



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00015**

(22) Data de depozit: **18/01/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/07/2024** BOPI nr. 7/2024

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

(72) Inventatori:  
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA  
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL. 59,  
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **OANCEA FLORIN, STR. PAȘCANI NR.5,  
BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IANCU LORENA, BD. ALEXANDRU  
OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6,  
AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GRIGORESCU RAMONA MARINA,  
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,  
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

## (54) **ALBIREA FOTOCHIMICĂ A BIOMASEI LIGNOCELULOZICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de albire fotochimică a biomasei celulozice reziduale rezultată din procesul tehnologic de prelucrare a hârtiei. Procedeu conform invenției constă în uscarea biomasei reziduale, măcinarea acesteia la dimensiuni cuprinse între 0,1...3 mm, amestecarea biomasei cu o soluție de solvenți formată din 20% hipoclorit dizolvat în apă sau acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2: 1/4: 1/4, cu sau fără menținere timp de 24...36 h, la o temperatură cuprinsă între 23...25°C a măcinăturii în amestecul de solvenți, urmat de filtrarea în vid și uscare la temperatura de 22...23°C, urmată de introducerea pulberii într-o incintă și expunerea acesteia la radiație solară timp de 30...90 min,

rezultând o suspensie de pulbere albită care se filtrează și se clătește de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, apoi se spală în vid cu o soluție apoasă de stabilizatori de concentrație 0,2...0,5% de hidroxiapatită carbonată de magneziu (Mg - CHAp) sau oxid de magneziu, urmată de filtrarea masei celulozice și uscarea acesteia într-o etuvă la o temperatură de 60°C timp de 2 h, rezultând în final o celuloză albită cu grad de luminozitate cuprins între 92...95.

Revendicări: 5  
Figuri: 1

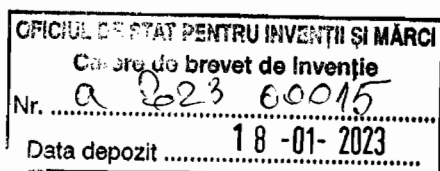


## ALBIREA FOTOCHIMICĂ A BIOMASEI LIGNOCELULOZICE

Prezenta invenție se referă la albirea biomasei lignocelulozice prin utilizarea oxigenului singlet generat prin acțiunea concertată a unui agent chimic fotosensibilizator și a oxigenului molecular. Fotosensibilizatorul este capabil să convertească fotochimic oxigenul molecular în oxigen singlet ce acționează asupra biomasei lignocelulozice, cu generarea de fotosensibilizatori chinone pentru generarea de oxigen singlet *in situ* care conduce la distrugerea ligninei din biomasă și albirea produsului final, cu menținerea unei luminozități ridicate și utilizarea fotostabilizatorului hidroxiapatita carbonată de magneziu Mg-CHAp sau oxid de magneziu. Procedul de albire se poate utiliza și pentru deșeurile biomasei lignocelulozice rezultată în procesul de prelucrare a hârtiei, gradul de luminozitate al acestor deșeuri este inițial de 65....77, figura 1. Albirea constă într-o prelucrare chimică a celulozei de lemn pentru a-i reduce culoarea închisă, și a o transforma într-o materie primă corespunzătoare din punct de vedere al gradului de alb. Scopul principal al albirii este de a elimina cât mai selectiv posibil lignina reziduală din biomasa lignocelulozică, și realizarea unui grad de luminozitate mai mare sau egal cu 95, cu scopul utilizării celulozei cu grad ridicat de luminozitate în industria de prelucrare a hârtiei, pentru obținerea unei hârtii de înaltă calitate sau în industria farmaceutică pentru realizarea unor medicamente, incluse în masa celulozică, cu eliberarea controlată în timp, sau în industria alimentară.

Procesul de albire poate avea loc prin mai multe metode:

- (i) prin utilizarea compușilor clorurați pentru a reacționa selectiv cu alți compuși diferiți de carbohidrați și a rupe legăturile de lignină. Însă procesul de albire nu este în totalitate ecologic; utilizați în concentrații mari, compușii clorurați produc mulți compuși toxici precum compuși organici ai halogenurilor formate.
- (ii) prin acțiunea peroxidului de hidrogen ( $H_2O_2$ ) recunoscut ca un agent de albire puternic în industria celulozei. Albirea pulpei celulozice cu peroxid de hidrogen alcalin necesită: (1) eliminarea grupelor carbonil conjugate în structura ligninei prin anion perhidroxil ( $HOO^-$ ); (2) îndepărtarea ligninei prin degradare/dizolvare prin reacție cu radicali hidroxil ( $HO\cdot$ ) și anion superoxid ( $O_2^-$ ). Acești radicali sunt generați prin descompunerea peroxidului de hidrogen. Dacă  $H_2O_2$  se descompune prea repede și concentrațiile de  $HO\cdot$  și  $O_2^-$  devin prea mari, pe lângă degradarea ligninei. În plus, selectivitatea reacției față de celuloză și lignină depinde de conținutul de lignină, deoarece lignina este mai reactivă decât celuloza. În general, anionul perhidroxil este principala specie activă implicată în eliminarea cromoforilor din structura ligninei.



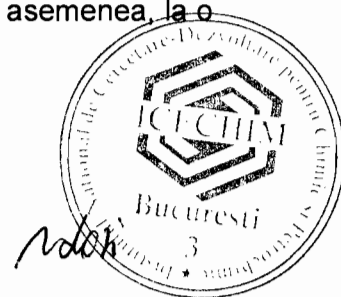
1



Adon

Se cunoaște un număr mare de brevete de invenție care descriu diverse metode, procedee de albire a celulozei, dintre care remarcăm:

