



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39522 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 17/66; C09C 3/06; C09C 1/02**
- (43) Date de publication : **29.06.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **39522**
- (22) Date de Dépôt : **05.12.2016**
- (71) Demandeur(s) : **SEBTI YOUSSEF, 40 RUE AHMED CHARCI APPT 8 ETG 4 BOURGOGNE CASABLANCA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **SEBTI YOUSSEF**

-
- (54) Titre : **BLANCHIMENT DU MINÉRAI DE BARYTINE OU SULPHATE DE BARIUM A LA DITHIONITE DE SODIUM (HYDROSULFITE DE SODIUM)**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de blanchiment du minerai de barytine. La barytine brute est traitée avec de la Dithionite de Sodium, Citrate de Sodium et Bicarbonate de soude dans un bain tiède pour une durée ne dépassant pas 24 heure. Le blanchiment a pour objectif d'obtenir un minerai de barytine d'une blancheur d'au moins L*92 sur l'échelle de CIALAB afin de pouvoir être utilisé dans l'industrie de peinture, encre, enrobage, industrie du plastique, autres secteurs industriels et dans un large éventail d'utilisations. L'invention repose sur l'utilisation de Dithionite de sodium ou Hydrosulfite de Sodium pour blanchir le minerai de barytine ou sulfate de Barium BaSO4 et augmenter considérablement sa blancheur et sa valeur marchande. La barytine blanche étant principalement utilisée dans l'industrie de la peinture comme charge industrielle nécessite une blancheur élevée qui existe pratiquement pas à l'état naturel sans traitement au préalable. Un Bain tampon de Bicarbonate de Sodium ou Sodium Hydrogénocarbonate (CHNaO3) et de Citrate de Sodium dit Tri-Sodium Citrate Dihydrate (C6H5Na3O7 - 2H2O) est d'abord préparé avant de rajouter la Dithionite de Sodium dit Hydrosulfite de Sodium (Na2S2O4) dans la solution tampon. Le minerai de Barytine est plongé dans cette solution. Celle-ci doit obligatoirement recouvrir le minerai. Après une durée de 24 Heures maximum le minerai de Barytine est blanchi.

RESUME

La présente invention concerne un procédé de blanchiment du minerai de barytine. La barytine brute est traitée avec de la Dithionite de Sodium, Citrate de Sodium et Bicarbonate de soude dans un bain tiède pour une durée ne dépassant pas 24 heures.

Le blanchiment a pour objectif d'obtenir un minerai de barytine d'une blancheur d'au moins L*92 sur l'échelle de CIALAB afin de pouvoir être utilisé dans l'industrie de peinture, encre, enrobage, industrie du plastique, autres secteurs industriels et dans un large éventail d'utilisations.

L'invention repose sur l'utilisation de Dithionite de sodium ou Hydrosulfite de Sodium pour blanchir le minerai de barytine ou sulfate de Barium $BaSO_4$ et augmenter considérablement sa blancheur et sa valeur marchande.

La barytine blanche étant principalement utilisée dans l'industrie de la peinture comme charge industrielle nécessite une blancheur élevée qui existe pratiquement pas à l'état naturel sans traitement au préalable.

Un Bain tampon de Bicarbonate de Sodium ou Sodium Hydrogénocarbonate ($CHNaO_3$) et de Citrate de Sodium dit Tri-Sodium Citrate Dihydrate ($C_6H_5Na_3O_7 - 2H_2O$) est d'abord préparé avant de rajouter la Dithionite de Sodium dit Hydrosulfite de Sodium ($Na_2S_2O_4$) dans la solution tampon.

Le minerai de Barytine est plongé dans cette solution. Celle-ci doit obligatoirement recouvrir le minerai. Après une durée de 24 Heures maximum le minerai de Barytine est blanchi.

BLANCHIMENT DU MINERAI DE BARYTINE (SULPHATE DE BARIUM) A LA DITHIONITE DE SODIUM (HYDROSULFITE DE SODIUM)

Domaine de l'invention :

La présente invention concerne un procédé de blanchiment du minerai de barytine. La barytine brute est traitée avec de la Dithionite de Sodium, Citrate de Sodium et Bicarbonate de soude dans un bain tiède pour une durée ne dépassant pas 24 heures.

L'invention repose sur l'utilisation de dithionite de sodium ou hydrosulfite de Sodium pour blanchir le minerai de barytine ou sulfate de Barium $BaSO_4$ et augmenter considérablement sa blancheur et sa valeur marchande.

La barytine blanche étant principalement utilisée dans l'industrie de la peinture comme charge industrielle nécessite une blancheur élevée qui existe pratiquement pas à l'état naturel sans traitement au préalable. Elle est aussi utilisée dans l'encre, l'enrobage de toute sorte de matériau, l'industrie du plastique, autres secteurs industriels et dans un large éventail d'utilisations.

