



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00651**

(22) Data de depozit: **27/10/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. **4/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **CHIRIAC ANITA LAURA,
INTRAREA CUCURUZULUI NR.20,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IODACHE TANȚA- VERONA,
ALEEA DOLINA NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUMITRU MARINELA VICTORIA,
STR.ZARZĂRILOR, NR.35,
SAȚ HODĂRĂȘTI, COMUNA CORNEȘTI,
DB, RO;**

• **MIRON ANDREEA, STR. SOLȘTIȚIULUI,
NR.2B BIS, ET.2, AP.19,
POPEȘTI - LEORDENI, IF, RO;**
• **SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI,
NR.43A, ET.1, AP.4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GAVRILĂ ANA-MIHAELA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.50, BL.R11,
SC.B, AP.69, ET.6, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ZAHARIA ANAMARIA,
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **CRIOGELURI HIBRIDE SUPERABSORBANTE PE BAZĂ
DE POLIMERI NATURALI ȘI ARGILE SILANIZATE
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor criogeluri hibride superabsorbante pe bază de polimeri naturali și argile silanizate utilizate pentru îndepărtarea antibioticelor din clasa penicilinelor din apele reziduale. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: silanizare a argilei Montmorilonit (MMT) calcinat și a Kaolinului uscat, cu (3-trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), introducerea argilelor silanizate într-o soluție de polimer natural Chitosan (CS) sau amestec de

Chitosan-Bioceluloză (CS-BC), adăugarea agentului de reticulare de tip bicarbonat de amoniu, cu agitare mecanică, menținerea amestecului la temperatura camerei, la -20...-30°C, și la -50...-70°C timp de 20...30 h, rezultând criogeluri hibride anorganice-organice netoxice, cu capacitate de retenție a penicilinelor din apele reziduale, precum și rezistență mecanică și chimică ridicată.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



CRIOGELURI HIBRIDE SUPERABSORBANTE PE BAZĂ DE POLIMERI NATURALI ȘI ARGILE SILANIZATE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Prezenta invenție se referă la criogeluri hibride superabsorbante pe bază de polimeri naturali și argile silanizate, cu potențiale aplicații în îndepărtarea unor antibiotice din clasa penicilinelor, și la un procedeu de obținere a acestora.

Criogelurile sunt materiale polimerice, preparate în urma unui proces de gelificare criotropică. În calitate de precursori se pot utiliza atât polimeri, cât și monomeri (hidrofilii sau hidrofobi), în ambele cazuri, formarea criogelurilor fiind rezultatul unor etape de înghețare și liofilizare. Aceste materiale prezintă nu numai avantajul simplității și rentabilității procesului de obținere, dar sunt totodată adecvate pentru procesele de separare prin structura supermacroporoasă interconectată, precum și prin rezistența mecanică și chimică ridicată.

Se cunosc mai multe formulări utile în elaborarea de criogeluri, având proprietăți superabsorbante pentru antibioticele din clasa penicilinelor, pe bază de polimeri naturali și argile.

În lucrarea [E. Yeşilova, B. Osman, A. Kara, E.T. Özer, *Separation and Purification Technology* 200 (2018) 155–163], au fost preparate criogeluri folosite în procesul de imprimare moleculară cu tetraciclină, în vederea absorbției selective a acesteia, prin încorporarea de poli(hidroxiethylmetacrilat-N-metacrilolil-L-acid glutamic metil ester) în poli(hidroxiethylmetacrilat). Procedeu prezintă, ca principal dezavantaj, utilizarea unor materiale polimerice costisitoare și a unor proceduri de preparare mai complicate, ceea ce reduce eficiența și crește costul procesului.

J. L. Urraca, A. J. Hall, M.C. M. Bondi, and B. Sellergren, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5282–5285 descriu polimeri imprantați, capabili să extragă selectiv penicilina din amestecuri apoase. În acest sens, se folosește un derivat aromatic al ureei în calitate de monomer funcțional, alături de metacrilamidă și etilenglicol dimetacrilat. Procesul este realizat în mediu de acetonitril drept solvent, utilizând un inițiator de polimerizare radicalic și anume 2,2'-azobis (2,4-dimetil)valeronitril. Principalul dezavantaj constă în utilizarea acetonitrilului, care este un solvent cu o toxicitate ridicată, impunând o purificare avansată. Totodată, sistemul de reacție este complex și, mai mult decât atât, lucrul în atmosferă de azot complică și mai mult procedeu. În invenția US 2019/10364163 B2, au fost obținute hidrogeluri nanocompozite poroase cu proprietăți de tratare a apei. În acest sens, se folosesc unul sau mai mulți polimeri naturali, de tipul chitosan sau alginat, alături de un co-polimer al acidului poliacrilic sau al polietileniminei. În amestecul polimeric se dispersează nanoparticule de oxid de grafenă. Cu toate că adaosul de oxid de grafenă contribuie la îmbunătățirea proprietăților absorbante, utilizarea acestuia ridică probleme de toxicitate. Totodată, procedeu are ca principal dezavantaj utilizarea în calitate de agent de reticulare a glutardialdehidei, ca măsuri de protecție a căilor respiratorii.