Brevetul de invenție **EP1934396 - Bleaching of substrates**, care prezintă o metodă pentru albirea industrială a unui substrat, metoda cuprinzând supunerea substratului într-un mediu apos care conține: de la 0,1 la 100 micromolar dintr-un catalizator de metal tranzițional; de la 0,01 la 10 g/l de sechestrant aminocarboxilat sau sare de metal alcalin/alcalin al acestuia; de la 5 la 1500 mM peroxid de hidrogen, în care mediul apos este tamponat cu un tampon carbonat având un pH în intervalul de la 7,5 la 9,5 și un tampon borat având un pH în intervalul de la 9 la 10,3 și în care sarea preformată a catalizatorului metalului tranzițional este un complex mononuclear sau dinuclear al unui catalizator al metalului tranzițional Mn (II-V), ligand al catalizatorului metalului tranzițional R și este selectat independent dintre: hidrogen, C1-C6-alchil, C2OH, C1COOH, și piridin-2-ilmetil sau unul dintre R este legat de N-ul altui Q printr-o punte de etilenă; R1, R2, R3 și R4 sunt selectați în mod independent dintre: H, C1-C4-alchil și C1-C4-alchilhidroxi; R este selectat independent dintre: hidrogen, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH și CH<sub>2</sub>COOH sau sunt selectați în mod independent dintre: H și Me, catalizatorul este derivat dintr-un ligand selectat din grupul constând în 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononan (Me<sub>3</sub>-TACN) și 1,2,-bis- (4,7,-dimetil-1,4,7,-triazaciclonon-1-il)-etan (Me<sub>4</sub>-DTNE), în care sarea preformată a catalizatorului de metal tranzițional are o solubilitate în apă de cel puțin 50 g/l la 20°C -sarea este cea selectată din grupul constând din clorură, acetat, sulfat și nitrat, agentul de sechestrare aminocarboxilat este selectat din grupul constând din: acid etilendiaminotetraacetic (EDTA), acid N-hidroxietilendiaminotetraacetic (HEDTA), acid nitrilotriacetic (NTA), acid N-hidroxietilaminodiacetic, acid dietiletriaminopentacetic (DTPA), acid metilglicindiacetic (MGDA) și acid alanin-N,N-diacetic. mediul apos cuprinde între 0,1 până la 20 g/L de surfactantneionic substratul a fost supus unei etape de pretratare selectată din grupul constând din: a) tratarea cu o soluție apoasă bazică, soluția apoasă bazică având un pH în intervalul de la 9 la 13 și b) tratarea cu o soluție apoasă acidă, soluția apoasă acidă având un pH în intervalul de la 2 la 6 (sursa epo.com). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului, procedeu destul de dificil de realizat. Brevetul de invenție **RU0002456395 - Method of bleaching hardwood pulp at stage in presence of Mg(OH)<sub>2</sub>**, se referă la o metodă îmbunătățită de albire a celulozei, care implică cel puțin o etapă de albire care implică tratarea pastei de lemn de esență tare cu un agent de albire care conține ClO<sub>2</sub>, în prezența unei baze slabe, de exemplu Mg(OH)<sub>2</sub>, de preferință la pH-ul de la 3,5 la 6,5 și la o temperatură de la 55°C la 85°C. Consistența celulozei variază de la 10% la 20%, iar timpul de întărire variază de la 10 minute la 300 de minute. Invenția se referă, de asemenea, la o



metodă de albire a celulozei, având două sau mai multe etape de albire, dintre care cel puțin una, de preferință două, implică tratarea celulozei cu un agent de albire care conține  $\text{ClO}_2$ , în prezența unei baze slabe, de exemplu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , de preferință la pH de la 3,5 la 6,5. efect: invenția mărește eficiența de albire a celulozei, reduce cheltuielile de albire, crește puritatea celulozei și permite obținerea de celuloză cu luminozitate ridicată și stabilă. (sursa epo.com). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului, procedeul este destul de dificil de realizat. Brevetul de invenție **CN109535444 - Bleaching technology for hydroxyethyl cellulose**, se referă la o tehnologie de albire a hidroxietilcelulozei și aparține domeniului tehnic al celulozelor și materialelor chimice. Problemele tehnice care trebuie rezolvate prin invenție cuprind efectul slab de albire al hidroxietilcelulozei existente și o mare reducere a vâscozității după albire. Tehnologia de albire a hidroxietil celulozei cuprinde următoarele etape: dizolvarea fulgilor de sodă caustică într-un solvent într-un recipient de reacție, începerea agitării, adăugarea unui stabilizator, adăugarea de hidroxietil celuloză după ce stabilizatorul este dispersat și dizolvat, adăugarea de peroxid de hidrogen după dispersarea hidroxietil celulozei în pentru efectuarea albirii, răcirea soluției obținute după terminarea albirii, neutralizarea soluției răcite cu ajutorul unui acid pentru ca valoarea pH-ului să fie de 6,0-7,0, evacuarea soluției neutralizate și efectuarea spălării, centrifugării, uscării și zdrobirii pentru a se obține un produs decolorat (sursa patentscope.com). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului, se aplică pentru albirea hidroxietilcelulozei. Brevetul de invenție **RU0002759613 - Method for bleaching bisulphite cellulose**, se referă la industria celulozei și hârtiei și poate fi utilizată pentru a obține din celuloză bisulfite nealbită o celuloză bisulfitică albită și rafinată solubilă. Conform metodei, celuloza bisulfite nealbită cu o fracție de masă mare de lignină de peste 6% este supusă la albire, celuloza este delignificată cu peroxid de hidrogen în prezența unui catalizator de molibdat de sodiu la o concentrație de masă de 10%, urmată de continuarea delignificării în mediu alcalin, apoi celuloza este albită cu clorit de sodiu în două etape cu alcalinizare intermediară. Delignificarea se realizează în două etape: în prima etapă într-un mediu acid la o temperatură de 70-75 °C timp de 120-150 minute, un consum de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 4,5-5,0%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5-0,6%,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0, 15 -0,35% în greutate celuloză absolut uscată; în a doua etapă în mediu alcalin la o temperatură de 80-85°C timp de 90-120 min, consum  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5-2,0%,  $\text{NaOH}$  1,5-2,0%,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  2,5-3,0% din masa celulozei absolut uscate; după toate etapele de delignificare, se efectuează o albire în două etape a celulozei cu clorit de sodiu în mediu acid, în ambele etape la o concentrație de masă de 10%, un consum de acid clorhidric la clorit de sodiu de 0,6-0,8% din masa de celuloză absolut uscată; în plus, prima etapă de

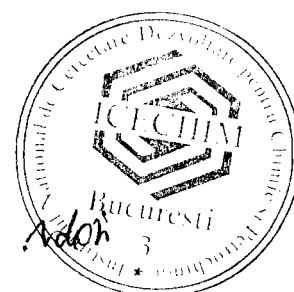


albire (X<sub>T1</sub>) se realizează la un consum de clorit de sodiu de 1,5-2,0% din masa celulozei absolut uscate, la o temperatură de 70-75°C timp de 120-150 minute, a doua etapă. de albire (X<sub>T2</sub>) - la un consum de clorit de sodiu de 0,8-2,3% din masa celulozei absolut uscate, o temperatură de 80-100°C timp de 100-180 de minute, iar rafinarea alcalină la cald se efectuează între etapele de albire. la un consum de NaOH 13 -15% din masa celulozei absolut uscate, la temperatura de 95-100°C timp de 150-180 minute. Invenția permite utilizarea celulozei rafinate albite pentru prelucrarea chimică, în special pentru nitrare. (sursa epo.com). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului, se aplică pentru celuloză bisulfitice nealbită.

