

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 722 010 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
17.07.1996 Bulletin 1996/29

(51) Int Cl.⁶: **D21H 17/02, D21C 9/16**

(21) Numéro de dépôt: **95402756.1**

(22) Date de dépôt: **07.12.1995**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI MC PT SE

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
F-92800 Puteaux (FR)

(30) Priorité: **06.01.1995 FR 9500093**

(72) Inventeur: **Devic, Michel**
F-69110 Sainte Foy les Lyon (FR)

(54) **Procédé de blanchiment d'une poudre végétale micronisée**

(57) Dans ce procédé, on imprègne une poudre végétale micronisée par deux solutions distinctes A et B de façon à ce que les deux solutions soient totalement

absorbées par la poudre qui reste ainsi à l'état de poudre solide, A étant constituée par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, B étant constituée par une solution aqueuse basique contenant un agent alcalin.

EP 0 722 010 A1

Description

La présente invention concerne un procédé de blanchiment d'une matière végétale, sous forme d'une poudre micronisée, par le peroxyde d'hydrogène en présence d'une base.

Le brevet EP 0433413B1 divulgue une charge végétale poreuse et micronisée ayant une teneur en humidité résiduelle inférieure à 20 % et de préférence inférieure à 15 %:

- une granulométrie d_{95} inférieure à 200 micromètres (c'est à dire qu'au moins 95 % en poids des particules de ladite charge végétale passent à travers un tamis à mailles carrées d'ouverture 200 x 200 micromètres),
- une surface spécifique physique inférieure à 2 m²/g,
- une surface spécifique hydraulique inférieure à 2 m²/g,
- une densité inférieure à 500 kg/m³ et de préférence inférieure ou égale à 300 kg/m³,

et de plus avec la condition que cette charge ait été obtenue par broyage-micronisation à une température inférieure à 150°C et de préférence à une température inférieure ou égale à 100°C.

Pour l'obtention de cette charge végétale micronisée, toutes les sources végétales conviennent, en particulier les essences de bois de résineux tels que sapin, pin, épicéa, les bois de feuillus tels que bouleau, hêtre, charme, châtaignier, et autres. De préférence, pour des raisons essentiellement économiques, la source végétale provient de déchets végétaux et notamment de déchets de bois. Les déchets de bois peuvent, par exemple, provenir de l'exploitation forestière, de l'industrie de première ou seconde transformation du bois, de l'industrie du sciage, du rabotage, du placage. Les déchets de bois peuvent également provenir des industries de l'utilisation ou transformation de produits en bois en particulier d'emballages légers ou lourds en bois. Les déchets de bois peuvent également venir des installations de production de pâtes chimiques.

La source végétale peut également provenir de déchets végétaux provenant de la récolte de céréales telles que notamment les rafles de maïs.

Cette charge végétale micronisée peut être soumise à un traitement de blanchiment classique dans le domaine de la papeterie afin d'obtenir une blancheur se situant entre 60 et 90 degré de blanc (mesuré selon la norme française Q03039), ledit degré de blanc étant exprimé en pourcentage par rapport à un témoin ayant pour valeur 100 %.

Le brevet ci-dessus fait état d'une charge végétale blanchie, produite à partir de déchets de bois de pin maritime des Landes ayant les caractéristiques suivantes :

- $d_{95} < 150$ micromètres
- surface spécifique physique = 0,65 m²/g
- surface spécifique hydraulique = 0,52 m²/g
- blancheur = 70 %.

Cette blancheur est obtenue par blanchiment avec 4 % de peroxyde d'hydrogène, 2 % de soude, 3 % de silicate et 0,25 % de DTPA (diéthylènetriamine pentaacétate de sodium). Ce blanchiment est donc réalisé à l'aide d'une seule solution aqueuse comportant un mélange dilué de peroxyde d'hydrogène, de soude, de silicate et de DTPA et implique un lavage à l'eau de la charge végétale.

Ces charges végétales, écruës ou blanchies, peuvent être utilisées dans la fabrication des pâtes, papiers, cartons et non-tissés d'une part, et d'autre part, dans la fabrication des plastiques, composites, peinture, enduits et matériaux de construction.