US 2017/9708455 B2 raportează obținerea unor hidrogeluri macroporoase, capabile să-și modifice porozitatea ca răspuns la un stimul electric, cu aplicații în eliberarea controlată a unor agenți bioactivi. Monomerii folosiți pentru prepararea criogelurilor sunt acidul acrilic, acidul metacrilic, acidul 3-(acrilamido) fenil boronic sau derivați ai acestora, precum și o combinație a acestor monomeri. În calitate de agenți de reticulare s-au utilizat N,N'-metilen bisacrilamidă (MBA) sau polietilenglicol di(met)acrilatul, sau o combinație a acestora. Inițierea procesului de polimerizare este realizată de către sistemul redox format din tetrametilendiamină (TEMED)-persulfat de amoniu (APS). Principalele dezavantaje ale criogelurilor astfel obținute se referă la toxicitatea monomerilor, precum și la complexitatea etapelor de polimerizare și reticulare.

În invenția **WO 2010/029344A2** se descrie obținerea de hidrogeluri pe bază de acid hialuronic. În ciuda faptului că se folosește un precursor netoxic, invenția prezintă dezavantajul unor sisteme de reacție complicate (inițiatori: TEMED-APS; agent de reticulare: MBA; solvent: dimetilformamidă-DMF). Utilizarea DMF-ului reprezintă cel mai mare dezavantaj, întrucât nu doar că limitează domeniul de utilizare, dar pune, totodată, și probleme de poluare a mediului. În invenția **WO 2010/029517A1** se descriu criogeluri preparate folosind copolimeri ai alcoolului vinilic, ca de exemplu alcool vinilic-co-acid acrilic sau alcool vinilic-co-acrilamidă. Dezavantajul constă în aceea că se folosește un copolimer sintetic, nu un polimer natural, care nu este la fel de biocompatibil și că se impun precauții speciale legate de îndepărtarea monomerului rezidual, dată fiind toxicitatea acidului acrilic și mai ales a acrilamidei.

S. Bhat, A. Tripathi and A. Kumar, J. R. Soc. Interface, 2011, 8, 540- 554 prepară hidrogeluri pornind de la un amestec ternar format din agaroză-chitosan-gelatină, cu aplicații în ingineria tisulară. Totuși, în scopul reticulării se folosește un agent toxic și anume glutaraldehida.

P. Villard, M. Rezaeeyazdi, T. Colombani, K. Joshi-Navare, D. Rana, A. Memic and S. A. Bencherif, Adv. Healthcare Mater. 2019, 8, 1900679, descriu obținerea de hidrogeluri autoclavabile și injectabile folosind derivații metacrilati ai acidului hialuronic, ai alginatului și ai gelatinei. Deși materialul dezvoltat este interesant, utilizarea unei etape în plus, aceea de metacrilare, prezintă dezavantajul scăderii randamentului global. Totodată, utilizarea drept precursori a unor monomeri spre deosebire de cazul polimerilor naturali presupune și o etapă de polimerizare și, implicit, un sistem de inițiere redox (APS-TEMED). Acest lucru nu numai că face mai complicat procesul de obținere, dar presupune și anumite cheltuieli legate de achiziția acestor reactivi.