Brevetul de invenție **CA2933850 - Process for producing purified cellulose**, prezintă un procedeu de producere a celulozei purificate, procedeul menționat cuprinzând: (a) furnizarea unei materii prime cuprinzând biomasă lignocelulozică; (b) punerea în contact a respectivei materii prime cu dioxid de sulf sau acid sulfuros, apă și un solvent pentru lignină, pentru a produce solide intermediare delignificate și o fază lichidă cuprinzând hemiceluloze și lignină; (c) albirea solidelor intermediare menționate pentru a mai delignifica solidele intermediare menționate, generând astfel solidele bogate în celuloză; (d) spălarea respectivelor solide bogate în celuloză pentru a genera celuloză purificată; și (e) recuperarea celulozei purificate menționate. Albirea menționată este efectuată cu una sau mai multe substanțe chimice selectate din grupul constând din hipoclorit de sodiu, hipoclorit de calciu, dioxid de clor, ozon, peroxid de hidrogen, percarbonat de sodiu, perborat de sodiu, peroxizi organici, acid peracetic, ditionit de sodiu și combinații ale acestora, precum și utilizarea enzimelor de modificare a ligninului. (sursa patentscope.com). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului. Brevetul de invenție **WO2014105997 - Process for producing purified cellulose**, prezintă producerea celulozei purificate, procedeul menționat cuprinzând: (a) furnizarea unei materii prime care cuprinde biomasă lignocelulozică; (b) punerea în contact a respectivei materii prime cu dioxid de sulf sau acid sulfuros, apă și un solvent pentru lignină, pentru a produce solide intermediare delignificate și o fază lichidă cuprinzând hemiceluloze și lignină; (c) albirea solidelor intermediare menționate pentru a mai delignifica solidele intermediare menționate, generând astfel solidele bogate în celuloză; (d) spălarea respectivelor solide bogate în celuloză pentru a genera celuloză purificată; (e) recuperarea celulozei purificate menționate. Albirea menționată este efectuată cu una sau mai multe substanțe chimice selectate din grupul constând din hipoclorit de sodiu, hipoclorit de calciu, dioxid de clor, ozon, peroxid de hidrogen, percarbonat de sodiu, perborat de sodiu, peroxizi organici, acid peracetic, ditionit de sodiu și combinații ale acestora și enzime care modifică lignina. (sursa patentscope.com)

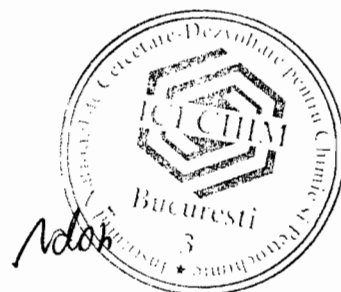


idem cu invenția anterior prezentată, invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului. Brevetul de invenție **EP0426652A1 - Multi-stage method for cellulose bleaching**, se referă la o metodă de albire a celulozei, în special a celulozei din fibre sintetice, de ex. B. paste de foioase, cu valori kappa inițiale de 15-1, de preferință 4-1, sau din paste de hârtie, de ex. B. paste de rășinoase, cu valori kappa inițiale de până la 30, de preferință până la 10, cu ajutorul ozonului, în care o suspensie de celuloză este încălzită la o temperatură de 15-80°C, de preferință 40-70°C, și la o valoare a pH-ului de 1-8, de preferință 2-3, cu un gaz care conține ozon cu agitare puternică sau amestecul este adus în contact, în care gazul care conține ozon 20-300 g/m<sup>3</sup>, de preferință 50-150 g/m<sup>3</sup>, ozon și în care cel mult 2% îngreutate, de preferință 0,05-0,5% îngreutate, ozon, raportat la pulpa de celuloză, este folosit.(sursa epo.com). Invenția utilizează ozonul pentru albirea celulozei din fibrele sintetice, invenția nu prezintă concret luminozitatea sau gradul de albire a materialului finalizat. Brevetul de invenție **RO122817 (B1) - Proces de albirea pulpei de celuloză obținut din fibre celulozice naturale sau materiale celulozice, prin oxidare calitică cu poliooxometalați**, invenția se referă la un procedeu de albire a pastei de celuloză obținută din fibre celulozice naturale, precum cânepa, inul, rafia etc., sau material celulozice precum paie, stuf etc., prin oxidare catalitică cu poliooxometalați, menite să obțină hârtie de înaltă calitate. Conform invenției, procedeul se realizează prin albire în două etape: în prima etapă, pulpa de celuloză din fibre celulozice naturale sau material celulozice, în concentrație de 10...15%, este suspendată într-o soluție apoasă de peroxo –poliooxometalați având o concentrație de 0,005...0,01 g/ml, agent de suprafață anionic 0,01...0,1% și peroxid 1...3% în raport cu pulpa de celuloză uscată, iar în a doua etapă se supune pulpa de celuloză la o extracție alcalină prin suspendare într-o soluție de 0,2...2 N de NaOH conținând 0,5...4% peroxid, pH-ul soluției fiind 10,5...11,0.(sursa osim.ro) Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului, procedeul este unul bazat extracția într-un mediu puternic alacalină –prezentând risc ridicat pentru mediu și om. Brevetul de invenție **US 4626319 (A) - Process for the delignification and acid bleaching of cellulose with oxygen and hydrogen peroxide**, prezintă un procedeu de delignificare și albire a celulozei cu oxigen și peroxid de hidrogen, în care, într-un caz dat, delignificarea se realizează cu oxigen în prezența MgO, iar celuloza este ulterior albită simultan cu peroxid de hidrogen și oxigen la un pH < 5. Procedeul pentru delignificarea și albirea celulozei care cuprinde etapa de tratare a ligninei care conține celuloză simultan cu oxigen și peroxid de hidrogen, în care se utilizează o presiune a oxigenului de 0,03 până la 0,5 MPa, o concentrație de oxigen de 0,1 până la 5,0% în greutate, un peroxid de hidrogen concentrație de 0,1 până la 3,0% în



