



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031198

(51)^{2020.01} A01C 1/00; A01N 59/16

(13) B

(21) 1-2020-01243

(22) 04/03/2020

(45) 25/02/2022 407

(43) 25/05/2020 386ASC

(73) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Hoàng Anh Sơn (VN); Công Hồng Hạnh (VN); Nguyễn Thanh Huyền (VN); Phạm Duy Khánh (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ CỦ GỪNG GIỐNG (ZINGIBER OFFICINALE) BẰNG DUNG DỊCH NANO KIM LOẠI COBAN HÓA TRỊ KHÔNG (CO⁰) ĐỂ TĂNG NĂNG SUẤT THU HOẠCH

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý củ gừng giống (*Zingiber officinale*) bằng dung dịch huyền phù nano coban, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: a) tạo hạt nano kim loại Co⁰; b) tạo dung dịch huyền phù nano Co; và c) xử lý củ gừng giống bằng dung dịch huyền phù nano Co thu được từ bước b). Củ gừng giống được xử lý trước khi gieo bằng phương pháp theo giải pháp cho phép tăng số nhánh củ/cây đến 1,75 lần, năng suất thu hoạch gừng tăng 2,2 lần so với không xử lý trong cùng điều kiện canh tác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực nông hóa, cụ thể là đề cập đến phương pháp xử lý gừng giống thuộc họ gừng trâu trước khi trồng bằng nano kim loại coban hóa trị không (Co^0) nhằm kích thích sinh trưởng phát triển và tăng năng suất thu hoạch từ 20-30% trong mô hình sản xuất hữu cơ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Công nghệ nano là một trong những lĩnh vực mới nhất của thế kỷ 21, được đánh giá như một tiền thân của cách mạng công nghiệp mới. Công nghệ nano có tiềm năng đem đến nhiều thay đổi trong sản xuất nông nghiệp. Hạt nano cũng được ứng dụng trong sản xuất phân bón nano, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ. Đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới cho thấy nhiều hạt nano kim loại có tác dụng thúc đẩy tăng trưởng thực vật và được ứng dụng trong nông nghiệp. Tuy nhiên, các nghiên cứu này hoặc là rất mâu thuẫn (tác động tích cực, tiêu cực, trung tính đối với sự tăng trưởng và phát triển của cây), hoặc khó so sánh vì khác nhau về nồng độ, tính chất và kích thước của hạt nano, cũng như trên các loại cây trồng khác nhau.

Khi tiến hành nghiên cứu về tác động của nano kim loại, các nhà khoa học đã chứng minh được rằng bột nano kim loại có tác dụng diệt vi khuẩn và diệt nấm trên cây trồng. Ở thí nghiệm của mình, Maslobrod và các cộng sự lần đầu tiên chỉ ra hiệu ứng kích thích năng lượng nảy mầm và làm tăng tỷ lệ nảy mầm, khả năng sinh trưởng của các bộ phận dưới và trên mặt đất của cây giống với nồng độ cực thấp của các hạt nano bạc (dưới 10^{-8} mol/l) và đồng (10^{-17} mg/l). Bằng việc cho nhiễm nấm một số hạt giống rau và loại ngũ cốc, nhóm nghiên cứu này cũng đã chứng minh được khả năng diệt nấm của các hạt nano kim loại (bạc và đồng) (xem Maslobrod *S.N. et al.*, *Влияние водных дисперсных систем с наночастицами серебра и меди на прорастание семян*, *Электронная обработка материалов*, 2014, 50(4), 103–112). Sau khi tiêu diệt các tác nhân nấm gây hại cho hạt giống các nano kim loại hoạt động như những nguyên tố vi lượng, cung cấp khoáng chất lâu dài cho thực vật, làm tăng khả năng thích nghi của các cá thể thực vật (tăng sản lượng và sức chống chịu tác động của môi trường). Tính trung hòa về điện của các hạt nano kim loại cho phép chúng phân bố đồng đều, phủ lên hạt

một lớp mỏng, bảo vệ hạt khỏi các mầm bệnh. Dần dần bị oxy hóa trong đất, chúng tạo ra các điều kiện bất lợi cho các vi sinh vật gây bệnh và đồng thời được hấp thụ bởi thực vật như các nguyên tố vi lượng trong quá trình tăng trưởng. Nhờ áp dụng công nghệ xử lý hạt giống bằng nano kim loại năng suất củ cải đường có thể tăng 15-18%, khoai tây – lên tới 30%, hàm lượng dầu trong hạt hướng dương, hạt cải dầu, mù tạc tăng đáng kể (xem các tài liệu của Zorin E.V. (2009), Panychkin L.A. và cộng sự (2009), Raikova A.P. và cộng sự (2006) và Sushilina M.M. (2003)).

Hiện nay, nhiều nghiên cứu chỉ ra sự độc đáo và đa dạng trong biểu hiện của các hạt nano, thậm chí từ cùng một chất hoá học. Tính chất của các hạt nano không chỉ phụ thuộc vào tính chất vật lý, phương pháp điều chế, kích thước, cấu tạo của hạt nano, mà còn phụ thuộc vào mô hình thử nghiệm sinh học. Lin và Xing cho thấy sự ức chế nảy mầm của hạt giống và phát triển rễ của một số hạt nano đối với một số loài thực vật bậc cao. Nano-Zn và nano-ZnO gây ức chế sự nảy mầm hạt giống của *Ryegrass* (thuộc họ Hoà thảo) và ngô (xem Lin, D.; Xing, B., *Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth*, Environ. Pollut. 2007, 150, 243–250). Ma và các cộng sự lập luận rằng yếu tố quyết định tác dụng diệt khuẩn và độc tính thực vật của các hạt nano là diện tích bề mặt của chúng, hơn là yếu tố nồng độ. Nhờ vào diện tích bề mặt đặc biệt lớn của các hạt nano kim loại, để xử lý trước gieo trồng 1 tấn hạt giống, chỉ cần đến vài miligam hạt nano kim loại. Điều này đồng thời đảm bảo an toàn cho môi trường và sản phẩm sinh học. Độc tính của các hạt nano kim loại nhỏ hơn 10-40 lần so với độc tính của các muối của chúng (xem Ma, X.; Geiser-Lee, J.; Deng, Y.; Kolmakov, A. *Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: Phytotoxicity, uptake and accumulation*. Sci. Total Environ. 2010, 408, 3053–3061). Mặt khác, Farhat và các cộng sự đã báo cáo độc tính của các hạt nano đồng với hai loại cây trồng, đậu xanh (*Phaseolus radiatus*) và lúa mì (*Triticum aestivum*), thể hiện ở tỷ lệ tăng trưởng của cây giống giảm (xem Farhat Y, Abdul R, Iqbal MN và Hafiz MZ., *Effect of silver, copper and iron nanoparticles on wheat germination*, Int J Biosci. 2015; 6(4): 112–117).