J. P. du Toit and R. W. M. Pott, Biotechnol. Biofuels 2020, 13, 105 au preparat criogeluri transparente pe bază de alcool polivinilic, folosite mai departe pentru imobilizarea de bacterii. Deși alcoolul polivinilic este binecunoscut pentru biocompatibilitatea sa, este totuși mai puțin biocompatibil decât polimerii naturali, precum chitosanul și bioceluloza. Totodată, fiind folosit un singur polimer și nu un amestec, controlul asupra întregului proces este limitat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în dezvoltarea unor criogeluri hibride noi, datorită combinării beneficiilor componentei anorganice- argila (fie montmorilonit fie kaolinit), cu cele ale componentei organice-polimerul natural (chitosan simplu sau chitosan - bioceluloză), compatibilitatea celor două componente fiind asigurată prin modificarea argilei cu grupări organice, printr-un proces de silanizare cu (3-trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), obținerea propriu-zisă a criogelurilor fiind rezultatul unei succesiuni de etape de înghețare-liofilizare, după încorporarea argilei silanizate într-o soluție obținută prin solubilizarea polimerului (polimerilor) într-o soluție apoasă de acid acetic, după o omogenizare corespunzătoare și adăugarea ca agent de reticulare a bicarbonatului de amoniu, criogelurile astfel dezvoltate, având potențiale utilizări în absorbția din soluții apoase a antibioticelor din clasa penicinelor.

Criogelurile hibride dezvoltate conform invenției și procedeul de obținere a acestora înlătură dezavantajele materialelor și procedeele cunoscute, **prin aceea că** sunt formate dintr-o fază anorganică, reprezentată de argilă, fie Montmorillonit (MMT) fie Kaolinit (Kaol), și o fază organică, reprezentată de un polimer natural, fie chitosan (CS) fie un amestec chitosan-bioceluloză (CS-BC), în oricare dintre variantele elaborate compatibilitatea celor două faze asigurându-se prin organofilizarea prin silanizarea argilelor cu (3-trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), ceea ce presupune parcurgerea unei succesiuni de etape specifice argilei utilizate, care în cazul utilizării de MMT, constă dintr-un tratament termic, de calcinare, timp de 10...12 ore la 380...420 °C, MMT-ul calcinat fiind apoi omogenizat cu adaosul de MAPTES

prin ultrasonare, în mediu de toluen, la temperatura de 20...30 °C, la un raport masă/volum MMT: MAPTES de 1: 2...4 și un raport gravimetric MMT:toluen de 1:15...20 timp 20...40 de minute, ultrasonarea fiind urmată de silanizarea propriu-zisă, la reflux, la cca 110 °C, în atmosferă inertă de azot timp de 24...28 ore, suspensia obținută fiind apoi separată prin centrifugare la turația de 5000...8000 rot/min, timp de 20...40 minute, iar în cazul în care argila folosită este Kaol, tratamentul termic aplicat presupune uscarea acesteia la 100...120 °C, silanizarea având loc în absența unui solvent, dar în prezența unui exces de silan: MAPTES, la un raport gravimetric: Kaol : MAPTES de 1:4..5, în atmosferă inertă de azot, timp de 24...28 ore, ceea ce presupune încălzirea amestecului la temperatura de de 110...120 °C, suspensia obținută fiind separată prin centrifugare la turația de 5000...8000 rot/min, timp de 20...40 minute și, în continuare, indiferent de argila utilizată, MMT- MAPTES sau Kaol- MAPTES, silanizată în etapa precedentă, aceasta este spălată cu toluen, la un raport masă/volum solid: lichid de 1: 15...20 și centrifugată în aceleași condiții ca în etapa de separare rezultând un reziduu solid, care, după uscare într-o etuvă de vid la temperatura de 40...60 °C și presiunea remanentă de 10...20 mmHg, timp de 10...14 ore, este încorporat în matricea de polimer natural constituită din CS sau amestec CS-BC în raport gravimetric între CS: BC de 30...50: 70...50, la un raport gravimetric polimer:argila silanizată de 1:0,16...0,50 pentru CS și de 1:0,05...0,06, pentru CS-BC, după solubilizarea polimerilor naturali CS și BC, prin dizolvarea acestora într-un amestec de 96...98% apă și 4...2 % acid acetic glacial raport volumetric, la temperatura de 20...30 °C timp de 4...7 h, la un raport masă:volum între polimerii naturali și soluția de acid acetic de 1: 30...40, în cazul CS și de 1: 12...18, în cazul amestecului de CS-BC, apoi soluția polimerică cu argilele silanizate este omogenizată timp de 20...40 minute, la temperatura de 20...30 °C și apoi se adăugă agentul de reticulare: bicarbonatul de amoniu, în raport gravimetric între polimer și bicarbonat de 1: 1,5...2,5 pentru CS și de 1: 0,5...0,8 pentru cazul amestecului CS-BC, se agită mecanic timp de 2-5 minute, după care amestecul este lăsat timp de 20...28 de ore la temperatura camerei, de 20...30 °C și apoi încă 20...28 ore la congelator, la -20...-30°C, terminând apoi cu o etapă de liofilizare la -50...-70 °C, timp de 20...28 de ore, criogelurile hibride astfel obținute având capacitate de absorbție a antibioticelor din clasa penicilinelor.

