

Use of mesocellular foam and colloidal silica as adsorbents for the lidocaine. A comparative study

Zastosowanie krzemionkowej mezokomórkowej pianki oraz krzemionki koloidalnej jako adsorbentów lidokainy. Studium porównawcze



DOI: 10.15199/62.2024.10.

Lidocaine was adsorbed from its solns. in MeCN on a mesoporous MCF silica and colloidal Aerosil. A math. description of the adsorption process was performed using the Langmuir, Jovanovic and Dubinin-Radushkevich model isotherms. MCF silica was characterized by twice the adsorption capacity (193.4 mg/g) as compared to colloidal silica (92.1 mg/g). Used adsorbents revealed low adsorption capacity towards lidocaine in MeCN. Phys. adsorption was the main force of the drug-silica surface interactions.

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

Porównano właściwości adsorpcyjne mezoporowatej krzemionki MCF oraz krzemionki koloidalnej (Aerosil®) wobec lidokainy jako modelowego leku miejscowo znieczulającego. Przeprowadzono matematyczną interpretację procesu adsorpcji, stosując modelowe izotermy Langmuira, Jovanovicia oraz Dubinina i Raduszkiewicza. Wykazano (izoterma Langmuira), że krzemionka MCF charakteryzuje się ponad dwukrotnie większą pojemnością adsorpcyjną (193,4 mg/g) wobec leku aniżeli krzemionka koloidalna (92,1 mg/g). Stosowane adsorbenty wykazały niewielką wydajność adsorpcji lidokainy w środowisku acetonitrylu, zaś dominującą siłą oddziaływania leku z powierzchnią krzemionek była adsorpcja fizyczna.

Słowa kluczowe: adsorpcja, krzemionka, dopasowanie nieliniowe, leki miejscowo znieczulające

Krzemionka MCF (*mesocellular foam*), nazywana również mezokomórkową pianką, jest porowatą substancją, która została otrzymana i opisana po raz pierwszy w 1999 r. przez Schmidt-Winkela i współpr.¹⁾ Substancja ta o strukturze gąbki²⁾ jest utworzona ze sferycznych „komórek” o średnicy 15–50 nm, połączonych ze sobą „okienkami” o średnicy 5–20 nm. Krzemionka ta odznacza się powierzchnią właściwą rzędu 600 m²/g oraz znaczną w porównaniu z innymi mezoporowatymi krzemionkami (SBA-15, MCM-41, SBA-16) objętością porów²⁾ (> 2 cm³/g). Ze względu na rozmiar porów zaliczana jest do klasy materiałów mezoporowatych, które zgodnie z definicją ustaloną przez IUPAC³⁾

charakteryzują się średnicą porów mieszczącą się w przedziale 2–50 nm.

Krzemionka MCF ze względu na swoje właściwości powierzchniowe stosowana była jako adsorbent enzymów w celu ich immobilizacji⁴⁾, adsorbent substancji stanowiących zanieczyszczenie środowiska⁵⁾, fitohormonów⁶⁾ i leków⁷⁾. Stosowana była także jako element czujników gazów⁸⁾ oraz stanowiła matrycę do otrzymywania innych mezoporowatych struktur⁹⁾. Z kolei krzemionka koloidalna jest substancją pozbawioną porowatości, pomimo znacznie rozwiniętej powierzchni właściwej (rzędu kilkuset m²/g, w zależności od typu). Substancja ta jest stosowana jako



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.



Marta BARTNICKA jest studentką IV roku kierunku farmacja na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

adsorbent oraz materiał porównawczy podczas badania zjawiska adsorpcji¹⁰. Krzemionka koloidalna wykorzystywana jest także w przemyśle farmaceutycznym jako substancja pomocnicza w technologii postaci leku^{11, 12}.

Przedmiotem badań było porównanie właściwości adsorpcyjnych mezokomórkowej pianki MCF oraz nieporowatej krzemionki koloidalnej wobec lidokainy (rys. 1A), jako modelowej substancji leczniczej wykazującej działanie miejscowo znieczulające¹³. Określenie właściwości adsorpcyjnych krzemionek (pojemność adsorpcyjna, charakter oddziaływań leku z nośnikiem) ma kluczowe znaczenie podczas ich zastosowania jako nośników substancji leczniczych (np. podczas opracowania układów dostarczania leków).