Par ailleurs, le brevet EP 0419385 B1 divulgue un procédé de fabrication de pulpes végétales blanchies et sèches dans lequel le blanchiment est réalisé à l'aide de peroxyde d'hydrogène et le séchage par vaporisation de l'eau de la pulpe au moyen d'une atmosphère gazeuse sèche circulant au contact de la pulpe, le blanchiment étant réalisé simultanément au séchage. Ce procédé met en oeuvre une seule solution ou liqueur de blanchiment contenant du peroxyde d'hydrogène et éventuellement des produits tels que agents alcalins, agents complexants et produits stabilisants du peroxyde d'hydrogène. Cette liqueur est mélangée à la pulpe végétale de manière à ce que la consistance initiale du mélange ainsi obtenu soit égale au moins à 10 % et de préférence comprise entre environ 20 % et 35 %, la consistance de la pulpe étant sa teneur en matière sèche exprimée en pour cent en poids par rapport à son poids total.

Les pulpes végétales utilisées dans ce procédé se caractérisent par une teneur élevée en fibres alimentaires. Elles sont choisies parmi les pulpes de betterave, d'agrumes, de fruits, d'oléagineux, de céréales, de légumes, après que le produit normalement valorisable à partir de chacune d'elles, comme le sucre, le jus de fruit, la pectine, l'huile, l'amidon, la farine, le cas échéant le grain, en ait été extrait ou séparé. L'obtention de la pulpe de betterave sucrière est décrite par exemple dans le document "Sucrerie Française" Octobre 1985, 439-454. La matière sèche de ces pulpes n'est pas à l'état micronisé de quelques centaines de micromètres.

Le blanchiment classique dans l'industrie papetière, tel que préconisé dans le brevet EP 0433413 B1 (ci-dessus)

pour les pâtes à papier à haut rendement est difficile à appliquer aux charges végétales micronisées.

En effet, ce type de blanchiment qui est mis en oeuvre à des consistances moyennes de 10 à 20 % en général et jusqu'à 30 % pour les cas extrêmes, est suivi d'une neutralisation par un acide et d'un lavage à l'eau. Ces traitements sont destinés à éliminer l'excès d'agent alcalin avant séchage, et ainsi à éviter la réversion de couleur irréversible annulant le bénéfice du blanchiment.

Un tel type de blanchiment classique de l'industrie papetière est décrit par W.G. Strunk dans l'ouvrage "Pulp and Paper Manufacture, peroxide bleaching", 3ème édition, volume 2, chapitre XX, pages 238-251.

Dans un tel blanchiment classique, il est nécessaire de diluer fortement avec de l'eau la pâte à bois pendant le blanchiment en milieu basique puis pendant la neutralisation et le lavage. Ces opérations de neutralisation et de lavage, mettant en oeuvre des filtrations et/ou des pressages appliqués à une matière micronisée, deviennent difficiles et coûteuses en raison de la finesse des particules micronisées à une granulométrie d_{95} inférieure à 300 micromètres.

De plus, les moyens techniques industriels de filtrations et/ou de pressages ne permettent pas de dépasser 20 à 30 % de consistance. La quantité d'eau à éliminer par séchage est très importante et entraîne une grande consommation d'énergie.

Par ailleurs, les effluents aqueux sont importants en volume et fortement chargés en matière organique. Ces effluents entraînent des coûts élevés de traitement d'épuration avant rejet.

La présente invention a pour but de trouver un procédé de blanchiment d'une matière végétale micronisée ne présentant pas les inconvénients des blanchiments classiques mentionnés ci-dessus.

Ce but est atteint par un procédé de blanchiment d'une matière végétale, sous forme d'une poudre micronisée, par le peroxyde d'hydrogène en présence d'une base, caractérisé en ce que :

a) on prend la poudre micronisée en lui faisant subir éventuellement un séchage de manière à ce que sa teneur en eau soit inférieure à 30 % en poids par rapport à son poids total, puis on la porte à une température t_a de 20 à 100°C,

b) cette poudre est imprégnée simultanément ou successivement, par deux solutions distinctes A et B, A pouvant précéder B ou inversement, chacune en des quantités en rapport avec la quantité de poudre à imprégner de façon à ce que, d'une part, les deux solutions soient totalement absorbées par la poudre qui reste ainsi à l'état de poudre solide ayant une teneur en eau de 10 % à 50 % en poids par rapport à son poids total, et d'autre part, que la poudre soit à une température t_b de 40 à 100°C, A étant constituée par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 50 à 500 g de H_2O_2 par litre, B étant constitué par une solution aqueuse basique contenant un agent alcalin,

c) la poudre ainsi imprégnée est maintenue à une température t_c de 40 à 100°C pendant une durée suffisante pour qu'au moins 75 % de la quantité engagée de peroxyde d'hydrogène ait été consommée.

La matière végétale à l'état de poudre micronisée peut provenir des mêmes sources que celles du brevet EP 0433413 B1 rappelées ci-dessus. De plus, la pulpe de betterave après extraction du sucre peut être également la source d'une poudre micronisée.