Invenția prezintă următoarele **avantaje**:

- Utilizarea ca umpluturi a argilelor Montmorillonit (MMT) sau Kaolinit (Kaol) pentru polimerii naturali precum Chitosan (CS) și Bioceluloză (BC) permite dezvoltarea de criogeluri nepoluante și, totodată, cu proprietăți superabsorbante și cu rezistență mecanică corespunzătoare;
- Se asigură o bună compatibilitate între polimerii organici (CS sau CS-BC) și componenta anorganică (MMT sau Kaol) prin silanizarea argilelor.
- Criogelurile dezvoltate realizate conform invenției, prin încorporarea de argile (MMT/Kaol) silanizate în matricea de polimer natural au un cost relativ redus de producere, nefiind utilizați compuși chimici costisitori, precum agenți de chelare sau surfactanți, ci în principal materii prime relativ ieftine și accesibile: polimeri naturali (chitosan; bioceluloză), argile, bicarbonat de amoniu comercial;
- Se aplică proceduri simple de preparare a criogelurilor hibride, întrucât se folosesc polimeri naturali, nefiind necesară o etapă de polimerizare, precum în cazul polimerilor sintetici, care, în unele cazuri, presupune utilizarea de monomeri și inițiatori toxici;
- Formarea criogelurilor are loc fără a implica lucrul la temperaturi ridicate și fără degajare de compuși volatili;
- Silanizarea se realizează, de asemenea, printr-o procedură simplă, asigurându-se o densitate corespunzătoare a grupărilor silanice pe suprafața argilelor, cu efect benefic atât pentru compatibilitatea celor două componente, organică și anorganică, cât și pentru aplicarea în absorbția antibioticelor;

- Obținerea criogelurilor hibride nu presupune o tehnică invazivă de preparare, ci doar o procedură simplă de liofilizare, benefică pentru păstrarea structurii și porozității materialelor dezvoltate;

- Se asigură controlul porozității și al proprietăților absorbante printr-o alegere corespunzătoare a polimerului (chitosan ca atare sau în amestec cu celuloză bacteriană), a argilei utilizate (montmorillonit sau kaolinit), precum și prin modificări ale cantităților din aceste componente.

- Utilizarea de criogeluri pe baza de CS-BC, nu prezintă risc de toxicitate, ceea ce crează premisele succesului pentru utilizarea acestora în purificarea apelor cu conținut de penicilină și, implicit, cu rol benefic în protecția mediului, cu atât mai mult cu cât agentul de reticulare utilizat, bicarbonatul de amoniu, este non-toxic;

Se dau câteva **exemple** de realizare a invenției:

Exemplul 1: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea montmorilonitului (MMT) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES) în mediu de toluen, la un raport gravimetric MMT/toluen de 1:20, fiind introduse, pe rând: 57,7 mL toluen, 2,5 g MMT calcinat la 420 °C, 10 ore), și 9,6 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric MMT: MAPTES de 1:4. Amestecul este omogenizat timp 40 de minute, folosind o baie cu ultrasunete, la temperatura de 20 °C. După ultrasonare, urmează silanizarea propriuzisă, care se realizează, la reflux: cca 110 °C, în atmosferă inertă (azot) timp de 28 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 8000 rot/min, timp de 20 minute. MMT-ul silanizat este apoi supus unei etape de spălare cu toluen, la un raport masă/volum solid: lichid de 1: 15, și, din nou, se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 40 °C, și presiunea remanentă de 10 mmHg timp de 14 ore. MMT-ul silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din amestec de 30% CS și 70% BC, solubilizat într-un amestec de 98% apă și 2 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 0,3 g de chitosan și 0,7 g de bioceluză, peste care se adaugă 12 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (20 °C), timp de 7 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:12. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,05 g MMT-MAPTES , ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.05 și se continuă agitarea timp de 20 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 0,5 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 2 minute, după care este lăsată timp de 20 ore la temperatura camerei (20 °C) și apoi la congelator la -20 °C, timp de 28 ore). În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -50 °C, timp de 28 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 2: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea montmorilonitului (MMT) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES) în mediu de toluen, la un raport gravimetric MMT/toluen de 1:15, fiind introduse, pe rând: 43,3 mL toluen, 2,5 g MMT calcinat la 380 °C, timp de 12 ore, și 4,8 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric MMT: MAPTES de 1:2. Amestecul este omogenizat timp 20 de minute, folosind o baie cu ultrasunete, la temperatura de 30 °C. După ultrasonare, urmează silanizarea

