



MD 4192 C1 2013.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4192** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int.Cl: *A23K 1/06* (2006.01)  
*C12F 3/10* (2006.01)  
*A23L 1/302* (2006.01)  
*C07F 15/06* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2011 0034 (22) Data depozit: 2011.04.15  (41) Data publicării cererii: 2012.09.30, BOPI nr. 9/2012</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.01.31, BOPI nr. 1/2013</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; PORUBIN Diana, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de obținere a suplimentului furajer cu conținut de vitamina B<sub>12</sub>**

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la un procedeu de  
obținere a suplimentului furajer cu conținut de  
vitamina B<sub>12</sub> din borhoturi.

Procedeul, conform invenției, prevede  
fermentarea anaerobă a borhotului în prezența  
compușilor complecși ai cobaltului, separarea  
fazei solide și lichide, tratarea fazei lichide cu  
diatomit în cantitate de 0,5...1,0 g/l cu filtrarea  
și deshidratarea ulterioară a acestuia.

2  
Se utilizează diatomit cu conținut de SiO<sub>2</sub>  
de 82...86% și suprafața activă specifică de  
adsorbție de 55...60 m<sup>2</sup>/g.

Rezultatul constă în recuperarea vitaminei  
B<sub>12</sub> din faza lichidă.

Revendicări: 2

MD 4192 C1 2013.08.31

**(54) Process for producing a feed supplement containing vitamin B<sub>12</sub>**

**(57) Abstract:**

1  
The invention relates to a process for producing a feed supplement containing vitamin B<sub>12</sub> from vinasse.

The process, according to the invention, provides for the anaerobic fermentation of vinasse in the presence of cobalt complex compounds, separation of the solid and liquid phase, and treatment of the liquid phase with

2  
5 diatomite in the amount of 0.5...1.0 g/l with subsequent filtration and dehydration thereof.

10 It is used diatomite with the content of SiO<sub>2</sub> of 82...86% and the specific active adsorption surface of 55...60 m<sup>2</sup>/g.

15 The result consists in the recovery of vitamin B<sub>12</sub> from the liquid phase.

Claims: 2

**(54) Способ получения кормовой добавки содержащей витамин B<sub>12</sub>**

**(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к способу получения кормовой добавки содержащей витамин B<sub>12</sub> из барды.

Способ, согласно изобретению, предусматривает анаэробное сбраживание барды в присутствии комплексных соединений кобальта, разделение твердой и жидкой фазы, обработку жидкой фазы диатомитом в количестве 0,5...1,0 г/л с

2  
5 последующим его фильтрованием и обезвоживанием.

10 Используется диатомит с содержанием SiO<sub>2</sub> 82...86% и удельной активной адсорбционной поверхностью 55...60 м<sup>2</sup>/г.

15 Результат состоит в рекуперации витамина B<sub>12</sub> из жидкой фазы.

П. формулы: 2

**Descriere:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a suplimentului furajer cu conținut de vitamina B<sub>12</sub> din borhoturi și poate fi utilizată în tehnologiile de producere a furajelor combinate.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a suplimentului furajer proteino-vitaminizat pentru animale cu conținut de vitamina B<sub>12</sub>, care include îngroșarea nămolurilor active de la epurarea apelor și uscarea lui termică ulterioară [1].

Procedeu cunoscut nu este destul de eficient, deoarece duce la obținerea concentrațiilor scăzute de vitamina B<sub>12</sub>, totodată conținutul de vitamină în supliment este aleator și necontrolabil.

10 Cel mai apropiat, după esența tehnică și rezultatul obținut, este procedeu de producere a suplimentului furajer proteino-vitaminizat pentru animale, care include fermentarea anaerobă a apelor uzate de la procesele de distilare a alcoolului, efectuate în condiții termofile folosind un atașament de fixare a microflorei cu participarea  
15 compușilor metalelor polivalente – compuși complecși ai cobaltului, și obținerea vitaminei B<sub>12</sub> (ciancobalamina) în cantități mai mari, urmată de condensarea precipitatului și uscarea lui, totodată în calitate de compuși ai metalelor de tranziție se folosește complexul citrat-amoniacal al cobaltului (III) cu formula generală [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 complexul tartrato-amoniacal al cobaltului (III) cu formula generală [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] cu concentrația de  
20 0,01...0,05 g/l [2].

