.A. Canales Aguirre, *Neurol. Perspect.* 2022, **2**, S19.
- [15] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Appl. Surf. Sci.* 2016, **368**, 348.
- [16] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, 2.
- [17] V.J. Inglezakis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007, **103**, 72.
- [18] G. Mladin, M. Ciopec, A. Negrea, N. Duteanu, P. Negrea, P. Ianasi, C. Ianasi, *Materials* 2022, **15**, 5366.
- [19] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **356**, 1327.
- [20] A. Iriel, S.P. Bruneel, N. Schenone, A.F. Cirelli, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018, **149**, 166.