propriu-zisă, care se realizează, la reflux: cca 110 °C, în atmosferă inertă (azot) timp de 24 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 5000 rot/min, timp de 40 minute. MMT-ul silanizat este apoi supus unei etape de spălare cu toluen, la un raport gravimetric solid: lichid de 1: 20, și, din nou, se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 60 °C și presiunea remanentă de 20 mmHg, timp de 10 ore. MMT-ul silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din amestec de 50% CS și 50% BC, solubilizat într-un amestec de 96% apă și 4 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 0,5 g de chitosan și 0,5 g de bioceluză, peste care se adaugă 18 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (30 °C), timp de 4 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:18. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,06 g MMT-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.06 și se continuă agitarea timp de 40 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 0,8 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 5 minute, după care este lăsată timp de 28 ore la temperatura camerei (30 °C) și apoi la congelator, la -30 °C, timp de 20 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -70 °C, timp de 28 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 3: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea montmorilonitului (MMT) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES) în mediu de toluen, la un raport gravimetric MMT/toluen de 1:17, fiind introduse, pe rând: 49,1 mL toluen, 2,5 g MMT calcinat la 400 °C, timp de 12 ore, și 7,2 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric MMT: MAPTES de 1:3. Amestecul este omogenizat timp 25 de minute, folosind o baie cu ultrasunete, la temperatura de 22 °C. După ultrasonare, urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la reflux: cca 110 °C, în atmosferă inertă (azot) timp de 26 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 6500 rot/min, timp de 30 minute. MMT-ul silanizat este apoi supus unei etape de spălare cu toluen, la un raport gravimetric solid: lichid de 1:18, și, din nou, se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 55 °C, și presiunea remanentă de 12 mmHg timp de 11 ore. MMT-ul silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din amestec de 40% CS și 60% BC, solubilizat într-un amestec de 97% apă și 3 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 0,6 g de chitosan și 0,5 g de bioceluză, peste care se adaugă 16 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (22 °C), timp de 6 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:16. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,055 g MMT-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.055 și se continuă agitarea timp de 28 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 0,7 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 3 minute, după care este lăsată timp de 24 ore la temperatura camerei (22 °C) și apoi la congelator, la -24 °C, timp de 24 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -62 °C, timp de 24 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei

într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 4: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea kaolinitului (Kaol) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), fiind introduse, pe rând: 1 g Kaol, uscat în prealabil la 100 °C, și 4,2 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric Kaol: MAPTES de 1: 4. Urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la 110 °C, în atmosferă de azot, timp de 28 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 8000 rot/min, timp de 20 minute, pentru îndepărtarea excesului de silan. Kaol silanizat este apoi spălat cu 15 mL toluen, ceea ce reprezintă un raport masă/volum solid:lichid de 1:15, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 50 °C și presiunea remanentă de 15 mmHg, timp de 12 ore. Kaol silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din amestec de 50% CS și 50% BC, solubilizat într-un amestec de 97% apă și 3 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 0,5 g de chitosan și 0,5 g de bioceluză, peste care se adaugă 18 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (22 °C), timp de 6 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:18. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,06 g MMT-MAPTES , ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.06 și se continuă agitarea timp de 30 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 0,8 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 3 minute, după care este lăsată timp de 24 ore la temperatura camerei (22 °C) și apoi la congelator, la -30 °C, timp de 24 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -60 °C, timp de 24 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 5: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea kaolinitului (Kaol) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), fiind introduse, pe rând: 1 g Kaol uscat în prealabil la 120 °C, și 5,22 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric Kaol: MAPTES de 1:5. Urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la 120 °C, în atmosferă de azot, timp de 20 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 6000 rot/min, timp de 30 minute pentru îndepărtarea excesului de silan. Kaol silanizat este apoi spălat cu 20 mL toluen, ceea ce reprezintă un raport masă/volum solid:lichid de 1:20, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 60 °C și presiunea remanentă de 20 mmHg, timp de 14 ore. Kaol silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din amestec de 30% CS și 70% BC, solubilizat într-un amestec de 98% apă și 2 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 0,3 g de chitosan și 0,7 g de bioceluză, peste care se adaugă 12 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (25 °C), timp de 5 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:12. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,05 g Kaol-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.05 și se continuă agitarea timp de 40 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 0,5 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită

mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 2 minute, după care este lăsată timp de 28 ore la temperatura camerei (25 °C) și apoi la congelator, la -20 °C, timp de 28 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -50 °C, timp de 28 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 6: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea kaolinitului (Kaol) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), fiind introduse, pe rând: 1 g Kaol, uscat în prealabil la 105 °C, și 4,7 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric Kaol: MAPTES de 1: 4,5. Urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la 117 °C, în atmosferă de azot, timp de 26 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 7000 rot/min, timp de 32 minute, pentru îndepărtarea excesului de silan. Kaol silanizat este apoi spălat cu 18 mL toluen, ceea ce reprezintă un raport masă/volum solid:lichid de 1:18, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduu solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 45 °C și presiunea remanentă de 11 mmHg, timp de 13 ore. Kaol silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din amestec de 35% CS și 65% BC, solubilizat într-un amestec de 98% apă și 2 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 0,35 g de chitosan și 0,65 g de bioceluză, peste care se adaugă 15 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (20 °C), timp de 7 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:15. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,053 g Kaol-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.053 și se continuă agitarea timp de 20 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 0,6 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 20 minute, după care este lăsată timp de 20 ore la temperatura camerei (22 °C) și apoi la congelator, la -28 °C, timp de 20 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -70 °C, timp de 20 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 7: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea montmorilonitului cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES) în mediu de toluen, la un raport gravimetric MMT/toluen de 1:17, fiind introduse, pe rând: 49 mL toluen, 2,5 g MMT calcinat la 400 °C, și 7,2 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport masic MMT: MAPTES de 1:3. Amestecul este omogenizat timp 30 de minute, folosind o baie cu ultrasunete, la temperatura de 25 °C. După ultrasonare, urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la reflux, cca 110 °C, în atmosferă de azot timp de 22 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 6000 rot/min, timp de 35 minute. MMT-ul silanizat este apoi spălat cu toluen, la un raport masă/volum solid: lichid de 1: 15, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduu solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 50 °C și presiunea remanentă de 15 mmHg, timp de 12 ore. MMT-ul silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din CS, solubilizat într-un amestec de 98% apă și 2 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 1 g de chitosan, peste care se adaugă 30 mL soluție de

acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei (25 °C), timp de 6 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:30. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,16 g MMT-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.16 și se continuă agitarea timp de 25 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adăugă 1,5 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 2 minute, după care este lăsată timp de 28 ore la temperatura camerei (25 °C) și apoi la congelator, la -30 °C, timp de 20 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -50 °C, timp de 28 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 8: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea montmorilonitului cu (3-trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES) în mediu de toluen, la un raport gravimetric MMT/toluen de 1:15, fiind introduse, pe rând: 43,3 mL toluen, 2,5 g MMT calcinat la 410 °C, și 4,8 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport masic MAPTES:MMT de 1:2. Amestecul este omogenizat timp 30 de minute, folosind o baie cu ultrasunete, la temperatura de 27 °C. După ultrasonare, urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la reflux, cca 110 °C, în atmosferă de azot, timp de 28 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 5500 rot/min, timp de 30 minute. MMT-ul silanizat este apoi spălat cu toluen, la un raport masă/volum de 1:16, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 55 °C și presiunea remanentă de 18 mmHg, timp de 11 ore. MMT-ul silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din CS, solubilizat într-un amestec de 96% apă și 4 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 1 g de chitosan, peste care se adăuga 40 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei de 27 °C, timp de 6 ore, raportul masa/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:40. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,50 g MMT-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0.50 și se continuă agitarea timp de 40 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adăugă 2,5 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 5 minute, după care este lăsată timp de 25 ore la temperatura camerei (27°C) și apoi la congelator, la -25°C, timp de 24 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -70 °C, timp de 20 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 9: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea montmorilonitului cu (3-trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES) în mediu de toluen, la un raport gravimetric MMT/toluen de 1:19, fiind introduse, pe rând: 54,8 mL toluen, 2,5 g MMT calcinat, și 6 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport masic MMT: MAPTES de 1:2,5. Amestecul este omogenizat timp 40 de minute, folosind o baie cu ultrasunete, la temperatura de 25°C. După ultrasonare, urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează, la reflux, cca. 110 °C, în atmosferă de azot timp de 25 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 5000 rot/min, timp de 40 minute. MMT-ul silanizat este apoi spălat cu toluen, la