Le seul processus connu à ce jour de blanchiment de la barytine qui se fait en chine repose sur l'utilisation d'acide sulfurique qui présente beaucoup d'inconvénients due à sa manipulation, la pollution de l'environnement si sa neutralisation ne se fait pas correctement et les traces d'acides qui restent sur le minerai et attaquent tout contenant en acier et autre dans les installations industrielles de broyage du minerai traité.

L'application de dithionite de Sodium dans un bain de bicarbonate et de Citrate de soude avec des dosages précis permet d'obtenir une blancheur supérieur à l'utilisation de l'acide sulfurique. Aussi les produits sont sans dangers ni pour l'environnement ni pour celui qui les manipulent.

L'état de la technique :

L'état de la technique antérieure consistait à utiliser la Dithionite de Sodium seule mais la problématique résidait dans des résultats de blanchiment très aléatoires. La dithionite utilisée seule pouvait même dégrader des fois la blancheur de la barytine. En effet il se formait dans le bain du soufre par décomposition de la dithionite et laissait des traces jaunes sur le minerai de barytine. La dithionite se décompose rapidement à la chaleur et au contact avec l'air et l'eau du coup elle est très instable. Aussi on remarquait que des enduits noirs dues au sulfures de fer pouvaient se former quand la solution s'acidifiait pour de nombreuses raisons.

La solution apportée et le contenu technique de l'invention est le suivant :

Le principe de l'utilisation de la Dithionite de Sodium repose sur la transformation des hydroxydes ferriques, peu solubles, en hydroxydes ferreux, beaucoup plus faciles à mettre en solution.

Le bicarbonate de sodium a pour fonction de tamponner la préparation dans une frange de pH relativement neutre et permettre ainsi d'éviter l'acidification du bain. Quant au citrate de sodium sa fonction est double. Étant lui-même un agent désoxydant, il renforce l'efficacité du Dithionite mais surtout, grâce à son caractère séquestrant (chélation), il fixe le fer et empêche sa précipitation sous la forme de dépôts de sulfures de fer (enduits noirs).

Cette invention est très intéressante pour la rapidité de son action puisqu'elle agit en quelques heures (au maximum en 24 h). La durée et l'importance du rinçage sont très raisonnables et les produits employés sont peu toxiques pour le préparateur.

La méthode de blanchiment utilisée par nos concurrents chinois consiste à utiliser de l'acide sulfurique à 10%. Cet acide est très toxique pour le préparateur et néfaste pour l'environnement car sa neutralisation ne se fait pas toujours correctement ; aussi de grosses quantités d'eau sont gaspillés pour le rinçage. Les résultats de blanchiment par l'acide sulfurique ne sont guère mieux que cette invention. Le coût d'investissement en équipement de préparation et d'application est bien moindre aussi avec l'usage de cette préparation à base de Dithionite de Sodium dans un bain de Bicarbonate et de Citrate de Soude.

Le but de cette invention est de préparer un bain de bicarbonate de soude et de citrate de soude avant d'y incorporer la dithionite de sodium petit à petit pour éviter toute réaction exothermique. Ensuite Nous allons plonger le minerai de barytine dans ce bain et le laisser y reposer 24 heures pour obtenir de bons résultats de blancheur du minerai.

Les étapes du procédé de blanchiment de cette invention est comme suit :

- 1) -Préparer la solution tampon en diluant de 8kgs à 30 Kgs de bicarbonate de sodium ou sodium hydrogénocarbonate (CHNaO_3) et de 5 kgs à 70 Kgs de citrate de sodium, dit tri-sodium citrate dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 - 2\text{H}_2\text{O}$) dans 1 tonne d'eau à température idéale de 24 degré. L'agitation du bain doit être efficace. Pour cela utiliser des petites pompes à eau immergées agitatrices. La dilution doit être complète et l'eau doit devenir limpide. Sinon tiédir le bain et laisser un peu refroidir avant utilisation.
- 2) - Rajouter la dithionite de sodium dit hydrosulfite de soude ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dans la solution tampon uniquement lors de l'application au minerai de barytine car la Dithionite de Sodium se décompose facilement au contact de l'air et l'eau. Verser entre 3 et 45 Kgs de Dithionite de sodium par doses de 1 kg toutes les minutes pour éviter toute réaction exothermique et ainsi la décomposition de la Dithionite de Sodium car celle ci est sensible à la chaleur au delà de 30° degré Celsius.
- 3) -Garder la température du bain entre 12° et 30° degré Celsius. En dessous de 12° la dithionite de sodium est inefficace et au dessus de 30° elle se décompose et des sels noirs peuvent apparaître.

- 4) -Plonger la Barytine dans le bain jusqu'à ce que la solution recouvre complètement le minerai de Barytine.
- 5) -Recouvrir le contenant du bain pour éviter tout contact avec l'air et abriter dans un endroit à l'abri de la chaleur et du soleil et laisser reposer la barytine dans le bain minimum 4 h. Mais pour un résultat bien meilleur l'idéale est de la laisser reposer 24 heures. Au delà la solution perd de son efficacité et doit être jetée.
- 6) -Vidanger le bain et Rincer à l'eau la barytine. Celle ci sera nettement plus blanche.