greutate, în fiecare caz pe baza greutateii uscate a celulozei, o densitate a pulpei de 2 până la 30% în intervalul de pH de la 1 până la 4 și o temperatură de la 60 până la 120°C. Procedul are loc într-o etapă preliminară de tratament alcalin cu oxigen în prezența MgO înainte de tratarea simultană cu oxigen și peroxid de hidrogen în condiții acide sau într-o etapă preliminară de tratament alcalin cu oxigen în prezența MgO înainte de tratarea simultană cu oxigen și peroxid de hidrogen în condiții acide și utilizează sulfit celuloză. Soluția tehnică adoptată în prezenta invenție este: după ce pulpa este dispersată, se adaugă apă pentru a face o suspensie cu o concentrație de 0,5-5%, după pretratare, se adaugă la echipamentul principal al unui reactor fotochimic de albire și se ajustează pH-ul sistemului de reacție cu leșie. Valoarea este 8-12, adăugând catalizator și substanțe chimice de albire, iradiate de sursa de lumină plasată în echipamentul principal de albire fotochimică, prin acțiunea catalitică a catalizatorului, are loc reacția de albire fotochimică, temperatura de reacție este 13-85 °C, iar timpul de reacție de albire este de 1 -13 ore, după reacție, lignină reziduală din pulpă este îndepărtată pentru a obține luminozitatea necesară, iar apoi pulpa pentru albire se obține după spălare. Catalizatorii de reacție fotochimică menționați mai sus sunt fotosensibilizatori și sunt selectați coloranți de xantenă, cum ar fi roz Bengal (RB), fluoresceină (FL), eozină (EO), roșu phlox (PH), etc., compuși ftalocianinici, cum ar fi compuși ftalocianinici solubili în apă, cu metale precum aluminiu, zinc, calciu, magneziu, staniu, sulfoftalocianină și pulbere semiconductoare ultrafină, cum ar fi dioxid de titan etc., cu unuls au un amestec de mai mulți catalizatori. Concentrația catalizatorului adăugat este de 0,05- 1% din conținutul absolut în greutate de pulpă uscată. (www. uspto.usa). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, materiale toxice mediului.

**Invenția CN1554826(A) - Photochemical paper pulp bleaching method and device**, prezintă o metodă și instalație pentru albirea celulozei. Într-o suspensie cu o concentrație de 0,5-5%, după pretratare, se ajustează valoarea pH-ului sistemului de reacție cu leșie. Echipamentul principal este un reactor de albire fotochimică, se adaugă catalizatori și substanțe chimice de albire, iradiați cu sursa de lumină plasată în echipamentul principal de albire fotochimică, iar prin utilizarea unui catalizator are loc o reacție de albire fotochimică. Temperatura de reacție este de 13-85 °C, timpul de reacție este de 1-13 ore. După reacție, lignin reziduală din pulpă este îndepărtată pentru a obține strălucirea necesară, iar apoi după spălare se obține pulpa albită. Catalizatorii de reacție fotochimică menționați mai sus sunt fotosensibilizatori. Pot fi selectați coloranți xantenici sau compuși ftalocianinici sau pulberi semiconductoare ultrafine. Se poate selecta unul sau un amestec de mai mulți catalizatori în concentrație de 0,05-1% în greutate. Procedul se caracterizează printr-o etapă de pretratare în care se folosește o soluție de agent de chelare EDTA sau DTPA, iar



cantitatea de adăugare este de 0,05-1% din conținutul absolute în greutate de pastă uscată, substanța chimică de albire este peroxid de hidrogen sau silicat de sodiu, iar cantitatea adăugată este de 0,5-3% din conținutul absolut în greutate de pastă uscată, sursa de lumină din echipamentul principal de albire fotochimică este o lampă ultraviolet capabilă să emită lumină ultraviolet vizibilă și este selectată o lampă cu mercur, o lampă cu deuterium sau o lampă cu sodiu, iar puterea sa electric este de 100-2000W.(sursa patentscope.com). Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, sursa de iradiere o reprezintă radiația ultravioletă care prezintă risc ridicat pentru factorul uman. Brevetul **U.S.4,294,654, Delignification and Bleaching of Lignocellulosic Pulp Via PhotoOxygenation**, sugerează că nu este necesar un fotosensibilizator în metoda sa, ci doar tratarea cu acid peroxomonosulfuric. Brevetul prezintă o metodă în care un amestec de pulpă lignocelulozică cu un pH cuprins între 8 și 13 este iradiat direct cu lumină ultraviolet în prezența oxigenului de fapt, aceleași rezultate sunt raportate cu și fără fotosensibilizator în metoda sa.(sursa uspto.usa) Invenția utilizează alte materiale, diferite de cele din invenția noastră, acidul peroxomonosulfuric are un puternic caracter coroziv, sursa de iradiere o reprezintă radiația ultravioletă care prezintă risc ridicat pentru factorul uman. Brevetul **US4,008,120**, prezintă o metodă de generare in situ a oxigenului singlet prin utilizarea unei combinații între un compus care conține clor și un compus care conține oxigen. În aceste metode, albirea poate fi efectuată de compuși care conțin clor, cum ar fi hipocloritul și oxigenul molecular. (sursa uspto.usa). Invenția conduce la un grad scăzut de albire. În Brevetul **US2,161,045**, se prezintă utilizarea luminii UV specifice la 300-420 nm pentru a iradia direct pulpa pentru a induce albirea. (sursa uspto.usa)

Brevetul **US4294654A, Delignification and bleaching of lignocellulosic pulp via photo-oxygenation**, prezintă un procedeu de delignificare și albire a pastei lignocelulozice care utilizează oxigen excitat electronic generat in situ, care cuprinde: supunerea unei suspensii apoase a pastei lignocelulozice menționate având o consistență de la aproximativ 0,01% până la aproximativ 10,0% din greutatea pulpei uscate în cuptor și al cărei pH a șlamului este între aproximativ 8 și aproximativ 13 la iradiere cu lumină ultraviolet în timp ce se admite oxigen în respective pastă suspensie, prin care lumina ultraviolet excită oxigenul pentru a produce oxigen excitat electronic in situ, care albește și delignifică pulpa, consistența șlamului de celuloză este între aproximativ 0,1% și aproximativ 2,0% în greutate, pH-ul suspensiei de celuloză este între aproximativ 10 și aproximativ 12,5, celuloza este o pastă de lemn de esență tare kraft, temperatura nămolului de celuloză este de la aproximativ 10°C până la aproximativ 50°C, iradierea este condusă între aproximativ 3500 angstroms și aproximativ 3000 angstroms. (sursa uspto.usa). Invenția utilizează alte materiale, diferite



de cele din invenția noastră, sursa de iradiere o reprezintă radiația ultravioletă care prezintă risc ridicat pentru factorul uman.

Nu se cunoaște rolul oxigenului singlet, ci se descrie un oxigen excitat electronic

Biomasa lignocelulozică utilizată în invenția noastră poate fi fabricată din orice material care conține lignoceluloză din surse naturale, cum ar fi, dar fără a se limita la: lemn de esență tare, lemn de esență moale, paie, bagasse și / sau bambus, prin diverse procese de celuloză chimică, semi-chimică, mecanică sau combinată.

Oxigenul reacționează pentru a forma radicali liberi și anioni, inclusiv posibil oxigen singlet, radicali superoxid, și radicali hidroxil. Aceste substanțe interacționează cu lignina într-un mod complex; cu toate acestea, ele pot, de asemenea, să degradeze celuloza, ducând la pierderea randamentului și la reducerea rezistenței pulpei.