Par poudre micronisée on entend une poudre ayant une granulométrie d_{95} inférieure à 300µm (micromètres) et de préférence inférieure à 200µm. La matière végétale avant d'être micronisée peut avantageusement avoir subi un traitement complexant des métaux connus pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ce traitement par un agent complexant suivi d'un lavage à l'eau, connu en soi, est pratiqué à l'aide d'agents complexants choisis parmi le DTPA (diéthylène triamine pentaacétate de sodium), l'EDTA (Éthylènediamine tétraacétate de sodium), les sels acides poly- α -hydroxyacryliques, et les sels des acides phosphoniques.

Il est également possible d'effectuer le prétraitement complexant de la poudre micronisée, mais cela entraîne un lavage et un pressage difficiles à mettre en oeuvre à l'échelle industrielle.

A l'étape a) l'humidité de la poudre micronisée est d'une manière préférée, celle de la matière végétale à l'issue de l'opération de micronisation.

Cette dernière s'effectue avec une matière végétale la plus sèche possible, mais cependant avec un certain taux d'humidité pour diminuer les risques d'incendie pendant les opérations de micronisation. Ainsi de préférence, l'humidité initiale de la poudre micronisée avant d'être portée à la température t_a de l'étape a) est comprise entre 4 et 15 % d'eau en poids par rapport à son poids total.

De préférence, la température t_a de l'étape a) est de 20 à 40°C, c'est à dire la température de la poudre micronisée obtenue lors de sa préparation à l'issue des opérations de broyage et de tamisage. Une température t_a de l'ordre de 90-100°C est avantageuse lorsque la matière végétale micronisée contient de la catalase. Cette enzyme est sécrétée par des micro-organismes pouvant se développer sur les matières végétales finement divisées. Cette enzyme qui décompose le peroxyde d'hydrogène peut être inactivée par chauffage.

A l'étape b) la poudre est imprégnée d'une part, par une solution aqueuse A contenant le peroxyde d'hydrogène et d'autre part, par une solution aqueuse B contenant un agent alcalin et éventuellement un agent stabilisant du pe-

roxyde d'hydrogène et/ou un agent complexant des métaux de sels métalliques. L'imprégnation par A précède de préférence l'imprégnation par B, bien que l'imprégnation par B puisse, dans une variante, précéder l'imprégnation par A.

D'une manière toute préférée A et B sont appliqués simultanément sur la poudre.

De préférence, la poudre est imprégnée par pulvérisation de la solution A et par pulvérisation de la solution B. Ainsi les fines gouttelettes de A et de B se rejoignent seulement sur ou à proximité des grains de la poudre. Ceci permet d'utiliser des solutions A et B fortement concentrées respectivement en peroxyde d'hydrogène d'une part, et d'autre part, en agent alcalin et/ou agent stabilisant et/ou agent complexant. En effet, une seule solution C ou A et B aurait été mélangée préalablement avec les mêmes teneurs en produits actifs serait instable, le peroxyde d'hydrogène se décomposant et l'agent stabilisant notamment le silicate de sodium précipitant par formation de gel.

De préférence, le rapport volumique des solutions B/A va de 0,5 à 2 et encore mieux est égal à environ 1.

La quantité de H_2O_2 (calculé à l'état pur, donc exprimé en 100 %) utilisée pour l'imprégnation est de 1 à 10 % en poids par rapport au poids de la poudre obtenue en fin d'étape a).

Cette quantité dépend de l'aptitude au blanchiment de la matière végétale. En général, pour du bois micronisé une quantité de 2 à 6 % est suffisante pour obtenir un degré de blanchiment élevé. La concentration en H_2O_2 de la solution A est choisie de manière à ce que les solutions A et B soient entièrement absorbées par la poudre micronisée qui garde ainsi l'apparence et les caractéristiques d'une poudre. De préférence, on utilise une solution A contenant de 100 à 350 g de H_2O_2 compté à l'état pur par litre, soit une solution A ayant une teneur de 10 à 35 % en poids de H_2O_2 par volume.

Les solutions A ayant une concentration supérieure à 35 % sont plus difficiles à mettre en oeuvre en raison de l'exothermie de réaction qu'elles provoquent et des risques d'incendies sous atmosphère normale. Ces risques peuvent être contrôlés partiellement en pratiquant les étapes b), c) et le séchage sous atmosphère inerte notamment sous atmosphère d'azote.

Avantageusement, la température t_b de la poudre pendant les imprégnations de l'étape b) est comprise entre 60 et 90°C.