Część doświadczalna

Materiały

Podczas badań wykorzystano lidokainę ($\geq 98,0\%$), tetraetoksyortokrzemian 99% (TEOS), niejonowy środek powierzchniowo czynny Pluronic® P-123, 32-proc. kwas solny (cz.d.a.), fluorek amonu 98% (cz.d.a) oraz mezytylen 98%, zakupione w firmie Merck. Stosowano acetonitryl o czystości cz.d.a. dostarczony przez firmę Avantor Performance Materials Poland SA, Gliwice. Jako adsorbent porównawczy stosowano krzemionkę koloidalną (Aerosil®) zakupioną w firmie Roth.

Metodyka badań

Krzemionkę MCF otrzymano, stosując metodykę opracowaną przez Schmidt-Winkela i współpr.¹ oraz takie same ilości odczynników i warunki reakcji jak te przedstawione w pracy¹⁴.

Adsorpcję leku prowadzono w temp. 25°C w środowisku aprotycznego acetonitrylu. Podczas wcześniej przeprowadzonych badań adsorpcyjnych wykazano, że zastosowanie tego rozpuszczalnika podczas adsorpcji, w odróżnieniu od rozpuszczalników amfiprotycznych, pozwoliło na osiągnięcie większej wydajności adsorpcji substancji o charakterze zasad organicznych (chlorheksydyna¹⁴, cynaryzyna¹⁵) i bolidyna¹⁶) na mezoporowatych krzemionkach.

Zakres początkowego stężenia lidokainy mieścił się w przedziale 90–6300 mg/dm³. Podczas badania procesu adsorpcji stosowano proporcję 0,0500 g krzemionki (MCF lub koloidalnej) na 0,005 dm³ roztworu leku. Ilość zaadsorbowanej lidokainy (Q_e , mg/g) oraz wydajność 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 odpowiednio stężenie początkowe oraz równowagowe lidokainy, mg/dm³, V oznacza objętość roztworu, dm³, a m masę krzemionki, g.

W celu określenia pojemności adsorpcyjnej krzemionek oraz natury oddziaływań cząsteczek leku z powierzchnią krzemionkowych adsorbentów opisano proces adsorpcji z zastosowaniem modelowych izoterm adsorpcji^{17–19}) Langmuira (3), Jovanovicia (4) oraz Dubinina i Raduszkiewicza (5):

$$Q_e = \frac{Q_{\max(L)} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = Q_{\max(J)} \cdot [1 - \exp(-K_J \cdot C_e)] \quad (4)$$

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

W równaniach tych parametry $Q_{\max(L)}$, $Q_{\max(J)}$, $Q_{\max(DR)}$ oznaczają maksymalną pojemność adsorpcyjną adsorbentu, mg/g, oszacowaną z równania izotermi odpowiednio Langmuira, Jovanovicia oraz Dubinina i Raduszkiewicza, a symbole K_L oraz K_J określają odpowiednio stałe występujące w modelu adsorpcji wg Langmuira oraz Jovanovicia, dm³/mg. Wartość parametru E_{DR} określa średnią energię adsorpcji, J/mol, oszacowaną na podstawie izotermi Dubinina i Raduszkiewicza. Symbole C_s , R , T oznaczają odpowiednio rozpuszczalność adsorbentu, mg/dm³, uniwersalną stałą gazową, J/mol K oraz temperaturę, K.



Marcin KLAG jest studentem IV roku kierunku farmacja na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie. Jest członkiem Kół Naukowych działających przy Zakładzie Chemii Farmaceutycznej oraz Zakładzie Farmakognozji i Naturalnych Środków Leczniczych tej samej uczelni.



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@pum.edu.pl

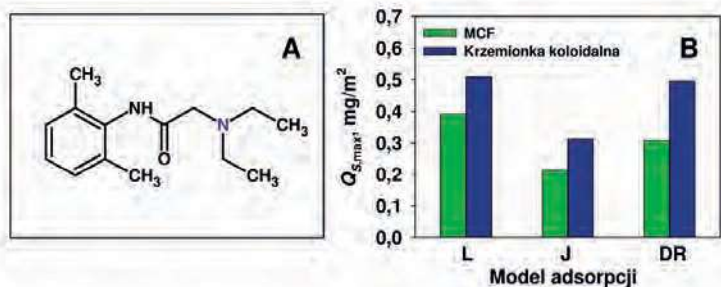


Fig. 1. Chemical structure of lidocaine (A); surface area-normalized lidocaine capacity of adsorbent (B) (symbols description: L – Langmuir model, J – Jovanovich model, DR – Dubinin-Radushkevich model)

