



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: A 61 L 9/01
A 61 L 11/00



(11)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

637 544

⑯ Numéro de la demande: 858/79

⑯ Titulaire(s):
L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris
(FR)

⑯ Date de dépôt: 29.01.1979

⑯ Inventeur(s):
Jean-Pierre Zumbrunn, Eaubonne (FR)

⑯ Priorité(s): 03.02.1978 FR 78 03000

⑯ Mandataire:
Bovard AG, Bern 25

⑯ Brevet délivré le: 15.08.1983

⑯ Fascicule du brevet
publié le: 15.08.1983

⑮ Composition déodorante.

⑯ La composition est constituée par un élément vecteur d'oxygène associé à un élément à action synergique masquant les odeurs nauséabondes et par un agent tensio-actif émulsifiant biodégradable. Elle peut être utilisée sous la forme d'une émulsion ou sous celle des deux constituants séparés.

La composition est utilisable à la désodorisation des déchets et sous-produits organiques ou végétaux dégagant des odeurs nauséabondes ou nocives constituées essentiellement de dérivés azotés ou soufrés.

REVENDICATIONS

1. Composition déodorante, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un élément vecteur d'oxygène associé à un élément à action synergique masquant les odeurs nauséabondes et par un agent tensio-actif émulsionnant biodégradable.

2. Composition déodorante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément vecteur d'oxygène est du peroxyde d'hydrogène, l'élément masquant est un composé aromatique terpéniique ou mélange de terpènes tel que l'essence de pin, et l'agent tensio-actif est du type polyoxyéthylénique.

3. Composition déodorante selon la revendication 2, caractérisée en ce que le peroxyde d'hydrogène exprimé en H_2O_2 100% est à la concentration de 50 à 500 g/l, de préférence d'environ 200 g/l de solution, l'agent masquant terpéniique à la concentration de 50 à 400 ml/l, de préférence d'environ 200 ml/l de solution et l'agent tensio-actif émulsionnant à la concentration de 5 à 50 g/l, de préférence d'environ 20 g/l.

4. Composition déodorante selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'élément masquant est un composé aromatique terpéniique ou mélange de terpènes, dérivés des produits du pin, constitué essentiellement de sesquiterpènes, rendu auto-émulsionnable par incorporation d'un agent tensio-actif du type polyoxyéthylénique, de préférence du type anionique.

5. Composition déodorante selon les revendications 2 et 4, caractérisée en ce que la solution de peroxyde d'hydrogène est à concentration comprise entre 30 et 50%, c'est-à-dire contenant 330 à 600 g/l de H_2O_2 100%, et la concentration de l'agent tensio-actif est de 1 à 10%, de préférence 5%, par litre d'agent masquant, c'est-à-dire de 10 à 100 g/l, de préférence 50 g/l de solution.

6. Utilisation de compositions selon la revendication 1, pour le traitement des déchets et sous-produits organiques ou végétaux dégageant des odeurs nauséabondes.

7. Utilisation selon la revendication 6 pour le traitement de dérivés azotés ou soufrés, pendant leur stockage et la durée de leur épandage ainsi que leur assimilation par les terrains, en particulier pour le traitement des lisiers d'animaux de ferme et d'élevage intensif, tels les porcs, veaux, volailles, et d'autres déjections, ainsi que des déchets d'origine végétale, tel le moût de betterave.

8. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que les éléments vecteur d'oxydant et masquant sont mélangés au moment de l'emploi.

9. Utilisation selon la revendication 6 pour le traitement des déchets normalement fermentés, en particulier du lisier de porc, veau ou volaille, caractérisé en ce qu'on utilise 0,1 à 1 l d'un élément vecteur oxydant et 0,1 à 1 l d'agent masquant auto-émulsionnable par mètre cube de lisier.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'on utilise de 0,3 à 0,5 l de l'élément vecteur oxydant et 0,3 à 0,5 l de l'agent masquant auto-émulsionnable par mètre cube de lisier.

La présente invention concerne une composition déodorante d'un sous-produit organique ou végétal dégageant des odeurs nauséabondes constituées essentiellement de dérivés azotés ou soufrés.

Ces sous-produits, notamment les déjections animales appelées lisiers, sont utilisés comme engrains fertilisants dans les prés et terres cultivables sur lesquelles ils sont épandus. Cependant, leur odeur désagréable, voire nocive (hydrogène sulfuré), rend le stockage et l'épandage de ces fumures extrêmement polluants pour le voisinage.

On a cherché à lutter contre les mauvaises odeurs de ces sous-produits, notamment d'origine animale, tels les lisiers des animaux de ferme ou d'élevage intensif.