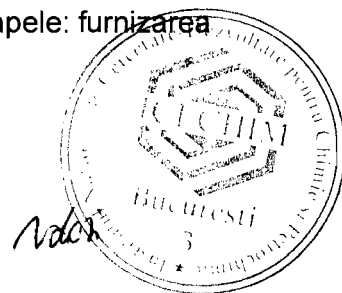
Oxigenul molecular ( $^3\text{O}_2$ ) are o configurație electronică cu doi electroni nepereche care ocupă două orbitale moleculare degenerate și este una dintre cele două componente majore ale aerului. În stare fundamentală, oxigenul molecular este o stare de triplet care conține doi electroni nepereche din orbitalele moleculare ocupate ( $^3\Sigma_g$ ). Prima stare excitată a moleculei de oxygen este o stare singlet. Termenul "oxigen singlet" se referă la prima stare excitată electronic a oxigenului ( $^1\text{O}_2$ ) (cunoscută și sub numele de starea singlet ( $^1\Delta_g$ ) în care sunt împerecheați toți spinii electronilor). Oxigenul singlet are o energie mai mare decât oxigenul triplet (oxigen molecular). Durata de viață a oxigenului singlet în soluție este în intervalul microsecundelor, 3 microsecunde în apă, dar are o durată de viață foarte lungă cca 72 de minute în stare gazoasă. A doua stare excitată cu energie mai mare este, de asemenea, o stare singlet ( $^1\Sigma_g^+$ ) cu electronii cu spini împerecheați pe orbitale diferite.

Oxigenul singlet are capacitatea de a reacționa cu toți compușii ce au în constituția lor legături duble, prin așa-numita reacție "enă". În urma acestei reacții au loc procese de decolorare și albire, monitorizate prin parametri de culoare (CIEL\*a\*b\*). Parametrii L\*, a\*, b\* sunt esențiali în monitorizarea gradului de alb și a proceselor de albire.

Luminozitatea este singura caracteristică a culorilor acromatice și variază de la o valoare maximă notată cu 100 pentru alb și valoarea zero pentru negru.

Dacă a\* și b\* sunt pozitive, culoarea probei va fi cuprinsă în intervalul roșu-portocaliu-galben; Dacă a\* este negativ iar b\* este pozitiv, culoarea probei va fi cuprinsă în intervalul galben-galben verzui-verde; Dacă b\* este negativ și a\* este negativ, culoarea probei va fi cuprinsă în intervalul verde-turqoaz-albastru; Dacă b\* este negativ și a\* este pozitiv, culoarea probei va fi cuprinsă în intervalul albastru- purpuriu-roșu.

Prezenta invenție oferă o metodă de albire a biomasei lignocelulozice, prin producerea și acțiunea fotochimică a oxigenului singlet, și care constă în etapele: furnizarea



unei surse de oxigen molecular, a unei surse de lumină vizibilă și a unui reactiv chimic. Oxigenul singlet utilizat în metoda prezentei invenții este generat folosind lumină vizibilă și reactivi chimici. Lumina vizibilă utilizată în metoda invenției provine din radiația solară cu lungime de undă cuprinsă între 200nm și 700nm.

Sursele de lumină vizibile sunt selectate din, dar fără a se limita la grupul format din lămpi cu halogen, lămpi cu wolfram sau lămpi fluorescente, diode emițătoare de lumină (LED-uri), lasere sau combinații ale acestora, și nu în ultimul rând lumina solară. Chiar dacă în comparație cu lumina vizibilă, lumina UV produce specii mai reactive și mai puțin selective, cum ar fi radicalii liberi care pot provoca degradarea biomasei, producerea unei astfel de surse de lumină este mai scumpă decât lumina vizibilă, iar în comparație cu lumina vizibilă, lumina UV este mai dăunătoare pentru piele și prezintă pericole pentru ochii umani și mai dificil și cu costuri mari de producție în fabricile de celuloză sau hârtie.

Datorită complexității ligninei, analiza lignina în stare solidă este dificilă (datorită structurii sale complexe și interferenței cu alte componente) și eforturile de a izola lignina fără a afecta adesea structura chimică are un randament scăzut, datorate oligomerizării și reacțiilor cu substratul.

Principalul mecanism de fotoîngălbenire a materialelor care conțin lignină poate fi împărțită în trei etape:

1. Absorbție de energie [radiație ultravioletă și vizibilă (UV/VIS)] prin foto-activarea grupărilor (cromofore) din lignină.
2. Formarea structurilor intermediare, de exemplu, radicali fenoxil (mai multe mecanisme).
3. Formarea cromoforilor care absorb lumina vizibilă din cea formată inițial intermediari.

În plus, alte reacții, care nu implică neapărat radicali fenoxil, ar putea influența reducerea culorii și fotodegradarea ligninei. Fotooxidarea ligninei din peretele fibrei conduce la apariția radicalilor liberi fenoxil despre care se crede că sunt precursorii îngălbenirii induse de lumină prin cel puțin patru căi de reacție: (i) absorbția luminii UV de către grupări fenolice conjugate; (ii) extracția hidrogenului din gruparea hidroxil fenolic vecină prin starea excitată a tripletului carbonil aromatic; (iii) scindarea radicalilor nefenolici, ce întârzie îngălbenirea pastei Indusă de lumină; (iv) extracția hidrogenului benzilic de către radicalii liberi pe bază de oxigen, cum ar fi peroxil și alcoxil pentru a produce radicali liberi cetil care suferă ușor scindarea eterică la radicali fenoxi și guaiacil-1-propanona corespunzătoare. Important este că radicalul liber fenoxil reacționează cu oxigenul și/sau cu grupări funcționale din peretele fibrei pentru a forma chinone, cu rol de cromofori.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția noastră constă într-un procedeu de albire a biomasei lignocelulozice, prin creșterea luminozității acesteia prin auto-fotooxidarea (auto-



fotodegradarea) ligninei până la obținerea de chinone cu rol de generatori de oxigen singlet ca principali agenți de albire, și fotostabilizarea celulozei rămase prin adăugarea de hidroxiapatită carbonată de magneziu -Mg-CHAp sau oxid de magneziu cu o concentrație de 0,2%...0,5% în apă distilată.

