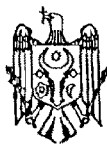




MD 4129 C1 2012.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4129** ⁽¹³⁾ **C1**
(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**

<p>(21) Nr. depozit: a 2010 0075 (22) Data depozit: 2010.06.21</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.10.31, BOPI nr. 10/2011</p>
<p>(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</p>	

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

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la zootehnie, în particular
la un procedeu de obținere a suplimentului
vitamino-proteic furajer.

Procedeuul prevede adăugarea în borhot a
complexului citrato-amoniacal de cobalt (III)
cu formula generală
[2C₆H₅O₇Co·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] sau a
complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III)
cu formula generală
[2C₄H₃O₆Co·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O], în con-
centrație de 0,01...0,05 g/l, fermentarea anaer-
obă în prezența bacteriilor metanogene în

2
condiții termofile la temperatura de 53...58°C
5 cu utilizarea unei umpluturi pentru fixarea
bacteriilor pe granule sferice sticloase, con-
centrarea sedimentului obținut și uscarea
acestui.

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

15 Revendicări: 1

MD 4129 C1 2012.05.31

(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
[2C₆H₅O₇Co·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] or tartrate-
ammoniacal complex of cobalt (III) with the
general formula
[2C₄H₃O₆Co·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O], in the
concentration of 0.01...0.05 g/L, anaerobic

2
fermentation in the presence of methanogenic
bacteria in thermophilic conditions at a
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

(54) Способ получения витаминно-белковой кормовой добавки

(57) Реферат:

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

Способ предусматривает добавление в
барду цитратно-аммиачного комплекса
кобальта (III) с общей формулой
[2C₆H₅O₇Co·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] или
тарtrato-аммиачного комплекса кобальта
(III) с общей формулой
[2C₄H₃O₆Co·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O], в кон-
центрации 0,01...0,05 г/л, анаэробное сбра-
живание в присутствии метаногенных
бактерий в термофильных условиях при

2
температуре 53...58°C с использованием
насадки для фиксации бактерий на
стеклянных шарообразных гранулах, кон-
центрирование полученного осадка и его
сушку.

Результат состоит в увеличении эф-
фективности биохимического сбраживания
органического субстрата и улучшении ка-
чества кормовой добавки.

П. формулы: 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 sange (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 preliminară 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 drojzii 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 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 procedeuului constă în adăugarea în borhot a complexului citrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală [2C₆H₅O₇Co·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) cu formula generală [2C₄H₃O₆Co·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O], 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.

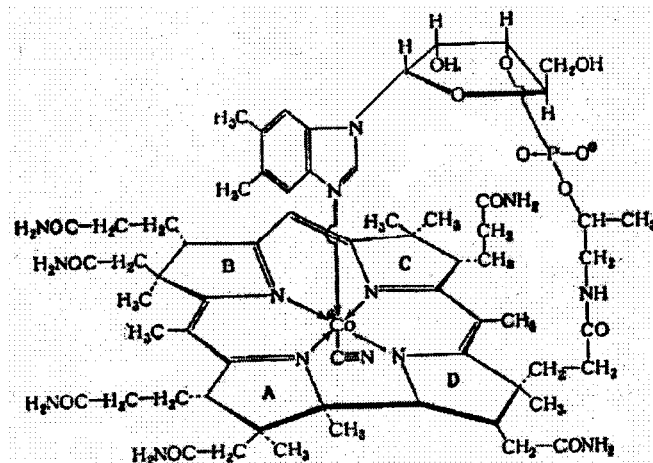
45 Rezultatul se datorează faptului că utilizarea în calitate de compuși ai metalelor tranzitive a complexului citrato-amoniacal [2C₆H₅O₇Co(III)·C₆H₆O₇(NH₄)₂·nH₂O] sau a complexului tartrato-amoniacal de cobalt (III) [2C₄H₃O₆Co(III)·C₄H₄O₆(NH₄)₂·nH₂O] asigură hidroliza chimico-catalitică preliminară 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 îmbună-

tătesc 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 aldehidele, 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, furfural. 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 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)C₆H₅O₇(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 $C_4O_6H_6$) și 1500 ml de amoniac concentrat, se menține 0,5...1,0 ore, apoi se evaporă în condiții naturale și se usucă. Produsele formate $[2C_6H_5O_7Co(III) \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ și $[2C_4H_3O_6Co(III) \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ au culoare purpurie și sunt ușor solubile în apă.