W.H. Kibbel *et al.* ont proposé un procédé de traitement des déjections animales par le peroxyde d'hydrogène (27th Industrial

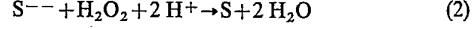
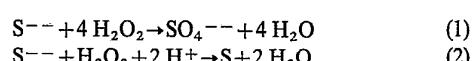
Waste Conference, Purdue University, 2-3-4 mai 1972). Le brevet d'invention N° 2281908 concerne l'emploi de peroxyde d'hydrogène en présence d'acides phosphorique, sulfurique ou nitrique, seuls ou en mélange. Toutefois, il convient de remarquer que les solutions peroxyde d'hydrogène/acide phosphorique ne sont pas stables aux concentrations utiles; le titre chute rapidement et la perte peut atteindre 30% en un mois. Le peroxyde d'hydrogène spécialement stabilisé ne semble pas apporter la solution attendue, notamment en raison de son coût élevé.

Le brevet d'invention français N° 2310135 propose, pour la désodorisation des lisiers, une composition liquide à teneur élevée en produit terpéniique, de 85 à 97% en poids, auquel sont ajoutés 3 à 15% en poids d'un agent émulsionnant.

Il a été trouvé maintenant une composition déodorante, d'emploi simple et rapide et permettant l'inhibition des odeurs des déchets au cours du stockage et de la manipulation et pendant une durée suffisamment longue lors de leur épandage et jusqu'à l'assimilation par le terrain. La durée d'inhibition de l'odeur est suffisante pour procéder à l'épandage du lisier et des autres déchets sans odeur désagréable dans l'environnement immédiat. L'action désodorisante a une durée telle que les constituants du lisier sont assimilés par la terre avant que l'odeur soit susceptible de réapparaître.

La composition selon l'invention est constituée par un élément vecteur d'oxygène, par exemple le peroxyde d'hydrogène, associé à un élément à action synergique masquant les odeurs nauséabondes, par exemple un composé aromatique terpéniique ou un mélange de terpènes, et par un agent tensio-actif émulsionnant, de préférence non ionique, biodégradable, par exemple du type polyoxyéthylénique.

Le peroxyde d'hydrogène réagit sur l'hydrogène sulfuré et sur les matières organiques azotées et soufrées du lisier. L'oxygène du peroxyde d'hydrogène est transféré par réaction chimique à ces produits très odorants en les oxydant de façon telle que leur odeur nauséabonde soit détruite ou presque complètement atténuée. Par exemple, l'hydrogène sulfuré très odorant et toxique est transformé en sulfates ou soufre colloïdal selon l'une ou l'autre des réactions suivantes:



L'une ou l'autre de ces réactions sera initiée selon le pH de la matière à désodoriser. La réaction (1) est mise en œuvre à pH égal ou supérieur à 8,5-9 et la réaction (2) aux pH plus acides. Certains lisiers animaux sont à un pH voisin de 7; c'est donc le schéma réactionnel 2 qui sera obtenu. Le soufre colloïdal formé est inerte et ne peut plus réagir avec d'autres produits pour redonner des produits soufrés malodorants, par réaction chimique.

Le composé aromatique est avantageusement choisi dans la gamme des dérivés terpéniques; plus particulièrement, les dérivés terpéniques du pin, seuls ou en mélange, telle l'essence de pin, et les sesquiterpènes de l'essence de térbenthine ont été sélectionnés pour leur action efficace et durable.

L'essence aromatique, et notamment l'essence de pin, agit selon un phénomène identifiable à un effet masquant. Son odeur se superpose à celle des produits nauséabonds de telle sorte qu'elle est perçue préférentiellement par l'odorat en rendant particulièrement indécelables celles dont on veut éviter la perception.

Il a été trouvé que chacun des constituants de base de la présente formulation, pris individuellement, a un effet intéressant sur la suppression des odeurs désagréables, mais que la somme des deux, par un effet de synergie, donne un résultat meilleur, même à faibles doses, alors que chacun, pris individuellement, doit, pour permettre un effet décelable, être employé à doses massives, sans vraiment donner de résultats satisfaisants.

Par exemple, pour désodoriser dans de bonnes conditions un lisier de porc, par le peroxyde d'hydrogène seul, il a été observé à l'expérimentation qu'il fallait mélanger au moins 2 l d'une solution à 35% par mètre cube de lisier. Pour masquer d'une façon suffisamment perceptible l'odeur du lisier avec de l'essence de pin, ou des ses-

quiterpènes de l'essence de térébenthine, il a été observé que l'on devait en incorporer au moins 0,5 l/m³, alors que, avec le mélange peroxyde d'hydrogène à 35% + dérivés terpéniques, les doses de 0,5 l du premier produit + 0,2 l du second, par mètre cube de lisier, procurent un résultat supérieur.

Le peroxyde d'hydrogène est soluble en toutes proportions dans l'eau et les liquides à prépondérance aqueuse, mais les dérivés terpéniques du pin sont insolubles.