Cette température est obtenue par chauffage du réacteur contenant la poudre ou bien résulte de l'exothermie de la réaction lorsque le contact poudre-solution A - solution B est réalisé. La durée de l'étape b) est avantageusement de 5 minutes à 2 heures et de préférence de 10 à 30 minutes. L'agent alcalin de la solution B est choisi avantageusement parmi NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , le silicate de sodium, le DTPA ou tout autre réactif permettant d'obtenir un pH supérieur à 7 pour la solution B. La quantité d'agent alcalin utilisé en poids par rapport au poids de la poudre à imprégner varie selon la quantité utilisée de H_2O_2 et la nature de la matière végétale. Cette quantité est choisie de manière à ce que le pH final de la poudre à la fin de l'étape c) soit de 6,5 à 8,5.

Lorsqu'on utilise du NaOH, une quantité de 0,5 à 5 % en poids de NaOH, par rapport au poids de la poudre végétale à imprégner, convient.

La quantité d'eau utilisée pour constituer la solution B est choisie de telle façon que le ou les constituants actifs de cette solution soient entièrement solubilisés. De préférence, la quantité totale des deux solutions A et B est calculée en fonction du taux d'humidité de la poudre en fin d'étape a) pour obtenir après l'imprégnation de l'étape b) une teneur en eau de 30 à 40 % en poids par rapport au poids par rapport au poids total de la poudre.

L'agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène est choisi parmi le silicate de sodium, les sels de magnésium, le phosphate dissodique, les polyphosphates de sodium, le pyrophosphate de sodium et les phosphonates. De préférence, on utilise le silicate de sodium et encore mieux le silicate de sodium en solution aqueuse de densité 1,33. Avantageusement, la quantité d'agent(s) stabilisant(s) va de 1 à 10 % en poids par rapport au poids de poudre à imprégner à l'étape b), exprimée à l'état sec. La quantité préférée va de 4 à 8 %. L'agent complexant est choisi parmi le DTPA (diéthylène triamine pentaacétate de sodium), l'EDTA (Éthylènediamine tétraacétate de sodium) les sels des acides poly- α -hydroxyacryliques, et les sels des acides phosphoniques.

L'agent préféré pour des raisons de coût et d'efficacité est le DTPA en solution à 40 %.

La quantité utilisée est avantageusement de 0,1 à 1 % en poids de DTPA 40 % par rapport au poids de la matière végétale avant imprégnation.

Avantageusement, la solution B contient en outre un agent azureur optique pour améliorer la nuance du blanc final. Cet azureur peut être choisi parmi ceux utilisés habituellement dans la fabrication du papier.

La quantité d'azureur ajouté est avantageusement comprise entre 0,01 et 0,5% en poids par rapport au poids de la poudre exprimé à l'état sec et mise en réaction à l'étape b).

L'étape c), étape dite de latence, constitue l'achèvement du blanchiment. Pendant cette étape la poudre végétale micronisée imprégnée est agitée pendant une durée d_c et à une température t_c . La température t_c préférée est de 60° à 90°C.

La durée d_c dépend de la nature de la matière végétale et de la température t_c . En général, cette durée est de 5 à 120 min. et de préférence entre 15 et 60 minutes.

Certaines utilisations de la poudre micronisée blanchie nécessitent un produit le plus sec possible. Dans ce cas un séchage est alors effectué après l'étape c). Ce séchage est effectué selon les techniques classiques employées

dans l'industrie du bois et matières végétales en prenant en compte les risques particuliers d'inflammation et/ou d'explosion en atmosphère oxydante. Pour éviter ce risque, ce séchage peut être effectué sous atmosphère de gaz inerte ou très pauvre en oxygène.

Le silicate de sodium, si présent dans la solution B, joue un rôle ignifugeant par sa présence dans la poudre finale car aucun lavage n'est nécessaire à partir de l'étape a).

De préférence, la poudre obtenue à la fin de l'étape c) est séchée jusqu'à une teneur en eau de 5 à 20 % en poids par rapport à son poids total.

En plus de la description qui précède, les exemples de réalisations qui vont suivre permettront de mieux comprendre la présente invention.

Exemples de réalisation

Le procédé peut être réalisé de manière discontinue (dites en "batch") ou en continu.

1) Blanchiment discontinu

La poudre végétale micronisée est chargée dans un mélangeur à poudre préchauffé à environ 40°C, puis on pulvérise en direction de la poudre simultanément la solution de H_2O_2 à 35 % d'une part, et la solution alcaline d'autre part.

