

MICHAŁ MORITZ

AUTOREFERAT

(załącznik 2a do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego)

Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Zastosowanie mezoporowatych krzemionek w procesie adsorpcji substancji biologicznie czynnych”

Poznań 2017

Spis treści

Wykaz skrótów	3
1. Imię i nazwisko	4
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	4
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	4
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	5
4.2. Wykaz publikacji będących podstawą osiągnięcia naukowego	5
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	7
4.3.1. Wstęp	7
4.3.2. Synteza i właściwości mezoporowatych krzemionek	10
4.3.3. Modyfikacja powierzchni krzemionek	11
4.3.4. Zastosowanie materiałów mezoporowatych w procesie adsorpcji i uwalniania substancji biologicznie czynnych	14
4.3.4.1. Wpływ modyfikacji powierzchni materiałów mezoporowatych na adsorpcję wybranych substancji biologicznie czynnych	17
4.3.4.2. Matematyczne ujęcie procesu adsorpcji	19
4.3.4.3. Wpływ struktury krzemionki oraz właściwości adsorbentu na proces adsorpcji	26
4.3.4.4. Wpływ rozpuszczalnika na proces adsorpcji	30
4.3.4.5. Ocena charakteru oddziaływań adsorbat-adsorbent	31
4.3.4.6. Materiały mezoporowate jako nośniki substancji leczniczych	33
4.3.4.7. Podsumowanie	35
4.3.4.8. Literatura	36
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	40
5.1. Wykaz prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	40
5.2. Wykaz prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	41
5.3. Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	42
5.4. Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	44
5.5. Podsumowanie dorobku naukowego	46
6. Plany naukowe	47

Wykaz skrótów

Skrót	Objaśnienie
H	Publikacja oryginalna wchodząca w skład osiągnięcia naukowego
H^P	Publikacja przeglądowa wchodząca w skład osiągnięcia naukowego
D	Praca oryginalna opublikowana przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
D^P	Praca przeglądowa opublikowana przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
P	Praca oryginalna opublikowana po uzyskaniu stopnia naukowego doktora
P^P	Praca przeglądowa opublikowana po uzyskaniu stopnia naukowego doktora
R	Referat
PL	Plakat
MP	Materiały pokonferencyjne
IF	Wskaźnik <i>Impact factor</i>
MIN	Punktacja czasopisma przyznana przez MNiSW

1. Imię i nazwisko: **Michał Moritz**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

Rok uzyskania dyplomu	Informacje szczegółowe
2011	doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Tytuł rozprawy doktorskiej: „ <i>Zastosowanie materiału mezoporowatego SBA-15 jako nośnika dla substancji leczniczych</i> ” Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. Marek Łaniecki
2008	magister farmacji , Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu
2007	magister biotechnologii , Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
2005	licencjat biotechnologii , Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

Okres	Informacje szczegółowe
2012 - obecnie	adiunkt , Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
2011 - 2012	asystent , Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
2007 - 2011	doktorant , Zakład Kinetyki i Katalizy, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
2007 - 2011	asystent , Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311):

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Zastosowanie mezoporowatych krzemionek w procesie adsorpcji substancji biologicznie czynnych”

4.2. Wykaz publikacji będących podstawą osiągnięcia naukowego:

Podstawę osiągnięcia naukowego stanowi cykl 15 publikacji powiązanych tematycznie, opublikowanych w latach 2013 – 2016, na który składają się zarówno prace naukowe będące opisem zagadnień badawczych [H2, H3, H5-H15] dotyczących właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych krzemionek mających zastosowanie jako sorbenty oraz nośniki substancji biologicznie czynnych, jak i publikacje przeglądowe [H1^P, H4^P] poświęcone tematyce zastosowania materiałów mezoporowatych w farmacji, medycynie, chemii analitycznej oraz szeroko pojętych procesach adsorpcji. Sumaryczna wartość wskaźnika *impact factor* (IF) przedstawionych prac wynosi **27,905**, zaś sumaryczna liczba punktów przypisanych czasopismom przez MNiSW (MIN) wynosi **355**. W zestawieniu poniżej podano wskaźniki IF oraz MIN czasopism naukowych zgodne z rokiem opublikowania (chyba, że wskazano inaczej). Pragnę zaznaczyć, że we wszystkich publikacjach stanowiących osiągnięcie naukowe pełniłem rolę autora prowadzącego korespondencję z Redakcją Czasopisma.

H1^P	Michał Moritz <i>Synteza, modyfikacja i zastosowania materiałów mezoporowatych</i> Przemysł Chemiczny 92 (2013) 2300-2306 IF = 0,367 MIN = 15 Udział = 100%
H2	Michał Moritz <i>Solvent optimization for niacinamide adsorption on organo-functionalized SBA-15 mesoporous silica</i> Applied Surface Science 283 (2013) 537-545 IF = 2,538 MIN = 30 Udział = 100%
H3	Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz <i>Application of nanoporous silicas as adsorbents for chlorinated aromatic compounds. A comparative study</i> Materials Science and Engineering C 41 (2014) 42-51 IF = 3,088 MIN = 30 Udział = 90%
H4^P	Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz <i>Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications</i> Materials Science and Engineering C 49 (2015) 114-151 IF = 3,420 MIN = 25 Udział = 55%

H5	Michał Moritz , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Aminopropyl-modified mesoporous molecular sieves as efficient adsorbents for removal of auxins</i> Applied Surface Science 331 (2015) 415-426 IF = 3,150 MIN = 35 Udział = 90%
H6	Michał Moritz , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Mesoporous silica materials with different structures as the carriers for antimicrobial agent. Modeling of chlorhexidine adsorption and release</i> Applied Surface Science 356 (2015) 1327-1340 IF = 3,150 MIN = 35 Udział = 85%
H7	Michał Moritz <i>Zastosowanie modyfikowanej mezoporowatej krzemionki SBA-15 w procesie adsorpcji 4-chlorofenolu</i> Przemysł Chemiczny 94 (2015) 872-875 IF = 0,367 MIN = 15 Udział = 100%
H8	Michał Moritz <i>Otrzymywanie oraz charakterystyka układów dostarczania substancji leczniczej opartych na mezoporowatej krzemionce SBA-15 modyfikowanej polimerem</i> Przemysł Chemiczny 94 (2015) 876-879 IF = 0,367 MIN = 15 Udział = 100%
H9	Michał Moritz , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Stosowanie modyfikowanych mezoporowatych krzemionek SBA-15 oraz MCF jako adsorbentów kwasu chlorogenowego. Studium porównawcze</i> Przemysł Chemiczny 94 (2015) 1986-1989 IF = 0,367 MIN = 15 Udział = 90%
H10	Michał Moritz , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Amine-modified SBA-15 and MCF mesoporous molecular sieves as promising sorbents for natural antioxidant. Modeling of caffeic acid adsorption</i> Materials Science and Engineering C 61 (2016) 411-421 IF₂₀₁₅ = 3,420 MIN = 30 Udział = 80%
H11	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz <i>APTES-modified mesoporous silicas as the carriers for poorly water-soluble drug. Modeling of diflunisal adsorption and release</i> Applied Surface Science 368 (2016) 348-359 IF₂₀₁₅ = 3,150 MIN = 35 Udział = 50%
H12	Michał Moritz <i>Zastosowanie krzemionki SBA-15 modyfikowanej 3-aminopropylotrietoksyilanem jako adsorbentu kwasu 2-naftoksyoctowego</i> Przemysł Chemiczny 95 (2016) 48-51 IF₂₀₁₅ = 0,367 MIN = 15 Udział = 100%

H13	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz <i>Modelowanie procesu adsorpcji boldyny na mezoporowatej krzemionce PHTS</i> Przemysł Chemiczny 95 (2016) 1365-1368 IF₂₀₁₅ = 0,367 MIN = 15 Udział = 50%
H14	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz <i>Zastosowanie krzemionki mezoporowatej i koloidalnej w procesie adsorpcji i uwalniania diflunisalu</i> Przemysł Chemiczny 95 (2016) 1369-1372 IF₂₀₁₅ = 0,367 MIN = 15 Udział = 50%
H15	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz <i>Modeling of boldine alkaloid adsorption onto pure and propyl-sulfonic acid-modified mesoporous silicas. A comparative study</i> Materials Science and Engineering C 69 (2016) 815-830 IF₂₀₁₅ = 3,420 MIN = 30 Udział = 50%

4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.3.1. Wstęp

Materiały mezoporowate definiuje się (IUPAC) jako substancje porowate, które charakteryzują się obecnością w swojej strukturze porów o średnicy od 2 do 50 nm [1], przeto często nazywane są one materiałami nanostrukturalnymi [2] lub nanoporowatymi [3]. Materiały mezoporowate odznaczają się zazwyczaj wielką powierzchnią właściwą (rzędu 1000 m²/g), znaczną objętością porów (nawet do 2 cm³/g) oraz uporządkowanym lub nieuporządkowanym układem mezoporowatych kanałów o nanometrycznej grubości ścian, czasami także charakteryzują się obecnością przestrzeni mikroporowatych [H1^P, H4^P, 4]. Właściwości fizykochemiczne mezoporowatych struktur są nieodłącznie związane z rodzajem materii, z której są one zbudowane. Mogą one stanowić krzemionkę, tlenki metali przejściowych, węgiel oraz inne substancje chemiczne [H4^P], co w konsekwencji określa ich specyficzne właściwości takie jak możliwość modyfikacji powierzchni, właściwości katalityczne, zdolność do fluorescencji, czy przewodnictwo elektryczne [H4^P]. Ważnym historycznie wydarzeniem, które zapoczątkowało rozwój chemii materiałów mezoporowatych, było opublikowanie przez zespół Kresgego i współpr. [5] pracy dotyczącej syntezy mezoporowatej krzemionki MCM-41. W latach 1992 - 2002 nastąpił dynamiczny postęp w zakresie syntezy nowych struktur mezoporowatych [H4^P], a początkowe użycie tych substancji w procesach katalizy heterogenicznej [6], ustąpiło późniejszemu ich zastosowaniu w wielu innych dziedzinach nauki. Materiały te stosowane są obecnie między innymi w elektrochemii jako elementy ogniw galwanicznych [7], chemii analitycznej jako adsorbenty stosowane w ekstrakcji do fazy stałej [8], w procesach adsorpcji zanieczyszczeń wody [9], immobilizacji enzymów [10], a także w naukach farmaceutycznych [11] i medycynie

regeneracyjnej [12]. Zakres zastosowań materiałów mezoporowatych w różnych dziedzinach nauki przedstawiony został w sposób zwięzły w pracy przeglądowej [H1^P].

Obecnie obserwuje się dynamiczny wzrost zastosowań materiałów mezoporowatych zwłaszcza w obszarze nauk medycznych, farmaceutycznych, analityce medycznej, biologii molekularnej oraz zagadnieniach związanych z ochroną ludzkiego zdrowia. Wszechstronność zastosowań tych porowatych substancji we wspomnianych obszarach wiedzy wynika przede wszystkim z ich dobrze rozwiniętej powierzchni oraz możliwości jej modyfikacji. Sprawia to, że nanoporowate struktury wykazują doskonałe właściwości adsorpcyjne znajdując między innymi swoje przeznaczenie w układach dostarczania substancji leczniczych (*drug delivery systems*), w diagnozowaniu oraz terapii chorób nowotworowych, jako elementy czujników optycznych i elektrochemicznych służących wykrywaniu i oznaczaniu substancji biologicznie czynnych, a także w procesach adsorpcji i rozdzielania tych ostatnich. Zagadnienia te przedstawione zostały w sposób wyczerpujący w obszernej pracy przeglądowej [H4^P], która porusza także tematykę syntezy materiałów mezoporowatych, ich modyfikacji oraz zawiera rys historyczny dotyczący rozwoju chemii materiałów mezoporowatych.

Przedmiotem prowadzonych przeze mnie badań jest właśnie ocena przydatności wybranych krzemionkowych materiałów mezoporowatych w procesach adsorpcji różnych substancji wykazujących aktywność biologiczną, zaliczanych między innymi do grupy alkaloidów, hormonów wzrostu roślin, przeciwutleniaczy, a także substancji leczniczych. W przypadku tej ostatniej grupy związków, mezoporowate adsorbenty pełniły także rolę nośników służących ich uwalnianiu.

Podczas prowadzonych badań wykorzystano zarówno czyste, jak i modyfikowane materiały mezoporowate (SBA-15, SBA-16, PHTS, MCF, MCM-41), które różnią się właściwościami powierzchniowymi oraz uporządkowaniem struktury. Opracowane adsorbenty służyć mają przede wszystkim wzbogacaniu (zateżaniu) substancji aktywnych, co może mieć zastosowanie np. podczas ich ilościowego oznaczania z użyciem właściwej metody instrumentalnej. Adsorbenty te, służyć mogą także pozyskiwaniu niektórych wartościowych składników mieszanin (np. z ekstraktów surowców roślinnych), które występują zazwyczaj w niskich stężeniach. O aktualności podjętej tematyki badań świadczy także to, że takie zastosowanie mezoporowatych sit molekularnych jest również przedmiotem rozważań autorów publikacji z ostatnich lat. Znane jest zastosowanie mezoporowatych krzemionek w procesach adsorpcji flawanonów owoców cytrusowych [13], baikaliny [14], polifenoli występujących w czerwonym winie [15], czy glikanów [16]. Drugim zastosowaniem przedmiotowych adsorbentów jest możliwość ich wykorzystania jako nośników substancji leczniczych. Ten obszar zastosowań nanoporowatych matryc znany jest w literaturze od 2001 roku [17] i nadal stanowi żywo rozwijającą się dziedzinę nauki [18]. W tym przypadku adsorbenty służyć mają osiągnięciu zamierzonej kinetyki uwalniania substancji leczniczej w zależności od właściwości farmakologicznych substancji czynnej i sposobu modyfikacji nośnika [H4^P]. Wykorzystanie mezoporowatych krzemionek w omawianych zagadnieniach wydaje się celowe, ze względu na ich unikatowe właściwości fizykochemiczne, które przedstawione zostały w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne mezoporowatych krzemionek [H1^P, H4^P, H5, H6, H11, P1].

Cecha, właściwość	Zastosowanie, uzyskana korzyść
Duża objętość porów	- znaczna pojemność adsorpcyjna, - możliwość formułowania układów dostarczania substancji leczniczych
Znaczna powierzchnia właściwa	- stabilizacja amorficznej postaci adsorbentu (np. substancji leczniczej) skutkująca przyspieszeniem kinetyki jego uwalniania
Możliwość modyfikacji powierzchni	- wzrost pojemności adsorpcyjnej wobec adsorbowanych substancji, - modyfikacja procesu uwalniania zaadsorbowanej substancji czynnej, - możliwość celowanego dostarczania substancji leczniczej, - wzbogacanie (zateżnienie) cennych składników mieszanin, - selektywne wiązanie adsorbatów
Możliwość otrzymania struktur o różnej średnicy porów	- „regulowanie” kinetyki uwalniania substancji czynnej, - rozdzielanie składników mieszanin

Szczegółowy opis procesu adsorpcji, zmierzający do określenia natury oddziaływań adsorbentu z adsorbentem wydaje się szczególnie istotny, zarówno podczas zateżnienia substancji czynnych, jak również w przypadku ich uwalniania z powierzchni mezoporowatych nośników. W części przedstawionych prac badawczych, zagadnienie to zostało zrealizowane poprzez dokonanie matematycznej interpretacji procesu adsorpcji z zastosowaniem modelowych izoterm.

W tym miejscu warto podkreślić cele naukowe, które stawiałem sobie podczas realizacji przedstawionego tematu:

- (1) powiększenie skali syntezy materiałów mezoporowatych (w szczególności krzemionki PHTS, SBA-16 oraz MCF), co ułatwiłoby preparatykę sorbentów oraz nośników substancji leczniczych na większą skalę,
- (2) modyfikacja powierzchni otrzymanych krzemionek z użyciem stosownych trialkoksylianów, w celu wytworzenia centrów adsorpcyjnych sprzyjających wydajnemu wiązaniu adsorbentu,
- (3) dokonanie wnikliwej charakterystyki fizykochemicznej mezoporowatych adsorbentów, w celu: określenia ich właściwości teksturalnych takich jak powierzchnia właściwa, objętość porów (niskotemperaturowa adsorpcja azotu); określenia ewentualnych zmian struktury adsorbentów podczas ich preparatyki (badania dyfraktometryczne XRD, mikroskopia TEM); ustalenia morfologii cząstek (mikroskopia SEM); określenia zawartości grup funkcyjnych (analiza termogravimetryczna, analiza elementarna); potwierdzenia obecności grup funkcyjnych oraz zaadsorbowanych substancji na powierzchni adsorbentu (spektroskopia w podczerwieni),

- (4) zbadanie wpływu modyfikacji powierzchni (rodzaj wprowadzonych grup funkcyjnych, zawartość grup funkcyjnych), rozmiaru oraz geometrii porów mezoporowatych krzemionek na ich pojemność adsorpcyjną wobec modelowych substancji leczniczych oraz związków biologicznie czynnych,
- (5) dokonanie oceny wpływu stosowanego rozpuszczalnika na proces adsorpcji ww. substancji,
- (6) określenie charakteru oddziaływań cząsteczek adsorbentu z adsorbentem,
- (7) matematyczny opis procesu adsorpcji wybranych substancji modelowych z użyciem m. in. izoterm: Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza, Dubinina-Astachowa oraz innych,
- (8) ocena profilu uwalniania substancji leczniczych z mezoporowatych sorbentów wraz z jego matematyczną interpretacją,
- (9) dokonanie oceny badanych adsorbentów z punktu widzenia ich użyteczności w procesie zateżania wybranych związków lub jako nośników substancji leczniczych.