un raport gravimetric solid: lichid de 1:16, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 45 °C și presiunea remanentă de 20 mmHg, timp de 14 ore. MMT-ul silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din CS, solubilizat într-un amestec de 97% apă și 3 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 1 g de chitosan, peste care se adaugă 35 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei de 25 °C, timp de 6 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:35. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,35 g MMT-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0,35 și se continuă agitarea timp de 35 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 2,0 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 4 minute, după care este lăsată timp de 23 ore la temperatura camerei (24 °C) și apoi la congelator, la -22 °C, timp de 22 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -65 °C, timp de 25 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 10: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea kaolinului (Kaol) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), fiind introduse, pe rând: 1 g Kaol, uscat în prealabil la 110 °C, și 5 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport gravimetric Kaol: MAPTES de 1: 4.8. Urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează la 120 °C, în atmosferă de azot timp de 24 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 8000 rot/min, timp de 20 minute. Kaol silanizat este apoi spălat cu toluen, la un raport gravimetric solid:lichid de 1:17, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 60 °C și presiunea remanentă de 12 mmHg, timp de 10 ore. Kaol silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din CS, solubilizat într-un amestec de 98% apă și 2 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 1 g de chitosan, peste care se adaugă 32 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei de 23 °C, timp de 5,5 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:32. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,40 g Kaol-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0,40 și se continuă agitarea timp de 30 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 2,2 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 3 minute, după care este lăsată timp de 26 ore la temperatura camerei (23 °C) și apoi la congelator, la -28 °C, timp de 24 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -57 °C, timp de 24 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

Exemplul 11: Într-un balon cu fund rotund de 250 mL, se realizează, în primă fază silanizarea kaolinului (Kaol) cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat (MAPTES), fiind introduse, pe rând: 1 g Kaol, uscat în prealabil la 100 °C, și 4,2 mL silan (MAPTES), ceea ce înseamnă un raport

gravimetric Kaol: MAPTES de 1:4. Urmează silanizarea propriu-zisă, care se realizează la 115 °C, în atmosferă de azot timp de 26 ore. Suspensia obținută este separată prin centrifugare la turația de 6000 rot/min, timp de 33 minute. Kaol silanizat este apoi spălat cu toluen, la un raport gravimetric solid:lichid de 1:18, și din nou se centrifughează, în aceleași condiții ca în etapa de separare, reziduul solid rezultat fiind uscat într-o etuvă de vid la temperatura de 50 °C și presiunea remanentă de 12 mmHg, timp de 11 ore. Kaol silanizat, este mai departe încorporat în matricea de polimer natural formată din CS, solubilizat într-un amestec de 96% apă și 4 % acid acetic glacial, procente volumetrice. Pentru aceasta, într-un pahar Berzelius de 100 mL se introduc 1 g de chitosan, peste care se adaugă 40 mL soluție de acid acetic cu concentrația menționată. Dizolvarea are loc la temperatura camerei de 28 °C, timp de 5,5 ore, raportul masă/volum între polimeri și soluția de acid acetic fiind de 1:40. După dizolvarea completă a amestecului polimeric, este încorporată argila silanizată, prin adăugarea a 0,30 g Kaol-MAPTES, ceea ce corespunde la un raport gravimetric între polimeri și argila silanizată de 1:0,30 și se continuă agitarea timp de 40 minute, când se ajunge la o distribuție omogenă a componentelor. Apoi se adaugă 1,8 g de bicarbonat de amoniu. Suspensia obținută se agită mecanic cu ajutorul unei spatule timp de 4 minute, după care este lăsată timp de 22 ore la temperatura camerei (28 °C) și apoi la congelator, la -30 °C, timp de 20 ore. În vederea unei îndepărtări avansate a volatilelor, urmează o etapă de liofilizare a criogelurilor la -52 °C, timp de 26 ore. Pentru stabilirea capacității de absorbție a criogelurilor asupra antibioticelor din clasa penicilinelor, au fost realizate teste de absorbție (UV-Vis), care au implicat introducerea probei într-o soluție concentrată de penicilină de 0,02 mol/L. Studiile UV-Vis confirmă faptul că această compoziție duce la criogeluri capabile să absoarbă penicilina.