REVENDICATIONS

Procédé de blanchiment de minerai de barytine par une solution de Dithionite de Sodium dit hydrosulfite de soude ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et de Citrate de Sodium, dit tri-sodium Citrate dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de Bicarbonate de sodium ou sodium hydrogénocarbonate (CHNaO_3) est caractérisé par :

- 1) - Préparer la solution tampon en diluant de 8kgs à 30 Kgs de bicarbonate de sodium ou sodium hydrogénocarbonate (CHNaO_3) et de 5 kgs à 70 Kgs de citrate de sodium, dit tri-sodium citrate dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 1 tonne d'eau à température idéale de 24 degré. L'agitation du bain doit être efficace. Pour cela utiliser des petites pompes à eau immergées agitatrices. La dilution doit être complète et l'eau doit devenir limpide. Sinon tiédir le bain et laisser un peu refroidir avant utilisation.
- 2) - Rajouter la dithionite de sodium dit hydrosulfite de soude ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dans la solution tampon uniquement lors de l'application au minerai de barytine car la Dithionite de Sodium se décompose facilement au contact de l'air et l'eau. Verser entre 3 et 45 Kgs de Dithionite de sodium par doses de 1 kg toutes les minutes pour éviter toute réaction exothermique et ainsi la décomposition de la Dithionite de Sodium car celle ci est sensible à la chaleur au delà de 30 degré Celsius.
- 3) - Garder la température du bain entre 12° et 30° degré Celsius. En dessous de 12° la dithionite de sodium est inefficace et au dessus de 30° elle se décompose et des sels noirs peuvent apparaître.
- 4) - Plonger la Barytine dans le bain jusqu'à ce que la solution recouvre complètement le minerai de Barytine.
- 5) - Recouvrir le contenant du bain pour éviter tout contact avec l'air et abriter dans un endroit à l'abri de la chaleur et du soleil et laisser reposer la barytine dans le bain minimum 4 h. Mais pour un résultat bien meilleur l'idéale est de la laisser reposer 24 heures. Au delà la solution perd de son efficacité et doit être jetée.
- 6) - Vidanger le bain et Rincer à l'eau la barytine. Celle ci sera nettement plus blanche.



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39522	Date de dépôt : 05/12/2016
Déposant : SEBTI YOUSSEF	
Intitulé de l'invention : BLANCHIMENT DU MINERAI DE BARYTINE OU SULPHATE DE BARIUM A LA DITHIONITE DE SODIUM (HYDROSULFITE DE SODIUM)	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 07/02/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales*Cadre 1 : base du présent rapport*

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
1-3 Pages
- Revendications
1
- Planches de dessin
aucune Pages

Partie 2 : Rapport de recherche**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C09C1/02, C09C3/06, C01B17/66

CPC : C09C1/027, C09C3/06, C01B17/66

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	US3573943A ; ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN [GB]; 06-04- 1971 Document en entier	1
Y	US2011203485A ; KEMIRA OYJ [FI] ; 25-08-2011 Document en entier	1
Y	O. P. MEHRA et al "IRON OXIDE REMOVAL FROM SOILS AND CLAYS BY A DITHIONITE-CITRATE SYSTEM BUFFERED WITH SODIUM BICARBONATE" seventh national conference on clays and clays minerals	1
A	US7648032B2 ; IMERYS PIGMENTS INC [US] ; 19-01-2010 Document en entier	1

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1: US3573943A

D2: US2011203485A

D3: O. P. MEHRA et al "IRON OXIDE REMOVAL FROM SOILS AND CLAYS BY A DITHIONITE-CITRATE SYSTEM BUFFERED WITH SODIUM BICARBONATE" ; seventh national conference on clays and clays minerals

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans la revendication 1, d'où celle-ci est nouvelle conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un procédé pour le blanchiment des minerais tels que l'argile minérales, la barytine (sulfate de baryum) et autres par une solution de Dithionite de sodium (hydrosulfite de sodium).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la solution de blanchiment de la barytine comprend le citrate de sodium et le bicarbonate de sodium en plus de la dithionite de sodium.

L'effet technique est l'amélioration de la blancheur de la barytine.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut donc être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif pour le blanchiment de la barytine.

La solution proposée est évidente pour les raisons suivantes :

Le document D3 concerne un procédé pour l'élimination de l'oxyde de fer à partir d'une argile minérale en utilisant une solution comprenant de la dithionite de sodium et le citrate de sodium tamponnée avec le bicarbonate de sodium.

L'homme du métier connaît de l'art antérieur que le procédé de blanchiment de la barytine consiste en un traitement de purification en éliminant les impuretés contenues dans celle-ci à savoir le fer. Par conséquent, l'homme du métier pourrait combiner l'enseignement du document D1 et D3 pour parvenir à la solution désirée.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article

28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.