4.3.2. Synteza i właściwości mezoporowatych krzemionek

Mezoporowate krzemionki SBA-16, SBA-15, PHTS oraz MCF otrzymane zostały metodą hydrotermalną w środowisku kwasowym (kwas solny) w oparciu o metodykę przedstawioną odpowiednio przez Gobina i współpr. [19], Zhao i współpr. [20], van der Voort i współpr. [21] oraz Schmidt-Winkela i współpr. [22]. Podczas syntezy jako ciekłokrystaliczną matrycę stosowano niejonowe środki powierzchniowo czynne Pluronic P123 (krzemionki SBA-15, PHTS, MCF) oraz Pluronic F127 (krzemionka SBA-16). Prekursor krzemionki stanowił zaś tetraetoksyortokrzemian (TEOS). Kalcynacja układu środek powierzchniowo czynny-krzemionka prowadziła do otrzymania czystej mezoporowatej struktury krzemionkowej. Przedmiotowe krzemionki syntezowano w oparciu o opracowania źródłowe, jednak ze względów praktycznych wynikających ze znacznego „zapotrzebowania” na te adsorbenty podczas badań, opracowano ich syntezę w nieco większej skali. Preparatyka krzemionek na większą skalę wiązała się z optymalizacją tego procesu oraz zbudowaniem odpowiedniego układu służącego do ich syntezy. Przeprowadzone badania pozwoliły na jednorazowe otrzymanie (po procesie kalcynacji) nawet do ~50, ~35, ~22 g, odpowiednio czystej krzemionki PHTS, SBA-16 oraz MCF. Opisy preparatyki mezoporowatych sorbentów zostały przedstawione w pracy [H6]. Syntezę materiału SBA-15 w większej skali (jednorazowo do ~28 g) opracowano już podczas realizacji rozprawy doktorskiej, zaś jej opis zamieszczono w publikacji [P1]. Warto zaznaczyć, że zmiana skali syntezy omawianych materiałów mezoporowatych nie wpłynęła na typowe dla tych substancji właściwości powierzchniowe oraz strukturalne (w odniesieniu do materiałów opisanych w pracach źródłowych), co zostało potwierdzone podczas przeprowadzonych badań dyfraktometrycznych (XRD), sorptometrii azotu oraz analizy mikroskopowej (TEM) [H6]. W celu przybliżenia natury zsyntezowanych krzemionek stosowanych podczas badań w tabeli 2 zestawiono ich ważniejsze właściwości powierzchniowe.

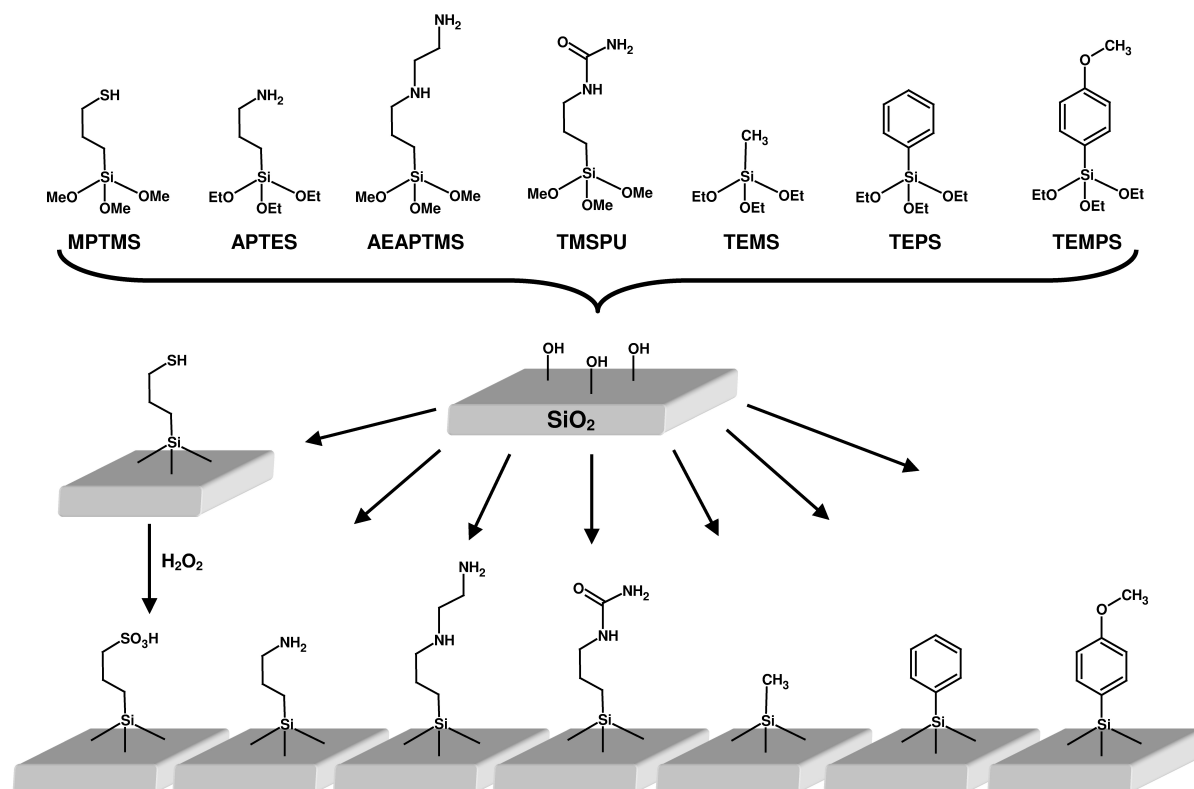
Tabela 2. Typowe właściwości powierzchniowe (wartości przybliżone) mezoporowatych krzemionek

Typ struktury	Powierzchnia właściwa (BET) (m ² /g)	Objętość porów* (cm ³ /g)	Objętość mikroporów (cm ³ /g)	Średnica porów* (nm)	Uporządkowanie struktury	Literatura
SBA-16	~750	~0,45	~0,20	~4,0	Regularne	[H6, H11, H15]
SBA-15	~800	~1,0	~0,07	~6,5	Heksagonalne	[H3, H6, H9-H11, H15]
PHTS	~650	~0,65	~0,20	~5,5	Heksagonalne	[H6, H11, H13]
MCF	~600	~2,3	~0,06	~15	Struktura o budowie gąbczastej	[H3, H6, H9-H11, H15]

*Obliczona w oparciu o izotermę desorpcji azotu (metoda BJH)

4.3.3. Modyfikacja powierzchni krzemionek

Czyste mezoporowate struktury krzemionkowe, ze względu na obecność na swojej powierzchni wolnych grup silanolowych odznaczają się słabo kwasowymi właściwościami [23]. Kwasowość tych struktur umożliwia wydajne wiązanie adsorbatów odznaczających się silnie zasadowymi właściwościami, np. takich jak chlorheksydyna [H6]. W celu zwiększenia zakresu zastosowań mezoporowatych struktur, zwłaszcza jako nośników substancji leczniczych, czy też sorbentów służących wzbogacaniu określonych substancji biologicznie czynnych o charakterze kwasowym, niezbędne było przeprowadzenie modyfikacji ich powierzchni z użyciem odpowiednich trialkoksylianów. Modyfikacje krzemionek z użyciem tych czynników prowadzono po procesie syntezy mezoporowatej struktury (*postsynthesis modification*) w środowisku bezwodnego toluenu. Proces ten związany jest z kondensacją wolnych grup silanolowych z alkoksylanami, czego skutkiem jest „zakotwiczenie” grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki, co zostało schematycznie przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Trialkoksylosilany stosowane podczas modyfikowania powierzchni mezoporowatych krzemionek. Objaśnienia skrótów: **AEAPTMS**: 3-[2-(aminoetyloamino)propylo]trimetoksylosilan; **APTES**: (3-aminopropylo)trietoksylosilan; **MPTMS**: (3-tiopropylo)trimetoksylosilan; **TEMPS**: trietoksy(4-metoksyfenylo)silan; **TEMS**: trietoksymetylosilan; **TEPS**: trietoksyfenylosilan; **TMSPU**: 1-[3-(trimetoksylosililo)propylo]-mocznik.

Podczas przeprowadzonych badań stosowano trialkoksylosilany zawierające różne grupy funkcyjne (rys. 1), zaś dobór czynnika modyfikującego powierzchnię adsorbentu związany był z charakterem kwasowo-zasadowym adsorbentu. W przypadku tworzenia zasadowych centrów adsorpcji na powierzchni krzemionek, pożądanym podczas adsorpcji substancji będących kwasami karboksylowymi stosowano (3-aminopropylo)trietoksylosilan (APTES) [H3, H5, H9-H12], 3-[2-(aminoetyloamino)propylo]-trimetoksylosilan (AEAPTMS) [H10] oraz 1-[3-(trimetoksylosililo)propylo]-mocznik (TMSPU) [H3]. Podczas adsorpcji substancji będących słabymi zasadami (amid kwasu nikotynowego, boldyna) [H2, H15] przeprowadzono wstępną modyfikację powierzchni krzemionki (3-tiopropylo)trimetoksylosilanem (MPTMS). Przyłączone grupy 3-tiopropyloowe utleniano następnie nadtleniem wodoru do odpowiedniego kwasu sulfonowego. Przedmiotem badań była także ocena wpływu hydrofobizowania powierzchni krzemionki z użyciem takich czynników jak trietoksyfenylosilan (TEPS), trietoksy(4-metoksyfenylo)silan (TEMPS) oraz trietoksymetylosilan (TEMS) na jej właściwości adsorpcyjne [H2].

Wykazano (analiza termogravimetryczna, elementarna), że proces modyfikacji krzemionek SBA-15, SBA-16, PHTS, MCF oraz MCM-41 z użyciem APTES, prowadzi do otrzymania adsorbentów charakteryzujących się podobną ilością wprowadzonych grup funkcyjnych. Zawartość tych ostatnich, mieściła się w granicach od $1,15 \cdot 10^{-3}$ do $1,69 \cdot 10^{-3}$

mol/g [**H3, H5, H9-H12, H14**], pomimo tego, że podczas reakcji stosowano różne proporcje reagentów (wartość stosunku molowego trialkoksylosilanu do krzemionki wynosiła od 0,10 do 0,18). Warto zaznaczyć, że podczas wcześniej przeprowadzonych badań [**P1**] dotyczących modyfikacji materiału SBA-15 tym samym czynnikiem zaobserwowano, że przekroczenie granicznej wartości molowego stosunku APTES: krzemionka, wynoszącej 0,1 nie powoduje zwiększenia stopnia pokrycia tego adsorbentu grupami 3-aminopropylowymi [**P1**]. Prawdopodobnie ta, zdaje się być także spełniona podczas modyfikacji innych typów mezoporowatych krzemionek.

Modyfikacja mezoporowatych krzemionek powoduje zmianę ich właściwości powierzchniowych. Wprowadzenie grup funkcyjnych na powierzchnię tych struktur wiąże się na ogół ze zmniejszeniem ich powierzchni właściwej, objętości porów oraz średnicy porów, a niekiedy także znaczną lub całkowitą redukcją objętości frakcji mikroporowatej [**H5, H10**]. Wykazano, że modyfikacja materiałów SBA-15, SBA-16, PHTS oraz MCF z użyciem (3-aminopropyl)trietoksylosilanu (w warunkach maksymalnego pokrycia powierzchni krzemionek czynnikiem modyfikującym) zmniejsza powierzchnię właściwą wszystkich struktur o ok. jedną trzecią [**H5, H10, H11**], zaś zastosowanie trialkoksylosilanu o dłuższym łańcuchu bocznym {3-[2-(aminoetyloamino)propyl]trimetoksylosilan} skutkowało redukcją powierzchni właściwej materiałów SBA-15 oraz MCF, odpowiednio o ponad 50 i 40% [**H10**]. Zauważono także, że objętość porów ulega redukcji w stopniu najmniejszym (ok. 15-20%) w przypadku krzemionki o największej objętości porów (MCF) [**H5, H10, H11**].

Warto zaznaczyć, że stosowane czynniki modyfikujące powierzchnię krzemionek oraz odpowiednio dobrane parametry reakcji (temperatura, czas reakcji) nie powodowały istotnych zmian w strukturze przygotowywanych sorbentów. Przeprowadzone badania dyfraktometryczne (XRD) w zakresie niskich wartości kąta dyfrakcji oraz analizy mikroskopowe TEM wykazały, że proces modyfikacji krzemionek z użyciem wspomnianych trialkoksylosilanów nie wpływa na stopień ich uporządkowania [**H2, H3, H5, H10, H11, H15**]. Dowiedziono również (badania SEM), że nawet dwuetapowy proces funkcjonalizacji, zmierzający do otrzymania pochodnej kwasu sulfonowego nie wpłynął na morfologię cząstek adsorbentów SBA-15, SBA-16 oraz MCF [**H15**]. Modyfikowane postacie krzemionek odznaczały się także obecnością typowej dla danego rodzaju struktury pętli histerezy w przebiegu izotermy adsorpcji i desorpcji azotu [**H2, H5, H10, H11, H12, H15**].

Przeprowadzone procesy modyfikacji mezoporowatych sit molekularnych wiązały się nieodłącznie ze zmianą ich właściwości teksturalnych, jednak w pełni zachowały one swoją funkcjonalność oraz przybrały nowe cechy, użyteczne z punktu widzenia procesów adsorpcyjnych.

Opisane powyżej sposoby modyfikacji krzemionek dotyczyły kowalencyjnego łączenia grup funkcyjnych trialkoksylosilanu z powierzchnią mezoporowatego adsorbentu. W innej pracy [**H8**] krzemionkę SBA-15 poddano modyfikacji niekowalencyjnej z użyciem polimerów wielkocząsteczkowych takich jak alginian sodu, poli(alkohol winylowy) oraz poliwinylpirolidon. W tym przypadku nanoszone polimery pokrywały jedynie zewnętrzną powierzchnię cząstek krzemionki. Wskazuje na to znikome zmniejszenie powierzchni właściwej oraz objętości porów materiału SBA-15 po procesie modyfikacji. Stosowane polimery ze względu na znaczną masę cząsteczkową nie wnikały do wnętrza mezoporowatych kanałów krzemionki [**H8**].

4.3.4. Zastosowanie materiałów mezoporowatych w procesie adsorpcji i uwalniania substancji biologicznie czynnych

Przedmiotem tej części pracy naukowej była ocena użyteczności wybranych materiałów mezoporowatych w procesie adsorpcji, a w niektórych przypadkach także uwalniania różnych substancji wykazujących aktywność biologiczną. Substancje te reprezentowane były przez związki (14 substancji) zaliczane do grupy witamin, niesteroidowych leków przeciwzapalnych, β -adrenolityków, substancji o działaniu przeciwbakteryjnym, naturalnych przeciwutleniaczy, alkaloidów, czynników wzrostu roślin, herbicydów oraz substancji stanowiących zanieczyszczenie środowiska. W przypadku wybranych związków (amid kwasu nikotynowego, chlorheksydyna, winian metoprololu, diflunisal) badano także proces ich uwalniania (desorpcji) z mezoporowatych matryc, które pełniły tutaj rolę nośnika substancji leczniczych, stanowiąc tzw. układ dostarczania leku (*drug delivery system*). Ponadto, opracowane sorbenty służyć mają przede wszystkim wzbogacaniu (zateżnieniu) określonego typu adsorbentu, co może znaleźć zastosowanie podczas ich oznaczania, lub pozyskiwania np. z ekstraktów surowców roślinnych (przeciwutleniacze, alkaloidy).

W celu usystematyzowania prowadzonych przeze mnie badań w tabeli 3 przedstawiono zestawienie uwzględniające rodzaj adsorbowanej substancji wraz z krótkim opisem jej zastosowania lub aktywności biologicznej, typ stosowanego adsorbentu, rodzaj użytego czynnika modyfikującego powierzchnię krzemionki, a także przewidywane zastosowanie adsorbentu.

Tabela 3. Zastosowanie materiałów mezoporowatych jako adsorbentów lub nośników wybranych substancji biologicznie czynnych

Adsorbowana substancja	Właściwości adsorbentu, zastosowanie	Mezoporowaty adsorbent	Czynnik modyfikujący powierzchnię krzemionki	Zastosowanie mezoporowatego adsorbentu	Lit.
Amid kwasu nikotynowego (witamina PP)	Witamina stosowana w leczeniu pelagry	SBA-15	TEPS TEMPS TEMS MPTMS*	Nośnik substancji leczniczej	[H2]
Chlorheksydyna	Substancja o działaniu przeciwbakteryjnym	SBA-15 SBA-15 (granulat) PHTS SBA-16 MCF Aerosil®**	---	Nośnik substancji leczniczej	[H6]
Winian metoprololu	β -Adrenolityk stosowany w leczeniu nadciśnienia tętniczego	SBA-15	PVP PVA AS	Nośnik substancji leczniczej	[H8]
Diflunisal	Niesteroidowa substancja czynna o działaniu przeciwzapalnym	SBA-15 PHTS SBA-16 MCF	APTES	Nośnik substancji leczniczej	[H11]