Rys. 1. Wzór strukturalny lidokainy (A); ilość lidokainy przypadająca na jednostkę powierzchni adsorbentu (B) (oznaczenia symboli: L – izoterma Langmuira, J – izoterma Jovanowicia, DR – izoterma Dubinina i Raduszkiewicza)

Wartości parametrów równań (3)–(5) oszacowano metodą dopasowania nieliniowego, dążąc do minimalizacji funkcji błędów ARE (*average relative error*, średni błąd względny), która wyrażona jest wzorem (6)¹⁷:

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

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

Izotermy określone równaniami (3)–(5) pozwalają na wyznaczenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej krzemionek (Q_{max} , mg/g) wobec lidokainy, przeto biorąc pod uwagę ich powierzchnię właściwą (S_{BET} , m²/g), można oszacować ilość adsorbentu przypadającą na jednostkę powierzchni adsorbentu $Q_{S,max}$ (mg/m²), zgodnie ze wzorem (7)¹⁴:

$$Q_{S,max} = \frac{Q_{max}}{S_{BET}} \quad (7)$$

Metody analityczne

Powierzchnię właściwą (BET), objętość oraz średnicę porów (BJH) krzemionkowych adsorbentów oszacowano na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczonych za pomocą analizatora Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, Boynton Besch, FL, USA). Ilościowe oznaczenie lidokainy (badanie adsorpcji) przeprowadzono metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr UV-Vis JASCO V-750) poprzez pomiar absorbancji roztworu leku przy długości fali $\lambda = 200$ nm (kuweta kwarcowa, 1 cm). Pomiar absorbancji przeprowadzono po uprzednim wirowaniu zawiesiny (wirówka MPW-260, EQUIMED, RCF = 4226 × g, 12 min) w celu sedymentacji cząstek adsorbentu oraz po rozcieńczeniu nadsącza acetonitrylem.

Table. Parameters of various model isotherms for adsorption of lidocaine onto MCF and colloidal silicas

Tabela. Parametry modelowych izoterm obliczone dla adsorpcji lidokainy na krzemionkach MCF oraz koloidalnej

Izoterma adsorpcji	Parametr	Adsorbent	
		MCF	Aerosil
Langmuira	$Q_{max(L)}$, mg/g	193,4	92,1
	K_L , dm ³ /mg	$5,459 \cdot 10^{-5}$	$7,144 \cdot 10^{-5}$
	ARE, %	11,59	7,62
Jovanowicia	$Q_{max(J)}$, mg/g	104,8	56,5
	K_J , dm ³ /mg	$1,005 \cdot 10^{-4}$	$1,154 \cdot 10^{-4}$
	ARE, %	11,60	7,58
Dubinina i Raduszkiewicza	$Q_{max(DR)}$, mg/g	153,0	89,6
	E_{DA} , kJ/mol	7,2	7,2
	ARE, %	16,43	15,09

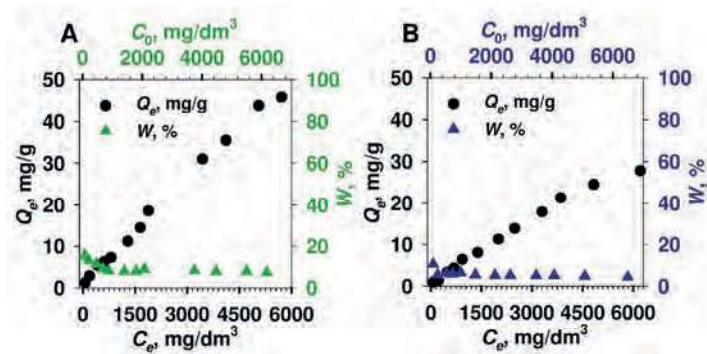


Fig. 2. Adsorption isotherm and adsorption efficiency of lidocaine onto (A) MCF, and (B) colloidal silica

Rys. 2. Izoterma adsorpcji oraz wydajność adsorpcji lidokainy na krzemionkach (A) MCF oraz (B) koloidalnej

Wyniki badań i ich omówienie

W wyniku przeprowadzonych badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazano, że krzemionka MCF charakteryzowała się powierzchnią właściwą równą 495 m²/g oraz objętością i średnicą porów odpowiednio 2,38 cm³/g i 15,5 nm (metoda BJH, izoterma desorpcji azotu). Krzemionka koloidalna odznaczała się natomiast powierzchnią właściwą równą 181 m²/g.

