



MD 4129 B1 2011.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4129** ⁽¹³⁾ **B1**

(51) Int.Cl: *A23K 1/06* (2006.01)
C12F 3/10 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
A23L 1/302 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2010 0075 (22) Data depozit: 2010.06.21	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.10.31
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; CLICHICI Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la zootehnie, în particular la un procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer.

Procedeul prevede adăugarea în borhot a complexului citrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală $[2C_6H_5O_7Co \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală $[2C_4H_3O_6Co \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, 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.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 4129 B1 2011.10.31

(54) Process for obtaining a vitaminoproteic feed supplement

(57) Abstract:

1
The invention relates to animal husbandry, in particular to a process for obtaining a vitaminoproteic feed supplement.

The process provides for the addition in the grains of citrate-ammoniacal complex of cobalt (III) with the general formula $[2C_6H_5O_7Co \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ or tartrate-ammoniacal complex of cobalt (III) with the general formula $[2C_4H_3O_6Co \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, in the concentration of 0.01...0.05 g/L, anaerobic fermentation in the presence of methanogenic bacteria in thermophilic conditions at a

2
temperature of 53...58°C using a packing for bacteria fixation on glass spherical granules, concentration of the obtained sediment and drying thereof.

The result is to increase the efficiency of biochemical fermentation of the organic substrate and improve the quality of the feed supplement.

Claims: 1

Fig.: 1

(54) Способ получения витаминно-белковой кормовой добавки

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к животноводству, в частности к способу получения кормовой витаминно-белковой добавки.

Способ предусматривает добавление в барду цитратно-аммиачного комплекса кобальта (III) с общей формулой $[2C_6H_5O_7Co \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ или тартратно-аммиачного комплекса кобальта (III) с общей формулой $[2C_4H_3O_6Co \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, в концентрации 0,01...0,05 г/л, анаэробное сбраживание в присутствии метаногенных

2
бактерий в термофильных условиях при температуре 53...58°C с использованием насадки для фиксации бактерий на стеклянных шарообразных гранулах, концентрирование полученного осадка и его сушку.

Результат состоит в увеличении эффективности биохимического сбраживания органического субстрата и улучшении качества кормовой добавки.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

Descriere:

Invenția se referă la zootehnie, în particular la un procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer.

5 Furajele combinate care conțin amestecuri de substanțe biologice 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.

10 Este cunoscut procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer folosit ca adaos în alimentația animalelor, ce conține vitamina B₁₂, 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 B₁₂, cantitatea căreia în componența sa este întâmplătoare și nu poate fi reglată.

15 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].

20 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, H₂O₂, și de nitrat de cobalt (II), care se efectuează în prezența radiației ultraviolete cu fermentarea anaerobă ulterioară, concentrarea sedimentului și amestecarea cu drojdii furajere lichide, mărunțirea și uscarea.

Dezavantajele acestui procedeu sunt:

25 - 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 B₁₂, ceea ce diminuează posibilitățile tehnologiei biochimice de sinteză a ei;

30 - fermentarea anaerobă a borhotului produs 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.

35 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 B₁₂.

40 Esența procedurii constă în adăugarea în borhot a complexului citrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală $[2C_6H_5O_7Co \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală $[2C_4H_3O_6Co \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, în concentrație de 0,01...0,05 g/l, fermentarea anaerobă în prezența bacteriilor metanogene în condiții termofile la temperatura de

45 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.

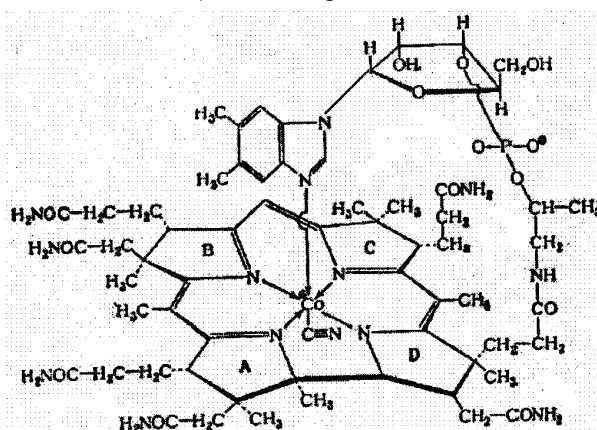
50 Rezultatul se datorează faptului că utilizarea în calitate de compuși ai metalelor tranzitive a complexului citrato-amoniacal $[2C_6H_5O_7Co(III) \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) $[2C_4H_3O_6Co(III) \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ asigură 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 CBO₅, 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 B₁₂, care nu poate fi obținută prin sinteză chimică, ci numai în condițiile metanogenezei.



Vitamina B₁₂, 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 B₁₂.

Grupa CN în molecula de B₁₂ poate fi înlocuită și de alte grupe funcționale (de exemplu OH⁻, SCN⁻, OCN⁻, NO₂⁻ ș. a.), ce pot fi unite sub denumirea generală de cobaltamine, multe dintre care de asemenea posedă activitate biologică. Procesul de

MD 4129 B1 2011.10.31

5

sinteză a acestor compuși este realizat în general de bacteriile metano-generatoare în procesul activității lor metabolice.