Vitamina B<sub>12</sub> (ciancobalamina) obținută în condiții metanogene se adsoarbe pe particulele de sediment care, după deshidratare și uscare, poate fi folosit ca supliment furajer vitaminizat pentru animale, însă vitamina B<sub>12</sub> este solubilă în apă, de aceea se  
25 pierde cu fracția lichidă a apelor reziduale tratate.

Problema pe care o rezolvă invenția este reducerea pierderilor de vitamina B<sub>12</sub> și creșterea eficienței de separare a acesteia din apele uzate pentru folosirea ca supliment vitaminizat pentru animale.

30 Procedeu de obținere a suplimentului furajer cu conținut de vitamina B<sub>12</sub> prevede fermentarea anaerobă a borhotului în prezența compușilor complecși ai cobaltului, separarea fazei solide și lichide, tratarea fazei lichide cu diatomit în cantitate de 0,5...1,0 g/l cu filtrarea și deshidratarea ulterioară a acestuia.

Se folosește diatomit cu structură macroporoasă din zona Ghidirim, Republica Moldova, cu conținut de 82...86% SiO<sub>2</sub> și suprafața specifică activă de adsorbție de  
35 55...60 m<sup>2</sup>/g, în calitate de adsorbant natural.

Rezultatul constă în recuperarea vitaminei B<sub>12</sub> din faza lichidă.

40 Rezultatul se datorează faptului că diatomitul dozat în faza lichidă are o capacitate de adsorbție selectivă, capabilă de a adsorbi ingrediente organice, inclusiv vitamina B<sub>12</sub>, după care poate fi cu ușurință separat din apele uzate prin filtrare și deshidratare și folosit în continuare ca supliment furajer vitaminizat pentru animale și păsări.

Diatomitul aparține grupului de roci silicioase de origine organogenică, formate din cochilii de diatomee și burete silicios. El reprezintă un minereu alb, gri deschis, foarte ușor, format din particule ușor cimentate. Compoziția sa chimică este: oxid de siliciu (SiO<sub>2</sub>) 75...86; oxid de aluminiu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3,0...6,0; oxid de fier (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 1,05...1,9; dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>) 0,18...0,32; oxid de calciu (CaO) 1,80...2,48; oxid de magneziu (MgO) 0,60...0,92. Diatomitul se referă la adsorbantii naturali și are posibilități largi de aplicații tehnologice. Raza efectivă a microporilor de diatomit natural este de 20 Å, volumul limită de sorbție – 0,10 cm<sup>3</sup>/g, volumul sumar al porilor – 0,74 cm<sup>3</sup>/g, suprafața specifică activă de adsorbție – 59 m<sup>2</sup>/g. Datorită dispersiei mari, el este  
50 capabil să adsoarbă micro- și macromolecule și structuri coloidale.

În Moldova există un număr mare de zăcăminte de diatomit distribuite în principal în valea râului Nistru și afluenților săi, de la s. Naslavcea până în zona Camenca-Râbnița.

65 Procesul de fermentare anaerobă a borhotului, care după distilare are temperaturi de 90...95°C, este realizat cu o răcire preventivă pentru a asigura condiții de fermentare termofilă, la 50...55°C. Pentru fixarea microflorei în acest proces poate fi utilizată spuma de sticlă, care este fabricată industrial printr-o tehnologie cunoscută din cioburi

de sticlă în prezența pulberii de carbon ca agent de gonflare a sticlei la topire (600...700°C).

5 Este cunoscut faptul că adăugarea în alimentația vacilor a 2% de diatomit oferă o digestibilitate mai bună a hranei, producția de lapte crește cu 10,9%. Utilizarea acestui aditiv în alimentația păsărilor îmbunătățește deformarea elastică și sporește grosimea cojii ouălor, reducând astfel procentul de spargere a lor, crește digestibilitatea materiei organice cu 6,22%, a proteinelor cu 17,26%, a celulozei cu 24,03% și a grăsimii cu 15,8%.

10 Vitamina B<sub>12</sub> este produsul de transformare metanogenă a compușilor cobaltului și interacțiunii lor cu proteinele care se conțin în borhot. Este imposibil de a obține vitamina B<sub>12</sub> pe cale sintetică, căci formarea ei are loc numai în condiții de metanogeneză.

15 Vitamina B<sub>12</sub>, după structură, este o substanță foarte stabilă, de culoare roșie, care ușor se cristalizează și conține complexul de cobalt legat cu compuși proteici, se folosește pentru tratamentul bolilor de sânge severe.