La solution de H_2O_2 à 35 % et la solution alcaline ont rapport en volume voisin de 1.

La température t_p de la poudre monte vers 80°C. L'agitation est maintenue, après la fin de l'addition des solutions, pendant encore 30 à 60 min., à une température de poudre de 70°C, puis la poudre est déchargée, éventuellement séchée puis conditionnée dans des récipients.

Le mélangeur ci-dessus peut être :

- un mélangeur conique agité par une vis raclante
- un mélangeur à ruban hélicoïdal,
- une bétonnière,
- un mélangeur en lit fluidisé par courant de gaz ou par une agitation mécanique.

Les matériaux employés pour le mélangeur doivent être compatibles et résistants à l'emploi de H_2O_2 et, par exemple, choisis parmi l'acier inox, l'acier émaillé ou revêtu de peintures résistantes, les matières plastiques.

2) Blanchiment en continu

Ce mode de réalisation est préféré pour une production industrielle de forte capacité et permet de mieux maîtriser l'exothermie de la réaction de blanchiment.

La matière végétale micronisée est introduite en continu par une vis doseuse dans un mélangeur en continu dans lequel est injecté en continu la solution de H_2O_2 , d'une part, et la solution basique, d'autre part.

Le temps de séjour dans le mélangeur est de l'ordre de 1 à 5 secondes et peut aller jusqu'à 1 à 3 minutes.

A la sortie du mélangeur en continu, la poudre micronisée traverse en continu un bac de séjour dont le temps de rétention est suffisant pour assurer la consommation, donc la disparition, d'au moins 75 % de l' H_2O_2 introduit.

La température optimale de blanchiment t_b est de 70 à 80°C. Cette température est obtenue de manière préférée grâce à l'exothermie de la réaction d'oxydation par H_2O_2 .

La température t_b maximum atteinte dépend de la quantité d' H_2O_2 introduite, du taux d'humidité de la matière végétale après mélange des réactifs, de la température initiale de la matière végétale et de la température de chaque solution A, B, injectée dans le mélangeur.

Si l'exothermie de la réaction de blanchiment est insuffisante pour permettre d'atteindre la température optimale de blanchiment, que ce soit par le fait qu'on utilise une faible quantité de H_2O_2 ou que l'on blanchisse une matière végétale ayant une teneur en eau inférieure mais proche de 20 %, on procède alors à un chauffage de la matière végétale avant ou pendant l'addition des réactifs. Dans ce cas, le chauffage doit être homogène et ne doit pas créer de surchauffe locale. Les moyens de chauffage préférés sont la circulation d'eau chaude dans une double enveloppe autour du mélangeur et/ou du bac de rétention ou bien l'injection de vapeur d'eau dans le mélangeur.

Le chauffage de la solution B basique est également un moyen commode d'apporter des calories au milieu réactionnel. De préférence la solution B basique est portée à une température de 40 à 90°C.

Le préchauffage de la matière végétale micronisée avant son introduction dans le mélangeur en continu peut se faire dans la vis doseuse ou dans le bac d'alimentation de cette vis doseuse, par injection de vapeur ou bien par circulation d'eau chaude dans une double enveloppe autour de la vis doseuse et/ou du bac d'alimentation de la vis.

EP 0 722 010 A1

Les appareils pouvant être utilisés pour assurer en continu l'imprégnation de la poudre végétale micronisée par les solutions A et B sont choisis parmi :

- un mélangeur à poudre à ruban hélicoïdal,
- un mélangeur disperseur rotatif de différents types : à axe horizontal avec couteaux ou à disque tournant du type raffineur de pâte à papier,
- un mélangeur à turbine (turbo mixer), mixer),
- un mélangeur à lit fluidisé par courant de gaz ou bien par agitation mécanique,
- un cylindre tournant avec virole hélicoïdale intérieure du type four à ciment.

Les appareils pouvant être utilisés pour assurer un temps de séjour à la matière végétale micronisée imprégnée avec les solutions A et B sont choisis parmi :

- une vis transporteuse hélicoïdale de forte capacité,
- un mélangeur conique,
- un cylindre tournant du type four à ciment.

Il faut noter que l'imprégnation (étape b) et le temps de séjour (étape c) peuvent être réalisés dans le même appareil. Dans les exemples suivants les bois micronisés suivants ont été utilisés :

I - Bois micronisé Pin-Epicéa

Blancheur = 49% ISO
pH = 5,1
Humidité = 5,6 % en poids par rapport au poids total (p/p_t)

II - Bois micronisé Pin Maritime

Blancheur = 50% ISO
pH = 4,4
Humidité = 10,7% p/pt

III - Bois micronisé Epicéa

Blancheur = 51% ISO
pH = 6,2
Humidité = 6,1% p/pt

IV - Bois micronisé Hêtre

Blancheur = 41% ISO
pH = 5,7
Humidité = 7% p/p_t

Ces bois micronisés ayant une granulométrie d₉₅ inférieure à 150 µm proviennent de la Société Parisienne des Sciures.

