

Invenția se referă la zootehnie, în particular la un procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer. Furajele combinate care conțin amestecuri de substanțe biologic active nutritive pot fi folosite pentru obținerea unui supliment furajer vitamino-proteic, care se utilizează în alimentația animalelor în calitate de preparat activ antianemic, în cazul insuficienței de globule roșii în sânge (boala Adison-Birmer), dereglărilor sintezei sângelui, afecțiunilor sistemului nervos, ficatului ș.a.

Este cunoscut procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer folosit ca adaos în alimentația animalelor, ce conține vitamina B<sub>12</sub>, care constă în concentrarea nămolului activ de la stațiile de epurare în separatoare și uscarea lui ulterioară [1].

Însă suplimentul furajer obținut prin acest procedeu are o concentrație mică, insuficientă de vitamina B<sub>12</sub>, cantitatea căreia în componența sa este întâmplătoare și nu poate fi reglată.

Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a suplimentului furajer, care include hidroliza preliminară cu participarea metalelor polivalente din apele reziduale concentrate și fermentarea anaerobă cu bacterii metanogene cu concentrarea ulterioară a precipitatului obținut și uscarea acestuia [2].

În calitate de ape reziduale se utilizează borhotul din industria de producere a alcoolului, care este supus prelucrării fotocatalitice preliminare cu soluție de peroxid de hidrogen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, și de nitrat de cobalt (II), care se efectuează în prezenta radiației ultraviolete cu fermentarea anaerobă ulterioară, concentrarea sedimentului și amestecarea cu drojzii furajere lichide, mărunțirea și uscarea.

Dezavantajele acestui procedeu sunt:

- la utilizarea peroxidului de hidrogen ca oxidant puternic și a radiației ultraviolete se formează radicali activi care duc la distrugerea microflorei în substratul organic supus prelucrării, amânând începutul proceselor biochimice în bioreactorul anaerob, ca rezultat se majorează insuficient eficacitatea fermentării biochimice și, respectiv, cantitatea de biogaz generată. Totodată, compușii de cobalt introduși nu se transformă complet în vitamina B<sub>12</sub>, ceea ce diminuează posibilitățile tehnologiei biochimice de sinteză a ei;

- fermentarea anaerobă a borhotului în condiții mezofile la 32...34°C este legată de pierderi neraționale de energie termică, deoarece produsul final la ieșire are o temperatură de circa 90...95°C, sunt necesare utilaje complicate, majorându-se astfel cheltuielile totale.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sporirea eficacității fermentării biochimice a substratului organic, cantității de biogaz și a gradului de epurare a apei, precum și îmbunătățirea calității suplimentului furajer pentru animale datorită majorării în componența lui a cantității de vitamina B<sub>12</sub>.

Esența procedeuului constă în adăugarea în borhot a complexului citrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală [2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Co·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală [2C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Co·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O], în concentrație de 0,01...0,05 g/l, fermentarea anaerobă în prezența bacteriilor metanogene în condiții termofile la temperatura de 53...58°C cu utilizarea unei umpluturi pentru fixarea bacteriilor pe granule sferice sticloase, concentrarea sedimentului obținut și uscarea acestuia.

Rezultatul constă în majorarea eficacității fermentării biochimice a substratului organic și îmbunătățirea calității suplimentului furajer.