20 Vitamina B<sub>12</sub> este o componentă necesară, care intră în compoziția furajului pentru animale și păsări, însă este destul de scumpă pe piață. În același timp, în tehnologia de tratare anaerobă a apelor reziduale, în special la dozarea microcantităților de săruri complexe ale cobaltului în apele uzate, în borhotul de la industriile de obținere a alcoolului sau în vinasă de la distilarea vinului, în procesul de fermentare anaerobă vitamina B<sub>12</sub> se formează spontan, ceea ce face avantajoasă sinteza metanogenă și izolarea în sedimente prin metoda propusă, care combină proprietățile utile fizico-biologice ale diatomitului și ale vitaminei B<sub>12</sub> în compoziția suplimentelor furajere.

25 Important în acest proces este că, în condiții de fermentare anaerobă este asigurată moartea organismelor patogene, stabilizarea sedimentelor și a apei epurate, prin urmare, vitamina B<sub>12</sub> și compușii organici separați din ea cu ajutorul diatomitului sunt pe deplin inofensive și nu prezintă o amenințare toxicologică în timpul utilizării lor ca suplimente furajere în alimentația animalelor și păsărilor.

30 Cea mai eficientă tehnologie de separare a diatomitului cu vitamina B<sub>12</sub> adsorbită pe suprafața acestuia, în acest caz este filtrarea diatomitului aflat în suspensie în apa epurată, cu folosirea unui filtru cu o încărcătură granulară plutitoare, realizată continuu, iar sedimentele de nămol pot fi separate prin alte metode cunoscute: folosind filtrele-presă, filtrele cu vid sau prin centrifugare. În continuare, diatomitul separat cu vitamina B<sub>12</sub> adsorbită pe el poate fi uscat sau folosit ca pastă, ceea ce este mai rațional.

35 Astfel, se asigură realizarea scopului propus de reducere a pierderilor de vitamina B<sub>12</sub> și creșterea eficienței procesului de eliminare a acesteia din apele epurate pentru a fi folosită în calitate de supliment furajer.

#### *Exemplu de realizare*

40 În condiții model, în borhotul de la distilarea alcoolului etilic, în volum de 5 litri, care are CCO egal cu 32520 mgO<sub>2</sub>/l și CBO<sub>5</sub> – 21300 mgO<sub>2</sub>/l, a fost injectat complexul tartrato-amoniacal de cobalt (III) cu o concentrație de 0,05g/l și a fost supus unui proces de fermentare anaerobă în condiții staționare în decurs de două zile la temperatura de 55°C, utilizând ca atașament de fixare a microorganismelor particulele de sticlă spumată.

45 Pentru experiment cioburile de sticlă au fost mărunțite până la o pulbere albă și amestecate în raport de (10...20):1 cu cărbune sub formă de praf (antracit) ca agent de gonflare, ulterior au fost plasate într-un creuzet de grafit, tratarea termică a fost efectuată într-un cuptor închis cu creșterea treptată a temperaturii până la 620...640°C.

50 După fermentarea anaerobă, sedimentul a fost separat prin filtrare, pasta obținută a fost supusă analizei pentru a determina conținutul de vitamina B<sub>12</sub> prin metoda foto-colorimetrică. Apoi filtratul a fost tratat în condiții dinamice cu diatomit în cantitate de 1,0 g/l, suspensia de diatomit a fost filtrată, determinând din nou conținutul de vitamina B<sub>12</sub>.

55 Simultan au fost supuse unui test comparativ sedimentul și filtratul produse în timpul procesului în conformitate cu condițiile celei mai apropiate soluții. Rezultatele experimentului sunt prezentate în tabel.

Tabel

№	Condiții		Conținutul de vitamină B <sub>12</sub>			
			Conform condițiilor propuse		Conform condițiilor celei mai apropiate soluții	
			mg B <sub>12</sub> /kg	% separat din filtrat	mg B <sub>12</sub> /kg	% separat din sedimentul de drojdie
1.	După fermentarea anaerobă	Sediment de drojdie	975	-	965	33,6
		Filtrat înălbit din apele uzate	1875	-	1910	
2.	După tratarea filtratului cu diatomit	Sediment de diatomită	1620	86,4	-	
		Filtrat din apele uzate	180	10	-	