La mesure du degré de blanc est réalisée avec spectrophotomètre Hunterlab selon la norme "ISO Brightness" utilisée par l'industrie papetière à la longueur d'onde de 457 nm pour la mesure de la blancheur du papier.

Mode opératoire au laboratoire

a) Le matériel utilisé

Un réacteur en verre à double enveloppe, d'une capacité de 1 litre, est chauffé par circulation d'eau chaude dans la double enveloppe et est muni, pour l'agitation du contenu, d'une hélice centrale rapide et de deux pales raclantes lentes.

La pulvérisation de la solution A (H₂O₂ à 35 %) s'effectue en pompant la solution à l'aide d'une pompe haute pression de type H.P.L.C., puis en la pulvérisant à l'aide d'une buse au dessus du réacteur.

EP 0 722 010 A1

Les moyens de pulvérisation de la solution B basique sont la réplique des moyens ci-dessus.

b) Exemple général de mise en oeuvre :

5 On charge 50 g d'une matière végétale micronisée choisie parmi les matières I, II, III, IV, dans le réacteur. On pulvérise ensuite simultanément la solution A et la solution B pendant 15 minutes. L'agitation est maintenue pendant un temps de latence de 30 à 60 min. pour achever le blanchiment, puis la matière est déchargée du réacteur et séchée à l'étuve ventilée à 90°C jusqu'à un taux résiduel d'humidité d'environ 5% en poids par rapport au poids de la poudre exprimée à l'état sec.

10 On mesure ensuite la blancheur, le pH et l' H_2O_2 consommée.

Les tableaux I et II suivants montrent les différents exemples 1 à 14 et leurs résultats.

Les quantités de peroxyde d'hydrogène et de NaOH sont exprimées en pourcentage en poids de produit pur par rapport au poids de matière végétale micronisée à l'état sec.

15 Les quantités de DTPA sont exprimées en pourcentage en poids de solution commerciale (environ 40 %) par rapport au poids de matière végétale micronisée l'état sec.

Les quantités de silicate de sodium sont exprimées en pourcentage en poids de solution aqueuse de silicate de sodium de densité égale à 1,33 par rapport au poids de matière végétale à l'état sec.

20 Pour certains essais, un prétraitement au DTPA est effectué avec 0,5 % de DTPA, à une consistance de 10 %, une température de 90°C et pendant une durée de 15 minutes. A l'issue de ce traitement la matière végétale micronisée est filtrée, lavée à l'eau, puis séchée jusqu'au taux d'humidité initial indiqué.

Exemple 15.

25 On procède comme pour l'exemple 3, avec un autre bois micronisé d'épicéa, d'un blanc initial de 44,7 % ISO, de 94% de consistance et de pH initial de 5.

On pulvérise simultanément sur 50g de ce bois préchauffé à 70°C:

- 11,4g de H_2O_2 à 35% (8%),
- 16,9g de solution B contenant 1,5g de NaOH,
- 30 8% de silicate de sodium, 0,5% de DTPA et 0,3% d'azureur optique " BLANCOPHOR P " liquide de fabrication BAYER, exprimés en poids de chaque solution commerciale.

Après une latence de 45 min. à 70°C, le pH est de 6,9 et la consommation de H_2O_2 est de 84,3%.

La blancheur est de 62,5 % ISO.

35 La mesure de la couleur avec un spectrophotomètre HUNTERLAB selon la norme CIE D 65/10 donne:

$L^* = 87,49$ $a^* = -1,01$ $b^* = 8,77$.