5 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 compuşii organici greu degradabili biochimic din borhot, astfel asigurând mărirea cantității de biogaz generat și micșorarea cantităților remanente ale acestor compuși în sedimentele formate;

10

- la etapa metanogenezei cantitatea de cobalt introdusă servește ca nutrient suplimentar pentru bacteriile, care sintetizează vitamina B_{12} , mărind astfel cantitatea ei generală în componența nămolului activ din sedimentele obținute.

15

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_{12}). Suplimentul se introduce în amestecuri nutritive pentru animale.

Exemplu de realizare a invenției

20

Deșeurile, în volum de 10 l, formate la distilarea alcoolului din vin, cu un consum chimic de oxigen CCO egal cu 29470 g O_2/l , iar CBO_5 de 19250 g O_2/l , au fost separate în două părți, în una dintre care a fost introdus complexul citrato-amoniacal de cobalt (III) $[2C_6H_5O_7Co(III) \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, iar în cea de-a doua – complexul tartrato-amoniacal de cobalt (III) $[2C_4H_3O_6Co(III) \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, 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%.

25

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

30

Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

După cum rezultă din datele prezentate cantitatea de vitamină B_{12} 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_5 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.

35

În așa fel, s-a obținut îmbunătățirea calității suplimentului furajer vitamino-proteic datorită mării cantității de vitamină B_{12} și micșorarea cantității remanente de compuși polifenolici din componența lui.

40

Tabel

Condițiile experimentelor				Parametrii inițiali ai procesului									
Concentrația complexului de cobalt (III)		Temperatura, °C	Umplutura	CCO, mgO ₂ /l			CBO ₅ , mgO ₂ /l			Cantitatea de biogaz generat		Conținutul vitaminei în furajul uscat	
Citrato-amoniacal, g/l	Tartrato-amoniacal, g/l			Inițial	Rezultativ	Eficacitate, %	Inițial	Rezultativ	Eficacitate, %	m ³ /kg CCO	Eficacitate %	mg B ₁₂ /kg	Eficacitate %
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	Coarde de viță-de-vie	29470	740	97,5	29470	650	96,6	0,53	-	764,8	-

45

(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

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2010 0075	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2010.06.21	Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da
(54) Titlul: Procedeu de obținere a suplimentului vitamino-proteic furajer	
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(51) (Int.Cl): Int.Cl: A23K 1/06 (2006.01) A23L 1/302 (2006.01) C12F 3/10 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01) C07D 487/22 (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)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) –A23K 1/06 C12F 3/10 B09B 3/00 A23L 1/302 C07F 15/06 C07D 487/22	
"Worldwide" (Espacenet) – A23K1/06 and vitamin* A23K1/06 and metan* A23K1/06 and C12F3/10 and vitamin* Fermentation metan* Cobalt and A23K1/06 and B09B3/00 metan* and A23K1/06 and B09B3/00 vitamin B12* and A23L 1/302 vitamin B12* and C07F 15/06 vitamin B12* and C07D 487/22 feed and C07D 487/22	
EA, CIS (Eapatis) – A23K 1/06 C12F 3/10 A23K 1/06 and витамин* C12F 3/10 and витамин* корм and витамин*	
SU (nonpublic) –	
Alte BD –	
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://www.sergey-osetrov.narod.ru/b12.htm>

http://zhurnal.lib.ru/o/oleg_w_m/cdocumentsandsettingsolegmoiodokumentymikrobiologicheskjsint_ezwtaminaw121rtf.shtml

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	1. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. Москва, Стройиздат, 1982. с.196-197	1
A/C	2. MD 3716 G2 2006.05.31	1
A	3. MD 3293 G2 2007.04.30	1
A	4. MD 3078 G2 2006.06.30	1
A	5. RU 2384203 C2 2009.09.27	1
A	6. RU 2333665 C2 2008.09.20	1
	7. UA 16025 U 2006.07.17	
	8. JP 6004193 A 1985.03.05	

* categoriile speciale ale documentelor citate:

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

Data finalizării documentării 2010-11-09

Examinator DUBĂSARU Nina