Soluția acestei probleme constă în realizarea unui proces tehnologic care folosește iradierea cu lumină vizibilă – expunere la radiația solară având lungimea de undă cuprinsă 200 ...700 nm, timp de 30...90 min., a amestecului format din măcinătura de biomasă lignocelulozice cu dimensiunea particulelor de 0,1...3 mm și soluție de hipoclorit de sodiu 20% la 100 ml și/ sau într-un amestec de solvenți acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2:1/4:1/4, temperatura suspensiei biomasei lignocelulozice este cuprinsă între 10°C și aproximativ 50°C, cu generarea de fotosensibilizatori chinone pentru generarea de oxigen singlet *in situ* care conduce la distrugerea ligninei din biomasă și albirea produsului final, cu menținerea a unei luminozități ridicate și utilizarea fotostabilizatorului hidroxiapatita carbonată de magneziu Mg-CHAp sau oxid de magneziu, cu o concentrație de 0,2...0,5 % în apă distilată. Fotostabilizatorul hidroxiapatita carbonată de magneziu Mg-CHAp utilizat în invenția noastră a fost obținut în laborator de către noi prin utilizarea soluțiilor de:  $\text{Ca}(\text{NaO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  în acetonă și  $\text{Mg}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în apă distilată care au fost adăugate în soluția de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  în apă distilată și soluției de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  în apă distilată, și cu menținerea pH-ului mediului de reacție la valoare de 11 prin adaos de NaOH, prin amestecare la o viteză de rotație de 400...550 rpm la temperatura camerei, rezultând un precipitat lăptos care se filtrează cu pâlnia Buchner la trompa de vid, se spală cu apă distilată și se filtrează din nou, iar în final se obține o "turtă" de substanță solidă care se introduce în creuzet și se pune în congelator la o temperatură de – 18°C și se lasă 12...24 h după care se introduce în cuptorul electric și se calcinează timp de 4 h la o temperatură de 850...920°C, rezultând hidroxiapatita carbonată substituită cu ioni de magneziu care se mojarează, iar în final se obține o pulbere de culoare albă de Mg-CHAp care se poate păstra în recipiente închise până la utilizarea acesteia. În cazul în care nu se poate utiliza radiația solară instalația poate fi prevăzută cu o sursă de lumină de radiație luminoasă de tip lampă cu vapori de mercur. Echipamentul constă dintr-un reactor din cuarț cu trei gâturi echipat cu un barbotor de oxigen, un orificiu de admisie a oxigenului, cu posibilitatea de expunere la soare, 1350 W/m<sup>2</sup>, măsurat cu un tester de iradianță solară. Debitul oxigenului molecular este cuprins între 110 și 140 ml/min și mai mult de 125 ml/min, măsurat de un debitmetru.

Procedul de albire a biomasei lignocelulozice constă în:

A) măcinarea biomasei rezultate din procesul tehnologic de prelucrarea hârtie, după ce în prealabil a fost uscată, realizarea măcinăturii la dimensiuni de 0,1...3 mm, amestec de



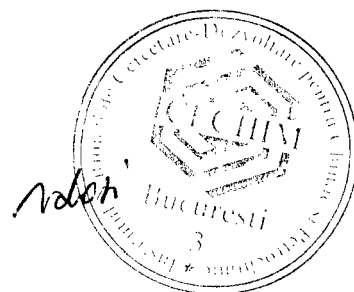
solvenți format din:hipoclorit 20% în apă sau acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2:1/4:1/4, cu sau fără menținere timp de 24...36 h, la temperatura 23...25 °C a măcinăturii în amestecul de solvenți, urmat de filtrarea la vid, uscare în etuvă la temperatura de 60°C, apoi pulberea se introduce într-o incintă care conține apă distilată și se expune la radiația solară timp de 40...60 min, rezultând la final o pulbere albită, urmat de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, apoi de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, și spălare la vid cu o soluție 0,2... 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), apoi filtrare și uscare la temperatura camerei rezultând în final celuloza albită cu un grad de luminozitate de peste 92, între 92....95.

B) măcinarea biomasei rezultate din procesul tehnologic de prelucrarea hârtie, după ce în prealabil a fost uscată, menținerea măcinăturii timp de 24...36 h într-un amestec de solvenți format din: acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2:1/4:1/4 și o soluție de hipoclorit de sodiu 20% apă distilată la 100 ml apă și se expune la soare timp de 30...60 min, urmat de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, urmat de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, și spălare la vid cu o soluție 0,2... 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), apoi filtrare și uscare masa celulozică timp de 2 ore rezultând în final celuloza albită cu un grad de alb de 92...95.

C) din B) se folosește masa uscată, pulberea se introduce într-o soluție de hipoclorit de sodiu 20% la 100 ml apă și se expune la soare timp de 30...60 min, urmat de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, și spălare la vid cu o soluție 0,2... 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), apoi filtrare și uscare masa celulozică timp de 2 ore rezultând în final celuloza albită cu un grad de alb, rezultând la final o pulbere albă care se păstrează în recipient uscate până la utilizare. Operațiile se pot repeta până la obținerea unei mase lignocelulozice cu un grad de alb  $L^* = 92$ , sau se spală în vid de 3 ori cu o suspensie de oxid de magneziu cu o concentrație de 0,2...0,5% în apă distilată, după care se filtrează și se usucă la 60 °C, rezultând la final o pulbere albă care se păstrează în recipient uscate până la utilizare. Operațiile se pot repeta până la obținerea unei mase lignocelulozice cu un grad de luminozitate  $L^* = 95$ .

Avantajele invenției

- rezultă lignoceluloză cu grad ridicat de luminozitate >92, care poate fi utilizată în realizarea producerii unei hârtii de înaltă calitate,



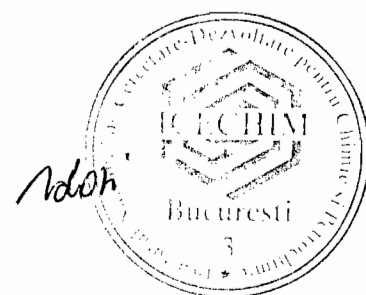
- rezultă lignoceluloză cu grad ridicat de luminozitate >92 care poate fi folosită în industria farmaceutică prin încorporarea în medicamente cu eliberare controlată în timp sau în industria alimentară ca supliment de fibre
- folosește ca sursă de iradiere radiația solară directă rezultând costuri de producție scăzute
- nu folosește materiale dăunătoare mediului sau omului,
- fotostabilizatorul hidroxiapatită carbonată de magneziu nu este toxic, nu prezintă pericol pentru mediu și factorul uman
- procedeul este simplu și ușor de realizat