Obținerea complexului citrato-amoniacal de cobalt [2C₆H₅O₇Co(III)·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) [2C₄H₂O₆Co(III)·C₄H₄O₆(NH₄)₂·hH₂O], 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-CH₂-C(COOH)(OH)-CH₂-COOH sau C₆O₇H₈) sau de acid tartric (HOOC-CHOH-CHOH-COOH sau C₄O₆H₆) și 1500 ml de amoniac concentrat, se menține 0,5...1,0 ore, apoi se evaporă în condiții naturale și se usucă. Produsele formate [2C₆H₅O₇Co(III)·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] și [2C₄H₃O₆Co(III)·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O] au culoare purpurie și sunt ușor solubile în apă.

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

- la etapa hidrolizei fotocatalitice cobaltul acționează ca 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;

20 - la etapa metanogenezei cantitatea de cobalt introdusă servește ca nutrient suplimentar pentru bacteriile, care sintetizează vitamina B₁₂, mărind astfel cantitatea ei generală în componența nămolului activ din sedimentele obținute.

25 Drojdiile alimentare, folosite la prepararea suplimentului furajer vitamino-proteic potrivit metodei propuse, sunt obținute la filtrarea borhotului de la distilarea alcoolului din vin. Conform tehnologiei cunoscute, ele se spală cu apă rece sau caldă (40...45°C), combinând acest proces cu filtrarea drojdiilor la filtrul-presă, până la pH-ul apei de cel mult 4,5...5,0. Umiditatea remanentă în produs după presare este de aproximativ 30 40...50%, proteinele alcătuiesc până la 25% (recalculat la substanță uscată), iar compușii minerali până la 4%.

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 B₁₂). Suplimentul se introduce în amestecuri nutritive pentru animale.

35 Suplimentul furajer vitamino-proteic care se obține în conformitate cu procedeul propus, la amestecarea nămolului activ, ce se formează în urma fermentării anaerobe a borhotului cu drojdiile alimentare lichide și concentrării lui, conține o cantitate sporită de cianocobalamină (vitamina B₁₂). Ulterior sedimentul presat se mărunțește și se usucă până la umiditatea relativă de 12...15%.

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 O₂/l, iar CBO₅ de 19250 g O₂/l, au fost separate în două părți, în una dintre care a fost introdus complexul citrato-amoniacal de cobalt (III) [2C₆H₅O₇Co(III)·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O], iar în cea de-a doua – complexul tartrato-amoniacal de cobalt (III) [2C₄H₃O₆Co(III)·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O], 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.

50 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 B₁₂ în componența suplimentului furajer vitamino-proteic, obținut potrivit condițiilor propuse, s-a mărit cu 55 20...24% în comparație cu condițiile cunoscute, ceea ce asigură îmbunătățirea calității suplimentului furajer. Totodată, se micșorează valorile CCO și CBO₅ ai apelor reziduale

MD 4129 B1 2011.10.31

6

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.

5 În așa fel, s-a obținut îmbunătățirea calității suplimentului furajer vitamino-proteic datorită mării cantității de vitamină B₁₂ și micșorarea cantității remanente de compuși polifenolici din componența lui. Aceasta, se asigură datorită utilizării cobaltului în calitate de catalizator și procesului prealabil de hidroliză fotocatalitică a compușilor organici greu degradabili biochimic din componența borhotului obținut la distilarea alcoolului din vin.

10

Condițiile experimentelor				Parametrii inițiali ai procesului											
Concentrația complexului de cobalt (III)		Temperatura, °C	Umplutura	CCO, mgO ₂ /l			CBO ₃ , mgO ₂ /l			Cantitatea de biogaz generat		Conținutul vitaminei în furajer uscat			
Citrato-amoniacal, g/l	Tartrato-amoniacal, g/l			Inițial	Rezultativ	Eficacitate, %	Inițial	Rezultativ	Eficacitate, %	m ³ /l kg CCO	Eficacitate %, conform CMS	mg B ₁₂ /kg	Eficacitate %, conform CMS		
Conform invenției															
0,01	-	55	Granule sferice sticloase	29470	639	97,83	19250	590	96,835	0,535	0,95	920	20,3		
0,025	-	57			648	97,55		596	96,9	0,54	1,9	950	24,2		
-	0,025	58			650	97,8		594	96,91	0,545	2,83	930	21,6		
-	0,5	55			655	97,8		598	96,9	0,55	3,77	950	24,2		
Nitrat de cobalt (II) - 0,025				33	Coarda viței-de-vie	29470	740	97,5	29470	650	96,6	0,53	-	764,8	-

15

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. Москва, Стройиздат, 1982, с.196-197
2. MD 3716 G2 2006.05.31

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer, care prevede adăugarea în borhot a complexului citrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală $[2C_6H_5O_7Co \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală $[2C_4H_3O_6Co \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, 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.

Șef Secție: COLESNIC Inesa
 Examinator: DUBĂSARU Nina
 Redactor: LOZOVANU Maria