



MD 3716 F1 2008.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3716** <sup>(13)</sup> **F1**  
(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**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
<p>(21) Nr. depozit: a 2008 0031 (22) Data depozit: 2008.02.04</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.10.31, BOPI nr. 10/2008</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; JALBĂ Vitalii, MD; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD; UNGUREANU Dumitru, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

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

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la agricultura, și anume la  
zootehnie, fiind un procedeu de obținere a  
suplimentului vitamino-proteic furajer.

Procedeu de obținere a suplimentului  
vitamino-proteic furajer prevede tratarea  
biochimică a borhotului obținut la distilarea  
alcoolului din vin, tratat în prealabil fotocatalitic,  
cu adăugarea la 1 g/L CCO a peroxidului de  
hidrogen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și a nitratului de cobalt (II), în  
cantitate de:

peroxid de hidrogen (33%), ml/L 0,1...0,5  
nitrat de cobalt (II)(recalculat  
după metal),g/L 0,01...0,02,  
15  
totodată tratarea fotocatalitică se efectuează cu raze  
ultraviolete cu lungimea de 180...300 nm și

2  
intensitatea de 10...20 kJ/cm<sup>2</sup>-min, apoi urmează  
5  
fermentarea anaerobă, concentrarea sedimentului  
obținut și amestecarea acestuia cu drojdii lichide în  
raport de 1: (0,2...0,5), presarea, mărunțirea și  
uscarea produsului obținut.

10  
Rezultatul constă în posibilitatea dozării  
substanțelor ce conțin cobalt, care în prezența  
peroxidului de hidrogen asigură hidroliza  
fotocatalitică a polifenolilor greu degradabili  
biochimic și formarea nămolului activ, ce conține o  
cantitate sporită de substanțe biologice active.

15  
Revendicări: 1

MD 3716 F1 2008.10.31

## MD 3716 F1 2008.10.31

3

### Descriere:

Invenția se referă la agricultură, și anume la zootehnie, fiind un procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer.

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

Însă suplimentul furajer obținut prin acest procedeu conține o cantitate mică de vitamina B<sub>12</sub>.

10 Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a suplimentului furajer, care include biosinteza lui de către bacteriile metanogene la fermentarea anaerobă a apelor reziduale cu concentrație mare a substanțelor organice, concentrarea nămolului activ și uscarea termică a lui. În calitate de materie primă pentru fermentarea metanică se folosește borhotul din industria de producere a alcoolului sau alte deșeuri din această industrie, care conțin o cantitate mare de substanțe organice. Rezultatul acestui procedeu este obținerea unui sediment de nămol activ, ce conține vitamina B<sub>12</sub>, care este un complex proteic al cobaltului cu structură moleculară complicată. Borhotul obținut în urma distilării alcoolului din vin, ce se folosește ca materie primă la fermentarea anaerobă, conține o serie de substanțe polifenolice greu degradabile biochimic, așa ca taninurile, antocianele ș. a., care micșorează eficacitatea procesului de fermentare metanică, iar cantitățile lor remanente acționează negativ asupra calității suplimentului furajer [2].

20 Proprietățile suplimentului furajer obținut în acest mod sunt limitate de substanțele întâmplătoare, ce conțin cobalt, din apele reziduale prelucrate, supuse fermentării metanice. În final, în amestecul furajer obținut se găsesc doar câteva micrograme de vitamina B<sub>12</sub> la 1 kg de produs, ceea ce este insuficient pentru folosirea lui ca supliment furajer.

25 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în îmbunătățirea calității suplimentului furajer datorită mării în componența lui a cantității de vitamina B<sub>12</sub>, micșorarea cantității substanțelor polifenolice remanente în componența borhotului, datorită hidrolizei fotocatalitice prealabile a lor și mărirea eficacității fermentării anaerobe biochimice.