În continuare prezentăm exemple de realizare a invenției

#### Exemplu 1

Se prepară hidroxiapatita carbonată - astfel într-un pahar Berzelius se introduc soluțiile de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  66 g în 500 cm<sup>3</sup> apă distilată și  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  19,75 g în 500 cm<sup>3</sup> apă distilată, se pun pe plita cu agitare magnetică la viteza de 500 rpm, la temperatura camerei, timp de 25 min. Se adaugă sub agitare soluția de NaOH 1 M, 80 g NaOH în 2000 cm<sup>3</sup> apă distilată, pentru a crește pH-ul mediului de reacție la valoarea de 11, pH la care hidroxiapatita este stabilă, apoi se introduc concomitent următoarele soluții de azotați:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  197,56 g în 500 cm<sup>3</sup> acetonă și  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  10,73 g în 500 cm<sup>3</sup> apă distilată. Se observă că reacția este instantanee și se formează un precipitat cu aspect lăptos, care se filtrează cu pâlnia Buchner la trompa de vid. Precipitatul se spală cu apă distilată și se filtrează din nou, iar în final se obține o „turtă” de substanță solidă. Produsul de reacție se introduce în creuzete, se pun la congelator la o temperatură de -18 °C și se lasă cca 16 h, urmat apoi de tratamentul termic care constă în introducerea în cuptorul electric pentru calcinare timp de 4 ore, la temperatura de 900 °C, după răcire se mojarază rezultând o pulbere de culoare albă de hidroxiapatită carbonată substituită cu ioni de magneziu calcinată- Mg- CHAp care se dispensează 1/2 din cantitate 0,2% în apa distilată și 1/2 din cantitate 0,5% în apa distilată, reprezentând soluțiile de Mg-CHAp stoc.

După separarea altor deșeuri din diverse materiale, inclusiv resturi vegetale lemnoase din biomasa lignocelulozică, masa celulozică se macină la dimensiuni de 0,1...3 mm utilizând o râșniță sau alte dispozitive macanice. Se pregătește o soluție apoasă de hipoclorit NaClO de concentrație 20%, 10 g de probă măcinată se introduce într-un vas care conține 600 ml soluție apoasă NaClO de concentrație 20%, și se menține în soluție timp de 24...36 h la temperatura de 23...25 °C. – reprezentând suspensie stoc. 300 ml din soluția stoc se filtrează iar pasta de lignoceluloză se introduce într-un vas cu 300 ml de apă distilată,

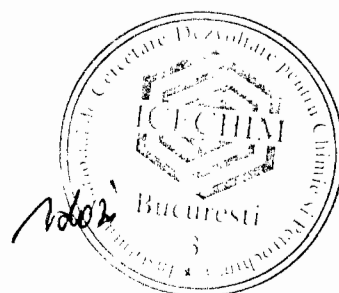


s-au folosit câte 100 ml de suspensie de lignoceluloză în apa distilată pentru expunere la soare timp de 30, 40, 60 de minute.

Echipamentul constă dintr-un reactor din cuarț cu trei gâturi echipat cu un agitator mecanic, un barbotor de oxigen, un orificiu de admisie a oxigenului cu posibilitatea de a fi expusă la soare ( $1350 \text{ W/m}^2$ , măsurat cu un tester iradianță solară). Debitul oxigenului molecular este cuprins între 110 și 140 ml/min și mai mult de 125 ml/min, măsurat de un debitmetru. Experimentele au fost efectuate la presiune atmosferică. Balonul a fost încărcat cu o suspensie apoasă 100 ml de măcinătură lignocelulozică. Balonul este expus la radiație solară ce excită oxigenul și produce oxigen singlet in situ, care albește și delignifică biomasa lignocelulozică. Temperatura suspensiei lignocelulozice este cuprinsă între  $10^\circ\text{C}$  și aproximativ  $50^\circ\text{C}$ . Balonul de reacție este expus la radiația solară timp de 30 min. prima probă, 40 min. a doua probă, 60 minute a treia probă. După expunerea la soare, conținutul balonului a fost filtrat, pH-ul filtratului a fost măsurat între 7,5 și 9,5, urmat de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, urmat de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, și spălare la vid cu o soluție 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), apoi filtrare și uscare masa celulozică la temperatura camerei de  $22...23^\circ\text{C}$  timp de 2 ore rezultând în final celuloza albită cu un grad de luminozitate de între 92 și 95.

#### Exemplul 2

Echipamentul constă dintr-un reactor din cuarț cu trei gâturi echipat cu un barbotor de oxigen, un orificiu de admisie a oxigenului, cu posibilitatea de expunere la soare,  $1350 \text{ W/m}^2$ , măsurat cu un tester de iradianță solară. Debitul oxigenului molecular este cuprins între 110 și 140 ml/min și mai mult de 125 ml/min, măsurat de un debitmetru. Experimentele au fost efectuate la presiunea atmosferică. Balonul a fost încărcat cu o suspensie apoasă .100ml din soluția de macinătură și hipoclorit păstrată în laborator timp de 24 h - din soluția stoc cu suspensie de lignoceluloză în soluție de hipoclorit, se introduce în balonul de reacție se lasă la radiația solară naturală timp de 30 min prima probă, 40 min pentru a doua probă sau 60 min pentru a treia probă. După expunerea la soare, conținutul balonului a fost filtrat, pH-ul filtratului a fost măsurat între 7,5 și 9,5. Pulpa a fost clătită de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, și spălare în vid cu o soluție 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), urmat de filtrare și uscare masa celulozică rezultând în final celuloza albită cu un grad de luminozitate de  $92...95$ . Pulpa a fost apoi uscată la aer peste noapte, urmată de uscarea în aer la temperatura camerei timp de 2 ore



## Exemplul 3

Echipamentul constă dintr-un reactor din cuarț cu trei gâturi echipat cu un barbotor de oxigen, un orificiu de admisiea oxigenului, cu posibilitatea de expunere la soare ( $1350 \text{ W/m}^2$ , măsurat cu un tester de iradianță solară). Debitul oxigenului molecular este cuprins între 110 și 140 ml/min și mai mult de 125 ml/min, măsurat de un debitmetru. Experimentele au fost efectuate la presiunea atmosferică. Balonul a fost încărcat cu o suspensie apoasă 100 ml de pasta lignocelulozică, masa ligno-celulozică la dimensiunea de 0,1...3 mm. Temperatura suspensiei lignocelulozice este cuprinsă între  $10^\circ\text{C}$  și aproximativ  $50^\circ\text{C}$ . 100 ml din soluția de macinătură și hipoclorit se introduce în balonul de reacție, amestecul astfel realizat se lasă la radiația solară natural timp de 90 min. rezultând în final celuloza albită cu un grad de luminozitate 89...90.

După expunerea la soare, se filtrează conținutul de masa celulozică, se spală cu apă distilată se usucă la temperatura camerei de cca  $22...23^\circ\text{C}$ , pH-ul filtratului a fost măsurat între 7,5 și 9,5. Pulpa a fost clătită de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, spălare în vid cu o soluție 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), urmat de filtrare și uscare masa celulozică rezultând în final celuloza albită cu un grad de luminozitate de 90...91.

## Exemplul 4

După separarea altor deșeuri din diverse materiale, inclusiv resturi vegetale lemnoase din biomasa lignocelulozică, masa celulozică se macină la dimensiunea de 0,1...3 mm utilizând o râșniță sau alte dispozitive mecanice. Se pregătește o soluție apoasă de hipoclorit NaClO 20% concentrației. Se lucrează identic ca în exemplele 1,2,3 diferind soluția de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp), aceasta fiind o soluție 0,2% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp).