Cho đến nay, ở Việt Nam đã bắt đầu quan tâm đến vấn đề ứng dụng công nghệ nano vào sản xuất nông nghiệp. Năm 2013, Viện Công nghệ Môi trường thuộc Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tiến hành thử nghiệm các hạt nano kim loại của các nhà khoa học Belarus và các nano kim loại tự chế tạo bằng phương pháp hóa học dung dịch và thử nghiệm trên một số đối tượng cây nông nghiệp như cây ngô,

cây đậu tương. Nhóm nghiên cứu của PGS. Nguyễn Hoài Châu khi tiến hành thử nghiệm tác dụng của nano Fe, Co và Cu trên hạt đậu tương đã thấy rằng các hạt đậu tương được xử lý bằng nano kim loại có các phản ứng khác nhau phụ thuộc vào kim loại và nồng độ của các hạt nano kim loại. Trong đó, nano Co có tác động sinh học tích cực nhất đến sự tăng trưởng và phát triển của đậu tương (xem Quoc Buu Ngo, Trong Hien Dao, Hoai Chau Nguyen, et al., *Effects of nanocrystalline powders (Fe, Co and Cu) on the germination, growth, crop yield and product quality of soybean*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 5 (2014) 015016 (7pp)).

Cũng từ những năm 2013-2014, Phòng Hóa học vật liệu xúc tác, Viện Khoa học vật liệu đã bắt đầu nghiên cứu công nghệ chế tạo các nano kim loại Cu^0 , Co^0 và Fe^0 bằng phương pháp hoàn nguyên ở nhiệt độ thấp từ các oxit tương ứng và thử nghiệm, đánh giá khả năng của chúng trong việc kích thích tăng trưởng, tăng năng suất của cây trồng nông nghiệp. Trong các năm từ 2015-2018 Phòng nghiên cứu này đã tiến hành thử nghiệm “Ứng dụng các sản phẩm nano kim loại (Cu^0 , Fe^0 , Co^0) trong quá trình xử lý hạt giống nhằm kích thích tăng trưởng, tăng năng suất thu hoạch cho cây ngô trên địa bàn tỉnh Cao Bằng”, triển khai ở các khu vực rộng lớn hơn như “Nghiên cứu ứng dụng và chuyển giao công nghệ xử lý hạt ngô giống bằng một số nano kim loại để tăng năng suất thu hoạch của cây ngô tại một số địa phương vùng Tây Bắc” kết quả đã được thể hiện qua bằng độc quyền sáng chế số 21712 do Cục Sở hữu trí tuệ cấp “Phương pháp xử lý hạt ngô giống bằng dung dịch nano kim loại đồng”. Các kết quả nghiên cứu cũng đã làm rõ cơ chế tác động của hạt nano kim loại đến một số enzyme của tế bào thực vật quyết định đến khả năng sinh trưởng phát triển, tăng cường tính chịu hạn của cây ngô (xem các tài liệu của Son A. Hoang *et al.* (2019) và Dong Van Nguyen *et al.* (2020)).

Tuy vậy, không phải tất cả các nano kim loại đều có tác dụng tích cực đối với mọi cây trồng mà trong số đó có loại có tác dụng rất ít hoặc thậm chí ức chế quá trình sinh trưởng của cây. Ngoài ra phụ thuộc vào thành phần của đất trồng, do thừa hoặc thiếu các thành phần vi lượng nào thì nên lựa chọn loại nano kim loại nào để đạt hiệu quả cao hơn.

Cây gừng có danh pháp *Zingiber officinale* là một loài thực vật hay được dùng làm gia vị, thuốc. Trong củ gừng có các hoạt chất: Tinh dầu zingiberen, chất nhựa, chất cay, tinh bột. Gừng là một loại cây thân thảo, cây có thể cao 0,5 -1m. Thời gian sinh trưởng của gừng từ 8-10 tháng. Thành phần hóa học cây gừng gồm: tinh dầu (1% đến

3%), bao gồm zingiberen, sesquiphellandren và beta-bisabolen. Chất cay 1% đến 2,5% gingerol và shogaol, phần lớn trong số đó là 6-gingerol. Các thành phần beta-sesquiphellandren và zingiberen cao nhất trong gừng tươi, và phân hủy khi sấy và lưu trữ. Gừng đã được sử dụng để điều trị đau đầu, buồn nôn và cảm lạnh ở khu vực châu Á, Ấn Độ, Ả Rập và châu Phi từ thời cổ đại. Trong thực tế, để thay thế y học phương Tây, gừng được sử dụng như một loại thực vật hữu ích trong phòng chống buồn nôn và say tàu xe. Gần đây, nhiều nhà khoa học trên thế giới đã nghiên cứu đặc tính chống viêm, chống oxy hóa, chống gây ung thư, và chống đột biến của gừng do có quá trình được sử dụng trong y học lâu dài cũng như giàu thành phần hoạt tính sinh học. Đặc biệt cây gừng không kén đất, thích hợp ở các vùng nhiệt đới tuy nhiên vẫn có thể phát triển tốt ở các vùng núi cao khí hậu khô hạn. Do vậy cây gừng đang trở thành một loại cây có thể mạnh xuất khẩu sang các nước châu Âu, không những xóa đói, giảm nghèo mà có thể làm giàu ở một số địa phương có điều kiện sản xuất và phát triển kinh tế khó khăn nhưng lại có điều kiện thuận lợi đi theo hướng sản xuất hữu cơ, nghĩa là trồng hoàn toàn tự nhiên với nguyên tắc không sử dụng phân bón hóa học, không thuốc trừ sâu, diệt cỏ.