Izotermy adsorpcji lidokainy w środowisku acetonitrylu na krzemionkach MCF oraz Aerosil® wraz z wartościami wydajności adsorpcji przedstawiono na rys. 2A i 2B. Obie izotermy adsorpcji charakteryzował podobny, prawie liniowy przebieg w całym zakresie równowagowych stężeń adsorbentu, bez wyraźnie zaznaczonego odcinka *plateau*. Obie izotermy różniły się nieco ilością równowagową zaadsorbowanej lidokainy (większe wartości w przypadku krzemionki MCF). Oba adsorbenty MCF i Aerosil® charakteryzowały się również niewielką wydajnością adsorpcji mieszczącą się w zakresach odpowiednio 7,4–15,5% oraz 4,3–10,6%, których skrajne wartości odpowiadały najwyższemu i najniższemu początkowemu stężeniu adsorbentu. Wydajności

adsorpcji były zdecydowanie niższe, aniżeli te obserwowane w przypadku adsorpcji cynaryzyny⁷⁾ na krzemionce MCF w środowisku tego samego rozpuszczalnika.

Wyniki dopasowania poszczególnych modeli matematycznych z zastosowaniem funkcji błędu ARE przedstawiono w tabeli. Stwierdzono, że spośród trzech równań najlepsze dopasowanie wykazywały modele adsorpcji wg Langmuira i Jovanovicia, gorsze zaś izoterma Dubinina i Raduszkiewicza. Zauważyć jednak należy, że zarówno model Langmuira, jak i Jovanovicia lepiej opisywały adsorpcję lidokainy na krzemionce koloidalnej, aniżeli na mezoporowatej (odpowiednio mniejsze wartości funkcji błędu ARE). Oszacowane na podstawie modeli matematycznych wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej krzemionek wobec lidokainy mieściły się w przedziałach 104,8–193,4 mg/g oraz 56,5–92,1 mg/g dla krzemionek odpowiednio MCF oraz koloidalnej, w zależności od przyjętego modelu matematycznego. Wartości te wydają się być nieco przeszacowane w odniesieniu do doświadczalnej izotermy adsorpcji (rys. 2A i B). Stwierdzić jednak można, że mezoporowaty adsorbent MCF odznaczał się prawie dwukrotnie większą pojemnością adsorpcyjną aniżeli krzemionka nieporowata. Odnosząc obliczoną pojemność adsorpcyjną poszczególnych krzemionek do ich powierzchni właściwej wyrażonej jako parametr $Q_{S,max}$ oszacowany na podstawie równania (7), można dostrzec, że krzemionka koloidalna charakteryzowała się większymi wartościami tego wskaźnika niż struktura MCF (rys. 1B). W zależności od przyjętego modelu adsorpcji ilość lidokainy przypadająca na jednostkę powierzchni adsorbentu mieściła się w zakresach odpowiednio 0,31–0,50 i 0,21–0,39 mg/m². Wyższa wartość tego parametru w przypadku krzemionki nieporowatej mogła wynikać z łatwiejszego dostępu lidokainy do centrów adsorpcji, jakimi są wolne grupy silanolowe znajdujące się na powierzchni krzemionkowych adsorbentów. Podobne zjawisko obserwowano podczas adsorpcji chlorheksydyny¹⁴⁾ na różnych krzemionkowych adsorbentach, a także w przypadku studiów porównawczych adsorpcji terfenadyny²⁰⁾ na krzemionkach SBA-15 oraz koloidalnej.

Średnia energia adsorpcji lidokainy w przypadku obu adsorbentów oszacowana na podstawie równania Dubinina i Raduszkiewicza wyniosła 7,2 kJ/mol, co wskazuje na fizyczny charakter oddziaływań¹⁸⁾ cząsteczek adsorbentu z powierzchnią adsorbentów. Nieco wyższe wartości energii adsorpcji obliczone na podstawie tego samego modelu matematycznego obserwowano w przypadku oddziaływania silnie zasadowej chlorheksydyny¹⁴⁾ z powierzchnią różnych krzemionek (7,0–12,8 kJ/mol, w zależności od stosowanego adsorbentu). Prawdopodobny mechanizm adsorpcji lidokainy na badanych krzemionkach mógł być związany z oddziaływaniem kwasowych centrów adsorpcji w postaci grup silanolowych²¹⁾ obecnych na powierzchni adsorbentów z trzeciorzędowym atomem azotu cząsteczki adsorbentu (rys. 1A). Podobny mechanizm adsorpcji postulowano w przypadku oddziaływania substancji będących pochodnymi amin trzeciorzędowych, takich jak terfenadyna²⁰⁾, boldyna²²⁾, cynaryzyna¹⁵⁾ i chlorheksydyna¹⁴⁾ (pochodna biguanidu) z powierzchnią krzemionkowych adsorbentów.