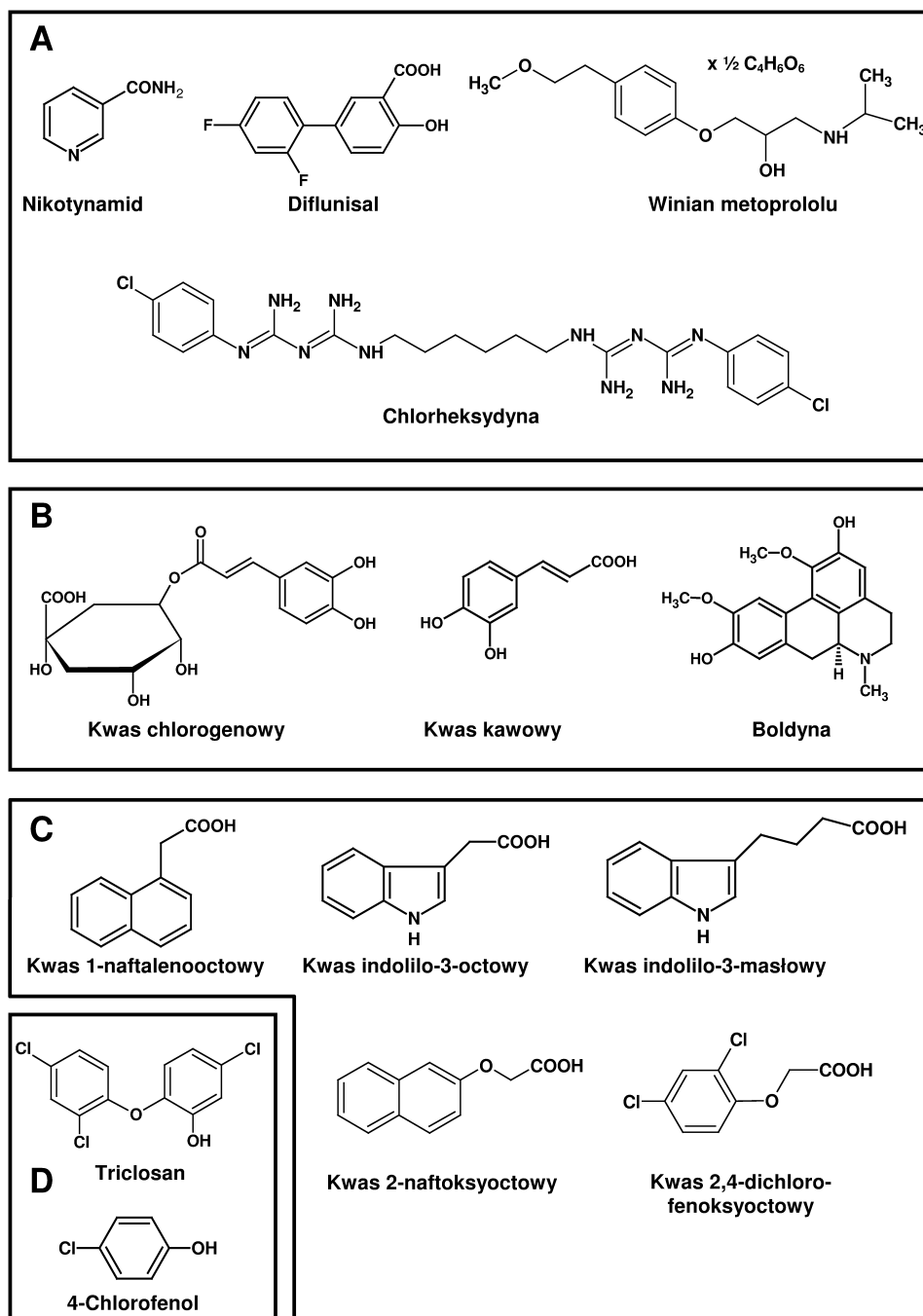
Diflunisal	Niesteroidowa substancja czynna o działaniu przeciwzapalnym	MCM-41 Aerosil ^{®**}	APTES	Nośnik substancji leczniczej	[H14]
Kwas chlorogenowy	Kwas fenolowy, naturalny przeciwutleniacz	SBA-15 MCF	APTES	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H9]
Kwas kawowy	Kwas fenolowy, naturalny przeciwutleniacz	SBA-15 MCF	APTES AEAPTMS	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H10]
Boldyna	Alkaloid, naturalny przeciwutleniacz	PHTS	---	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H13]
Boldyna	Alkaloid, naturalny przeciwutleniacz	SBA-16 SBA-15 MCF	MPTMS*	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H15]
Kwas 1-naftale-nooctowy (NAA)	Auksyna, hormon wzrostu roślin	SBA-15 SBA-16 PHTS MCF	APTES	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H5]
Kwas 2-nafto-ksyoctowy	Syntetyczna auksyna, hormon wzrostu roślin	SBA-15	APTES	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H12]
Kwas indolilo-3-octowy (IAA)	Naturalna auksyna, hormon wzrostu roślin	SBA-15 SBA-16 PHTS MCF	APTES	Adsorpcja (zateżanie) substancji biologicznie czynnych	[H5]
Kwas indolilo-3-masłowy (IBA)	Auksyna, hormon wzrostu roślin, substancja neurotoksyczna	SBA-15 SBA-16 PHTS MCF	APTES	Adsorpcja substancji szkodliwych	[H5]
Kwas 2,4-dichlorofenoksy-octowy (2,4-D)	Herbicyd, czynnik wzrostu roślin	SBA-15 MCF	APTES TMSPU	Adsorpcja substancji szkodliwych	[H5]
Triclosan	Substancja o działaniu przeciwbakteryjnym, stanowi zanieczyszczenie środowiska (prekursor dioksyn)	SBA-15 MCF	APTES TMSPU	Adsorpcja substancji szkodliwych	[H3]
4-Chlorofenol	Substancja stanowiąca zanieczyszczenie środowiska	SBA-15	APTES	Adsorpcja substancji szkodliwych	[H7]

*Poddany utlenieniu w celu wygenerowania kwasowych centrów adsorpcji (kwas sulfonowy).

**Nieporowata krzemionka użyta jako adsorbent porównawczy.

Objaśnienia skrótów: **AEAPTMS**: 3-[2-(aminoetyloamino)propylo]trimetoksysilan; **APTES**: (3-aminopropylo)trietoksysilan; **AS**: alginian sodu; **MPTMS**: (3-tiopropylo)trimetoksysilan; **PVA**: poli(alkohol winylowy); **PVP**: poliwinylpirolidon; **TEMPS**: trietoksy(4-metoksyfenylo)silan; **TEMS**: trietoksymetylosilan; **TEPS**: trietoksyfenylosilan; **TMSPU**: 1-[3-(trimetoksyfeno)propylo]-mocznik.

Na rys. 2 zaprezentowano wzory strukturalne adsorbowanych substancji. Związki te nie zostały wyłonione do badań w sposób przypadkowy. Jak już wcześniej zaznaczono wykazują one aktywność biologiczną, nie są obojętne wobec ludzkiego zdrowia zarówno w ujęciu pozytywnym (substancje lecznicze), jaki i negatywnym (substancje szkodliwe), co czyni je „atrakcyjnymi” obiektami badań.



Rys. 2. Wzory strukturalne substancji adsorbowanych na mezoporowatych krzemionkach. (A) Substancje lecznicze; (B) Przeciwwutleniacze; (C) Hormony wzrostu roślin, herbicydy; (D) Zanieczyszczenia środowiska.

Pragnę podkreślić, że podczas prowadzonych prac badawczych nie było mi znane zastosowanie (w takim samym zakresie) przez innych badaczy, zarówno mezoporowatych krzemionek, jak i ich modyfikowanych postaci w procesie adsorbowania ww. substancji. Znane są wprawdzie doniesienia literaturowe dotyczące użycia monolitycznych warstw mezoporowatej krzemionki [24], amorficznej mikroporowatej krzemionki [25] oraz układów wykorzystujących porowatą krzemionkę i β -cyklodekstrynę [26] w procesie uwalniania chlorheksydyny, jednak przedstawiony w nich zakres badań jest inny aniżeli opisany w pracy [H6]. Z kolei w pracy [27], w odróżnieniu od tematyki przedstawionej w artykułach [H11, H14], opisano proces uwalniania diflunisalu z glinokrzemianowej mezoporowatej matrycy.

Przeprowadzona ocena właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych sorbentów nie ograniczała się tylko do określenia ich pojemności adsorpcyjnej wobec adsorbowanych substancji. Dokonano także matematycznego ujęcia procesu adsorpcji polegającego na wyznaczeniu parametrów izoterm stosując zarówno metodę regresji liniowej [H3, H5, H6, H9-H15], jak i metodę dopasowania nieliniowego [H11, H13-H15]. W prezentowanych pracach przedstawiono również znaczenie niektórych właściwości powierzchniowych mezoporowatych krzemionek (geometria porów, objętość porów) [H5, H6, H11, H15] oraz wpływ stosowanego rozpuszczalnika na proces adsorpcji [H2, H6, H10, H13, H15]. Dokonano także określenia natury oddziaływań adsorbatu z powierzchnią adsorbentu wykorzystując badania spektroskopowe (FT-IR) [H5, H6, H10-H12], jak również modele adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza [H6, H10, H11, H13-H15] oraz Dubinina-Astachowa [H13, H15].

4.3.4.1. Wpływ modyfikacji powierzchni materiałów mezoporowatych na adsorpcję wybranych substancji biologicznie czynnych

Celem modyfikacji mezoporowatych krzemionek było przede wszystkim zwiększenie ich pojemności adsorpcyjnej wobec adsorbowanych substancji. O ile kwasowa natura czystych krzemionkowych mezoporowatych sit molekularnych okazała się wystarczająca do zaistnienia oddziaływań warunkujących adsorpcję substancji o charakterze zasadowym, takich jak amid kwasu nikotynowego [H2], boldyna [H13, H15], czy chlorheksydyna [H6], to sorbenty te okazały się praktycznie bezużyteczne podczas adsorpcji substancji o charakterze kwasowym (kwasy karboksylowe, fenole) takich jak auksyny [H5], kwas chlorogenowy [H9], kwas kawowy [H10], kwas 2-naftoksyoctowy [H12], czy 4-chlorofenol [H7]. Wydajna adsorpcja substancji o kwasowym charakterze możliwa była dopiero po uprzedniej modyfikacji krzemionek z użyciem APTES lub AEAPTMS. Umożliwiło to zmianę słabo kwasowego charakteru krzemionki w adsorbent zawierający zasadowe centra adsorpcyjne umożliwiające wiązanie kwasów karboksylowych [H3, H5, H9-H12, H14].

Podczas przeprowadzonych badań wykazano, że czyste krzemionkowe mezoporowate sita molekularne są doskonałymi adsorbentami takich substancji jak amid kwasu nikotynowego, boldyna oraz chlorheksydyna, o czym wspomniano wcześniej. Pojemność adsorpcyjna czystych krzemionek: SBA-15, granulowanego materiału SBA-15, PHTS, SBA-16 oraz MCF, wobec tej ostatniej substancji mieściła się w przedziale od 85,5 do 416,7 mg/g, w zależności od typu użytego sorbentu [H6]. W celach porównawczych dokonano także

adsorpcji chlorheksydyny na nieporowatej krzemionce (Aerosil®). W tych samych warunkach doświadczalnych, pojemność adsorpcyjna tego materiału wyniosła ok. 164 mg/g. Chlorheksydyna odznacza się silnie zasadowymi właściwościami ($pK_{a1}=10,15$ [28]), przeto nawet słabo kwasowy charakter grup silanolowych wyeksponowanych na powierzchni krzemionek umożliwił wydajne wiązanie tego adsorbentu. W tym przypadku modyfikacja powierzchni badanych adsorbentów nie była konieczna [H6].

Adsorpcja boldyny (alkaloid) na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki PHTS także okazała się wydajna. Pojemność adsorpcyjna tego sorbentu, wyznaczona w warunkach najwyższego stężenia równowagowego sięgała 140 mg/g [H13]. W innej pracy [H15] wykazano jednak, że modyfikacja powierzchni mezoporowatych krzemionek SBA-16, SBA-15 oraz MCF pochodną kwasu sulfonowego wydatnie zwiększyła powinowactwo boldyny do adsorbentu, co przejawiało się wzrostem o rząd (w porównaniu z czystymi krzemionkami) wartości stałych Langmuira. Należy jednak zauważyć, że wzrostowi powinowactwa nie towarzyszył wzrost pojemności adsorpcyjnej modyfikowanych sorbentów względem tego alkaloidu, a w przypadku krzemionki SBA-16 odnotowano nawet znaczne zmniejszenie jej pojemności adsorpcyjnej [H15]. Zjawisko to można wytłumaczyć zmniejszeniem objętości porów krzemionki SBA-16 po procesie modyfikacji, co skutkuje ograniczeniem przestrzeni i centrów adsorpcyjnych dostępnych dla adsorbentu, zwłaszcza, że materiał SBA-16 odznacza się najmniejszą objętością porów spośród wszystkich badanych krzemionek. W przypadku amidu kwasu nikotynowego, który jest bardzo słabą zasadą organiczną ($pK_{a1}=3,35$ [29]), pojemność adsorpcyjna czystego materiału SBA-15 wobec tej substancji wyniosła ~80 mg/g (w przypadku stosowania octanu etylu jako rozpuszczalnika). Natomiast modyfikacja powierzchni tej krzemionki pochodną kwasu sulfonowego pozwoliła zwiększyć jej pojemność adsorpcyjną o ponad 52% [H2]. Adsorpcję witaminy PP prowadzono także na krzemionkach modyfikowanych innymi grupami funkcyjnymi (fenyłowymi, *p*-metoksyfenyłowymi oraz metylowymi). W tym przypadku, hydrofobizacja powierzchni krzemionki SBA-15 skutkowała zmniejszeniem jej pojemności adsorpcyjnej wobec tej substancji [H2].

Jak już wcześniej zaznaczono substancje o charakterze kwasów (kwasy karboksylowe, fenole) adsorbowano na sorbentach modyfikowanych czynnikami warunkującymi powstanie zasadowych centrów adsorpcji. W pracy [H5] poświęconej porównaniu właściwości adsorpcyjnych czystych krzemionek SBA-15, PHTS, SBA-16, MCF oraz ich modyfikowanych (APTES) odpowiedników, wykazano, że proces modyfikacji wydatnie zwiększa pojemność adsorpcyjną ww. sorbentów wobec modelowych adsorbatów. Czyste krzemionki charakteryzowały się pojemnością adsorpcyjną wobec kwasu indolilo-3-octowego oraz indolilo-3-masłowego rzędu kilku miligramów w przeliczeniu na gram adsorbentu, podczas gdy ich modyfikowane postacie przejawiały kilkunastokrotnie większą wartość tego parametru. Przykładem tego może być maksymalna pojemność adsorpcyjna modyfikowanych sorbentów PHTS oraz SBA-16 wobec kwasu indolilo-3-octowego, która oszacowana w oparciu o równanie izotermi Langmuira, wyniosła ~60 mg/g, a w przypadku modyfikowanych krzemionek SBA-15 oraz MCF sięgała nawet 140 mg/g [H5]. Podobne obserwacje odnotowano podczas adsorpcji kwasu 2-naftoksyoctowego [H12] oraz 4-chlorofenolu [H7] na krzemionce SBA-15 modyfikowanej tymi samymi grupami funkcyjnymi. Jednak w tym ostatnim przypadku obserwowane różnice pojemności adsorpcyjnej czystej oraz modyfikowanej krzemionki nie były już tak znaczne.

Dokonano także porównania właściwości adsorpcyjnych krzemionek SBA-15 oraz MCF modyfikowanych (3-aminopropyl)trietoksyloksysilanem (APTES) oraz 3-[2-(aminoetyloamino)propyl]-trimetoksyloksysilanem (AEAPTMS) wobec kwasu kawowego [H10]. Pomimo zbliżonego stopnia pokrycia grupami funkcyjnymi, sorbenty modyfikowane AEAPTMS odznaczały się większą pojemnością adsorpcyjną wobec adsorbowanej substancji. W przypadku materiałów SBA-15 oraz MCF modyfikowanych AEAPTMS, maksymalna pojemność adsorpcyjna tych adsorbentów, oszacowana z równania Langmuira była odpowiednio 1,5- oraz 1,4-krotnie większa od pojemności adsorpcyjnej ich odpowiedników funkcjonalizowanych z użyciem APTES. Większą pojemnością adsorpcyjną krzemionek modyfikowanych AEAPTMS wytłumaczyć można tym, że ten trialkoksyloksysilan umożliwia wprowadzenie dwóch grup aminowych (I- i II-rzędowej), przeto krzemionki nim modyfikowane w sposób bardziej efektywny wiązać mogą cząsteczki adsorbentu [H10].

Przeprowadzono także badania porównawcze tych samych krzemionek modyfikowanych APTES oraz 1-[3-(trimetoksyloksysililo)propyl]-mocznikiem (TMSPU), jako adsorbentów kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) [H3]. W tym przypadku wykazano jednak, że mezoporowate sita molekularne SBA-15 oraz MCF modyfikowane (3-aminopropyl)trietoksyloksysilanem charakteryzowały się odpowiednio 3,9- oraz 5-krotnie większą pojemnością adsorpcyjną wobec 2,4-D, aniżeli ich odpowiedniki otrzymane poprzez modyfikację pochodną mocznika [H3].

Proces modyfikacji krzemionek wydatnie zwiększa powinowactwo adsorbowanej substancji do powierzchni adsorbentu, na co wskazują większe wartości stałych Langmuira obliczone dla układów adsorbat-adsorbent modyfikowany, aniżeli układów adsorbat-adsorbent niemodyfikowany [H5, H15]. Funkcjonalizacja krzemionek zazwyczaj zwiększa ich pojemność adsorpcyjną, jednak podczas planowania tego procesu uwzględnić należy właściwości powierzchniowe nanostrukturalnego adsorbentu. Zbyt mała objętość porów tego ostatniego przyczynić się może do redukcji jego pojemności adsorpcyjnej [H15]. Ponadto, dobór odpowiedniego czynnika modyfikującego powierzchnię adsorbentu powinien uwzględniać kwasowo-zasadową naturę adsorbentu. Czyste krzemionkowe sita molekularne zdają się być wydajnymi adsorbentami tylko wobec zasadowych adsorbatów [H2, H6, H13, H15] zwłaszcza w środowisku rozpuszczalnika aprotycznego lub charakteryzującego się niską polarnością, co zostanie omówione w dalszej części opisu badań.

4.3.4.2. Matematyczne ujęcie procesu adsorpcji

Wyniki badań poświęconych adsorpcji różnych substancji biologicznie czynnych na mezoporowatych sitach molekularnych przedstawiono w postaci izoterm doświadczalnych, jako zależność ilości zaadsorbowanej substancji w funkcji stężenia równowagowego [H3, H5-H7, H9-H15]. Zaprezentowanie wyników badań w takiej tylko postaci, nie ukazuje na ogół pełnej natury tego zjawiska. W celu uzyskania dodatkowych informacji dotyczących procesu adsorpcji (np. energia adsorpcji, typ adsorpcji), można posłużyć się modelami matematycznymi. W przedstawionych pracach zastosowano kilka typów dobrze znanych i opisanych modelowych izoterm adsorpcji (Freundlicha, Langmuira, Dubinina-Raduszkiewicza, Dubinina-Astachowa, Redlicha-Petersona oraz Tiomkina). W większości

przedstawionych prac stosowano zlinearyzowane postacie izoterm, które pozwalały na wyznaczenie wartości ich parametrów metodą regresji liniowej. W tabeli 4 zaprezentowano zestawienie liniowych postaci modelowych izoterm [równania (1)-(8)] stosowanych do ilościowego opisu procesu adsorpcji wybranych substancji na mezoporowatych krzemionkach. W przypadku stosowania metody regresji liniowej do szacowania wartości parametrów tych funkcji, jako kryterium dopasowania prostej regresji do danych doświadczalnych uznaje się wartość współczynnika korelacji. Wyznaczanie wartości parametrów tą właśnie metodą wiąże się jednak z tzw. zmianą struktury błędów, która to spowodowana jest liniowym przekształceniem podstawowej formy funkcji adsorpcji [30]. Pomimo tego, ten sposób szacowania wartości parametrów izoterm jest najczęściej stosowany podczas ilościowego opisu procesów adsorpcji.