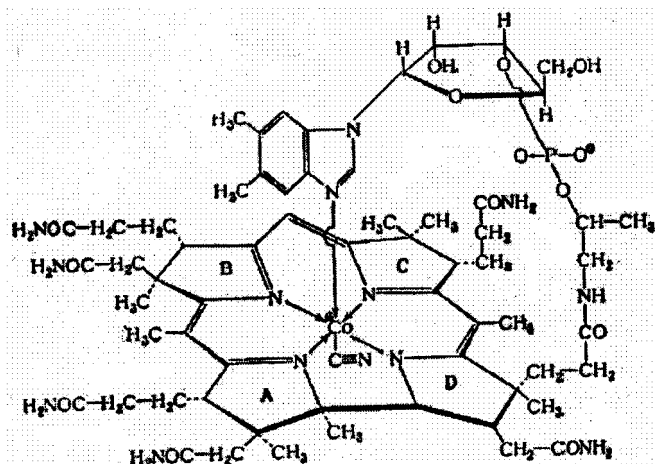
Rezultatul se datorează faptului că utilizarea în calitate de compuși ai metalelor tranzitive a complexului citrato-amoniacal [2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Co(III)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) [2C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Co(III)·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] asigură hidroliza chimico-catalitică preliminară a substratului de borhot până la forme moleculare mai simple, în comparație cu cea mai apropiată soluție, și respectiv, facilitează procesul de transformare biologică completă și mai rapidă la etapele acetogenă și metanogenă a fermentării anaerobe. Compușii cobaltului joacă rolul de microcatalizator al proceselor biochimice, în prezența căruia compușii polifenolici greu degradabili și alți compuși organici sunt supuși descompunerii hidrolitice. Acest proces are loc conform diferitor mecanisme care depind atât de structura moleculară, cât și de condițiile de desfășurare a procesului. Rezultatele acestei prelucrări se sesizează în majorarea indicelui CCO în raport cu CBO<sub>5</sub>, datorită formării compușilor organici intermediari ușor degradabili mai puțin toxici, care în continuare sunt supuși unei descompuneri biochimice complete în apa prelucrată. Un rol pozitiv joacă și prezența azotului amoniacal în componența moleculelor compușilor cobaltului, care îmbunătățesc proprietățile nutritive pentru dezvoltarea bacteriilor metanogene în condiții de fermentare anaerobă.

Borhotul se formează în urma distilării alcoolului din produsele fermentate ce conțin amidon – diferite tipuri de materie primă agricolă (grâu, porumb, ș.a.) în prezența culturilor de drojdie, care cresc la suprafața lichidului ce fermentează, precum și a culturilor care se acumulează la fundul capacităților. Produsele secundare de la fermentare sunt aldehydele, acetatul, glicerina, acidul succinic și uleiul de fuzel, care reprezintă un amestec al alcoolilor butilic și amilic și al omologilor superiori ai acestora. Totodată, acidul succinic și uleiul de fuzel se formează în urma fermentării aminoacizilor și din proteina substratului nutritiv și a celulelor de drojdie. După distilarea alcoolului brut lichidul care rămâne în alambic, care este de fapt borhot, conține pe lângă apă și cenușă, proteine, grăsimi, glicerină, acid succinic, de asemenea molecule de drojdie, eteri ai alcoolilor superiori și ai acizilor grași, furfurool. De multe ori aceste substanțe pot avea o acțiune toxică asupra organismului animalelor.

Decurgerea procesului biochimic de fermentare a borhotului în condiții termofile (53...58°C) conform condițiilor propuse este cea mai rațională în comparație cu condițiile mezofile ale acestui proces (32...34°C) conform celei mai apropiate soluții, care substanțial majorează viteza fermentării anaerobe, pierzându-se mai puțină din energia termică inițială. Aceasta duce concomitent la majorarea esențială a gradului de epurare a apelor reziduale, a cantității

de biogaz și a metanului în biogaz. Mai mult ca atât, se diminuează cheltuielile capitale pentru construirea instalațiilor de purificare datorită micșorării dimensiunilor utilajelor intermediare.

Este importantă în acest proces posibilitatea creșterii eficacității transformărilor metanogene a compușilor de cobalt, interacțiunea lor cu proteinele din compoziția borhotului, precum și majorarea cantității de vitamina B<sub>12</sub>, care nu poate fi obținută prin sinteză chimică, ci numai în condițiile metanogenezei.



Vitamina B<sub>12</sub>, conform formulei prezentate, reprezintă o substanță foarte stabilă, care se utilizează pentru tratarea unei boli acute a sângelui – anemie pernicioasă, este de culoare roșie, se cristalizează ușor și conține un complex de cobalt cu compuși proteici, care se conține în multe microorganisme, de exemplu, în diverse specii de *Streptomyces griseus*, *Escherichia coli* și în bacteriile nămolului argilos, care servesc drept sursă în sinteza vitaminei B<sub>12</sub>.

Grupa CN în molecula de B<sub>12</sub> poate fi înlocuită și de alte grupe funcționale (de exemplu OH<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, OCN, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ș. a.), ce pot fi unite sub denumirea generală de cobaltamine, multe dintre care de asemenea posedă activitate biologică. Procesul de sinteză a acestor compuși este realizat în general de bacteriile metano-generatoare în procesul activității lor metabolice.