Do đó, tồn tại nhu cầu đối với quy trình ứng dụng công nghệ hạt nano kim loại để xử lý gừng trước khi đem trồng nhằm tăng năng suất cây trồng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Lần đầu tiên qua nghiên cứu và thử nghiệm thực tế sử dụng các nano kim loại để kích thích sinh trưởng, tăng năng suất cây trồng đối với cây gừng theo mô hình sản xuất hữu cơ, các tác giả sáng chế đã tìm ra được phương pháp xử lý củ gừng giống bằng dung dịch huyền phù nano kim loại coban với nồng độ 0,65 - 0,75 mg/kg có thể cho năng suất thu hoạch tăng vượt trội từ 1,88 – 2,17 lần.

Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý củ gừng giống bằng dung dịch huyền phù của nano kim loại coban thu được từ phản ứng hoàn nguyên của bột nano Co_3O_4 với sự trợ giúp của các thiết bị nghiền bi hành tinh Frisch (Đức), máy điện phân sinh khí hydro (Mỹ, model HGH-300), lò nung dạng ống điều khiển nhiệt độ từ 0-1200°C Nabertherm (Đức, model R 50/500/12), buồng phản ứng bằng ống thạch anh có đường kính 10 mm, chiều dài 1600 mm, bao gồm các bước:

a) Tạo hạt nano kim loại Co^0 :

Tiến hành như Hoàng Anh Sơn và cộng sự (xem Nguyễn Thị Thanh Huyền, Nguyễn Hồng Nhung, Phạm Duy Khánh, Trần Quế Chi, Trần Thị Thanh Thảo và Hoàng Anh

Son. Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng tính chất của hạt nano cobalt hóa trị không. Tạp chí hóa học T57, 4E1,2, 264-269, 2019), gồm nhỏ từ từ 500ml dung dịch NH_3 0,4M vào 1l dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Sau khi phản ứng xảy ra, dung dịch thu được đạt pH trong khoảng 8-8.5 thì để lắng và lọc rửa thu được kết tủa $\text{Co}(\text{OH})_2$. Mẫu kết tủa đem sấy mẫu ở 100°C trong 3h rồi tiếp tục nung ở 400°C trong 2h nữa thu được 7g Co_3O_4 . Mẫu sau khi để nguội đem nghiền bằng máy nghiền bi hành tinh Frisch khoảng 2-3h thu được Co_3O_4 dạng bột có kích thước trung bình khoảng 100nm.

Cho 7g bột Co_3O_4 vào buồng phản ứng bằng ống thạch anh đường kính 10mm, chiều dài 1600mm. Sau đó, lắp buồng phản ứng vào lò nung dạng ống Nabertherm, lắp ống dẫn khí, van an toàn. Sử dụng máy điện phân sinh khí H_2 lưu lượng 350ml/phút, độ tinh khiết 99,999% để đưa vào buồng phản ứng. Gia nhiệt và điều khiển nhiệt độ duy trì ở nhiệt độ 500°C trong khoảng thời gian 60 phút. Để lò nguội tự nhiên trong khi tiếp tục điện phân tạo khí H_2 để bảo vệ mẫu. Sau đó lấy sản phẩm ra và bảo quản trong môi trường chân không. Hạt nano kim loại Co^0 thu được có kích thước trung bình 50-70 nm, độ tinh khiết 99,771 %.

b) Tạo dung dịch huyền phù nano Co: hòa sản phẩm hạt nano kim loại Co^0 thu được từ bước a) với nước cất theo tỷ lệ 0,75mg/l (0,75 ppm), sau đó tiến hành rung siêu âm ở tần số 37 kHz, công suất 400W trong thời gian 20 phút thu được dung dịch huyền phù nano Co có thế năng lượng zeta đo được là 21,8 mV;

c) Xử lý củ gừng giống: Ngâm củ gừng giống vào dung dịch huyền phù nano Co thu được từ bước b) theo tỷ lệ 1kg/l trong thời gian 60 phút sau đó vớt gừng giống đã ngâm, để ráo nước và đem gieo trồng ngay.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó bước tạo dung dịch huyền phù nano Co ở bước b) của phương pháp theo sáng chế phải tạo được dung dịch huyền phù có nồng độ 0,75 ppm, thế năng lượng zeta của dung dịch cần đạt là 21,8 mV.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó củ gừng giống được ngâm trong dung dịch huyền phù nano Co thu được ở bước b) của phương pháp theo sáng chế theo tỉ lệ 1kg/l và ngâm không quá 60 phút, tránh khuấy trộn để không gây ảnh hưởng các mắt của củ gừng giống.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ chế tạo nano Co_3O_4 làm nguyên liệu cho phản ứng hoàn nguyên

thu nhận nano Co^0 .

Hình 2 là hình ảnh hạt nano Co^0 chụp bởi kính hiển vi điện tử quét (2a) và độ tinh khiết của chúng xác định bởi phổ huỳnh quang tia X (2b).

Hình 3 là kết quả đo thế năng lượng zeta của dung dịch huyền phù nano Co^0 ở các nồng độ khác nhau (0,65 ppm (3a), 0,75 ppm (3b) và 0,85 ppm (3c) sử dụng để xử lý củ gừng giống.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện sáng chế, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa để làm rõ bản chất của sáng chế chứ không nhằm hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý hạt củ gừng giống bằng dung dịch huyền phù nano Co, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: a) tạo hạt nano kim loại Co^0 ; b) tạo dung dịch huyền phù nano Co và c) xử lý củ gừng giống.