Esența procedurii propus de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer constă în tratarea biochimică a borhotului obținut la distilarea alcoolului din vin, tratat în prealabil fotocatalitic, cu adăugarea la 1 g/L CCO a peroxidului de hidrogen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și a nitratului de cobalt (II), în cantitate de:

30 peroxid de hidrogen (33%), ml/L 0,1...0,5  
nitrat de cobalt (II)(recalculat după metal), g/L 0,01...0,02,

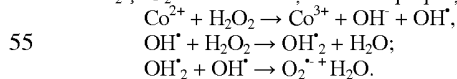
35 totodată tratarea fotocatalitică se efectuează cu raze ultraviolete cu lungimea de 180...300 nm și intensitatea de 10...20 kJ/cm<sup>2</sup>·min, apoi urmează fermentarea anaerobă, concentrarea sedimentului obținut și amestecarea acestuia cu drojii lichide în raport de 1: (0,2...0,5), presarea, mărunțirea și uscarea produsului obținut.

Rezultatul constă în posibilitatea dozării substanțelor ce conțin cobalt, care în prezența peroxidului de hidrogen asigură hidroliza fotocatalitică a polifenolilor greu degradabili biochimic și formarea nămolului activ, ce conține o cantitate sporită de substanțe biologice active.

40 Rezultatul se obține datorită faptului că la etapa inițială, în prezența micilor cantități de peroxid de hidrogen, tratarea ultravioletă asigură hidroliza fotocatalitică a substanțelor organice, incluzând și hidroliza polifenolilor greu degradabili biochimic din componența borhotului, ceea ce la etapa de metanogeneză în condiții anaerobe mărește cantitatea de biogaz formată datorită asimilării mai ușoare a substanțelor organice cu o structură moleculară mai simplă de către microorganismele, astfel mărindu-se și gradul de epurare a apelor reziduale și de formare a nămolului activ ce conține o cantitate sporită de cianocobalamină sau vitamina B<sub>12</sub>, care după concentrare, se amestecă cu drojii furajere lichide, se presează, apoi se mărunțește, se usucă și se folosește în calitate de supliment furajer vitamino-proteic.

45 Pentru realizarea procedurii se folosește peroxid de hidrogen tehnic 33%, iar nitratul de cobalt (II) poate fi atât reagent chimic pur cât și tehnic. În sistemul redox al peroxidului de hidrogen ionii săi parțial se oxidează până la starea trivalentă, formând metalocomplexi în sistemul [Co(III)/Co(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV] de tip Fenton cu proprietăți redox-catalitice ridicate.

50 Sub acțiunea ionilor de cobalt(II) și (III), care sunt catalizatori în procese omogene de tratare a sistemelor apoase, ce conțin compuși organici, se formează o serie de radicali liberi foarte activi OH<sup>•</sup>, OH<sub>2</sub><sup>•+</sup> și O<sub>2</sub><sup>•-</sup> în urma reacțiilor de disproporționare a moleculei peroxidului de hidrogen:



Formarea radicalilor liberi activi, care sunt oxidanți foarte puternici în sistemele apoase, decurge și sub influența radiolizei moleculei de apă sub influența razelor ultraviolete puternice, cu lungimea de undă de 180...300 nm, după următoarele reacții:

## MD 3716 F1 2008.10.31

4

$H_2O + \gamma\text{-raze} \rightarrow OH^\bullet + e_{aq}^-$ . Astfel electronul hidratat ( $e_{aq}^-$ ) interacționează cu peroxidul de hidrogen, formând de asemenea radicali liberi  $e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + OH^-$ .