## Exemplul 5,6,7

– se lucrează identic ca în cazul exemplelor 1,2,3 – diferă fotostabilizatorul – acesta fiind o soluție 0,2% sau 0,5% oxid de magneziu în apă distilată

## Exemplul 8,9,10

se lucrează identic ca în cazurile exemplelor 1,2,3,4 –diferind de etapa 1 se pregătește o soluție de acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2:1/4:1/4. 10 g de probă măcinată se introduce în vasul care conține 600 ml soluție de acetonă, apă, etanol.



## ALBIREA FOTOCHIMICĂ A BIOMASEI LIGNOCELULOZICE

### Revenidicări

1. Procedeu de albire a biomasei celulozice reziduale din procesul de prelucrare a hârtiei caracterizat prin aceea ca constă în măcinarea biomasei rezultate din procesul tehnologic de prelucrarea hârtiei, după ce în prealabil a fost uscată, la dimensiuni de 0,1...3 mm, amestecare de solvenți format din: hipoclorit 20% în apă sau acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2:1/4:1/4, cu sau fără menținere timp de 24...36 h, la temperatura 23...25 °C a măcinăturii în amestecul de solvenți, urmat de filtrarea la vid, și uscare la temperatura camerei de 22...23°C, apoi pulberea se introduce într-o incintă și se expune la radiația solară timp de 30...90 min, rezultă o suspensie de pulbere albită, care se filtrează și se clătește de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, apoi de clătire de două ori prin adăugarea a câte 500 ml de apă deionizată în pâlnie Buchner sub vid, și spălare la vid cu o soluție apoasă de stabilizatori 0,2... 0,5% de hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp) sau oxid de magneziu, apoi filtrare și uscare masa celulozică într-o etuvă la 60 °C timp de 2 ore rezultând în final celuloza albită cu grad luminozitate de 92...95.

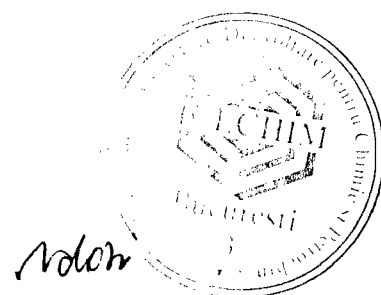
2. Procedeu de albire a biomasei celulozice reziduale din procesul de prelucrare a hârtiei, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că stabilizatorul este hidroxiapatita carbonată de magneziu (Mg-CHAp) 0,2... 0,5% în soluție apoasă.

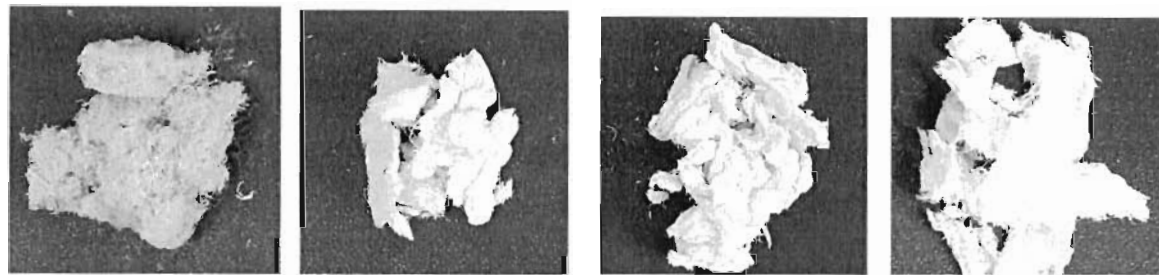
3. Procedeu de albire a biomasei celulozice reziduale din procesul de prelucrare a hârtiei, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că stabilizatorul este oxidul de magneziu 0,2... 0,5% în soluție apoasă rezultând un grad de alb de cca 92.

4. Procedeu de albire a biomasei celulozice reziduale din procesul de prelucrare a hârtiei, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că solventul din reacție este constituit din acetonă, apă, etanol într-un raport 1/2:1/4:1/4.



5. Utilizarea hidroxiapatitei carbonatată de magneziu (Mg-CHAp) în procedeul de albire a biomasei lignocelulozice, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că se obține din: soluțiile de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  în apă distilată și soluției de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  în apă distilată care se adaugă  $\text{Ca}(\text{NaO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  în acetonă și  $\text{Mg}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în apă distilată, printr-o reacție a acestora cu menținerea pH-ului mediului de reacție la valoare de 11 prin adaos de NaOH, prin amestecare la o viteză de rotație de 400...550 rpm la temperatura camerei, rezultând un precipitat lăptos care se filtrează cu pâlnia Buchner la trompa de vid, se spală cu apă distilată și se filtrează din nou, se obține astfel o "turtă" de substanță solidă care se pune în congelator la o temperatură de  $-18^\circ\text{C}$  și se lasă 12...24 h după care se calcinează timp de 4 h la o temperatură de  $850...920^\circ\text{C}$ , urmat de mojarare rezultând la final o pulbere de culoare albă de hidroxiapatitei carbonatată de magneziu (Mg-CHAp).



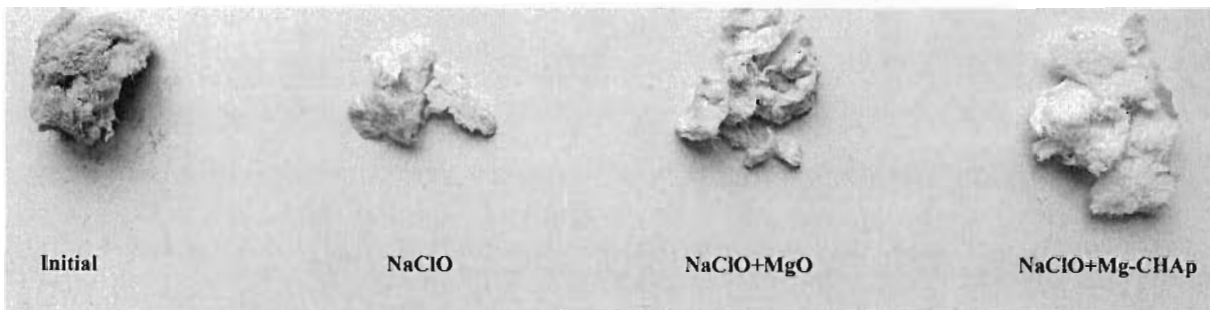


Initial

NaClO

NaClO+MgO

NaClO+Mg-CHAp



Initial

NaClO

NaClO+MgO

NaClO+Mg-CHAp

Fig.1