Hạt nano Co^0 được tạo ra bằng phản ứng hoàn nguyên bột nano Co_2O_3 . Trong bước tạo hạt nano kim loại Co^0 , Tiến hành nhỏ từ từ 500ml dung dịch NH_3 0,4M vào 1l dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Sau khi phản ứng xảy ra, dung dịch thu được đạt pH trong khoảng 8-8.5 thì để lắng và lọc rửa thu được kết tủa $\text{Co}(\text{OH})_2$. Mẫu kết tủa đem sấy ở 100°C trong 3h rồi tiếp tục nung ở 400°C trong 2h nữa thu được 7g Co_3O_4 . Mẫu sau khi để nguội đem nghiền bằng máy nghiền bi hành tinh Frisch khoảng 2-3h với tốc độ 300 vòng/phút cho đến khi thu được Co_3O_4 dạng bột có kích thước trung bình khoảng 100nm.

Cho 7g bột Co_3O_4 vào buồng phản ứng bằng ống thạch anh đường kính 10 mm, chiều dài 1600 mm. Sau đó lắp buồng phản ứng vào lò nung dạng ống Nabertherm, lắp ống dẫn khí, van an toàn. Sử dụng máy điện phân sinh khí H_2 lưu lượng 350ml/phút, độ tinh khiết 99,999% để đưa vào buồng phản ứng. Gia nhiệt và điều khiển nhiệt độ duy trì ở nhiệt độ 500°C trong khoảng thời gian 60 phút. Kết thúc phản ứng ngừng chế độ đốt của lò và để lò nguội tự nhiên trong khi tiếp tục điện phân tạo khí H_2 để bảo vệ mẫu tránh bị oxy hóa trở lại. Sau đó lấy sản phẩm ra và bảo quản trong môi trường chân không. Hạt nano kim loại Co^0 thu được có kích thước trung bình từ 50-70 nm, độ tinh khiết 99,771 %.

Theo một phương án ưu tiên, hạt nano kim loại Co^0 thu được ở trên được chế tạo

từ bột nano Co_3O_4 có kích thước trung bình 100nm tại nhiệt độ 500°C , tác nhân khử là khí hydro sinh ra từ thiết bị điện phân nước với lưu lượng 350ml/phút, thời gian phản ứng là 60 phút. Kích thước trung bình hạt nano Co^0 từ 50-70 nm; độ sạch 99,771%.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó bước tạo dung dịch huyền phù nano Co ở bước b) của phương pháp theo sáng chế phải tạo được dung dịch huyền phù có nồng độ 0,75 ppm, thế năng lượng zeta của dung dịch cần đạt là 21,8mV.

Trong bước tạo dung dịch huyền phù nano kim loại đồng, tiến hành hòa sản phẩm hạt nano Co^0 thu được ở trên với nước đã khử ion với tỷ lệ hạt/nước là 0,75 mg/lít, sau đó rung siêu âm ở tần số 37 kHz, công suất 400W trong thời gian khoảng 20 phút để thế năng lượng zeta của dung dịch huyền phù nano kim loại đạt giá trị khoảng 21,8mV. Thời gian rung siêu âm khác nhau sẽ tạo dung dịch huyền phù nano với thế zeta khác nhau. Thế zeta của dung dịch đạt 21,8 mV là mức cao nhất thu được, ở mức này sự phân tán và ổn định của hạt nano trong dung dịch là tốt nhất (Hình 3b).

Trong bước xử lý, tiến hành ngâm gừng giống vào dung dịch huyền phù nano Co thu được ở trên với tỷ lệ 1kg/l dung dịch. Thời gian ngâm tối đa 60 phút và tránh sự khuấy trộn để không làm hư tổn các mắt gừng giống. Sau đó vớt củ gừng giống đã ngâm để ráo nước và đem gieo trồng ngay.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Chế tạo dung dịch của nano kim loại Co^0

Nhỏ từ từ 500 ml dung dịch NH_3 0,4M vào 1l dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Sau khi phản ứng xảy ra, dung dịch thu được có pH trong khoảng 8-8,5 thì để lắng và lọc rửa thu được kết tủa $\text{Co}(\text{OH})_2$. Mẫu kết tủa đem sấy ở 100°C trong 3h rồi tiếp tục nung ở 400°C trong 2h nữa thu được 7g Co_3O_4 . Mẫu sau khi để nguội đem nghiền bằng máy nghiền bi hành tinh Frichs với tốc độ 300 v/p trong khoảng 2-3h thu được Co_3O_4 dạng bột có kích thước trung bình khoảng 100 nm.

Cho 7g bột Co_3O_4 vào buồng phản ứng bằng ống thạch anh đường kính 10 mm, chiều dài 1600 mm. Sau đó lắp buồng phản ứng vào lò nung dạng ống Nabertherm, lắp ống dẫn khí, van an toàn. Sử dụng máy điện phân sinh khí H_2 lưu lượng 350ml/phút, độ tinh khiết 99,999% để đưa vào buồng phản ứng. Gia nhiệt và điều khiển nhiệt độ duy trì ở nhiệt độ 500°C trong khoảng thời gian 60 phút. Kết thúc phản ứng ngừng chế độ đốt của lò và để lò nguội tự nhiên trong khi tiếp tục điện phân tạo khí H_2 để bảo vệ mẫu. Sau đó lấy sản phẩm ra và bảo quản trong môi trường chân không. Hạt nano kim loại

Co⁰ thu được có kích thước trung bình 50-70 nm, độ tinh khiết 99,771% (hình 2). Trong đó, hình 2a là hình ảnh hạt nano Co⁰, kích thước trung bình 50-70 nm và hình 2b là biểu đồ thể hiện độ tinh khiết của nano Co⁰ xác định được bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X là 99,771%.