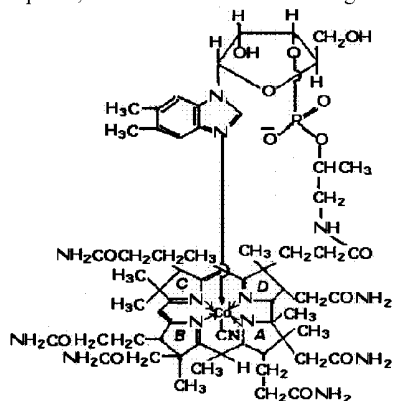
În așa fel, conform procedeeului propus, se asigură formarea radicalilor liberi în prezența peroxidului de hidrogen după patru mecanisme:

- 5
- datorită proceselor fotochimice catalitice omogene și eterogene, care decurg în prezența ionilor polivalenti ai cobaltului sau a particulelor lor microcoloidale, care sunt generate în proces în urma interacțiunilor microbiologice, care măresc acțiunea catalitică generală grație efectului sinergic manifestat;
  - datorită radiolizei moleculelor de apă sub acțiunea razelor ultraviolete dure;
  - 10 - datorită acțiunii electronilor hidratați eliberați;
  - datorită interacțiunii radicalilor liberi cu componentele sistemului și între ei.

Radicalii  $OH^\bullet$  și  $OH_2^\bullet$  posedă energie negativă înaltă, datorită acesteia termodinamic manifestă proprietăți de oxidant înalte față de substanțele organice, oxidând moleculele organice după mecanismul ruperii atomului de hidrogen cu formarea moleculei de apă după următoarea reacție generală:  $RH + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$ . Radicalii  $O_2^\bullet$  posedă o reactivitate înaltă atât oxidativă cât și reducătoare, de aceea ei ușor reduc substanțele organice, posedând proprietăți de acceptor.

În așa fel, compușii polifenolici, care în starea inițială nu se supun metodelor obișnuite de epurare biochimică, sub acțiunea radicalilor liberi activi se supun descompunerii hidrolitice. Procesul de descompunere redox decurge după diferite mecanisme, depinzând atât de structura moleculară a compușilor de acest fel, de particularitățile grupelor funcționale ale moleculelor lor, cât și de condițiile efectuării proceselor de tratare. Ca rezultat al unei astfel de tratări se obțin compuși intermediari, ușor degradabili de forme malto-acide, care ulterior se supun ușor descompunerii biochimice complete în sistemul apos.

25 Sedimentul nămolului activ ce se formează în acest fel la fermentarea anaerobă a borhotului conține proteine (34,2...37,2% mas. de substanță uscată), aminoacizi, compuși lipidici (10...14,7%) și alți compuși prețioși, printre care vitamina B<sub>12</sub> un compus complex proteic al cobaltului cu activitate biologică sporită, cianocobalamină cu formula generală C<sub>63</sub>H<sub>90</sub>O<sub>14</sub>PCo, și formula chimică de structură:



30 Grupa CN<sup>-</sup>, ce este legată coordonativ cu atomul de cobalt, parțial poate fi înlocuită și de alte grupe funcționale (de exemplu OH<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ș. a.), ce pot fi unite sub denumirea generală de cobalamine, 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.

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

- 35
- la etapa hidrolizei fotocatalitice cobaltul acționează în calitate de catalizator omogen al procesului de distrucție a compușilor organici, în special a compușilor polifenolici din borhot, care sunt greu degradabili biochimic, 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 al bacteriilor, care sintetizează vitamina B<sub>12</sub>, mărind astfel cantitatea ei generală în componența nămolului activ din sedimentele obținute.

40 Cantitatea de vitamină B<sub>12</sub> formată în acest fel, în comparație cu tehnologia standard de fermentare se mărește de 3...5 ori și mai mult, și alcătuiește 30...50 mg/kg de substanță uscată în sedimente.

45

## MD 3716 F1 2008.10.31

5

Drojdiile folosite la fabricarea suplimentului vitamino-proteic furajer, potrivit procedului propus, 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 acestor drojdii la un filtru presă până pH-ul apei nu va fi mai mic de 4,5...5,0. Umiditatea remanentă în produs după presare este de aproximativ 40...50%, proteinele alcătuiesc până la 25% (recalculate la substanță uscată), iar compușii minerali până la 4%.

Suplimentul vitamino-proteic furajer, în conformitate cu procedeul propus, se obține la amestecarea nămolului activ, ce se formează ca rezultat al fermentării anaerobe și concentrării borhotului, ce conține o cantitate sporită de substanță biologic activă – cianocobalamină (vitamina B<sub>12</sub>), cu drojdiile alimentare lichide. Ulterior sedimentul presat se mărunțește și se usucă până la umiditatea relativă de 12...15%.