Tabela 4. Liniowe postacie izoterm, stosowane do matematycznego opisu procesu adsorpcji wybranych substancji

Typ izoterm	Równanie izoterm	Adsorbowana substancja	Literatura
Freundlicha	$\log Q_e = \frac{1}{n_F} \log C_e + \log K_F \quad (1)$	Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy	[H3]
		Triclosan	[H3]
		Kwas 1-naftalenooctowy	[H5]
		Kwas indolilo-3-octowy	[H5]
		Kwas indolilo-3-masłowy	[H5]
		Chlorheksydyna	[H6]
		4-Chlorofenol	[H7]
		Kwas chlorogenowy	[H9]
		Kwas kawowy	[H10]
		Diflunisal	[H11]
		Kwas 2-naftoksyoctowy	[H12]
		Boldyna	[H13, H15]
Langmuira	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{L,max}} \cdot \frac{1}{K_L \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{L,max}} \quad (2)$	Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy	[H3]
		Triclosan	[H3]
		Kwas 1-naftalenooctowy	[H5]
		Kwas indolilo-3-octowy	[H5]
		Kwas indolilo-3-masłowy	[H5]
		Chlorheksydyna	[H6]
		4-Chlorofenol	[H7]
		Kwas chlorogenowy	[H9]
		Kwas kawowy	[H10]

		Diflunisal	[H11, H14]
		Kwas 2-naftoksyoctowy	[H12]
		Boldyna	[H13, H15]
Dubinina-Raduszkiewicza (S-model)	$\ln Q_e = \ln Q_{DR,max} - K_{DR} \left[RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right]^2$ (3)	Chlorheksydyna	[H6]
		Kwas kawowy	[H10]
		Diflunisal	[H11, H14]
		Boldyna	[H13, H15]
Dubinina-Raduszkiewicza (C-model)	$\ln Q_e = \ln Q_{DR,max} - K_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2$ (4)	Kwas kawowy	[H10]
		Diflunisal	[H11]
		Boldyna	[H15]
Tiomkina	$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$ (5)	Kwas kawowy	[H10]
		Diflunisal	[H11]
		Boldyna	[H15]
Dubinina-Astachowa (S-model)	$\ln Q_e = \ln Q_{DA,max} - K_{DA} \left[RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right]^{n_{DA}}$ (6)	Boldyna	[H13, H15]
Dubinina-Astachowa (C-model)	$\ln Q_e = \ln Q_{DA,max} - K_{DA} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^{n_{DA}}$ (7)	Boldyna	[H15]
Redlicha-Petersona	$\ln \left(K_{RP} \frac{C_e}{Q_e} - 1 \right) = \beta \ln C_e + \ln a_{RP}$ (8)	Boldyna	[H15]

Objaśnienia symboli: a_{RP} : stała Redlicha-Petersona ($\text{dm}^3/\text{mg}^\beta$); b_T : stała Tiomkina związana z ciepłem adsorpcji (J g/mol mg); β : wykładnik w równaniu izotermy Redlicha-Petersona; C_e : stężenie równowagowe adsorbentu (mg/dm^3); C_s : rozpuszczalność adsorbentu (mg/dm^3); K_{DA} : stała izotermy Dubinina-Astachowa związana z energią adsorpcji ($\text{mol}^{n_{DA}}/\text{J}^{n_{DA}}$); K_{DR} : stała izotermy Dubinina-Raduszkiewicza związana z energią adsorpcji (mol^2/J^2); K_F : stała Freundlicha ($\text{mg}^{1-1/n} \text{dm}^3/\text{g}$); K_L : stała Langmuira (dm^3/mg); K_{RP} : stała Redlicha-Petersona (dm^3/g); K_T : stała wiązania obliczona w oparciu o izotermę Tiomkina (dm^3/mg); n_{DA} : współczynnik heterogeniczności występujący w równaniu Dubinina-Astachowa; $1/n_F$: wykładnik w równaniu izotermy Freundlicha; $Q_{DA,max}$: maksymalna pojemność adsorpcyjna obliczona z równania izotermy Dubinina-Astachowa (mg/g); $Q_{DR,max}$: maksymalna pojemność adsorpcyjna obliczona z równania izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (mg/g); Q_e : ilość zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi adsorpcyjnej (mg/g); $Q_{L,max}$: maksymalna pojemność adsorpcyjna obliczona z równania izotermy Langmuira (mg/g); R : stała gazowa; T : temperatura (K).

W późniejszych badaniach poświęconych m. in. adsorpcji diflunisalu na różnych typach krzemionek modyfikowanych APTES [H11, H14] oraz adsorpcji boldyny na krzemionkach SBA-16, SBA-15, MCF [H15] oraz PHTS [H13], zastosowano inną metodę szacowania parametrów izoterm, określaną często mianem regresji nieliniowej lub dopasowania nieliniowego. W metodzie tej dąży się do takiej optymalizacji wartości parametrów izoterm (dobieranych np. z wykorzystaniem metod numerycznych), aby zminimalizować wartość tzw. funkcji błędu, która w tym przypadku stanowi kryterium dopasowania stosowanego modelu do danych eksperymentalnych. W przedstawionych pracach, jako funkcję błędu stosowano sumę kwadratów błędów (*sum of the squares of the error*, SSE) [H11, H13], średni błąd

względny (*average relative error*, ARE) [H11, H13, H14] oraz odchylenie standardowe Marquardta (*Marquardt's percent standard deviation*, MPSD) [H13, H15]. Analizę dopasowania nieliniowego realizowano z użyciem arkusza kalkulacyjnego Microsoft® Excel oraz dodatku *solver*. W tabeli 5 przedstawiono nieliniowe równania izoterm (9)-(16) zastosowanych do matematycznego ujęcia procesu adsorpcji wybranych substancji biologicznie czynnych. Wartości parametrów tych izoterm oszacowano stosując podane funkcje błęd. W pewnym ogólnym ujęciu wartość funkcji błęd stanowi miarę rozbieżności pomiędzy rzeczywistymi wartościami pojemności adsorpcyjnej sorbentu, a wartościami pojemności adsorpcyjnej, obliczonymi przy zadanych (oszacowanych) wartościach parametrów izoterm.

Tabela 5. Nieliniowe postacie izoterm, stosowane do opisu procesu adsorpcji wybranych substancji

Typ izoterm	Równanie izoterm	Funkcja błęd	Adsorbowana substancja	Literatura
Freundlicha	$Q_e = K_F \cdot C^{1/n_F}$ (9)	SSE, ARE	Diflunisal	[H11]
		SSE, ARE, MPSD	Boldyna	[H13]
		MPSD	Boldyna	[H15]
Langmuira	$Q_e = \frac{Q_{L,max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ (10)	SSE, ARE	Diflunisal	[H11]
		ARE	Diflunisal	[H14]
		SSE, ARE, MPSD	Boldyna	[H13]
		MPSD	Boldyna	[H15]
Dubinina-Raduszkiewicza (S-model)	$Q_e = Q_{DR,max} \cdot e^{-K_{DR} \left[RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right]^2}$ (11)	SSE, ARE	Diflunisal	[H11]
		ARE	Diflunisal	[H14]
		SSE, ARE, MPSD	Boldyna	[H13]
		MPSD	Boldyna	[H15]
Dubinina-Raduszkiewicza (C-model)	$Q_e = Q_{DR,max} \cdot e^{-K_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2}$ (12)	SSE, ARE	Diflunisal	[H11]
		MPSD	Boldyna	[H15]
Tiomkina	$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e)$ (13)	SSE, ARE	Diflunisal	[H11]
		MPSD	Boldyna	[H15]
Dubinina-Astachowa (S-model)	$Q_e = Q_{DR,max} \cdot e^{-K_{DR} \left[RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right]^{n_{DA}}}$ (14)	SSE, ARE, MPSD	Boldyna	[H13]
		MPSD	Boldyna	[H15]
Dubinina-Astachowa (C-model)	$Q_e = Q_{DR,max} \cdot e^{-K_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^{n_{DA}}}$ (15)	MPSD	Boldyna	[H15]
Redlicha-Petersona	$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^\beta}$ (16)	MPSD	Boldyna	[H15]

Objaśnienia skrótów: ARE: średni błąd względny (*average relative error*); MPSD: odchylenie standardowe Marquardta (*Marquardt's percent standard deviation*); SSE: suma kwadratów błędów (*sum of the squares of the error*); objaśnienia symboli podobnie jak w tabeli 4.

W przypadku opisu adsorpcji boldyny na mezoporowatej krzemionce PHTS zastosowano tzw. metodę sumy znormalizowanych błędów (*sum of the normalized errors*, SNE), pozwalającą na wyłonienie najwłaściwszej funkcji błęd (spośród kilku stosowanych) użytej

do optymalizacji parametrów izoterm. Metoda ta pozwala na oszacowanie wartości parametrów izoterm, które nie są obciążone błędem wynikającym z użycia tylko jednego typu funkcji błędu, i umożliwia wyłonienie izoterm, która najlepiej opisuje proces adsorpcji danej substancji [31,32].

Równanie izoterm adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza, które związane jest z potencjałem adsorpcyjnym Polanyiego ε (J/mol) rozpatrywane było w dwóch wariantach metodologicznych [33]. W pierwszym z nich, tzw. S-modelu [równania (3) i (11)], opartym na założeniach potencjałowej teorii adsorpcji Polanyiego, stosowano parametr ε obliczony zgodnie z równaniem:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (17)$$

w którym: C_s (mg/dm³), C_e (mg/dm³) oznaczają odpowiednio, rozpuszczalność adsorbentu oraz jego stężenie w stanie równowagi adsorpcyjnej. R (J/ mol K) i T (K) określają odpowiednio, stałą gazową oraz temperaturę bezwzględną.

W drugim przypadku, tzw. C-modelu [równania (4) i (12)], potencjał ten obliczano z równania mającego charakter empiryczny:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (18)$$

Warto zaznaczyć, że w większości prac poświęconych adsorpcji substancji organicznych oraz jonów metali na porowatych sorbentach, autorzy stosują równanie izoterm Dubinina-Raduszkiewicza oparte jedynie na modelu empirycznym potencjału adsorpcyjnego (18), które nie uwzględnia rozpuszczalności adsorbentu.

Izotermę Dubinina-Astachowa, podobnie jak model Dubinina-Raduszkiewicza rozpatrywano zarówno jako funkcję ujmującą potencjał adsorpcyjny w świetle teorii potencjałowej (S-model), jak i ten empiryczny (C-model) [odpowiednio równania (6) i (14), (7) i (15)].

Przeprowadzone analizy z zastosowaniem regresji liniowej wykazały, że w przypadku adsorpcji kwasów karboksylowych (kwas 1-naftalenoctowy, kwas indolilo-3-octowy, kwas indolilo-3-masłowy, kwas chlorogenowy, kwas kawowy, kwas 2-naftoksyoctowy, diflunisal) prowadzonej w środowisku 2-propanolu na krzemionkach modyfikowanych czynnikami o charakterze zasadowym (APTES lub AEAPTMS), model izoterm Langmuira (2) lepiej opisuje proces adsorpcji tych substancji, aniżeli równanie Freundlicha (1) [H5, H9, H10-H12], co przejawiało się większymi wartościami współczynników korelacji przypisanych temu pierwszemu modelowi izoterm. Ponadto w pracach [H11] i [H10], poświęconych odpowiednio adsorpcji diflunisalu na czterech mezoporowatych krzemionkach (SBA-16, SBA-15, PHTS, MCF) modyfikowanych APTES, oraz adsorpcji kwasu kawowego na krzemionkach SBA-15 oraz MCF modyfikowanych APTES lub AEAPTMS, wykazano, że równanie izoterm Tiomkina (5) w postaci zlinearyzowanej również dobrze opisuje proces

adsorpcji wspomnianych substancji. W tym przypadku wartość współczynnika korelacji r^2 mieściła się w granicach od 0,95 do 0,99. Warto zauważyć, że zarówno izoterma Langmuira, jak i Tiomkina dość dobrze opisują procesy chemisorpcji [34]. Wobec przedstawionych faktów stwierdzić można, że modyfikacja powierzchni krzemionek zarówno z użyciem APTES lub AEAPTMS skutkuje powstaniem centrów adsorpcji, które przyczyniają się do powstania dość silnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a adsorbentem. W tych samych pracach [H10, H11] wykazano, że izoterma Dubinina-Raduszkiewicza nawiązująca do potencjałowej teorii adsorpcji (3) (S-model) lepiej opisuje proces adsorpcji, aniżeli jej empiryczny odpowiednik (4) (C-model). Zaobserwowano również, że wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej mezoporowatych krzemionek, obliczone z równania Dubinina-Raduszkiewicza (zarówno z S-modelu, jak i C-modelu) zdają się być nieco większe w odniesieniu do pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej z równania Langmuira. Jest to szczególnie widoczne w przypadku stosowania empirycznego modelu izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (C-modelu). Ten właśnie typ izotermy charakteryzował się także nieco mniejszymi wartościami współczynnika korelacji r^2 , aniżeli S-model [H10, H11]. Znacznie większe wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej, obliczonej na podstawie izotermy Dubinina-Raduszkiewicza, aniżeli Langmuira były także zaobserwowane przez innych autorów [35]. Zjawisko to tłumaczone jest niedoszacowaniem wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej, które wynika z założeń modelu Langmuira [35]. Warto zaznaczyć, że w omawianych przypadkach dotyczących adsorpcji diflunisu [H11] oraz kwasu kawowego [H10] maksymalna pojemność adsorpcyjna mezoporowatych krzemionek wobec tych adsorbatów, wyznaczona z równania izotermy Langmuira (2) pokrywała się jednak z plateau izotermy doświadczalnej.

Interesujący wydaje się także proces adsorpcji silnie zasadowej cząsteczki chlorheksydyny (w środowisku acetonitrylu) na różnych typach mezoporowatych krzemionek (SBA-15, granulowanym materiale SBA-15, PHTS, SBA-16, MCF) oraz nieporowatej krzemionce użytej jako adsorbent porównawczy [H6]. Wykazano, że w przypadku wszystkich typów stosowanych sorbentów proces adsorpcji tej substancji przeciwbakteryjnej najlepiej opisuje równanie izotermy Langmuira (2). Zaobserwowano również, że w przypadku materiałów o największej objętości porów (SBA-15 oraz MCF), wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczone z równania Dubinina-Raduszkiewicza (S-modelu) były znacznie większe (dwukrotnie) od tych oszacowanych z równania Langmuira. W przypadku pozostałych adsorbentów wartości tego parametru różniły się nieznacznie [H6].

W pracach [H11] oraz [H13, H15], poświęconych odpowiednio adsorpcji diflunisu na mezoporowatych sitach molekularnych SBA-16, SBA-15, PHTS, MCF funkcjonalizowanych grupami 3-aminopropylowymi oraz adsorpcji alkaloidu boldyny na tych samych typach krzemionek, poza wyznaczeniem wartości parametrów izoterm metodą regresji liniowej, dokonano tego stosując także dopasowanie nieliniowe.

Podczas przeprowadzonej optymalizacji (metoda dopasowania nieliniowego) wartości parametrów izoterm opisujących adsorpcję diflunisu [H11], wykazano pewne różnice w dopasowaniu modeli matematycznych (9)-(13) do danych doświadczalnych, w zależności od rodzaju użytej funkcji błędu (SSE lub ARE). Przyjęcie najmniejszej wartości funkcji SSE jako kryterium dopasowania podczas doboru wartości parametrów izoterm pozwoliło uszeregować te najlepiej opisujące proces adsorpcji w następującej kolejności, począwszy od najlepiej dopasowanej: izoterma Tiomkina, Dubinina-Raduszkiewicza (S-model) oraz Langmuira. Natomiast zastosowanie funkcji ARE jako kryterium dopasowania pozwoliło

wyłączyć szereg: izoterma Langmuira, Tiomkina oraz Dubinina-Raduszkiewicza (S-model). W obu przypadkach zarówno izoterma Dubinina-Raduszkiewicza (C-model) oraz Freundlicha wykazywały największe wartości funkcji błędu. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że zastosowanie funkcji ARE skutkowało otrzymaniem identycznego „porządku dopasowania” modelowych izoterm, jak miało to miejsce w przypadku zastosowania metody regresji liniowej [H11]. Ponadto zaobserwowano, że podczas stosowania metody optymalizacji nieliniowej, zmniejsza się rozbieżność, pomiędzy wartościami pojemności adsorpcyjnej krzemionek, wyznaczonymi z równania Langmuira, a tymi, oszacowanymi z izoterm Dubinina-Raduszkiewicza [H11].

W pracy poświęconej adsorpcji boldyny [H13] na czystej krzemionce PHTS, także oszacowano wartości parametrów izoterm z użyciem regresji liniowej oraz optymalizacji nieliniowej (SSE, ARE, MPSD). Jednak w tym przypadku zastosowano metodę sumy znormalizowanych błędów (SNE), jako kryterium doboru odpowiedniego równania izoterm. Metoda ta pozwala w sposób jednoznaczny wskazać najodpowiedniejszą funkcję błędu, stosowaną do estymacji wartości parametrów danej izoterm. Podczas przeprowadzonych analiz wartości funkcji błędów dowiedziono, że optymalizacja nieliniowa jest właściwsza do szacowania wartości parametrów izoterm (bez względu na zastosowaną funkcję błędu), aniżeli regresja liniowa. Maksymalna pojemność adsorpcyjna krzemionki PHTS wobec boldyny, wyznaczona w oparciu o najlepiej dopasowane funkcje nieliniowe mieściła się w granicach od 178 do 311 mg/g. Te skrajne wartości przypisane są odpowiednio izotermie Dubinina-Raduszkiewicza (S-model, SSE) oraz Dubinina-Astachowa (S-model, MPSD) [H13]. Z kolei w pracy [H15] dotyczącej adsorpcji tego samego alkaloidu wykazano, że izoterma Dubinina-Astachowa (S-model) najlepiej opisuje proces adsorpcji boldyny na czystych krzemionkach SBA-16, SBA-15 oraz MCF, bez względu na metodologię wyznaczania parametrów izoterm. W przypadku tych samych struktur, lecz modyfikowanych grupami sulfonowymi, stosowanie regresji liniowej pozwoliło wyłączyć izotermę Langmuira, jako tę, która najlepiej opisuje proces adsorpcji, podczas gdy przeprowadzona analiza dopasowania nieliniowego wskazała na izotermę Tiomkina. Na uwagę zasługuje fakt, że zarówno izoterma Langmuira, jak i Tiomkina dobrze opisują proces chemisorpcji [34], o czym już wspomniano wcześniej, przeto przeprowadzone obliczenia wskazują na taki właśnie charakter oddziaływań boldyny z powierzchnią krzemionek modyfikowanych grupami sulfonowymi.