Hòa sản phẩm hạt nano kim loại Co⁰ thu được với nước cất theo tỷ lệ 0,75 mg/lít rồi rung siêu âm ở tần số 37 kHz, công suất 400W trong thời gian 20 phút thu được dung dịch huyền phù nano coban có thế năng lượng zeta đo được là 21,8 mV (hình 3b);

Ví dụ 2: Xử lý củ gừng giống bằng dung dịch huyền phù của nano Co⁰ và hiệu quả của việc xử lý

Tiến hành ngâm củ gừng giống vào dung dịch huyền phù nano Co thu được ở trên với tỷ lệ 1kg/l dung dịch. Thời gian ngâm tối đa 60 phút và tránh khuấy trộn để không làm hư tổn các mắt gừng giống. Sau đó vớt củ gừng giống đã ngâm để ráo nước và đem gieo trồng ngay.

Để đánh giá hiệu quả của việc xử lý củ gừng giống bằng dung dịch huyền phù nano Co, tiến hành thử nghiệm gieo trồng theo phương pháp khảo nghiệm sản xuất trong thời gian 9 tháng (từ tháng 3 đến tháng 12 trong năm), bao gồm các lô thí nghiệm: Đối chứng (ĐC) - không được xử lý và xử lý – xử lý với nồng độ dung dịch huyền phù nano Co 0,65 ppm (XL1); 0,75 ppm (XL2) và 0,85 ppm (XL3), mỗi công thức gieo làm 3 lần nhắc lại, diện tích mỗi ô thí nghiệm là 14 m². Đất canh tác là đất sườn núi thuộc khu vực phía Bắc Việt Nam, phương pháp canh tác hữu cơ hoàn toàn không sử dụng phân bón hóa học và thuốc bảo vệ thực vật.

Sử dụng các phần mềm Excel, SAS 9.1 để xử lý Anova và phân hạng các số liệu thống kê theo Duncan ở mức ý nghĩa 5%, dựa trên kết quả xử lý để đánh giá hiệu quả của phương pháp xử lý củ gừng giống củ trong các thí nghiệm và tiến hành phân tích xác định hàm lượng các hoạt chất 6-gingerol và 6-shogaol trong tinh dầu gừng.

So sánh với cây mọc từ củ gừng không được xử lý bằng dung dịch huyền phù nano Co theo sáng chế trên các chỉ tiêu như chiều cao cây, số nhánh phát triển trong suốt thời gian sinh trưởng phát triển.

Chiều cao trung bình của cây gừng trâu sau 30 ngày đầu tiên sau khi trồng ở các nhóm được xử lý bằng nano kim loại Co⁰ và nhóm đối chứng là tương đương nhau. Tuy nhiên, vào ngày thứ 60 sau khi trồng, tác dụng của các nano kim loại đến chiều cao trung bình của cây gừng đã cho thấy rõ rệt hơn khi nhóm được xử lý bằng nano kim loại Co⁰

có chiều cao cây vượt lên so với nhóm đối chứng ($52,5 \pm 11,3\text{cm}$) lần lượt là $55,6 \pm 9,6\text{cm}$, $57,2 \pm 8,9\text{cm}$ và $55,3 \pm 14,2\text{cm}$. Tiếp tục theo dõi đến ngày thứ 120 sau khi gieo trồng, chiều cao trung bình của cây gừng ở các nhóm xử lý gừng giống bằng nano Co^0 vượt trội hơn so với nhóm đối chứng ($58,7 \pm 10,3\text{cm}$) lần lượt là $60,2 \pm 10,4\text{cm}$, $62,3 \pm 10,3\text{cm}$ và $59,1 \pm 13,8\text{cm}$.

Cũng tương tự như chiều cao trung bình của cây gừng, vào ngày thứ 30 sau khi gieo trồng, cây gừng ở các nhóm xử lý không cho thấy sự khác biệt về số nhánh trung bình so với nhóm đối chứng. Tuy nhiên, ở các ngày theo dõi tiếp theo số nhánh cây gừng trung bình ở hầu hết các nhóm đều cho thấy nhiều hơn so với nhóm đối chứng không sử dụng nano kim loại để xử lý củ gừng giống trước khi gieo trồng. Lần lượt là $3,9 \pm 1,3$, $4,2 \pm 1,3$ và $4,1 \pm 1,4$ so với $3,6 \pm 1,4$ sau 60 ngày và $6,4 \pm 2,2$, $8,3 \pm 3,3$ và $7,7 \pm 2,1$ so với $5,2 \pm 1,8$.

Các yếu tố cấu thành năng suất và năng suất gừng thu hoạch được thể hiện rõ ràng như sau:

- Số nhánh củ/cây ở các nhóm thí nghiệm đều cao hơn nhóm đối chứng (5,2 nhánh củ/cây). Trong đó, nhóm có số nhánh củ/cây cao nhất là các nhóm được xử lý bởi dung dịch huyền phù nano Co nồng độ 0,75 ppm (8,3 nhánh củ/cây), tăng 1,6 lần (bảng 1). Các chỉ số đường kính củ tươi và chiều dài củ giữa các nhóm thí nghiệm là tương tự nhau, không có sự chênh lệch rõ rệt với đường kính củ tươi ở các nhóm dao động từ 3,6 – 4,3cm và chiều dài dao động từ 21,4 – 25,1cm.

Bảng 1 thể hiện số liệu so sánh số nhánh của cây gừng phát triển từ củ giống được xử lý bằng dung dịch huyền phù nano Co theo sáng chế và đối chứng không xử lý.

BẢNG 1

Phân loại thí nghiệm	Nồng độ dung dịch xử lý, ppm	Số nhánh củ/cây	Đường kính củ tươi (cm)	Chiều dài củ (cm)	Khối lượng cá thể (g)	NSLT	NSTT (tấn/ha)
Xử lý	0,65	$7,7 \pm 2,1$	3,8	24,7	565,3	47,2	26,6
	0,75	$8,3 \pm 3,3$	3,9	25,1	604,1	49,9	30,6
	0,85	$6,4 \pm 2,2$	3,8	21,7	350,3	28,7	10,9
Đối chứng	-	$5,2 \pm 1,8$	3,9	21,6	380,0	31,5	14,1

Khối lượng củ tươi cân được ở 2 nhóm được xử lý bởi dung dịch nano Co với nồng độ 0,65ppm, 0,75ppm đạt lần lượt là 565,3g và 604,1g, bằng 1,5 và 1,6 lần tương ứng so với nhóm đối chứng (đạt 380,0g). Trong khi đó, giá trị này ở nhóm còn lại xử lý bởi dung dịch nano Co nồng độ 0,85 ppm lại cho kết quả thấp hơn so với nhóm đối chứng.