În așa fel, invenția propusă asigură nu numai micșorarea cantității remanente de compuși polifenolici în componența sedimentelor obținute în urma fermentării anaerobe a apelor reziduale vinicole datorită hidrolizei fotocatalitice, mărirea eficacității generării biogazului, dar și posibilitatea îmbunătățirii calității suplimentelor furajere obținute pe baza lor, datorită mării cantității de substanță biologic activă în componența lor (vitamina B<sub>12</sub>), lucru posibil datorită adăugării compușilor cobaltului în reagent pentru hidroliza fotocatalitică a apei reziduale vinicole prelucrate.

### Exemplu de realizare a invenției

Apa reziduală de la distilarea alcoolului din vin cu concentrația mare a compușilor organici, în volum de 10 l, care are un consum chimic de oxigen CCO egal cu 25,450 gO<sub>2</sub>/l, iar CBO<sub>5</sub> – 18,150 gO<sub>2</sub>/L, a fost supusă hidrolizei fotocatalitice, prin dozarea în componența ei a soluției de peroxid de hidrogen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și de nitrat de cobalt (II), calculate la 1g consum chimic de oxigen:

peroxid de hidrogen (33%) 76 ml  
nitrat de cobalt (recalculat după metal) 5,09 g.

Procesul de prelucrare a fost efectuat la iradierea ultravioletă cu lungimea de undă de 180...270 nm și intensitatea de 10...20 kJ/cm<sup>2</sup>·min. Apoi borhotul prelucrat a fost supus tratării biochimice în condiții anaerobe, la temperatura de 32±2°C. După aceasta sedimentul format, ce conține nămol activ, a fost supus concentrării și amestecării ulterioare cu drojdiile alimentare lichide în raport de 1 : 0,35. Sedimentul presat a fost mărunțit și uscat. Cantitatea de vitamină B<sub>12</sub> și de compuși polifenolici în amestecul obținut a fost analizată prin metoda fotocolorimetrică, în prealabil compușii din componența amestecului uscat obținut extrăgându-se în apă caldă acidulată.

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

Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr.	Caracteristica proceselor	Condițiile experimentelor	
		invenția propusă	cea mai apropiată soluție
1	CCO, gO <sub>2</sub> /l: - după tratare fotocatalitică - după etapa epurării biochimice	25,220 624	25,450 875
2	CBO <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /l: - după tratare fotocatalitică - după etapa epurării biochimice	16,150 474	18,150 590
3	Cantitatea medie de biogaz generat, m <sup>3</sup> /l kg CCO	0,53	0,5
4	Conținutul de vitamină în componența suplimentului vitamino-proteic furajer uscat, in mg B <sub>12</sub> /kg	764,8	3,7
5	Conținutul de compuși polifenolici extractabili in produsul uscat, in mg/kg	58	125

După cum rezultă din datele obținute cantitatea de vitamină B<sub>12</sub> în componența suplimentului vitamino-proteic furajer, potrivit condițiilor invenției propuse, s-a mărit mai bine de două sute de ori în comparație cu cea mai apropiată soluție, iar cantitatea de compuși polifenolici s-a micșorat aproximativ de două ori, ceea ce asigură îmbunătățirea calității suplimentului furajer. Acesta este rezultatul acțiunii a câtorva factori atât asupra procesului biochimic de tratare anaerobă a borhotului, ce duce la mărirea biogazului generat, cât și la îmbogățirea sistemului cu compuși ai cobaltului (cu nutrețuri pentru bacterii), ce sintetizează vitamina B<sub>12</sub>. Dovadă a acestui lucru este faptul că după etapa tratării fotocatalitice conform condițiilor propuse, cantitatea de CCO chiar dacă s-a micșorat nesemnificativ în comparație cu cea mai apropiată soluție, atunci după tratarea biochimică aceasta se deosebește esențial, ceea ce

## MD 3716 F1 2008.10.31

6

demonstrează distrucția fotocatalitică a compușilor organici în derivați ai lor mai simpli, care mai ușor sunt supuși fermentării anaerobe, în comparație cu compușii inițiali. Aceasta o putem afirma comparând consumul biochimic de oxigen  $CBO_5$  și cantitatea de metan generată în procesele respective.