Obținerea complexului citrato-amoniacal de cobalt [2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Co(III)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) [2C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co(III)·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·hH<sub>2</sub>O], utilizați în acest proces, se efectuează prin sinteză simplă. Produsul inițial este nitratul, sulfatul sau alte săruri solubile ale cobaltului (II), luate în următoarele proporții: 200 g de săruri ce conțin cobalt se dizolvă în 2 l de apă distilată și se oxidează până la stare trivalentă prin barbotarea cu aer sau prin agitare intensă timp de 20...30 min. Apoi se introduc 400 g de sare de lămâie (HOOC-CH<sub>2</sub>-C(COOH)(OH)-CH<sub>2</sub>-COOH sau C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) sau de acid tartric (HOOC-CHOH-CHOH-COOH sau C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) și 1500 ml de amoniac concentrat, se menține 0,5...1,0 ore, apoi se evaporă în condiții naturale și se usucă. Produsele formate [2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Co(III)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] și [2C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Co(III)·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] au culoare purpurie și sunt ușor solubile în apă.

Compusul cobaltului introdus în procesul de tratare a apelor reziduale vinicole are un rol dublu:

- la etapa hidrolizei catalitice cobaltul acționează ca un catalizator omogen al procesului de distrucție a compușilor organici, în special a compușilor polifenolici, care se referă la compușii organici greu degradabili biochimic din borhot, astfel asigurând mărirea cantității de biogaz generat și micșorarea cantităților remanente ale acestor compuși în sedimentele formate;

- la etapa metanogenezei cantitatea de cobalt introdusă servește ca nutrient suplimentar pentru bacteriile, care sintetizează vitamina B<sub>12</sub>, mărind astfel cantitatea ei generală în componența nămolului activ din sedimentele obținute.

În calitate de supliment furajer se folosește faza solidă, uscată a nămolului activ, format în urma fermentării anaerobe a borhotului de vin, care are un conținut înalt de cianocobalamină (vitamina B<sub>12</sub>). Suplimentul se introduce în amestecuri nutritive pentru animale.

#### Exemplu de realizare a invenției

Deșeurile, în volum de 10 l, formate la distilarea alcoolului din vin, cu un consum chimic de oxigen CCO egal cu 29470 g O<sub>2</sub>/l, iar CBO<sub>5</sub> de 19250 gO<sub>2</sub>/l, au fost separate în două părți, în una dintre care a fost introdus complexul citrato-amoniacal de cobalt (III) [2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Co(III)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O], iar în cea de-a doua – complexul tartrato-amoniacal de cobalt (III) [2C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Co(III)·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O], în concentrație de 0,025 g/l. Apoi ambele părți au fost supuse fermentării anaerobe în condiții termofile la 55°C cu utilizarea suportului pentru fixarea microflorei – granule sferice sticloase. Ulterior s-a efectuat concentrarea sedimentului obținut și uscarea acestuia până la umiditatea relativă de 12...15%.

Concomitent a fost supus analizelor comparative și sedimentul nămolului activ uscat, format la obținerea produsului conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

După cum rezultă din datele prezentate cantitatea de vitamină B<sub>12</sub> în componența suplimentului furajer vitamino-proteic, obținut potrivit condițiilor propuse, s-a mărit cu 20...24% în comparație cu condițiile cunoscute, ceea ce

asigură îmbunătățirea calității suplimentului furajer. Totodată, se micșorează valorile CCO și CBO<sub>5</sub> ai apelor reziduale și se majorează cu 1...3% conținutul de metan în componența biogazului degajat, ceea ce denotă o eficacitate sporită a procesului biochimic de fermentare a borhotului și a epurării apelor reziduale conform invenției. În așa fel, s-a obținut îmbunătățirea calității suplimentului furajer vitamino-proteic datorită măririi cantității de vitamină B<sub>12</sub> și micșorarea cantității remanente de compuși polifenolici din componența lui.

Condițiile experimentelor				Parametrii inițiali ai procesului					
Concentrația complexului de cobalt (III)		Temperatura, °C	Umplutura	CCO, mgO <sub>2</sub> /l			CBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /l		
Citrato-amoniacal, g/l	Tartrato-amoniacal, g/l			Inițial	Rezultativ	Eficacitate, %	Inițial	Rezultativ	Eficacitate, %
Conform invenției									
0,01	-	55	Granule sferice sticloase	29470	639	97,83	19250	590	96,835
0,025	-	57			648	97,55		596	96,9
-	0,025	58			650	97,8		594	96,91
-	0,5	55			655	97,8		598	96,9
Nitrat de cobalt (II) - 0,025									
		33	Coarde de viță de vie	29470	740	97,5	29470	650	96,6