Năng suất thực thu ở nhóm đối chứng là 14,1 tấn/ha. Năng suất thực thu tăng khi xử lý giống với nồng độ dung dịch nano Co tăng từ 0,65 – 0,75ppm và đạt cao nhất ở nhóm xử lý bởi dung dịch nano Co 0,75ppm là 30,6 tấn/ha, cao hơn 2,17 lần so với năng suất thu được ở nhóm đối chứng trồng trong cùng điều kiện (bảng 2) .

Bảng 2 thể hiện số liệu so sánh hiệu quả thu hoạch của gừng trên cây được xử lý giống bằng dung dịch huyền phù nano Co theo sáng chế ở các nồng độ khác nhau và so với đối chứng không được xử lý

BẢNG 2

Phân loại thí nghiệm	Nồng độ dung dịch xử lý, ppm	Hàm lượng các hoạt chất	
		6-gingerol (%)	6-shogaol (%)
Xử lý	0,65	5,26±0,35	0,22±0,02
	0,75	6,01±0,29	0,40±0,01
	0,85	4,19±0,26	0,15±0,01
Đối chứng	-	3,44±0,23	0,19±0,02

Các thành phần quan trọng trong tinh dầu gừng như 6-gingerol và 6-shogaol có tác dụng chống viêm, chống oxi hóa và điều trị ung thư. Hàm lượng hoạt chất 6-gingerol cao nhất thu được ở nhóm được xử lý bởi dung dịch nano Co 0,75 ppm, cao hơn 1,7 lần so với đối chứng (3,4%). Ở các nhóm còn lại hàm lượng 6-gingerol tương đối đồng đều, không có sự khác biệt với hàm lượng chất này so với nhóm đối chứng. Hàm lượng 6-shogaol cao nhất cũng thu được từ nhóm được xử lý bởi dung dịch nano Co 0,75 ppm, cao hơn 2,1 lần so với đối chứng (0,19%). Tuy nhiên hàm lượng hoạt chất này trong tinh dầu thu được từ các nhóm còn lại giảm và thậm chí thấp hơn đến 1,26 lần so với nhóm đối chứng.

Những hiệu quả có thể đạt được của sáng chế

Phương pháp chế tạo hạt nano kim loại Co^0 theo sáng chế cho phép thu nhận được hạt nano Co^0 có độ tinh khiết 99,771%, kích thước trung bình của hạt từ 50-70 nm.

Quy trình xử lý củ gừng giống bằng dung dịch nano kim loại Co^0 theo sáng chế đơn giản, dễ thực hiện ngay tại hiện trường, thời gian xử lý ngắn trong vòng 60 phút. Củ gừng giống sau xử lý được trồng trực tiếp trên đất trồng hoàn toàn tự nhiên theo phương pháp sản xuất hữu cơ không sử dụng phân bón hóa học, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ.

Việc tạo ra dung dịch huyền phù của nano Co^0 theo sáng chế với kỹ thuật siêu âm giúp tăng thế năng lượng zeta của dung dịch lên mức cao nhất tạo điều kiện cho dung dịch nano tác động hiệu quả lên củ gừng giống, từ đó thúc đẩy khả năng sinh trưởng phát triển của cây gừng, tăng số nhánh củ trên cây.

Hiệu quả xử lý củ gừng giống bằng dung dịch của nano kim loại Co^0 nồng độ 0,75 ppm cho phép tăng năng suất thu hoạch của gừng lên đến 2,2 lần so với không xử lý trong cùng điều kiện canh tác. Quy trình theo sáng chế đơn giản, dễ thực hiện và phù hợp với điều kiện sản xuất tại một số vùng quy hoạch trồng gừng trâu xuất khẩu hiện nay tại các tỉnh phía Bắc của Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Maslobrod S.N., Mirgorod Yu.A., Borodina V.G., Borsh N.A. Влияние водных дисперсных систем с наночастицами серебра и меди на прорастание семян, Электронная обработка материалов, 2014, 50(4), 103–112.
2. Zorin E.V., Особенности влияния предпосадочной обработки клубней картофеля ультрадисперсными порошками и солями железа и меди на их урожайные свойства, Автореф. дис. канд. с.-х. н., М., 2009. 21 с.
3. Panychkin L.A., Raikova A.P., Использование нанопорошков металлов для предпосевной обработки семян с.-х. культур. Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2009, (1), 59–65.
4. Raikova A.P., Panychkin L.A., Raikova N.N., Исследование влияния ультрадисперсных порошков металлов, полученных различными способами, на рост и развитие растений. Материалы Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века», 2006, Москва, Россия, С. 108–111.
5. Sushilina M.M., Влияние предпосевной обработки семян ультрадисперсными порошками металлов на урожайность зеленой массы рапса и содержание в ней биологически активных веществ, Автореф. дис. канд. с.-х. н., М., 2003. 21 с.
6. Lin, D.; Xing, B. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. Environ. Pollut. 2007, 150, 243–250.
7. Ma, X.; Geiser-Lee, J.; Deng, Y.; Kolmakov, A. Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: Phytotoxicity, uptake and accumulation. Sci. Total Environ. 2010, 408, 3053–3061.
8. Farhat Y, Abdul R, Iqbal MN and Hafiz MZ. Effect of silver, copper and iron nanoparticles on wheat germination. Int J Biosci. 2015; 6(4): 112–117.