40

45

50

55

TABLEAU I

Exemple	PREPARATION DE LA POUDRE MICRONISEE AVANT IMPREGNATION ETAPE a)						IMPREGNATIONS SIMULTANEEES ETAPE b)					
	Nature du Bois micronisé	Pré-traitement au DTPA	Pré- chauffage °C	H ₂ O ₂ %	NaOH %	SILICATE %	DTPA %	t _b °C	Humidité après imprégnation %			
1	I	oui	70	5	2,5	4	0	70	28			
2		oui	70	5	1,5	4	0	70	28			
3		non	70	8	1,5	8	0,5	70	38			
4	II	oui	70	5	2	4	0	70	31			
5		non	70	8	2,5	8	0,5	70	42			
6		non	70	8	2,5	8	0,5	70	42			

TABLEAU I (SUITE)

7	III	non	60	8	2,5	8	0,5	60	50
8									
9									
10									
11									
12									
13	IV	oui	70	5	1,5	4	0	70	27
14		non	70	8	2,5	8	0,5	70	39

TABLEAU II

		LATENCE ETAPE c)		RESULTATS	
Exemple	t _c ° C	Durée de l'étape c) en minute ou heure	H ₂ O ₂ % consommé	pH final	Blancheur % ISO
1	70	30 min.	100	10,3	61
2	70	30 min.	95,5	8	68
3	70	45 min.	92,3	7	68
4	70	45 min.	88	7,6	72
5	70	20 min.	77,4	8,1	74
6	70	45 min.	84,7	7,8	75
7	60	16 H	100	9,5	63
8	60	5 H	98,6	9,8	67
9	60	18 H	92,2	7,1	72
10	60	20 H	89	6,4	73
11	60	18 H	99,5	9,8	67
12	60	6 H	93	8	73
13	70	15 min.	84,1	6	68
14	70	45 min.	98,5	7	64,5

Exemple 16 - Essai pilote N°1

Dans une bétonnière en acier inox, préchauffée à 40°C, d'un volume utile de 40 l (volume agitable en position inclinée), on charge 7 kg de bois micronisé III.

On pulvérise alors simultanément au moyen de deux pompes doseuses à piston, en 15 min:

- d'une part, 1,6 kg de peroxyde d'hydrogène à 35 %,
- d'autre part, 2,37 kg d'une solution alcaline constituée de 126 g de NaOH, 560 g de solution aqueuse de silicate de sodium de densité égale à 1,33, 35 g de DTPA à 40 % et 1,65 kg d'eau.

Au cours de ces pulvérisations, la température t_p atteint 78°C et la teneur en eau finale du bois micronisé imprégné est de 40 %.

On agite encore pendant 45 min. la poudre imprégnée à une température de 70°C.

On obtient 10,5 kg de bois micronisé blanchi ayant un pH de 9,1 et contenant 0,7 % de H_2O_2 résiduel (exprimé en pour cent en poids d' H_2O_2 pur par rapport au poids de bois micronisé rapporté à l'état sec). La blancheur est de 62,7° ISO (échantillon séché).

Après stockage pendant une période de latence de 5 heures à 70°C, le pH est égal à 7 et la quantité d' H_2O_2 résiduelle est de 0,18 %, la blancheur étant de 63 % ISO (échantillon séché).

Exemple 17 - Essai pilote N°2

Cet exemple est identique à l'exemple 16, sauf que la quantité de NaOH est plus faible : 105 g au lieu de 126 g (soit 1,6 % au lieu de 1,8 % par rapport au bois sec).

La température maximale atteinte pendant les deux pulvérisations simultanées est de 70°C. Après 45 min. d'agitation à 70°C, le pH est de 8,5, la quantité de H_2O_2 résiduelle est de 1,25 % et la blancheur de 62,3 % ISO.

Après 5 heures de traitement de latence à 70°C, le pH est de 6,1 la quantité de H_2O_2 résiduelle est de 0,5 % et la blancheur est de 63 % ISO.

Exemples 18, 19, 20. Essais pilotes N° 3-4-5 avec d'autres matières végétales micronisées.

Les matières micronisées suivantes ont été utilisées.

V - Son de maïs sous forme de farine

Blancheur = 32 % ISO
pH = 5
Humidité = 8 %

VI - Balle de tournesol sous forme de farine

Blancheur = 26 % ISO
pH = 6,5
Humidité = 7,6 %

VII - Pulpe de betterave à sucre sous forme de farine

Blancheur = 30,5 % ISO
pH = 6
Humidité = 4

Ces poudres micronisées ont une granulométrie d_{95} de 180 μ m.

Dans un mélangeur sécheur à hélice en S (marque GUEDU) de 100 litres en acier inox avec chauffage par double enveloppe à circulation d'eau chaude, on charge la matière végétale micronisée V ou VI ou VII, puis on préchauffe la charge.

Une solution de H_2O_2 à 35 % est pulvérisée d'une part, et une solution alcaline est pulvérisée d'autre part, de manière simultanée dans le mélangeur. On laisse réagir jusqu'à consommation d'au moins 75 % du peroxyde d'hy-

drogène mis en réaction, puis on sèche sous vide.

Les tableaux III et IV montrent les exemples 18 à 20 et leurs résultats.