Si l'incorporation au produit à désodoriser est effectuée sans précautions spéciales, les essences auront tendance à relarguer et, compte tenu de leur densité, voisine de 0,9, se retrouveront en majorité à la surface, rendant aléatoire le traitement des couches inférieures.

Il a été établi que l'incorporation d'un agent émulsionnant, par exemple de la classe des agents non ioniques polyoxyéthylénés, permettait de disperser l'agent aromatique dans le milieu aqueux, rendant ainsi possible le traitement homogène de toute la masse à désodoriser. Ce type d'émulsionnant, par son caractère biodégradable, correspond bien à l'effet recherché, la désodorisation d'un produit fertilisant, sans apporter, par les produits mis en jeu, de pollution secondaire. Dans le cas où la biodégradabilité de l'agent tensio-actif n'est pas recherchée, un émulsionnant du type anionique peut être utilisé sans inconvénient.

Il a également été trouvé que l'agent dispersant permettait d'obtenir une émulsion stable avec le peroxyde d'hydrogène dilué utilisé comme coproduit désodorisant, puis avec le lisier.

Il a ainsi été possible d'envisager la préparation d'une composition désodorisante stable et inoffensive pour le milieu naturel, constituée par du peroxyde d'hydrogène dilué et des dérivés terpéniques du pin, essence de pin par exemple.

Après essais de laboratoires, il a été établi que l'émulsion répondait à la composition suivante:

Peroxyde d'hydrogène exprimé en H₂O₂ 100% 50 à 500 g/l, de préférence 200 g/l

Essence de pin 50 à 400 ml, de préférence 200 ml

Emulsionnant non ionique du type polyoxyéthylénique 5 à 50 g/l, de préférence 20 g/l

Eau q.s.p. 1 l d'émulsion.

Le mélange ainsi constitué présente l'aspect d'un lait blanc.

Dans certains cas, il a été constaté qu'après un stockage prolongé de l'émulsion, avant utilisation, il peut se produire une séparation des constituants aqueux oxygéné et terpénique. Une agitation modérée ou un brassage des liquides permet en général de reconstituer l'émulsion laiteuse prête à l'emploi.

Mais il a été observé également qu'avec l'usage de dérivés terpéniques seuls ou en mélange originaires du pin, de point d'ébullition plus élevé que l'essence de pin, telles les fractions lourdes de l'essence de térébenthine dont l'action masquante est semblable, l'émulsion est plus difficile à reconstituer. Dans ce cas précis de l'utilisation de ces fractions aromatiques, il a été constaté, à l'expérimentation, que les constituants peuvent être stockés séparément pour être mélangés au moment de l'emploi ou encore être introduits successivement dans le mélange à désodoriser. La procédure de mode opératoire n'a aucune influence sur le résultat final.

Selon une variante de l'invention, on peut remplacer l'émulsion par deux constituants séparés.

Le premier est par exemple une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dont la concentration peut être quelconque, mais qui est avantageusement voisine de 30 à 50%, c'est-à-dire contenant de 330 à 600 g/l de H₂O₂ 100%.

Le second est par exemple le dérivé terpénique du pin rendu auto-émulsionnable par incorporation de 1 à 10%, de préférence 5%, c'est-à-dire 10 à 100 g/l, de préférence 50 g/l de solution, d'un agent tensio-actif semblable à celui utilisé pour le mélange émulsionné.

Pour le traitement de lisier de porc, veau, volaille normalement fermenté, on utilise avantageusement de 0,1 à 1 l d'élément vecteur

oxydant de 0,1 à 1 l d'agent masquant auto-émulsionnable, stockés séparément et mélangés au moment de l'emploi, par mètre cube de lisier. On obtient d'excellents résultats en désodorisant par 0,3 à 0,5 l d'élément vecteur oxydant et 0,3 à 0,5 l d'agent masquant auto-émulsionnable dans les mêmes conditions que précédemment.

L'incorporation de la composition procure un effet désodorisant sur toutes sortes de déchets végétaux et animaux dont notamment:

- les lisiers des animaux de ferme et d'élevage intensif, tels porcs, bovins et volailles.
- les résidus végétaux: moûts de betterave, vinasses, etc.

La mise en œuvre de l'émulsion désodorisante, par exemple pour des lisiers animaux, s'obtient par incorporation dans la masse stockée dans une cuve ou directement dans la tonne à lisier, dispositif couramment utilisé pour l'épandage.

L'émulsion peut être introduite et mélangée dans les proportions voulues en utilisant soit les appareillages conçus pour cet usage, dits doseurs automatiques d'additifs, soit en mélangeant le produit dans la fosse à lisier, soit encore en introduisant la charge de désodorisant dans le tuyau d'aspiration du lisier dont une extrémité plonge dans la cuve et dont une autre est ultérieurement branchée sur la tonne.