Podsumowanie

Podczas przeprowadzonych studiów porównawczych dotyczących adsorpcji lidokainy na krzemionce MCF oraz koloidalnej wykazano większą pojemność adsorpcyjną tej pierwszej. Stosowane adsorbenty odznaczały się jednak niewielką wydajnością adsorpcji lidokainy w środowisku acetonitrylu. Wykazano, że nieporowata krzemionka koloidalna charakteryzowała się o ok. 40% większą ilością adsorbentu przypadającą na jednostkę powierzchni adsorbentu niż mezoporowata krzemionka MCF. Świadczy to o większej dostępności centrów adsorpcji w przypadku nieporowatego adsorbentu. Wykazano, że dominującą siłą procesu adsorpcji leku (energia adsorpcji, model Dubinina i Raduszkiewicza) są oddziaływania natury fizycznej. Badane adsorbenty odznaczają się jednak dość niewielką pojemnością adsorpcyjną (w zakresie stosowanych początkowych stężeń adsorbentu), co mogłoby stanowić przeszkodę w ewentualnym formułowaniu postaci leku z użyciem tych właśnie adsorbentów. Prawdopodobnie ich modyfikacja silnie kwasowymi centrami adsorpcji umożliwiłaby uzyskanie większej pojemności adsorpcyjnej wobec lidokainy.

Badania sfinansowano ze środków MEiN (w 2024 r.) w ramach projektu nr WFB-406/S/2024 realizowanego na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.

Otrzymano: 26-07-2024

Zrecenzowano: 11-08-2024

Zaakceptowano: 24-08-2024

Opublikowano 21-10-2024

LITERATURA

- [1] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 254.
- [2] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, **125**, 170.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603.
- [4] D. Skendrović, M. Primožič, T. Rezić, A. Vrsalović Presečki, *Int. J. Mol. Sci.* 2024, **25**, 1971.
- [5] A. Marszałek, E. Puszczało, K. Szymańska, M. Sroka, E. Kudlek, A. Generowicz, *Materials* 2024, **17**, 2917.
- [6] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **331**, 415.
- [7] M. Geszke-Moritz, A. Pyć, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, 1127.
- [8] J. Li, S. Li, S. Lu, X. Geng, Y. Guan, *Sensors Actuators B* 2024, **418**, 136324.
- [9] D.K. Han, M. Park, S. Huh, Y.S. Won, *Mater. Chem. Phys.* 2024, **315**, 129054.
- [10] J. Ościł, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa 1983.
- [11] Z. Lin, B. Cabello, R.N. Davé, *Int. J. Pharm.* 2024, **653**, 123921.
- [12] I.Z. Alam, J. Sultana, M. Kazi, M.N. Uddin, Md B.M. Rahman, *J. Pharm. Innov.* 2024, **19**, 17.
- [13] P.B.O. Soriano, J.J. Haselhuhn, J.C. Resch, G.A. Fischer, D.B. Swanson, K.J. Holton, D.W. Polly Jr., *Spine Deformity* 2024, **12**, 141.
- [14] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **356**, 1327.
- [15] M. Geszke-Moritz, K. Chmiel, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 8, 799.
- [16] M. Geszke-Moritz, A. Stoińska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 7, 722.
- [17] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, 2.
- [18] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, G.S. Vieira, L.A. Almeida, *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **309**, 402.
- [19] J.S. Markovski, D.D. Marković, V.R. Đokić, M. Mitrić, M.Đ. Ristić, A.E. Onjia, A.D. Marinković, *Chem. Eng. J.* 2014, **237**, 430.
- [20] M. Geszke-Moritz, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 6, 404.
- [21] D. Liu, G. Ma, H.C. Allen, *Environ. Sci. Technol.* 2005, **39**, 2025.
- [22] M. Moritz, W. Lis, M. Geszke-Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 9, 947.