Podsumowując tę część pracy, stwierdzić można, że izotermy Langmuira, Tiomkina oraz Dubinina-Raduszkiewicza (S-model) dobrze opisują proces adsorpcji większości badanych substancji na modyfikowanych sorbentach. Równanie izoterm adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza (C-model), uwzględniające potencjał Polanyiego obliczony z równania empirycznego (18) w mniejszym stopniu nadaje się do opisu procesu adsorpcji, aniżeli model uwzględniający rozpuszczalność adsorbentu [H10, H11]. Znajduje to swoje odzwierciedlenie zarówno w mniejszych wartościach współczynników korelacji oraz większych wartościach funkcji błędu, przypisanych tej pierwszej formie izoterm. W kolejnych częściach tego opracowania przedstawione zostaną bardziej szczegółowe informacje dotyczące procesu adsorpcji, uzyskane między innymi na podstawie analizy parametrów zaprezentowanych izoterm. Otrzymane wyniki, stanowiąc będą niejako podstawę do dalszych rozważań dotyczących np. znaczenia struktury adsorbentu w procesie adsorpcji, określenia typu adsorpcji oraz rodzaju oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbentem, na podstawie oszacowanej wartości energii adsorpcji.

4.3.4.3. Wpływ struktury krzemionki oraz właściwości adsorbentu na proces adsorpcji

Podczas przeprowadzonych badań, dotyczących adsorpcji substancji biologicznie czynnych na różnych typach mezoporowatych krzemionek, wykazano, że zarówno pojemność adsorpcyjna, jak i dostępność centrów adsorpcyjnych danego sorbentu zależą od jego struktury. W związku z tym, że stosowane krzemionki różniły się nieznacznie zawartością wprowadzonych grup funkcyjnych, w celu dokonania porównania ich właściwości adsorpcyjnych, posłużono się wartością stosunku molowego ilości cząsteczek adsorbentu związanego na powierzchni krzemionki (n_{ads}) do zawartości grup funkcyjnych tej ostatniej (n_f). Wartość tego parametru obliczono stosując poniższe równanie:

$$\frac{n_{ads}}{n_f} = \frac{Q_{L,max} \cdot 10^{-3}}{Q_f \cdot M_{ads}} \quad (19)$$

w którym: $Q_{L,max}$ oznacza maksymalną pojemność adsorpcyjną krzemionki, obliczoną w oparciu o izotermę Langmuira (mg/g), Q_f oznacza zawartość grup funkcyjnych adsorbentu (mol/g), zaś M_{ads} określa masę molową adsorbentu (g/mol).

Wartość tego parametru, pozwala ocenić w sposób jednoznaczny stopień „wykorzystania” centrów adsorpcyjnych badanych krzemionek przez dany adsorbat. W tabeli 6 przedstawiono wartości stosunku n_{ads}/n_f obliczonego dla różnych typów krzemionek modyfikowanych APTES oraz wybranych kwasów karboksylowych, których adsorpcję prowadzono w środowisku 2-propanolu. W tabeli uwzględniono także masę molową adsorbentów oraz wartość ich stałej dysocjacji (wyrażonej jako pK_a).

Tabela 6. Wpływ struktury adsorbentów modyfikowanych APTES na wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f

Adsorbent	Adsorbat	Masa molowa adsorbentu (g/mol)	n_{ads}/n_f	Literatura	Stała dysocjacji adsorbentu*	
					(pK_a)	Lit.
SBA-16	Kwas indolilo-3-octowy	175,18	0,24	[H5]	4,7	[36]
	Kwas 1-naftalenoctowy	186,21	0,19	[H5]	4,2	[37]
	Kwas indolilo-3-masłowy	203,24	0,17	[H5]	4,8	[38]
	Diflunisal	250,20	0,21	[H11]	3,3	[29]
SBA-15	Kwas indolilo-3-octowy	175,18	0,53	[H5]	4,7	[36]
	Kwas kawowy	180,16	0,41	[H10]	4,4	[39]
	Kwas 1-naftalenoctowy	186,21	0,43	[H5]	4,2	[37]
	Kwas 2-naftoksyoctowy	202,21	0,57	[H12]	---	---
	Kwas indolilo-3-masłowy	203,24	0,35	[H5]	4,8	[38]
	Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy	221,04	1,02	[H3]	2,6	[40]
	Diflunisal	250,20	0,57	[H11]	3,3	[29]
	Kwas chlorogenowy	354,31	0,50	[H9]	3,4	[41]

PHTS	Kwas indolilo-3-octowy	175,18	0,26	[H5]	4,7	[36]
	Kwas 1-naftalenoctowy	186,21	0,24	[H5]	4,2	[37]
	Kwas indolilo-3-masłowy	203,24	0,19	[H5]	4,8	[38]
	Diflunisal	250,20	0,34	[H11]	3,3	[29]
MCF	Kwas indolilo-3-octowy	175,18	0,58	[H5]	4,7	[36]
	Kwas kawowy	180,16	0,49	[H10]	4,4	[39]
	Kwas 1-naftalenoctowy	186,21	0,51	[H5]	4,2	[37]
	Kwas indolilo-3-masłowy	203,24	0,39	[H5]	4,8	[38]
	Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy	221,04	1,13	[H3]	2,6	[40]
	Diflunisal	250,20	0,63	[H11]	3,3	[29]
	Kwas chlorogenowy	354,31	0,53	[H9]	3,4	[41]
MCM-41	Diflunisal	250,20	0,66	[H14]	3,3	[29]
Aerosil®	Diflunisal	250,20	0,71	[H14]	3,3	[29]

*Podane wartości pK_a dotyczą pierwszego stopnia dysocjacji (grupy karboksylowej)

Wyniki przeprowadzonej analizy pozwalają stwierdzić, że materiały mezoporowate odznaczające się najmniejszą objętością porów (SBA-16, PHTS) wykazują najmniejszą wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f spośród wszystkich stosowanych krzemionek, która mieściła się w przedziałach od 0,17 do 0,24 oraz od 0,19 do 0,34, odpowiednio dla modyfikowanych adsorbentów SBA-16 i PHTS. Zjawisko tak niskiej dostępności centrów adsorpcyjnych dla cząsteczek adsorbatów będących kwasami karboksylowymi o podobnej mocy wynikać może z geometrii porów badanych adsorbentów. Materiał SBA-16 posiada trójwymiarowy system dość wąskich kanałów [4], podczas gdy krzemionka PHTS charakteryzuje się układem równoległych mezoporowatych kanałów (podobnie jak krzemionka SBA-15), które są częściowo zablokowane przez nanocząstki krzemionki [4]. W przypadku materiałów mezoporowatych SBA-15 oraz MCF, odznaczających się znacznie większą objętością porów aniżeli poprzednie sita molekularne, wartość ułamka n_{ads}/n_f mieściła się w przedziałach odpowiednio od 0,35 do 1,02 oraz od 0,39 do 1,13. Wartości tego stosunku przekraczające jedność (adsorpcja kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego), można uznać za nieco przeszacowane, ponieważ oddziaływanie cząsteczki kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego zawierającego jedną grupę karboksylową z podstawnikiem 3-aminopropylowym „wymusza” stechiometrię 1:1. Nie należałoby także wykluczyć oddziaływań grupy eterowej cząsteczki adsorbentu z grupami silanolowymi krzemionki, co w konsekwencji mogłoby zwiększyć wartość tego stosunku.

Analiza porównawcza adsorpcji kwasów 1-naftalenoctowego, indolilo-3-octowego, oraz indolilo-3-masłowego odznaczających się podobną wartością stałej dysocjacji na krzemionkach SBA-15, MCF, SBA-16 oraz PHTS wykazała, że wartość stosunku n_{ads}/n_f z reguły malała wraz ze wzrostem masy molowej adsorbentu [H5].

Warto jednak zaznaczyć, że podczas adsorpcji diflunisalu [H11] oraz kwasu chlorogenowego [H9], które charakteryzują się większą masą molową aniżeli auksyny, odnotowano nieco większe wartości stosunku n_{ads}/n_f . Substancje te odznaczają się jednak silniejszymi właściwościami kwasowymi aniżeli wspomniane czynniki wzrostu roślin, co mogłoby częściowo tłumaczyć większą wartość wyznaczanego parametru, np. za sprawą silniejszych oddziaływań adsorbent-adsorbent.

Na najwyższą wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f zaobserwowaną w procesie adsorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego mogą mieć wpływ dwa czynniki. Pierwszym z nich jest znaczna kwasowość tego adsorbentu ($pK_a = 2,6$), największa spośród wszystkich adsorbowanych substancji. Drugim czynnikiem może być sama struktura tego związku, który posiada pojedynczy pierścień aromatyczny, co w konsekwencji nie doprowadza do tak znaczącej zawady przestrzennej, jak to może mieć miejsce podczas adsorpcji auksyn (struktury dwupierścieniowe) [H5], kwasu chlorogenowego, który jest estrem kwasu kawowego o sztywnej strukturze [H9] lub diflunisu będącego pochodną bifenylu [H11].

Podczas adsorpcji tych samych substancji [H5, H9-H11] na modyfikowanych krzemionkach SBA-15 oraz MCF nie odnotowano znaczących różnic wartości omawianego parametru, pomimo dwukrotnie większej objętości porów materiału MCF, aniżeli krzemionki SBA-15.

Interesujące wydaje się to, że podczas adsorpcji diflunisu na mezoporowatej krzemionce MCM-41 modyfikowanej grupami 3-aminopropylowymi, również obserwowano znaczną wartość stosunku n_{ads}/n_f [H14]. Wartość tego parametru była nawet nieco większa niż w przypadku modyfikowanych krzemionek SBA-15, czy MCF [H11]. Adsorbent ten odznacza się mniejszą średnicą oraz objętością porów od wspomnianych krzemionek. W porównaniu z nimi wykazuje także nieco większą powierzchnię właściwą po procesie modyfikacji, co w tym przypadku może odgrywać kluczową rolę (możliwa jest np. adsorpcja na zewnętrznej powierzchni cząstek krzemionki). Warto zaznaczyć, że spośród wszystkich typów krzemionek wyszczególnionych w tabeli 6, największą wartością stosunku n_{ads}/n_f odznaczała się modyfikowana nieporowata krzemionka (Aerosil®). Wyniki te, wskazując mogą na istnienie pewnej zawady przestrzennej ograniczającej wiązanie adsorbentu wewnątrz mezoporowatych kanałów. Zjawisko to uwidoczniło się w najmniejszym stopniu podczas adsorpcji diflunisu na sferycznej powierzchni Aerosilu® [H14].

Podczas studiów poświęconych adsorpcji chlorheksydyny (w środowisku acetonitrylu) na powierzchni niemodyfikowanych mezoporowatych krzemionek wykazano, że wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f mieściła się w granicach od 0,05 do 0,32 i wzrastała według następującego porządku adsorbentów: SBA-16 < SBA-15 (granulowany, poddany kompresji) < SBA-15 ≈ PHTS ≈ MCF < Aerosil® [H6]. Kierunek zmian wartości tego parametru był więc podobny do tego, jaki obserwowano podczas adsorpcji diflunisu [H11, H14] na powierzchni krzemionek modyfikowanych grupami 3-aminopropylowymi, z tą tylko różnicą, że czysta krzemionka PHTS odznaczała się zbliżoną wartością tego parametru do materiału SBA-15. Należy jeszcze zaznaczyć, że w przypadku czystych krzemionek, rolę centrów adsorpcji (grup funkcyjnych) pełniły wolne grupy silanolowe. Wartości parametru n_{ads}/n_f wyznaczone dla chlorheksydyny [H6] wydają się jednak bardzo niskie w porównaniu z innymi substancjami adsorbowanymi na krzemionkach modyfikowanych APTES (np. diflunisalem) [H11]. Niska wartość tego stosunku molowego może wynikać z właściwości cząsteczki samej chlorheksydyny, która posiada pięć miejsc wiążących protony, którym przypisuje się kolejno następujące wartości pK_a 10,15, 9,55, 3,10, 2,50 oraz -4,46 [28]. Dwie pierwsze wartości pK_a odpowiadające początkowym etapom protonacji cząsteczki chlorheksydyny mają znaczenie praktyczne w omawianych warunkach doświadczalnych, przeto słuszne wydaje się wyrażenie stechiometrii wiązania tego adsorbentu przez grupy silanolowe jako 1:2 [H6], co tłumaczyłoby tak niską wartość stosunku n_{ads}/n_f .

Spośród wspomnianych już czynników wpływających na stopień „wykorzystania” centrów adsorpcyjnych mezoporowatych krzemionek przez adsorbat, takich jak typ struktury adsorbentu, czy stała dysocjacji adsorbentu, należałoby jeszcze wskazać znaczenie samych centrów adsorpcji (grup funkcyjnych) krzemionki. W tabeli 7 przedstawiono porównanie wartości stosunku molowego n_{ads}/n_f , uwzględniające zarówno typ adsorbentu, jak i rodzaj wprowadzonej grupy funkcyjnej. Proces adsorpcji wyszczególnionych substancji prowadzony był w tym samym rozpuszczalniku (2-propanolu). Wykazano znacznie większą wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f w przypadku adsorpcji 2,4-D na adsorbencie modyfikowanym grupami 3-aminopropylowymi, niż pochodną mocznika [H3]. Zjawisko to jest prawdopodobnie związane z większą zasadowością tych pierwszych grup funkcyjnych. Jednak w przypadku adsorpcji triclosanu, różnice te są słabiej zaznaczone, prawdopodobnie ze względu na bardzo słabe właściwości kwasowe tego adsorbentu ($pK_a = 8,1$ [42]). Zaobserwowano także, że krzemionki funkcjonalizowane pochodną etylenodiaminy zawierającą dwie grupy aminowe (I- i II-rzędową) wykazują znacznie większą pojemność adsorpcyjną, a tym samym wyższą wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f , w porównaniu z adsorbentami modyfikowanymi grupami 3-aminopropylowymi [H10].

Tabela 7. Wpływ modyfikacji powierzchni adsorbentu na wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f

Adsorbat	Adsorbent	Grupa funkcyjna adsorbentu	n_{ads}/n_f	Literatura
Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy	SBA-15	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	1,02	[H3]
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-NH ₂	0,29	
	MCF	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	1,13	
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-NH ₂	0,25	
Triclosan	SBA-15	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,12	[H3]
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-NH ₂	0,07	
	MCF	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,13	
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-NH ₂	0,09	
Kwas kawowy	SBA-15	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,41	[H10]
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,72	
	MCF	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,49	
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	0,70	

Podsumowując tę część badań, stwierdzić można, że materiały o najmniejszej objętości porów odznaczają się najmniejszą dostępnością centrów adsorpcyjnych dla adsorbowanych substancji, ze względu na zawadę przestrzenną. Wykazano, że na wartość stosunku molowego n_{ads}/n_f wpływa także struktura adsorbentu oraz wartość jego stałej dysocjacji. Ponadto zaobserwowano, że materiały SBA-15 oraz MCF charakteryzują się podobnymi właściwościami adsorpcyjnymi, o ile ich powierzchnie modyfikowano tym samym trialkoksyilanem.

4.3.4.4. Wpływ rozpuszczalnika na proces adsorpcji

W pracach [H2, H6, H10, H13, H15] przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu stosowanego rozpuszczalnika na proces adsorpcji wybranych substancji biologicznie czynnych. Celem tej części badań był przede wszystkim dobór takiego rozpuszczalnika, który zapewniłby należyłą rozpuszczalność adsorbentu oraz sprzyjałby procesowi jego adsorpcji. W pracy [H2] wykazano wpływ polarności rozpuszczalnika na proces adsorpcji amidu kwasu nikotynowego (witaminy PP) na czystej oraz modyfikowanej różnymi grupami funkcyjnymi krzemionce SBA-15. Dowiedziono, że w przypadku stosowania rozpuszczalników amfiprotycznych (metanol, 2-propanol, 1-pentanol), ilość zaadsorbowanej witaminy PP wzrastała wraz ze zmniejszaniem się ich polarności, bez względu na modyfikację adsorbentu. Wykazano także, że zastosowanie octanu etylu (rozpuszczalnik słabo polarny) oraz acetonitrylu (rozpuszczalnik polarny, aprotyczny) pozwoliło osiągnąć największą ilość zaadsorbowanej witaminy (~80 mg/g) na czystej mezoporowatej krzemionce SBA-15. W przypadku adsorpcji amidu kwasu nikotynowego na krzemionce modyfikowanej silnie kwasowymi grupami sulfonowymi, najkorzystniejsze okazało się użycie 1-pentanolu, octanu etylu oraz acetonitrylu jako rozpuszczalników. Wówczas ilość zaadsorbowanej witaminy PP wyniosła odpowiednio 119, 108 oraz 95 mg/g [H2].

Zaobserwowano także, że zastosowanie acetonitrylu podczas adsorpcji chlorheksydyny na różnych typach mezoporowatych krzemionek, pozwoliło osiągnąć nieco większą wydajność tego procesu, aniżeli użycie metanolu [H6]. Obserwowane różnice wydajności adsorpcji, wynikające z użycia dwóch rozpuszczalników zależały także od typu krzemionkowego adsorbentu oraz początkowego stężenia adsorbentu. Metanol oraz acetonitryl odznaczają się wprawdzie podobną polarnością, jednak to właśnie aprotyczność acetonitrylu wydaje się być przyczyną większej wydajności adsorpcji tej substancji przeciwbakteryjnej [H6]. Podobne zjawisko zaobserwowano podczas adsorpcji boldyny na niemodyfikowanej krzemionce PHTS. W badaniach tych wykazano znacznie większą wydajność adsorpcji tego alkaloidu w przypadku, gdy jako rozpuszczalnik stosowano acetonitryl, aniżeli 2-propanol [H13]. Podobne obserwacje przedstawiono także w pracy [H15] dotyczącej adsorpcji tego samego alkaloidu na czystych krzemionkach SBA-16, SBA-15 oraz MCF. Znane i dobrze opisane w literaturze jest istnienie oddziaływań wodorowych pomiędzy cząsteczkami amfiprotycznego adsorbentu (metanol, woda) a grupami silanolowymi krzemionki [43]. W obliczu tego faktu stwierdzić można, że zastosowanie rozpuszczalnika aprotycznego warunkuje powstanie silniejszych oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbentem, podczas gdy rozpuszczalnik amfiprotyczny (metanol, 2-propanol) może oddziaływać z centrami adsorpcyjnymi czystej krzemionki poprzez wspomniane wyżej oddziaływania, ograniczając tym samym ich dostępność dla właściwego adsorbentu. Wykazano także, mniejsze znaczenie rodzaju stosowanego rozpuszczalnika na wydajność adsorpcji boldyny, w przypadku użycia adsorbentów SBA-16, SBA-15, MCF funkcjonalizowanych silnie kwasowymi centrami adsorpcji (grupy sulfonowe) [H15].