9. Quoc Buu Ngo, Trong Hien Dao, Hoai Chau Nguyen, et al. Effects of nanocrystalline powders (Fe, Co and Cu) on the germination, growth, crop yield and product quality of soybean. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2014) 015016 (7pp).
10. Son A. Hoang, Liem Q. Nguyen, Nhung H. Nguyen, Chi Q. Tran, Dong V. Nguyen, Quy N. Vu and Chi M. Phan. Metal nanoparticles as effective promoters for Maize production. DOI: 10.1038/s41598-019-50265-2. *Scientific Reports* (2019)
11. Dong Van Nguyen, Huong Mai Nguyen, Nga Thanh Le. Kien Huu Nguyen, Hoa Thi Nguyen, Huong Mai Le, Anh Trung Nguyen, Ngan Thi Thu Dinh, Son Anh Hoang, Chien Van Ha. Copper Nanoparticle Application Enhances Plant Growth and Grain Yield in Maize Under Drought Stress Conditions. *Journal of Plant Growth Regulation*. <http://doi.org/10.1007/s00344-021-10301-w> (2021)
12. Nguyễn Thị Thanh Huyền, Nguyễn Hồng Nhung, Phạm Duy Khánh, Trần Quế Chi, Trần Thị Thanh Thảo và Hoàng Anh Sơn. Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng tính chất của hạt nano cobalt hóa trị không. *Tạp chí hóa học T57*, 4E_{1,2}, 264-269, 2019

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý củ gừng giống (*Zingiber officinale*) bằng dung dịch nano kim loại coban hóa trị không (Co^0) để tăng năng suất thu hoạch, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

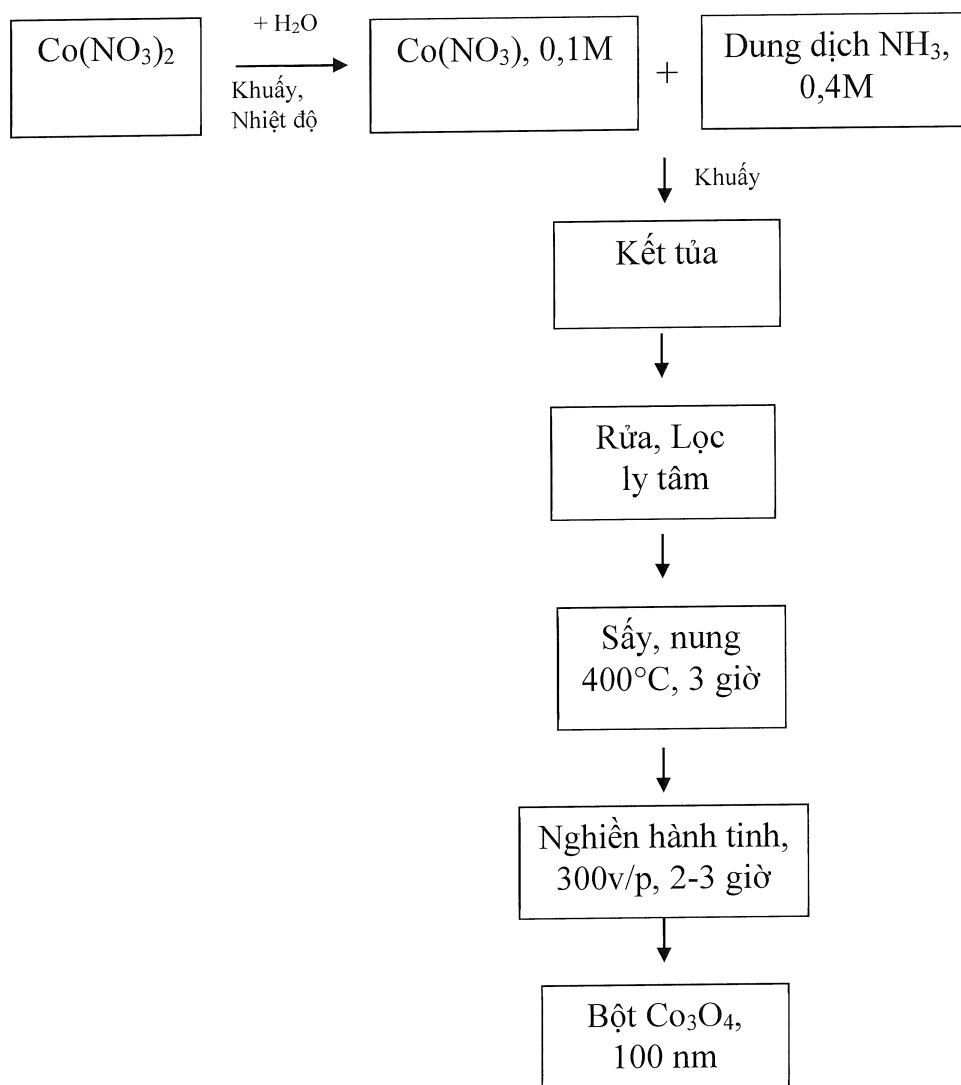
a) tạo hạt nano kim loại Co^0 bằng cách nhỏ từ từ 500ml dung dịch NH_3 0,4M vào 1l dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M và khuấy đều bằng máy khuấy từ; sau khi phản ứng xảy ra, dung dịch thu được đạt pH trong khoảng 8-8,5 thì để lắng, và lọc rửa thu được kết tủa $\text{Co}(\text{OH})_2$; sấy mẫu kết tủa ở 100°C trong 3h rồi tiếp tục nung ở 400°C trong 2h nữa để thu được 7g Co_3O_4 , để nguội và đem nghiền bằng máy nghiền bi hành tinh Frischs với tốc độ 300 vòng/phút trong khoảng 2-3h để thu được Co_3O_4 dạng bột có kích thước trung bình khoảng 100nm,

cho 7g bột Co_3O_4 vào buồng phản ứng bằng ống thạch anh đường kính 10 mm, chiều dài 1600 mm; lắp buồng phản ứng vào lò nung dạng ống Nabertherm, lắp ống dẫn khí, van an toàn, sử dụng máy điện phân sinh khí H_2 lưu lượng 350ml/phút, độ tinh khiết 99,999% để đưa vào buồng phản ứng; gia nhiệt và điều khiển nhiệt độ duy trì ở nhiệt độ 500°C trong khoảng thời gian 60 phút; sau khi phản ứng kết thúc, ngừng chế độ đốt của lò và để lò nguội tự nhiên trong khi tiếp tục điện phân tạo khí H_2 để bảo vệ mẫu; lấy sản phẩm ra và bảo quản trong môi trường chân không, hạt nano kim loại Co^0 thu được có kích thước trung bình 71,75nm, độ tinh khiết 99,14%,