TABLEAU III

Exemple	ETAPE a)	IMPREGNATION ETAPE b)						Humidité finale %
		Poids de la matière mise en réaction en kg	Pré-chauffage °C	Solution de H ₂ O ₂ en kg	Solution de NaOH en kg	Tempéra- ture t _b en °C	Durée en min.	
18	V	20	72	6,165 (H ₂ O ₂ 30 %) charge = 10 %	2,77 (NaOH 10 %) charge = 1,5 %	90	15	36
19	VI	16,2	80	3,0 (H ₂ O ₂ 35 %) charge = 7 %	3,0 (NaOH 10 %) charge = 2 %	91	32	30
20	VII	18,75	70	5,14 (H ₂ O ₂ 35 %) charge = 10 %	3,6 (NaOH 10 %) charge = 2 %	95	36	30

TABLEAU IV

Exemple	LATENCE ETAPE c)		RESULTATS		
	Température °C	Durée en minutes	pH final	H ₂ O ₂ résiduel en %	Blancheur ISO en %
18	90	15	6	0,18	46
19	90	65	5,6	0,21	54
20	70	60	5,4	1,5	50

Revendications

1. Procédé de blanchiment d'une matière végétale, sous forme d'une poudre micronisée, par le peroxyde d'hydrogène en présence d'une base, caractérisé en ce que :

a) on prend la poudre micronisée en lui faisant subir éventuellement un séchage de manière à ce que sa teneur en eau soit inférieure à 30 % en poids par rapport à son poids total, puis on la porte à une température t_a de 20 à 100°C,

b) cette poudre est imprégnée simultanément ou successivement, par deux solutions distinctes A et B, A pouvant précéder B ou inversement, chacune en des quantités en rapport avec la quantité de poudre à imprégner de façon à ce que, d'une part, les deux solutions soient totalement absorbées par la poudre qui reste ainsi à l'état de poudre solide ayant une teneur en eau de 10 % à 50 % en poids par rapport à son poids total, et d'autre part, que la poudre soit à une température t_b de 40 à 100°C, A étant constituée par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 50 à 500 g de H₂O₂ par litre, B étant constitué par une solution aqueuse basique contenant un agent alcalin,

c) la poudre ainsi imprégnée est maintenue à une température t_c de 40 à 100°C pendant une durée suffisante pour qu'au moins 75 % de la quantité engagée de peroxyde d'hydrogène ait été consommée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre micronisée avant d'être portée à la température

t_a de l'étape a) a une teneur en eau comprise entre 4 et 15 % en poids par rapport à son poids total.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport volumique des solutions B/A va de 0,5 à 2.

5 4. Procédé suivant la revendication 1 à 3, caractérisé en ce que la solution B contient un agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent stabilisant est du silicate de sodium.

10 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le silicate de sodium est présent à une teneur de 1 à 10 % en poids par rapport au poids de poudre à imprégner à l'étape b), exprimée à l'état sec.

15 7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution B contient en outre un agent complexant ou séquestrant des métaux de sels métalliques connus pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la poudre obtenue à la fin de l'étape c) est séchée jusqu'à une teneur en eau de 5 à 20 % en poids par rapport à son poids total.

20 9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température t_a de l'étape a) est de 20 à 40°C.

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la température t_b de l'étape b) est de 60 à 90°C.

25 11. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la température t_c à l'étape c) est de 60 à 90°C.

12. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que à l'étape b) la poudre est imprégnée par pulvérisation de la solution A et par pulvérisation de la solution B.

30 13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que à l'étape b) la quantité de peroxyde d'hydrogène (calculé à l'état pur) utilisée pour l'imprégnation est de 1 à 10 % en poids par rapport au poids de la poudre obtenue en fin d'étape a).

35 14. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la solution B contient en outre un agent azureur optique.

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2756

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	US-A-5 069 919 (WEIBEL A THOMAS) 3 Décembre 1991 * le document en entier * ---	1-14	D21H17/02 D21C9/16
A,D	WO-A-90 15900 (GOMEZ DANIEL) 27 Décembre 1990 * le document en entier * ---	1-14	
A,D	EP-A-0 419 385 (ATOCHEM ELF SA) 27 Mars 1991 * le document en entier * ---	1-14	
A	US-A-2 199 376 (REICHERT ET AL.) 30 Avril 1940 * le document en entier * ---	1-14	
A	US-A-5 332 474 (MAXHAM JOHN V) 26 Juillet 1994 * le document en entier * -----	1-14	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			D21H B27K D21C
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		3 Avril 1996	Songy, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C02)