Podczas innych badań [H10], poświęconych tym razem adsorpcji kwasu kawowego na mezoporowatych krzemionkach SBA-15 i MCF modyfikowanych APTES oraz AEAPTMS, wykazano wpływ zawartości wody w mieszaninie 2-propanol-woda na wydajność adsorpcji tego przeciwutleniacza. Dowiedziono, że wzrost zawartości wody powyżej 10% (v/v) powodował stopniowy spadek wydajności adsorpcji kwasu kawowego, bez względu na typ stosowanego sorbentu oraz rodzaj modyfikacji jego powierzchni. Wykazano jednak, że

krzemionki SBA-15 i MCF, których powierzchnię funkcjonalizowano pochodną etylenodiaminy (AEAPTMS) wykazywały nieco większą wydajność adsorpcji tej substancji, w porównaniu z tymi adsorbentami funkcjonalizowanymi grupami 3-aminopropylowymi [H10]. Wyniki przeprowadzonych badań mogą być przydatne z punktu widzenia zastosowania ww. adsorbentów w procesie pozyskiwania (zateżniania) kwasu kawowego lub substancji o podobnych właściwościach np. z ekstraktów wodno-alkoholowych surowców farmakognostycznych. W tej samej pracy przedstawiono również wyniki badań dotyczących wpływu innych rozpuszczalników (poza 2-propanolem), takich jak 1-pentanol, czy octan etylu na wydajność adsorpcji kwasu kawowego. Dowiedziono, że zastosowanie zarówno 1-pentanolu, jak i octanu etylu skutkowało nieznacznie mniejszą wydajnością adsorpcji (rzędu kilku procent) tego przeciwutleniacza, w porównaniu z procesem, prowadzonym w środowisku 2-propanolu [H10]. W tym miejscu warto zaznaczyć, że użycie 2-propanolu podczas adsorpcji kwasów karboksylowych (auksyny, kwas chlorogenowy, kwas kawowy, diflunisal) na mezoporowatych krzemionkach modyfikowanych APTES zapewniało na ogół bardzo dobrą wydajność tego procesu, przekraczającą nawet 90% w warunkach niskich stężeń początkowych adsorbentu [H3, H5, H9-H12].

Dobór właściwego rozpuszczalnika odgrywa istotne znaczenie w przypadku użycia mezoporowatych krzemionek w procesie wzbogacania (zateżniania) adsorbentu oraz formułowaniu systemów dostarczania substancji leczniczych. W tym ostatnim przypadku szczególnie ważne jest osiągnięcie możliwie najwyższej zawartości substancji leczniczej w mezoporowatej matrycy. Podczas przeprowadzonych badań wykazano, że stosowanie rozpuszczalnika aprotycznego lub o niskiej polarności, w przeciwieństwie do rozpuszczalników amfiprotycznych (alkohole) zapewnia wysoką wydajność adsorpcji zasad organicznych na czystych mezoporowatych krzemionkach. Dowiedziono również, że zastosowanie 2-propanolu skutkuje wysoką wydajnością adsorpcji kwasów karboksylowych na krzemionkach modyfikowanych grupami 3-aminopropylowymi. Znaczenie polarności rozpuszczalnika stosowanego w procesie adsorpcji podkreślają także Charnay i współpr. [44] w pracy poświęconej adsorpcji i uwalnianiu ibuprofenu z mezoporowatej krzemionki MCM-41.

4.3.4.5. Ocena charakteru oddziaływań adsorbent-adsorbent

Przedmiotem części prac badawczych była także ocena charakteru oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Podczas określania natury oddziaływań, wykorzystano zarówno modelowe izotermie Dubinina-Raduszkiewicza oraz Dubinina-Astachowa, jak i wyniki badań spektroskopowych w zakresie podczerwieni. Wspomniane izotermie adsorpcji umożliwiają obliczenie tzw. średniej energii adsorpcji, której wartość wskazuje na fizyczny ($E < 8$ kJ/mol) lub chemiczny ($E > 8$ kJ/mol) charakter oddziaływań cząsteczek adsorbentu z powierzchnią adsorbentu [33,45].

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że energia adsorpcji chlorheksydyny na różnych mezoporowatych krzemionkach, oszacowana w oparciu o równanie Dubinina-Raduszkiewicza, mieściła się w zakresie od 8,6 do 12,8 kJ/mol [H6]. Wartości te wskazują na jonowy charakter oddziaływań pomiędzy cząsteczkami chlorheksydyny a powierzchnią krzemionki pokrytej grupami silanolowymi. Ten typ oddziaływań został także potwierdzony w badaniach spektroskopowych, w których wykazano protonację grup biguanidynowych

cząsteczki adsorbentu. Warto również zaznaczyć, że spośród wszystkich mezoporowatych krzemionek stosowanych podczas badań (SBA-15, krzemionka SBA-15 poddana procesowi granulacji, PHTS, SBA-16, MCF), największą wartość energii adsorpcji odnotowano dla adsorbentu o najmniejszej średnicy porów (SBA-16). Wyniki tych analiz znalazły także swoje potwierdzenie w wartości stałej Langmuira, która była największa dla układu chlorheksydyna-krzemionka SBA-16, co wskazuje na najsilniejsze powinowactwo adsorbentu do tego adsorbentu [H6]. Przeprowadzone badania porównawcze adsorpcji chlorheksydyny na nieporowatej krzemionce wykazały nieco mniejszą średnią energię adsorpcji (~7 kJ/mol) oraz znacznie mniejszą zmianę entalpii swobodnej adsorpcji w porównaniu z materiałami mezoporowatymi [H6]. W przypadku adsorpcji boldyny na czystej mezoporowatej krzemionce PHTS [H13] oszacowana energia adsorpcji zależała o przyjętego modelu obliczeń. Wartości tego parametru, obliczone z równania Dubinina-Astachowa (S-model) oraz Dubinina-Raduszkiewicza (S-model) wyniosły odpowiednio 2,8 i 4,5 kJ/mol, przeto obie metody wskazują na fizyczny charakter oddziaływań tego alkaloidu z grupami silanolowymi. Podczas przeprowadzonych badań adsorpcji tej samej substancji na powierzchni czystych krzemionek SBA-16, SBA-15 oraz MCF wykazano, że wartości energii adsorpcji (izoterma Dubinina-Astachowa, S-model) były podobne i mieściły się w przedziale od 2,6 do 3,9 kJ/mol w zależności od typu adsorbentu [H15]. Mniejsze wartości średniej energii adsorpcji boldyny na krzemionce PHTS, w porównaniu z chlorheksydyną (10,6 kJ/mol [H6]), można prawdopodobnie wytłumaczyć pewnymi różnicami w protonacji cząsteczek obu zasad organicznych, zwłaszcza, że oba związki były adsorbowane w środowisku tego samego rozpuszczalnika (acetonitryl). Chlorheksydyna odznacza się znacznie silniejszymi właściwościami zasadowymi ($pK_{a1} = 10,15$, $pK_{a2} = 9,55$ [28]), aniżeli boldyna ($pK_a = 6,90$ [46]). Wykazano także, że średnia energia adsorpcji boldyny na krzemionkach SBA-16, SBA-15 oraz MCF modyfikowanych pochodną kwasu sulfonowego, obliczona z modelu Dubinina-Astachowa (S-model) mieściła się w granicach od 11,5 do 12,1 kJ/mol, co wskazuje na chemiczną naturę oddziaływań cząsteczek adsorbentu z funkcjonalizowanym adsorbentem [H15].

Chemiczną naturę oddziaływań adsorbentu z powierzchnią adsorbentu odnotowano także podczas adsorpcji kwasu kawowego oraz diflunisalu na krzemionkach modyfikowanych zasadowymi centrami adsorpcji. Energia adsorpcji (izoterma Dubinina-Raduszkiewicza, S-model) kwasu kawowego na modyfikowanych (APTES, AEAPTMS) krzemionkach SBA-15 oraz MCF mieściła się w przedziale 10,3 – 11,1 kJ/mol [H10], zaś dla diflunisalu adsorbowanego na krzemionkach SBA-16, SBA-15, PHTS oraz MCF modyfikowanych APTES oszacowane wartości energii z zastosowaniem tego samego modelu mieściły się w granicach 12,4 – 17,7 kJ/mol [H11]. Charakter tych oddziaływań został także potwierdzony, badaniami spektroskopowymi w zakresie podczerwieni. W widmach FT-IR próbek funkcjonalizowanych krzemionek zawierających zaadsorbowane substancje, wykazano obecność charakterystycznych pasm absorpcji potwierdzających jonizację grupy karboksylowej adsorbatów [H10, H11]. Podczas innych badań, dotyczących tym razem adsorpcji kwasu 1-naftalenoctowego, indolilo-3-octowego [H5] oraz 2-naftoksyoctowego [H12], także wykazano obecność charakterystycznych pasm absorpcji promieniowania podczerwonego, które potwierdzają jonizację grupy karboksylowej tych substancji, zaadsorbowanych na krzemionkach modyfikowanych podstawnikami 3-aminopropylowymi.

Zaobserwowano również, że materiały SBA-16 oraz PHTS charakteryzujące się najmniejszą średnicą porów, spośród stosowanych adsorbentów, odznaczały się jednocześnie

największymi wartościami stałej Langmuira oraz średniej energii adsorpcji diflunisalu [H11]. Prawidłowość tę, znaną dla materiałów o najmniejszej średnicy porów (oraz znacznej objętości frakcji mikroporowatej) odnotowano także podczas adsorpcji chlorheksydyny, o czym wspomniano już wcześniej. W przypadku krzemionek SBA-15 i MCF modyfikowanych tym samym trialkoksylianem nie obserwowano na ogół zależności pomiędzy typem struktury, a wartościami stałej Langmuira dla danego adsorbentu [H3, H5, H9, H10, H11].

Warto jeszcze wspomnieć o pewnym interesującym zjawisku, jakie zaobserwowano podczas adsorpcji kwasu chlorogenowego na mezoporowatych krzemionkach SBA-15 oraz MCF modyfikowanych APTES [H9]. Zauważono, że adsorpcji tego przeciwutleniacza (środowisko 2-propanolu) na wspomnianych nośnikach towarzyszyło pojawienie się charakterystycznego jasnożółtego zabarwienia układu adsorbat-adsorbent (nie zaś roztworu). Wskazuje to wyraźnie na dystrybucję adsorbentu do mezoporowatego adsorbentu oraz potwierdza jonizację zaadsorbowanej substancji. Zmiany barwy nie obserwowano natomiast w przypadku kontaktu czystej krzemionki z tym samym roztworem kwasu chlorogenowego [H9].

4.3.4.6. Materiały mezoporowate jako nośniki substancji leczniczych

Jednym ze sposobów praktycznego zastosowania materiałów mezoporowatych jest ich użycie jako nośników substancji leczniczych. Tematyka części prezentowanych przeze mnie prac badawczych [H2, H6, H8, H11, H14] obejmowała także, ocenę profilu uwalniania wybranych substancji czynnych z mezoporowatych matryc. Idea zastosowania mezoporowatych krzemionek w tzw. systemach dostarczania leków (*drug delivery systems*), datowana jest od 2001 roku, kiedy to Vallet-Regi i współpracownicy [17] wykorzystali krzemionkę MCM-41 jako nośnik dla ibuprofenu. Materiały mezoporowate stosowane są w układach dostarczania substancji leczniczych w celu modyfikowania kinetyki ich uwalniania. Optymalizowanie kinetyki uwalniania leku może być realizowane na wiele sposobów, zaś proces ten zależy głównie od powierzchniowych właściwości mezoporowatych adsorbentów oraz właściwości fizykochemicznych samej substancji czynnej [H4^P]. Jednym ze sposobów jest spowalnianie kinetyki uwalniania substancji czynnych, zazwyczaj dobrze rozpuszczalnych w wodzie, za sprawą ograniczonej dyfuzji adsorbentu z przestrzeni mikro- i mezoporowatych. Drugi sposób modyfikacji uwalniania wiąże się z polepszeniem (przyspieszeniem) kinetyki rozpuszczania substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie. Zjawisko to związane jest z przekształceniem krystalicznej postaci leku za sprawą dobrze rozwiniętej powierzchni adsorbentu w postać amorficzną, która cechuje się szybszą kinetyką rozpuszczania, aniżeli postać krystaliczna [47].

W pracy [H2] poświęconej adsorpcji amidu kwasu nikotynowego na mezoporowatej krzemionce SBA-15 przedstawiono wpływ modyfikacji nośnika na szybkość uwalniania adsorbentu. Wykazano, że zaadsorbowana substancja uwalniała się najszybciej w przypadku krzemionek funkcjonalizowanych grupami o charakterze hydrofobowym (*p*-metoksyfenylowymi oraz metylowymi). Uwalnianiu witaminy PP z powierzchni czystej krzemionki SBA-15 oraz modyfikowanej grupami sulfonowymi towarzyszyła natomiast nieznaczna retencja adsorbentu wewnątrz mezoporowatej matrycy [H2]. W innej pracy [H8], przedstawiono wpływ zawartości polimerów [poliwinylpirolidon, poli(alkohol winylowy),

alginian sodu] pokrywających cząstki krzemionki SBA-15 na kinetykę uwalniania winianu metoprololu. Wykazano, że obecność polimerów znacznie spowalnia proces uwalniania tego β -adrenolityka z mezoporowatej matrycy. Zaobserwowano także, że wraz ze wzrostem zawartości polimeru na powierzchni krzemionki malała szybkość uwalniania winianu metoprololu, za sprawą hydrożelowej warstwy o znacznej lepkości. Dowiedziono, że zastosowanie alginianu sodu znacznie bardziej spowalnia proces uwalniania leku, aniżeli dodatek poliwinylpiperolidonu, czy poli(alkoholu winylowego) [H8]. Podobne obserwacje dotyczące spowalniania kinetyki uwalniania substancji leczniczej przez układy krzemionka-polimer wielkocząsteczkowy przedstawili także Fagundes i współpr. [48] w pracy poświęconej uwalnianiu atenololu z krzemionki SBA-15 modyfikowanej kolagenem oraz Gao i współpr. [49], którzy podkreślają dodatkowo zalety stosowania kopolimeru kwasu metakrylowego jako powłoki mezoporowatej krzemionki zapewniającej zależne od odczynu środowiska uwalnianie ibuprofenu. W innych pracach [H6, H11, H14] wykazano związek pomiędzy strukturą krzemionki, a kinetyką uwalniania adsorbentu. Wyniki badań dotyczących uwalniania chlorheksydyny z powierzchni różnych typów czystych mezoporowatych krzemionek (SBA-15, granulowana krzemionka SBA-15, PHTS, SBA-16, MCF) oraz nieporowatej krzemionki Aerosil[®] opisane zostały w publikacji [H6]. W pracy tej dokonano także matematycznej interpretacji procesu uwalniania chlorheksydyny stosując cztery modelowe równania: Higuchi, Korsmeyera-Peppasa, Bakera-Lonsdale'a oraz Weibulla. Wykazano, że równania kinetyczne Korsmeyera-Peppasa oraz Weibulla najlepiej opisują proces uwalniania tej substancji przeciwbakteryjnej z badanych adsorbentów w środowisku wody. Podczas przeprowadzonych badań dowiedziono, że proces desorpcji chlorheksydyny przebiegał najwolniej z nośników charakteryzujących się najmniejszą średnicą porów (SBA-16, PHTS), podczas gdy najszybszą kinetykę uwalniania obserwowano w przypadku krzemionek MCF oraz Aerosil[®]. Mezoporowaty materiał SBA-16 w porównaniu z innymi nośnikami, przyczynił się również do nieco wolniejszego uwalniania chlorheksydyny nawet, gdy jako płyn akceptorowy stosowano kwas solny o stężeniu 0,1 mol/dm³ [H6]. Zaobserwowano także pewien związek pomiędzy średnią energią adsorpcji chlorheksydyny a szybkością jej uwalniania. Spośród wszystkich badanych adsorbentów, krzemionkom SBA-16 oraz PHTS przypisane są największe wartości średniej energii adsorpcji, którym odpowiadała jednocześnie najwolniejsza kinetyka uwalniania tej substancji czynnej. Z kolei najmniejszej wartości energii adsorpcji tej substancji przeciwbakteryjnej na nieporowatej krzemionce odpowiadała jednocześnie najszybsza jej desorpcja [H6].

Podobne badanie kinetyki uwalniania, tym razem jednak dla diflunisu, przeprowadzono stosując krzemionki SBA-16, SBA-15, PHTS oraz MCF, których powierzchnię modyfikowano grupami 3-aminopropylowymi [H11]. Wykazano (równanie Weibulla), że w środowisku o pH = 4,5 (bufor octanowy) wszystkie stosowane nośniki przyczyniły się do polepszenia kinetyki uwalniania tej substancji czynnej w odniesieniu do szybkości rozpuszczania jej krystalicznej postaci. Warto zauważyć, że spośród wszystkich nośników krzemionka SBA-16 zapewniała najwolniejszą kinetykę ($t_{90\%}$) uwalniania tego niesteroidowego leku przeciwzapalnego. Zjawisko to było obserwowane zarówno w środowisku wspomnianego buforu octanowego, jak i buforu fosforanowego (pH = 6,8). W tym ostatnim przypadku kinetyka rozpuszczania diflunisu z powierzchni krzemionki była nawet wolniejsza aniżeli kinetyka rozpuszczania krystalicznej postaci leku [H11]. Podobnie jak w pracy [H6] największej wartości energii adsorpcji diflunisu na krzemionce SBA-16 odpowiadała jednocześnie najwolniejsza kinetyka uwalniania tej substancji czynnej. Podczas

innych badań, przeprowadzonych z zastosowaniem krzemionek MCM-41 oraz Aerosilu[®] modyfikowanych APTES, wykazano, że proces uwalniania diflunisalu (bufor octanowy, pH = 4,5) z powierzchni nieporowatej krzemionki przebiega zdecydowanie szybciej, aniżeli z matrycy MCM-41 [H14].