CRIOGELURI HIBRIDE SUPERABSORBANTE PE BAZĂ DE POLIMERI NATURALI ȘI ARGILE SILANIZATE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

REVEDICĂRI:

1. Criogeluri hibride superabsorbante, **caracterizate prin aceea că** sunt formate dintr-o fază anorganică, reprezentată de argilă :Montmorillonit-MMT sau Kaolinit-Kaol, care sunt organofilizate prin silanizare cu (3- trimetoxisilil) propil metacrilat: MAPTES, la un raport masă/volum între argila și MAPTES de 1:2...4 pentru MMT și de 1:4...5 pentru Kaol și o componenta organică reprezentată de un polimer natural, fie chitosan: CS fie un amestec chitosan-bioceluloză CS-BC în raport gravimetric între CS:BC de 30...50: 70...50, raportul gravimetric între polimer și argila silanizată fiind de 1:0,16...0,50 pentru CS și de 1: 0,05-0,06 pentru CS-BC și care sunt reticulate cu bicarbonat de amoniu, la un raport gravimetric între polimer și reticulant de 1:1,5...2,5 pentru CS și de 1:0,5...0,8 pentru CS-BC, criogelurile hibride astfel obținute având capacitate de absorbție a antibioticelor din clasa penicilinelor.

2. Procedeu de obținere a criogelurilor hibride conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** constă în parcurgerea unei succesiuni de etape specifice argilei utilizate, care în cazul utilizării de MMT, constă dintr-un tratament termic, de calcinare, timp de 10...12 ore la 380...420 °C, MMT-ul calcinat fiind apoi omogenizat cu adaosul de MAPTES prin ultrasonare, în mediu de toluen, la temperatura de 20...30 °C, la un raport masa:volum MMT: MAPTES de 1: 2...4 și un raport gravimetric MMT:toluen de 1:15...20, timp 20...40 de minute, ultrasonarea fiind urmată de silanizarea propriu-zisă, la reflux, la cca. 110 °C, în atmosferă inertă de azot timp de 24...28 ore, suspensia obținută fiind apoi separată prin centrifugare la turația de 5000...8000 rot/min, timp de 20...40 minute, iar în cazul în care argila folosită este Kaol, tratamentul termic aplicat presupune uscarea acesteia la 100...120 °C, silanizarea având loc în absența unui solvent, dar în prezența unui exces de silan: MAPTES, la un raport gravimetric: Kaol : MAPTES de 1:4..5, în atmosferă inertă de azot, timp de 24...28 ore, ceea ce presupune încălzirea amestecului la temperatura de de 110...120 °C, suspensia obținută fiind separată prin centrifugare la turația de 5000...8000 rot/min, timp de 20...40 minute și, în continuare, indiferent de argila utilizată, MMT-MAPTES sau Kaol- MAPTES, silanizată în etapa precedentă, aceasta este spălată cu toluen, la un raport masa/volum solid: lichid de 1:15...20 și centrifugată în aceleași condiții ca în etapa de separare rezultând un reziduu solid, care, după uscare într-o etuvă de vid la temperatura de 40...60 °C și presiunea remanentă de 10...20 mmHg, timp de 10...14 ore, este încorporat în matricea de polimer natural constituită din CS sau amestec CS-BC în raport gravimetric între CS:BC de 30...50: 70...50, la un raport gravimetric polimer: argila silanizată de 1:0,16...0,50 pentru CS și de 1:0,05...0,06, pentru CS-BC, după solubilizarea polimerilor naturali CS și BC prin dizolvarea acestora într-un amestec de 96...98% apă și 4...2 % acid acetic glacial raport volumetric, la temperatura de 20...30 °C timp de 4...7 h, la un raport masă/volum între polimerii naturali și soluția de acid acetic de 1: 30...40, în cazul CS și de 1: 12...18, în cazul amestecului de CS-BC, apoi soluția polimerică cu argilele silanizate este omogenizată timp de 20...40 minute, la temperatura de 20...30 °C și apoi se adăugă agentul de reticulare: bicarbonatul de amoniu, în raport gravimetric între polimer și bicarbonat de 1: 1,5...2,5 pentru CS și de 1:0,5...0,8 pentru cazul amestecului CS-BC, se agită mecanic timp de 2-5 minute, după care proba este lăsată timp de 20...28 de ore la temperatura camerei, de 20...30 °C și apoi încă 20...28 ore la congelator, la -20...-30 °C, terminând apoi cu o etapă de liofilizare la -50...-70 °C, timp de 20...28 de ore.