5 Cantitățile sporite de  $CBO_5$  asigură, de asemenea, și cantități ridicate de biogaz generat, care potrivit condițiilor propuse este de 1,2 ori mai mare, în comparație cu condițiile celei mai apropiate soluții. În același timp consumul energetic la etapa de hidroliză s-a micșorat de 2,4 ori, iar timpul de prelucrare de aproape cinci ori.

10 Astfel, la realizarea procedurii propus s-a obținut îmbunătățirea calității suplimentului vitamino-proteic furajer datorită mării cantității de vitamină  $B_{12}$  în componența lui, și micșorării cantității remanente de compuși polifenolici. Aceasta, respectiv, se asigură datorită procesului prealabil de hidroliză fotocatalitică a părții compușilor organici greu degradabili biochimic din componența borhotului, obținut la distilarea alcoolului din vin, și mărirea eficacității fermentării biochimice a lui.

15

### (57) Revendicări:

20 Procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer, care prevede tratarea biochimică a borhotului obținut la distilarea alcoolului din vin, tratat în prealabil fotocatalitic, cu adăugarea la 1 g/L CCO a peroxidului de hidrogen  $H_2O_2$  și a nitratului de cobalt (II), în cantitate de:

peroxid de hidrogen (33%), ml/L 0,1...0,5

nitrat de cobalt (II)(recalculat după metal), g/L 0,01...0,02,

25 totodată tratarea fotocatalitică se efectuează cu raze ultraviolete cu lungimea de 180...300 nm și intensitatea de 10...20  $kJ/cm^2 \cdot min$ , apoi urmează fermentarea anaerobă, concentrarea sedimentului obținut și amestecarea acestuia cu drojdii lichide în raport de 1: (0,2...0,5), presarea, mărunțirea și uscarea produsului obținut.

30

### (56) Referințe bibliografice:

1. Никитин Г.А. Метановое брожение в биотехнологии. Киев, Выща школа, 1990, с.146-159
2. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. Москва, Стройиздат, 1982, с.196-197

**Șef Secție:** COLESNIC Inesa

**Examinator:** DUBĂSARU Nina

**Redactor:** LOZOVANU Maria

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0031	(85) Data fazei naționale PCT:	
(22) Data depozit: 2008.02.04	(86) Cerere internațională PCT:	
(51) : <b>Int.Cl:</b> <b>A23K 1/06</b> (2006.01) <b>C12F 3/10</b> (2006.01) <b>B09B 3/00</b> (2006.01) <b>A23L 1/302</b> (2006.01) <b>C07F 15/06</b> (2006.01) <b>C07D 487/22</b> (2006.01) Alți indici de clasificare: <b>Titlul</b> : Procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer pentru animale (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: supliment furajer, sediment de la ape reziduale b) limba engleză: stern, second helping, sediment sewage c) limba rusă: кормовая, добавка, осадок сточных вод		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. 8		
MD Perioada 1993 – 2008 EA Perioada 1996 – 2008 SU Perioada 1972 – 1993		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Никитин Г.А. Метановое брожение в биотехнологии. Киев. Выща школа. 1990. с.146-159	1
A	2. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. Москва. Стройиздат. 1982. с.196-197	1
A	3. MD 3050 G2 2006.05.31	1
A	4. MD 3293 G2 2007.04.30	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
<b>A</b> - document care definește stadiul anterior general		<b>T</b> - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
<b>E</b> - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		<b>X</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
<b>L</b> - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)		<b>Y</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		<b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2008-07-25		
Examinatorul DUBĂSARU Nina		