Podsumowując tę część pracy badawczej stwierdzić można, że materiały mezoporowate odznaczające się najmniejszą średnicą porów (SBA-16, PHTS) sprzyjają wolniejszemu uwalnianiu substancji czynnej w porównaniu z krzemionkami SBA-15, MCF oraz Aerosilem[®]. Zaznaczyć jednak należy, że dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa wszystkich stosowanych mezoporowatych sit molekularnych przyspiesza kinetykę rozpuszczania substancji zaadsorbowanej na ich powierzchni (w porównaniu z szybkością rozpuszczania formy krystalicznej). Podczas opracowania układów dostarczania substancji leczniczych z zastosowaniem krzemionek SBA-16 oraz PHTS należy mieć na uwadze ich mniejszą pojemność adsorpcyjną, aniżeli krzemionek SBA-15, czy MCF.

4.3.4.7. Podsumowanie

Krzemionkowe materiały mezoporowate ze względu na znaczną powierzchnię właściwą oraz obecność wolnych grup silanolowych odznaczają się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi. W przedstawionym cyklu publikacji [H1-H15] dokonano analizy procesu adsorpcji wielu substancji biologicznie czynnych na mezoporowatych sitach molekularnych. Wykazano, że w przypadku adsorpcji niektórych związków (amid kwasu nikotynowego, chlorheksydyna, boldyna) modyfikacja powierzchni mezoporowatych krzemionek nie jest konieczna, zaś wydajność procesu adsorpcji zależy od charakteru stosowanego rozpuszczalnika oraz właściwości zasadowych adsorbentu. W przypadku adsorpcji kwasów karboksylowych niezbędna jest jednak modyfikacja krzemionkowych adsorbentów czynnikami, które warunkują powstanie zasadowych centrów adsorpcji. Podczas adsorpcji tych substancji mniejszą rolę odgrywa natomiast rodzaj stosowanego rozpuszczalnika. Opracowanie przedmiotowych adsorbentów oraz szczegółowa analiza procesu adsorpcji mogą okazać się użyteczne z praktycznego punktu widzenia np. w przypadku zateżnienia (wzbogacania) badanych substancji (lub o podobnym charakterze). Zateżnienie określonych adsorbentów może być stosowane podczas ilościowych oznaczeń tych substancji z użyciem metod instrumentalnych lub podczas pozyskiwania określonych składników roztworu (np. z ekstraktów roślinnych). Innym praktycznym aspektem przedstawionym w niektórych z prac, jest użycie mezoporowatych sorbentów jako nośników substancji leczniczych. W tym przypadku, poza zbadaniem procesu adsorpcji dokonano także analizy kinetyki uwalniania (desorpcji) tych substancji. Otrzymane wyniki, opracowane w oparciu o studia uwalniania substancji czynnych z różnych typów mezoporowatych krzemionek pozwalają na dobór odpowiedniej kinetyki ich uwalniania (przyspieszonej lub spowolnionej) w zależności od rodzaju stosowanego nośnika.

Kończąc redakcję tej rozprawy chciałbym wskazać najważniejsze osiągnięcia naukowe przedstawione w cyklu publikacji [H1-H15], do których należałoby zaliczyć:

- (1) zastosowanie materiałów mezoporowatych jako adsorbentów dla tych substancji biologicznie czynnych, wobec których nie przedstawiono dotychczas w literaturze (w ogóle lub w tak rozpatrywanym zakresie) szczegółowej interpretacji procesu adsorpcji,

- (2) przeprowadzenie wnikliwej analizy procesu adsorpcji różnych substancji z zastosowaniem wielu modeli matematycznych oraz różnych metodologii wyznaczania wartości parametrów izoterm,
- (3) dokonanie szczegółowej analizy fizykochemicznej otrzymanych adsorbentów (zawartość grup funkcyjnych, właściwości powierzchniowe) oraz wykazanie związku pomiędzy tymi cechami a ich właściwościami adsorpcyjnymi wobec szerokiej gamy adsorbatów różniących się naturą kwasowo-zasadową,
- (4) optymalizację procesu adsorpcji polegającą na doborze takiego rozpuszczalnika w układzie adsorbat-adsorbent, który zapewnia osiągnięcie możliwie najlepszej wydajności adsorpcji,
- (5) jednoczesne porównanie właściwości adsorpcyjnych wobec stosowanego adsorbentu kilku typów mezoporowatych krzemionek, co jest dość rzadko opisywane w literaturze,
- (6) wyłonienie w toku przeprowadzonych studiów tych mezoporowatych krzemionek lub ich modyfikowanych postaci, które odznaczają się największą wydajnością procesu adsorpcji/największą pojemnością adsorpcyjną, co jest niezwykle użyteczne np. podczas zateżnienia adsorbatów,
- (7) dokonanie pomiaru kinetyki uwalniania substancji leczniczych z takich układów nośnik-substancja lecznicza, które nie były dotychczas opisane w literaturze,
- (8) powiększenie skali syntezy mezoporowatych krzemionek: SBA-16, PHTS, MCF,
- (9) w przypadku prac przeglądowych, przedstawienie w sposób systematyczny i zrozumiały historii rozwoju chemii materiałów mezoporowatych, syntezy i modyfikacji tych struktur, ich właściwości oraz zastosowań w szeroko pojętych naukach medycznych, w tym także w procesach adsorpcji.

4.3.4.8. Literatura

- [H1^P] Michał Moritz, *Synteza, modyfikacja i zastosowania materiałów mezoporowatych*, Przem. Chem. 92 (2013) 2300-2306.
- [H2] Michał Moritz, *Solvent optimization for niacinamide adsorption on organo-functionalized SBA-15 mesoporous silica*, Appl. Surf. Sci. 283 (2013) 537-545.
- [H3] Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz, *Application of nanoporous silicas as adsorbents for chlorinated aromatic compounds. A comparative study*, Mater. Sci. Eng. C C 41 (2014) 42-51.
- [H4^P] Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz, *Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications*, Mater. Sci. Eng. C 49 (2015) 114-151.
- [H5] Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz, *Aminopropyl-modified mesoporous molecular sieves as efficient adsorbents for removal of auxins*, Appl. Surf. Sci. 331 (2015) 415-426.
- [H6] Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz, *Mesoporous silica materials with different structures as the carriers for antimicrobial agent. Modeling of chlorhexidine adsorption and release*, Appl. Surf. Sci. 356 (2015) 1327-1340.

- [H7] Michał Moritz, *Zastosowanie modyfikowanej mezoporowatej krzemionki SBA-15 w procesie adsorpcji 4-chlorofenolu*, Przem. Chem. 94 (2015) 872-875.
- [H8] Michał Moritz, *Otrzymywanie oraz charakterystyka układów dostarczania substancji leczniczej opartych na mezoporowatej krzemionce SBA-15 modyfikowanej polimerem*, Przem. Chem. 94 (2015) 876-879.
- [H9] Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz, *Stosowanie modyfikowanych mezoporowatych krzemionek SBA-15 oraz MCF jako adsorbentów kwasu chlorogenowego. Studium porównawcze*, Przem. Chem. 94 (2015) 1986-1989.
- [H10] Michał Moritz, Małgorzata Geszke-Moritz, *Amine-modified SBA-15 and MCF mesoporous molecular sieves as promising sorbents for natural antioxidant. Modeling of caffeic acid adsorption*, Mater. Sci. Eng. C 61 (2016) 411-421.
- [H11] Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz, *APTES-modified mesoporous silicas as the carriers for poorly water-soluble drug. Modeling of diflunisal adsorption and release*, Appl. Surf. Sci. 368 (2016) 348-359.
- [H12] Michał Moritz, *Zastosowanie krzemionki SBA-15 modyfikowanej 3-aminopropylotrietoksylanem jako adsorbentu kwasu 2-naftoksyoctowego*, Przem. Chem. 95 (2016) 48-51.
- [H13] Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz, *Modelowanie procesu adsorpcji boldyny na mezoporowatej krzemionce PHTS*, Przem. Chem. 95 (2016) 1365-1368.
- [H14] Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz, *Zastosowanie krzemionki mezoporowatej i koloidalnej w procesie adsorpcji i uwalniania diflunisalu*, Przem. Chem. 95 (2016) 1369-1372.
- [H15] Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz, *Modeling of boldine alkaloid adsorption onto pure and propyl-sulfonic acid-modified mesoporous silicas. A comparative study*, Mater. Sci. Eng. C 69 (2016) 815-830.
- [P1] Michał Moritz, Marek Łaniecki, *SBA-15 mesoporous material modified with APTES as the carrier for 2-(3-benzoylphenyl)propionic acid*, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 7523-7529.
- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure and Appl. Chem. 57 (1985) 603 – 619.
- [2] M. Vallet-Regi, *Nanostructured mesoporous silica matrices in nanomedicine*, J. Int. Med. 267 (2009) 22-43.
- [3] P. Hashemi, M. Shamizadeh, A. Badiei, P.Z. Poor, A.R. Ghiasvand, A. Yarahmadi, *Amino ethyl-functionalized nanoporous silica as a novel fiber coating for solid-phase microextraction*, Anal. Chim. Acta 646 (2009) 1-5.
- [4] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vensant, *Verified syntheses of mesoporous materials*, Microporous Mesoporous Mater. 125 (2009) 170-223.
- [5] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, Nature 359 (1992) 710-712.
- [6] A. Corma, *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*, Chem. Rev. 97 (1997) 2373-2419.
- [7] Y. Li, K.-W. Wong, K.-M. Ng, *Ionic liquid decorated mesoporous silica nanoparticles: a new high-performance hybrid electrolyte for lithium batteries*, Chem. Commun. 52 (2016) 4369-4372.
- [8] S. Dahane, M. Martínez-Galera, M.E. Marchionni, M.M. Socías Viciano, A. Derdour, M.D. Gil García, *Mesoporous silica based MCM-41 as solid-phase extraction sorbent*

- combined with micro-liquid chromatography-quadrupole-mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals in waters*, *Talanta* 152 (2016) 378-391.
- [9] A. Walcarius, L. Mercier, *Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants*, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4478-4511.
- [10] Z. Zhou, M. Hartmann, *Progress in enzyme immobilization in ordered mesoporous materials and related applications*, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3894-3912.
- [11] Y. Wang, Q. Zhao, N. Han, L. Bai, J. Li, J. Liu, E. Che, L. Hu, Q. Zhang, T. Jiang, S. Wang, *Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 11 (2015) 313-327.
- [12] N. Shadjou, M. Hasanzadeh, *Bone tissue engineering using silica-based mesoporous nanobiomaterials: recent progress*, *Mater. Sci. Eng. C* 55 (2015) 401-409.
- [13] W. Cao, L.-H. Ye, J. Cao, J.-J. Xu, L.-Q. Peng, Q.-Y. Zhu, Q.-Y. Zhang, S.-S. Hu, *Quantitative analysis of flavanones from citrus fruits by using mesoporous molecular sieve-based miniaturized solid phase extraction coupled to ultrahigh-performance liquid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry*, *J. Chromatogr., A* 1406 (2015) 68-77.
- [14] T. Huang, Y. Xiong, N. Chen, D. Wang, Y. Lai, C. Deng, *Highly selective enrichment of baicalin in rat plasma by boronic acid-functionalized core-shell magnetic microspheres: validation and application to a pharmacokinetic study*, *Talanta* 147 (2016) 501-509.
- [15] V.V. Cotea, C.E. Luchian, N. Bilba, M. Niculaua, *Mesoporous silica SBA-15, a new adsorbent for bioactive polyphenols from red wine*, *Anal. Chim. Acta* 732 (2012) 180-185.
- [16] M. Zhao, C. Deng, *Fluorous modified magnetic mesoporous silica composites-incorporated fluorosolid-phase extraction for the specific enrichment on N-linked glycans with simultaneous exclusion of proteins*, *Talanta* 159 (2016) 111-116.
- [17] M. Vallet-Regí, A. Rámilla, R.P. del Real, J. Pérez-Pariente, *A new property of MCM-41: drug delivery system*, *Chem. Mater.* 13 (2001) 308-311.
- [18] N.Ž. Knežević, J.-C. Durand, *Large pore mesoporous silica nanomaterials for application in delivery of biomolecules*, *Nanoscale* 7 (2015) 2199-2209.
- [19] O.C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *Mesostructured silica SBA-16 with tailored intrawall porosity part I: synthesis and characterization*, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3053-3058.
- [20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [21] P. van der Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. de Jong, A.V. Neimark, A.H. Janssen, M. Benjelloun, E. van Bavel, P. Cool, B.M. Weckhuysen, E.F. Vansant, *Plugged hexagonal templated silica: a unique micro- and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules*, *Chem. Commun.* (2002) 1010-1011.
- [22] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows*, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254-255.
- [23] D. Liu, G. Ma, H.C. Allen, *Adsorption of 4-picoline and piperidine to the hydrated SiO₂ surface: probing the surface acidity with vibrational sum frequency generation spectroscopy*, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2025-2032.

- [24] I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regi, N. Kupferschmidt, O. Terasaki, A. Schmidtchen, M. Malmsten, *Incorporation of antimicrobial compounds in mesoporous silica film monolith*, *Biomaterials* 30 (2009) 5729-5736.
- [25] E. Verraedt, M. Pendela, E. Adams, J. Hoogmartens, J.A. Martens, *Controlled release of chlorhexidine from amorphous microporous silica*, *J. Control. Release* 142 (2010) 47-52.
- [26] E.M.G. Raso, M.E. Cortes, K.I. Teixeira, M.B. Franco, N.D.S. Mohallem, R.D. Sinisterra, *A new controlled release system of chlorhexidine and chlorhexidine: β cd inclusion compounds based on porous silica*, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 67 (2010) 159-168.
- [27] G. Cavallaro, P. Pierro, F.S. Palumbo, F. Testa, L. Pasqua, R. Aiello, *Drug delivery devices based on mesoporous silicate*, *Drug Delivery* 11 (2004) 41-46.
- [28] R.S. Blackburn, A. Harvey, L.L. Kettle, A.P. Manian, J.D. Payne, S.J. Russell, *Sorption of chlorhexidine on cellulose: mechanism of binding and molecular recognition*, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 8775-8784.
- [29] A.O.L. Évora, R.A.E. Castro, T.M.R. Maria, M. Ramos Silva, J.H. ter Horst, J. Canotilho, M. Ermelinda, S. Eusébio, *A thermodynamic based approach on the investigation of a diflunisal pharmaceutical co-crystal with improved intrinsic dissolution rate*, *Int. J. Pharm.* 466 (2014) 68-75.
- [30] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis*, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 34-46.
- [31] M. Hadi, M.R. Samarghandi, G. McKay, *Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: study of residual errors*, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 408-416.
- [32] S. Kundu, A.K. Gupta, *Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization*, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 93-106.
- [33] V.J. Inglezakis, *Solubility-normalized Dubinin-Astakhov adsorption isotherms for ion-exchange systems*, *Microporous Mesoporous Mater.* 103 (2007) 72-81.
- [34] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, 1983, Warszawa
- [35] C.-T. Hsieh, H. Teng, *Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions*, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 75 (2000) 1066-1072.
- [36] H.L. Rutschow, T.I. Baskin, E.M. Kramer, *The carrier auxin resistant (AUX1) dominates auxin flux into Arabidopsis protoplasts*, *New Phytol.* 204 (2014) 536-544.
- [37] N. Shinohara, M. Sugiyama, H. Fukuda, *Higher extracellular pH suppresses tracheary element differentiation by affecting auxin uptake*, *Planta* 224 (2006) 394-404.
- [38] G. Absalan, M. Akhond, L. Sheikhan, *Extraction and high performance liquid chromatographic determination of 3-indole butyric acid in pea plants by using imidazolium-based ionic liquids as extractant*, *Talanta* 77 (2008) 407-411.
- [39] F.A.M. Silva, F. Borgas, C. Guimarães, J.L.F.C. Lima, C. Matos, S. Reis, *Phenolic acid and derivatives: studies on the relationship among structure, radical scavenging activity, and physicochemical parameters*, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 2122-2126.
- [40] A.C. de Velosa, R.F.P. Nogueira, *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions*, *J. Environ. Manage.* 121 (2013) 72-79.
- [41] A. Wen, P. Delaquis, K. Stanich, P. Toivonen, *Antilisterial activity of selected phenolic acids*, *Food Microbiol.* 20 (2003) 305 – 311.