Dans tous les cas, la présence de l'agent émulsionnant permet la dispersion simple et aisée du désodorisant pour obtenir un mélange homogène.

L'utilisation de la variante de l'invention est semblable à celle du mélange émulsionné, à cette différence près que l'on incorpore successivement, mais dans les mêmes conditions, la solution vecteur d'oxygène et l'agent masquant terpénique auto-émulsionnable. L'incorporation au produit à désodoriser peut être effectuée dans un ordre quelconque, les résultats étant identiques.

Il a été constaté, au cours de l'expérimentation sur le terrain, que l'effet du mélange se poursuit suffisamment longtemps pour qu'aucune odeur désagréable ne soit observée après l'épandage, pendant le temps nécessaire à l'assimilation du produit épandu sur le sol, soit plusieurs jours.

Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention. Les pourcentages indiqués sont pondéraux.

Exemple I

On prépare 1 l d'une émulsion désodorisante par mélange, sous agitation de 500 ml de peroxyde d'hydrogène à 35%, 200 ml d'essence de pin, 15 ml de tensio-actif non ionique polyoxyéthylénique et de 285 ml d'eau.

Exemple II

Dans une cuve de 50 m³ contenant 40 m³ de lisier de porc, alimentée depuis plusieurs semaines, on ajoute 30 l de l'émulsion décrite dans l'exemple I.

L'effet est immédiat dès l'homogénéisation du mélange qui est épandu sans délai avec les moyens classiques. Aucune odeur n'est décelable au voisinage immédiat ni au moment de l'épandage, ni ultérieurement, pendant la durée d'assimilation.

Exemple III

Le tuyau d'alimentation d'une tonne à lisier de porc ou de veau, immergé à l'une de ses extrémités dans une fosse à lisier, est garni par l'autre extrémité avec 3 l de l'émulsion désodorisante décrite dans l'exemple I. Le tuyau est alors branché sur la tonne à lisier, d'une contenance de 4 m³, qui est ensuite mise en dépression par la pompe incorporée à l'appareillage. L'émulsion est aspirée avec le lisier et se mélange. La tonne remplie est convoyée vers le terrain d'épandage et le mélange épandu.

Les mêmes résultats que ceux décrits dans l'exemple II sont obtenus.

Exemple IV

L'émulsion désodorisante est utilisée dans les mêmes conditions que celles de l'exemple III, mais elle est introduite dans la tonne par

un dispositif d'incorporation automatique. Les mêmes résultats que ceux décrits dans les exemples II et III sont obtenus.

Exemple V

On prépare 1 l d'agent aromatique masquant auto-émulsionnable en mélangeant 950 ml d'un dérivé terpénoïde — fraction de distillation de l'essence de téribenthine — constitué principalement de sesquiterpènes, avec 50 ml de tensio-actif non ionique polyoxyéthylénique.

Dans une cuve de 50 m³, contenant 40 m³ de lisier de porc ou veau, alimentée depuis plusieurs semaines, on ajoute 10 l dudit agent aromatique auto-émulsionnable et 20 l de solution de peroxyde d'hydrogène à 50%. Le résultat est identique à celui décrit dans l'exemple II.

Exemple VI

On immerge une extrémité d'un tuyau d'alimentation d'une tonne à lisier de porc ou veau; par l'autre extrémité, on introduit 1 l d'agent aromatique auto-émulsionnable selon l'exemple V, puis 2 l de solution de peroxyde d'hydrogène à 50%. La suite des opérations est identique à celle décrite dans l'exemple III. Les résultats sont les mêmes.

Exemple VII

On immerge une extrémité d'un tuyau d'alimentation d'une tonne à lisier de veau d'une contenance de 4 m³. Par l'autre extrémité, on introduit 1,6 l d'agent auto-émulsionnable selon l'exemple V, puis 1,6 l de solution de peroxyde d'hydrogène à 35%. La suite des opérations est identique à celle décrite dans l'exemple III. L'auto-émulsion des deux constituants déodorants avec le lisier s'effectue d'elle-même à l'aspiration du mélange vers la tonne à lisier. On obtient les mêmes résultats que ceux décrits dans l'exemple II.

Exemple VIII

On opère dans les conditions de l'exemple précédent, mais en traitant du lisier de porc et en inversant l'ordre d'introduction des réactifs mis en œuvre à raison de 1,2 l de solution de peroxyde d'hydrogène à 35% et 1,2 l d'agent aromatique auto-émulsionnable selon l'exemple V. Les résultats sont les mêmes que ceux obtenus précédemment.

Exemple IX

On désodorise du lisier de volaille rendu plus fluide par dilution à l'eau en opérant selon les conditions de l'exemple VII. Les résultats obtenus sont semblables à ceux de l'exemple II.