- 5 După cum reiese din rezultatele obținute, tratarea filtratului cu diatomit a permis suplimentar de a separa cca 86,4% din vitamina B<sub>12</sub>, având în vedere conținutul său total în sedimentele de drojdie primară de 96,4%. În același timp, în conformitate cu condițiile celei mai apropiate soluții, din sedimentul de drojdie se extrag doar 33,6%. În consecință, pierderea de vitamina B<sub>12</sub> formată la fermentarea borhotului în condițiile
- 10 propuse a fost de 3,6%, în timp ce conform condițiilor celei mai apropiate soluții de 66,4%, care este cauzată de solubilitatea în apă a vitaminei B<sub>12</sub> și este irevocabil evacuată cu apele uzate epurate.
- Astfel, reziduurile formate în procesul anaerob primar, precum și sedimentul de diatomit saturat cu vitamina B<sub>12</sub> adsorbită pe suprafața lui pot fi utilizate ca suplimente
- 15 furajere pentru animale atât separat, cât și în amestecuri.

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. Москва, Стройиздат, 1982, с.196-197
2. MD 4129 B1 2011.10.31

**(57) Revendicări:**

1. Procedeu de obținere a suplimentului furajer cu conținut de vitamină B<sub>12</sub>, care prevede fermentarea anaerobă a borhotului în prezența compușilor complecși ai cobaltului, separarea fazei solide și lichide, tratarea fazei lichide cu diatomit în cantitate de 0,5...1,0 g/l cu filtrarea și deshidratarea ulterioară a acestuia.

2. Procedeu conform revendicării 1, în care se utilizează diatomit cu conținut de SiO<sub>2</sub> de 82...86% și suprafața activă specifică de adsorbție de 55...60 m<sup>2</sup>/g.

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

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2011 0034	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2011.04.15	Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da
(54) <b>Titlul: Procedeu de obținere a suplimentului proteino-vitaminizat furajer pentru animale</b>	
(71) Solicitant: <b>UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</b>	
(51) (Int.Cl): <b>Int.Cl: A23K 1/06</b> (2006.01) <b>A23L 1/302</b> (2006.01) <b>C12F 3/10</b> (2006.01) <b>C07F 15/06</b> (2006.01) <b>B09B 3/00</b> (2006.01) <b>C07D 487/22</b> (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
Note:	
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)	
<p><b>MD - Intern « Documentare Invenții »</b> (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): A23K 1/06  C12F 3/10  B09B 3/00  A23L 1/302  C07F 15/06  C07D 487/22  diatomit  "Worldwide" (Espacenet) – A23K1/06  C12F3/10  B09B 3/00  A23L 1/302  C07F 15/06  C07D 487/22  vitamin  supplement  diatomit  EA, CIS (Eapatis) – A23K 1/06  B09B3/00  C12F 3/10  A23L 1/302  C07F 15/06  C07D 487/22  добавка  ВИТАМИН  ДИАТОМИТ  кизельгур</p>	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	

[http://www1.fips.ru/wps/wcm/connect/content\\_ru/ru/inform\\_resources/inform\\_retrieval\\_system/](http://www1.fips.ru/wps/wcm/connect/content_ru/ru/inform_resources/inform_retrieval_system/)  
<http://www.sergey-osetrov.narod.ru/b12.htm>  
[http://zhurnal.lib.ru/o/oleg\\_w\\_m/cdocumentsandsettingsolegmoidokumentymikrobiologicheskijisintezwitaminaw121rtf.shtml](http://zhurnal.lib.ru/o/oleg_w_m/cdocumentsandsettingsolegmoidokumentymikrobiologicheskijisintezwitaminaw121rtf.shtml)  
<http://vesthim.ru/ru/filter/kizelgur.html>  
<http://stroimit.ru/stroimaterialy/diatomit/%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B8%D1%82/>  
<http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc3p/154210>

#### VI. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. Москва, Стройиздат, 1982, с.196-197	1
A, C	MD 4129 B1 2011.10.31	1
A	MD 3716 G2 2006.05.31	1
A	MD 3293 G2 2007.04.30	1
A	MD 3078 G2 2006.06.30	1
A	RU 2295257 C2 2007.03.20	1
A	RU 2333665 C2 2008.09.20	1
A	RU 2270577 C2 2006.02.27	1
A	RU 2336724 C1 2008.10.27	1
A	WO 2009005391 A1 2009.01.08	1
A	US 3875304 A 1975.04.01	1

#### \* categoriile speciale ale documentelor citate:

<b>A</b> – document care definește stadiul anterior general	<b>T</b> – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 2011.12.12

Examinator DUBĂSARU Nina