- [42] P.C. von der Ohe, M. Schmitt-Jansen, J. Slobodnik, W. Brack, *Triclosan – the forgotten priority substance?*, Environ. Sci. Pollut. Res. 19 (2012) 585-591.
- [43] A.G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, *Adsorption of water and methanol on silica hydroxyls: ab initio energy and frequency calculations*, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 1178-1187.
- [44] C. Charnay, S. Bégu, C. Tourné-Péteilh, L. Nicole, D.A. Lerner, J.M. Devoisselle, *Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property*, Eur. J. Pharm. Biopharm. 57 (2004) 533-540.
- [45] S. Kaur, S. Rani, R.K. Mahajan, M. Asif, V.K. Gupta, *Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: kinetics, equilibrium, and thermodynamics*, J. Ind. Eng. Chem. 22 (2015) 19-27.
- [46] C.I. Cámara, C.A. Bornancini, J.L. Cabrera, M.G. Ortega, L.M. Yudi, *Quantitative analysis of boldine alkaloid in natural extracts by cyclic voltammetry at liquid-liquid interface and validation of the method by comparison with high performance liquid chromatography*, Talanta 83 (2010) 623-630.
- [47] Y. Zhang, T. Jiang, Q. Zhang, S. Wang, *Inclusion of telmisartan in mesocellular foam nanoparticles: drug loading and release property*, Eur. J. Pharm. Biopharm. 76 (2010) 17-23.
- [48] L.B. Fagundes, T.G.F. Sousa, A. Sousa, V.V. Silva, E.M.B. Sousa, *SBA-15-collagen hybrid material for drug delivery applications*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3496-3501.
- [49] Q. Gao, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, X. Li, *pH-Responsive drug release from polymer-coated mesoporous silica spheres*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 12753-12758.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Wykaz prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

D1^P	Michał Moritz , Marek Łaniecki <i>Podstawy fotobiologicznego otrzymywania wodoru</i> Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniwo Paliwowych 3 (2008) 14-18 IF = nie dotyczy MIN = nie dotyczy Udział = 90%
D2	Michał Moritz , Marek Łaniecki <i>Modified SBA-15 as the carrier for metoprolol and papaverine</i> Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 1761-1767 IF = 2,159 MIN = 30 Udział = 95%
D3	Malgorzata Geszke, Marek Murias, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Jaroslaw Korczyński, Michał Moritz , Janina Lulek, Raphaël Schneider <i>Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells</i> Acta Biomaterialia 7 (2011) 1327-1338 IF = 4,865 MIN = 45 Udział = 10%

5.2. Wykaz prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Prowadzenie korespondencji z Redakcją Czasopisma oznaczono symbolem „•”

P1	Michał Moritz , Marek Łaniecki <i>SBA-15 mesoporous material modified with APTES as the carrier for 2-(3-benzoylphenyl)propionic acid</i> Applied Surface Science 258 (2012) 7523-7529 IF = 2,112 MIN = 30 Udział = 95%
P2	Michał Moritz , Marek Łaniecki <i>Application of SBA-15 mesoporous material as the carrier for drug formulation systems. Papaverine hydrochloride adsorption and release study</i> Powder Technology 230 (2012) 106-111 IF = 2,024 MIN = 35 Udział = 95%
P3^P	Michał Moritz[•] , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Zastosowanie nanomateriałów w naukach medycznych</i> Chemik 66 (3) (2012) 219-226 IF = nie dotyczy MIN = 8 Udział = 60%
P4^P	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz <i>Kropki kwantowe – nadzieje i zagrożenia</i> Gazeta Farmaceutyczna XXI (5) (2012) 32-34 IF = nie dotyczy MIN = 2 Udział = 40%
P5^P	Michał Moritz[•] , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Zastosowanie modyfikowanych krzemionkowych materiałów mezoporowatych jako nośników w systemach dostarczania substancji leczniczych</i> Farmacja Polska 68 (6) (2012) 433-438 IF = nie dotyczy MIN = 3 Udział = 60%
P6^P	Michał Moritz[•] , Małgorzata Geszke-Moritz [•] <i>Najnowsze osiągnięcia inżynierii nanomateriałów w terapii przeciwnowotworowej</i> Gazeta Farmaceutyczna XXI (10) (2012) 34-37 IF = nie dotyczy MIN = 2 Udział = 55%
P7^P	Michał Moritz[•] <i>Biologiczne metody otrzymywania wodoru</i> Chemik 66 (8) (2012) 827-834 IF = nie dotyczy MIN = 8 Udział = 100%
P8^P	Michał Moritz[•] , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Zastosowanie nanomateriałów w wykrywaniu i usuwaniu zanieczyszczeń środowiska</i> Przemysł Chemiczny 91 (2012) 2375-2381 IF = 0,344 MIN = 15 Udział = 60%

P9	Małgorzata Geszke-Moritz, Hanna Piotrowska, Marek Murias, Lavinia Balan, Michał Moritz , Janina Lulek, Raphaël Schneider <i>Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging</i> Journal of Materials Chemistry B 1 (2013) 698-706 IF = 6,626 MIN = nie dotyczy Udział = 10%
P10^P	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz [•] <i>Quantum dots as versatile probes in medical sciences: Synthesis, modification and properties</i> Materials Science and Engineering C 33 (2013) 1008-1021 IF = 2,736 MIN = 25 Udział = 40%
P11^P	Michał Moritz [•] , Małgorzata Geszke-Moritz <i>The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles</i> Chemical Engineering Journal 228 (2013) 596-613 IF = 4,058 MIN = 45 Udział = 60%
P12	Michał Moritz [•] <i>Zastosowanie mezoporowatej krzemionki jako adsorbentu dla teofiliny w układzie dostarczania substancji leczniczej</i> Przemysł Chemiczny 92 (2013) 2093-2096 IF = 0,367 MIN = 15 Udział = 100%
P13^P	Michał Moritz [•] , Małgorzata Geszke-Moritz <i>Recent developments in the application of polymeric nanoparticles as drug carriers</i> Advances in Clinical and Experimental Medicine 24 (2015) 749-758 IF = 1,127 MIN = 15 Udział = 45%
P14^P	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz [•] <i>Wszechstronność zastosowań kropek kwantowych</i> Przemysł Chemiczny 94 (2015) 1924-1931 IF = 0,367 MIN = 15 Udział = 40%
P15^P	Małgorzata Geszke-Moritz, Michał Moritz [•] <i>Solid lipid nanoparticles as attractive drug vehicles: composition, properties and therapeutic strategies</i> Materials Science and Engineering C 68 (2016) 982-994 IF₂₀₁₅ = 3,420 MIN = 30 Udział = 35%

5.3. Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Owoce moich wczesnych zainteresowań (okres szkoły średniej) dziedziną chemii było zajęcie VI miejsca oraz IX miejsca odpowiednio w XXXVII (rok 2001) i XXXVIII (rok 2002) Ogólnopolskim Konkursie Chemicznym im. A. Swinarskiego organizowanym przez Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, a także udział w finale

XLVIII Olimpiady Chemicznej w 2002 roku (Warszawa). Kontynuacją moich przyrodniczych pasji było jednocześnie podjęcie w 2002 roku studiów biotechnologicznych (Wydział Biologii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu) oraz studiów farmaceutycznych (Wydział Farmacji, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu). Zwieńczeniem studiów biotechnologicznych była obrona w 2007 roku pracy magisterskiej pt. „*Kinetyka fotobiologicznego procesu otrzymywania wodoru z udziałem *Rhodobacter sphaeroides**”, którą realizowałem w Zakładzie Kinetyki i Katalizy na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Praca ta została wyróżniona (laureat) w konkursie na najlepszą pracę magisterską w dziedzinie „Ogniwa Paliwowe i Technologie Wodorowe” w roku akademickim 2006/2007, organizowanym przez Polskie Stowarzyszenie Wodoru i Ogniw Paliwowych. Z okresem tych studiów magisterskich wiąże się także prezentacja dwóch plakatów [PL1] i [PL2] (załącznik 3a) oraz publikacji [D1]. W roku 2008 obroniłem pracę magisterską pt. „*Analiza chromatograficzna (HPLC) i spektrofotometryczna (UV) rozkładu pochodnych pirydo[2,3-d]pirymidyno-2,4-dionu w środowisku zasadowym*”, którą realizowałem w Katedrze i Zakładzie Chemii Farmaceutycznej, na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu.

Kontynuacją moich zainteresowań naukowych było podjęcie studiów doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. W latach 2007 – 2011 realizowałem pracę doktorską pt. „*Zastosowanie materiału mezoporowatego SBA-15 jako nośnika dla substancji leczniczych*” w Zakładzie Kinetyki i Katalizy pod kierunkiem prof. Marka Łanieckiego. Praca doktorska poświęcona była zastosowaniu materiału mezoporowatego SBA-15 jako potencjalnego nośnika takich substancji leczniczych jak: winian metoprololu, chlorowoderek papaweryny, ketoprofen oraz teofilina. Celem prowadzonych badań była ocena profilu uwalniania ww. modelowych substancji leczniczych, które stosowane są zazwyczaj w leczeniu chorób przewlekłych. Przedmiotem badań była także optymalizacja tego procesu poprzez stosowną modyfikację powierzchni krzemionki SBA-15, względnie formułowanie postaci leku z tą właśnie substancją. Wyniki badań związane z realizacją pracy doktorskiej opublikowane zostały przed jej obroną w artykule [D2], a także w formie plakatów [PL4, PL7, PL9, PL10, PL14, PL15] i referatów [R1-R5] wygłoszonych podczas konferencji naukowych oraz recenzowanych materiałów pokonferencyjnych [MP1] (załącznik 3a). Pragnę także podkreślić, że po obronie rozprawy doktorskiej wyniki badań opublikowane zostały jeszcze w trzech pracach [P1, P2, P12] w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Podczas studiów doktoranckich, w latach 2009 – 2011 byłem dwukrotnym stypendystą programu „*Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski*” Poddziałanie 8.2.2 „*Regionalne Strategie Innowacji*”, Działanie 8.2, Priorytet VIII, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego. W latach 2010 – 2011 byłem także wykonawcą projektu promotorskiego (N N204 028038) przyznanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Jednocześnie, realizując studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM, w latach 2007 - 2011 pracowałem jako asystent w Katedrze i Zakładzie Technologii Postaci Leku na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu. Podczas pracy zawodowej żywo zaangażowałem się w pracę dydaktyczną, która zaowocowała prowadzeniem licznych wykładów autorskich na kierunku Kosmetologia, opracowaniem i realizacją ćwiczeń oraz seminariów na kierunku Farmacja oraz

Kosmetologia, a także udziałem w prowadzeniu wykładu na Kursie Podyplomowym dla farmaceutów. Podczas pracy w Katedrze i Zakładzie Technologii Postaci Leku zdobyłem nie tylko doświadczenie pedagogiczne, ale prowadziłem także ożywioną działalność naukową, która wiązała się z udziałem w licznych konferencjach naukowych (plakaty [PL3, PL5, PL6, PL8, PL11-PL13], współautorstwem referatu [R7]) oraz nawiązaniem współpracy naukowej z Małgorzatą Geszke (obecnie moją żoną) oraz z prof. Raphaëlem Schneiderem (Uniwersytet Lotaryński, Nancy). Współpraca ta zaowocowała współautorstwem artykułu [D3] oraz publikacji [P9], która ukazała się po uzyskaniu stopnia doktora. Prace te związane są z tematyką obrazowania komórkowego z zastosowaniem fluorescencyjnych nanokryształów (kropek kwantowych).

5.4. Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Dalsze etapy mojej aktywności naukowej związane są już z Wydziałem Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, która obecnie stanowi moje miejsce zatrudnienia. Tematyka studiów doktoranckich związana z farmaceutycznym zastosowaniem nanostrukturalnej krzemionki SBA-15 oraz zagadnienia dotyczące biomedycznych zastosowań kropek kwantowych skłoniły mnie do dalszych studiów i refleksji nad poznaniem natury nanomateriałów oraz ich zastosowań w szeroko pojętych naukach medycznych. Tę część mojej działalności naukowej, realizowałem równolegle z badaniami poświęconymi adsorpcyjnym właściwościom mezoporowatych sit molekularnych (cykl publikacji [H1-H15]). Wynikiem prowadzonych studiów było opublikowanie w latach 2012 – 2016 cyklu 10 prac przeglądowych [P3^P-P6^P, P8^P, P10^P, P11^P, P13^P-P15^P] poświęconych głównie biomedycznym zastosowaniom materiałów nanostrukturalnych. Sumaryczna wartość wskaźnika IF przedstawionego cyklu artykułów przeglądowych wynosi 12,052, zaś sumaryczna liczba punktów przyznawanych przez MNiSW wynosi 160.

Prace te, redagowane w sposób systematyczny obejmują swoją tematyką między innymi zastosowanie kropek kwantowych jako sond fluorescencyjnych stosowanych podczas obrazowania komórek i tkanek, terapii fotodynamicznej oraz w wykrywaniu analitów [P4^P, P10^P, P14^P]. Omówiono także znaczenie stałych nanocząstek lipidowych [P15^P], nanocząstek polimerowych [P13^P] oraz materiałów mezoporowatych [P5^P] jako matryc stosowanych podczas dostarczania substancji leczniczych. Inna praca z kolei [P11^P] dotyczyła znaczenia nanocząstek o działaniu przeciwbakteryjnym w otrzymywaniu tkanin, opatrunków, implantów oraz sprzętu medycznego hamującego rozwój mikroorganizmów. Poruszono także zagadnienia dotyczące zastosowania różnych nanomateriałów w medycynie [P3^P], w szczególności zaś w terapii przeciwnowotworowej [P6^P]. Jedną z prac dotyczy również wykorzystania wybranych nanostruktur w analizie zanieczyszczeń środowiska [P8^P]. Pragnę zaznaczyć, że publikacje [P10^P] oraz [P11^P], pomimo czterech lat od ich opublikowania odznaczają się wysoką cytawalnością (łącznie 141 cytowań).

Podczas redagowania ww. cyklu publikacji przeglądowych stawiałem sobie następujące cele naukowe:

- (1) przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat zastosowania wybranych nanomateriałów w naukach medycznych, farmaceutycznych oraz pokrewnych (np. analityce medycznej, biochemii), w oparciu o historyczną oraz aktualną bibliografię,

- (2) dokonanie systematycznego opisu właściwości fizykochemicznych nanomateriałów z uwzględnieniem specyficznych cech warunkujących ich zastosowanie w danej dziedzinie nauki,
- (3) dokonanie systematycznego przeglądu nanomateriałów w zakresie ich syntezy oraz modyfikacji powierzchni,
- (4) omówienie praktycznych aspektów zastosowań nanomateriałów w farmacji, medycynie oraz naukach pokrewnych,
- (5) opracowanie oryginalnej szaty graficznej (rysunki, schematy) oraz oryginalnych zestawień tabelarycznych,
- (6) omówienie powyższych zagadnień w sposób zrozumiały i przejrzysty nie tylko dla potencjalnych czytelników posiadających zaawansowaną wiedzę z zakresu omawianego nanomateriału, ale także dla tzw. czytelników „początkujących”, czemu sprzyja przejrzysta struktura każdego artykułu, obejmująca zwykle: rys historyczny, klasyfikację, syntezę, modyfikację oraz zastosowanie danej nanostruktury.

Warto także podkreślić pewien dydaktyczny aspekt przedstawionego cyklu publikacji. Stanowią one pewnego rodzaju zbiór wiedzy opracowany w sposób zwarty i systematyczny. Ponadto, część z tych prac zredagowana jest w języku polskim i może stanowić „wstępne” źródło informacji naukowej, w szczególności dla studentów redagujących prace dyplomowe poświęcone tematyce zastosowania materiałów nanostrukturalnych w naukach medycznych.

Pozostała część mojego dorobku publikacyjnego obejmuje jeszcze wygłoszenie referatu [R6] i prezentację plakatów [PL16-PL19] oraz opublikowanie artykułu przeglądowego [P7^P] dotyczącego tematyki biologicznych metod otrzymywania wodoru.

Poza wspomnianą aktywnością publikacyjną, moja działalność naukowa przejawiała się jeszcze między innymi:

- pięciokrotnym kierowaniu (w latach 2013 – 2017) tematami badawczymi realizowanymi w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców finansowanych w wewnętrznym trybie konkursowym (Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej),
- udziałem w Komitecie organizacyjnym XXI Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego (2012 rok)
- promotorstwem 16 prac dyplomowych inżynierskich
- współpracy z Redakcjami 16 międzynarodowych renomowanych czasopism naukowych (*Chemical Engineering Journal, Environmental Toxicology and Pharmacology, Materials Science and Engineering C, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Applied Surface Science, Colloid and Surfaces B: Biointerfaces, Industrial and Engineering Chemistry Research, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Journal of Hazardous Materials, Materials Science and Engineering B, Drug Discovery Today, Journal of Materials Chemistry B, RSC*)

Advances, Enzyme and Microbial Technology, Environmental Science and Technology, International Journal of Pharmaceutics), polegającej na recenzowaniu w latach 2013 – 2016, **34** różnych artykułów naukowych.

Moja aktywność recenzencka została dwukrotnie **wyróżniona** przez Redakcję Czasopism: *Environmental Toxicology and Pharmacology* oraz *Applied Surface Science*, **certyfikatem** przyznany z tytułu: “*In recognition of the contribution made to the quality of the journal*”.

5.5. Podsumowanie dorobku naukowego

W tabeli 8 zaprezentowano zwięzłe zestawienie mojego dotychczasowego dorobku naukowego wraz z uwzględnieniem ważniejszych wskaźników bibliometrycznych.

Tabela 8. Zestawienie dorobku naukowego z uwzględnieniem ważniejszych wskaźników bibliometrycznych

Wyszczególnienie		Liczba prac	Prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora	Prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora	Suma	
Prace indeksowane w bazie JCR	Prace oryginalne	2	17	19	27	
	Prace przeglądowe	---	8	8		
Prace nie indeksowane w bazie JCR	Prace oryginalne	---	---	---	6	
	Prace przeglądowe	1	5	6		
Całkowita liczba prac opublikowana w „regularnych” wydaniach czasopism		3	30	33		
Całkowita liczba prac samodzielnych lub z pierwszym autorstwem opublikowana w „regularnych” wydaniach czasopism		2	21	23		
Całkowita liczba prac, w których pełniono funkcję autora prowadzącego korespondencję z redakcją czasopisma		---	26	26		
Streszczenia konferencyjne	Konferencje krajowe	15	5	20	27	
	Konferencje międzynarodowe	7	---	7		
Całkowita liczba prac (wszystkie formy publikacji)		60				
Sumaryczna wartość punktacji MIN		75	603	678		
Sumaryczna wartość wskaźnika IF		7,024	51,086	58,11		
Średnia wartość wskaźnika IF publikacji indeksowanych w bazie JCR		2,152				

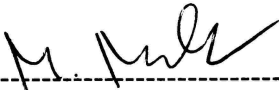
Wskaźniki bibliometryczne*		
Liczba cytowań (wg bazy Web of Science)	Sumaryczna	516
	Bez autocytowań	409
Indeks Hirscha (wg bazy Web of Science)	11	

*Stan na dzień: 05.06.2017 r.

6. Plany naukowe

W najbliższym czasie planuję kontynuować moją dotychczasową działalność naukową dotyczącą badania procesów adsorpcji różnych substancji „atrakcyjnych” z badawczego i użytecznego punktu widzenia. Zamierzam jednak poszerzyć dotychczasową tematykę badawczą o zastosowanie wybranych nanomateriałów oraz ich modyfikowanych postaci jako adsorbentów. Planuję także nadal rozwijać moje pasje naukowe związane z redagowaniem publikacji przeglądowych poświęconych różnym zagadnieniom nanotechnologii.

W tym miejscu pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojej drogiej Żonie Małgosi za nieocenioną współpracę naukową, bez której większość z tych prac pewnie by nie powstała.



(podpis)