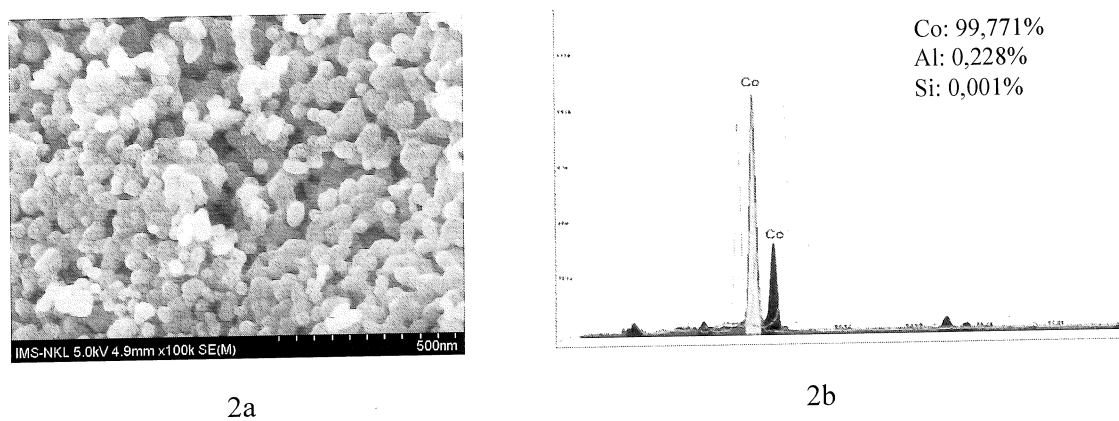
b) tạo dung dịch huyền phù nano coban: hòa sản phẩm hạt nano kim loại Co^0 thu được từ bước a) với nước cất theo tỷ lệ 0,75mg/l, sau đó tiến hành rung siêu âm ở tần số 37kHz, công suất 400W trong thời gian 20 phút thu được dung dịch huyền phù nano Co có thể năng lượng zeta đo được là 21,8mV;

c) xử lý củ gừng giống: ngâm củ gừng giống vào dung dịch huyền phù nano coban thu được từ bước b) theo tỷ lệ 1kg/l trong thời gian 60 phút, vớt gừng giống đã ngâm, để ráo nước và đem trồng ngay.

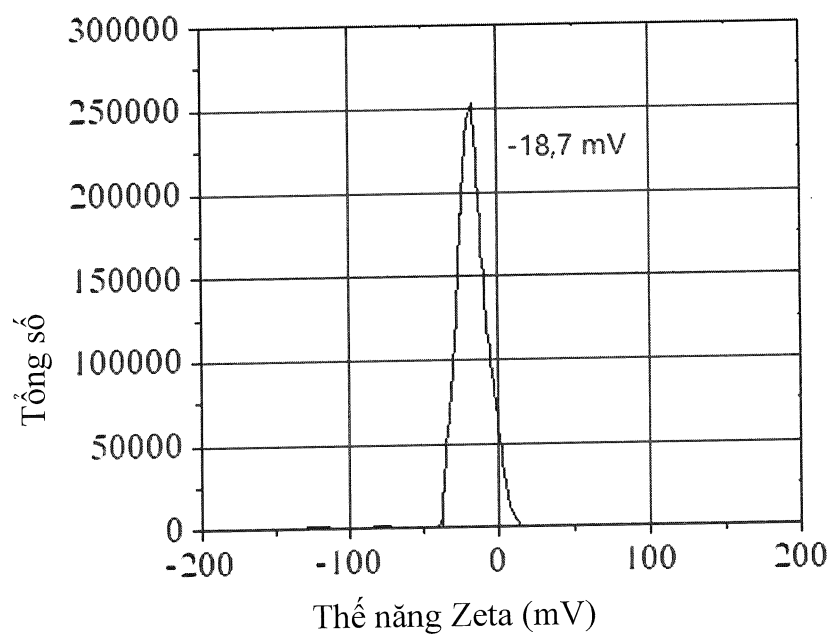
HÌNH 1



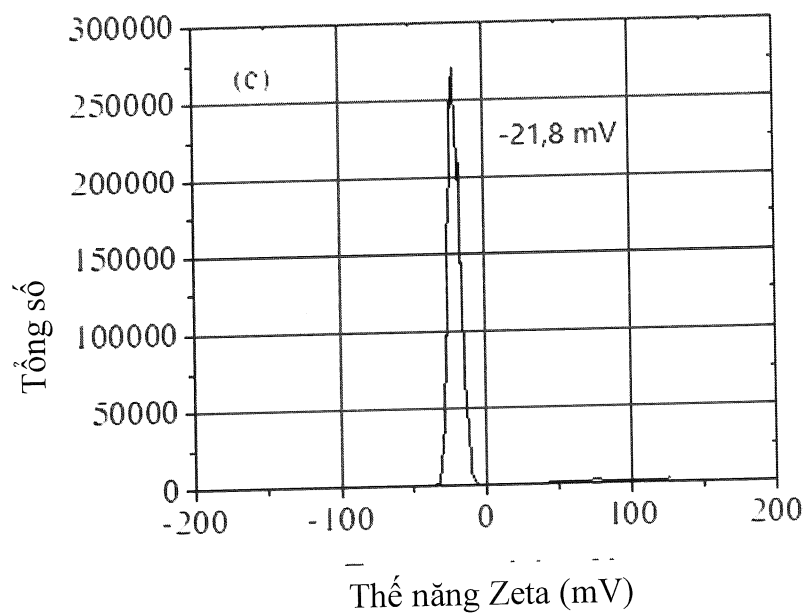
HÌNH 2



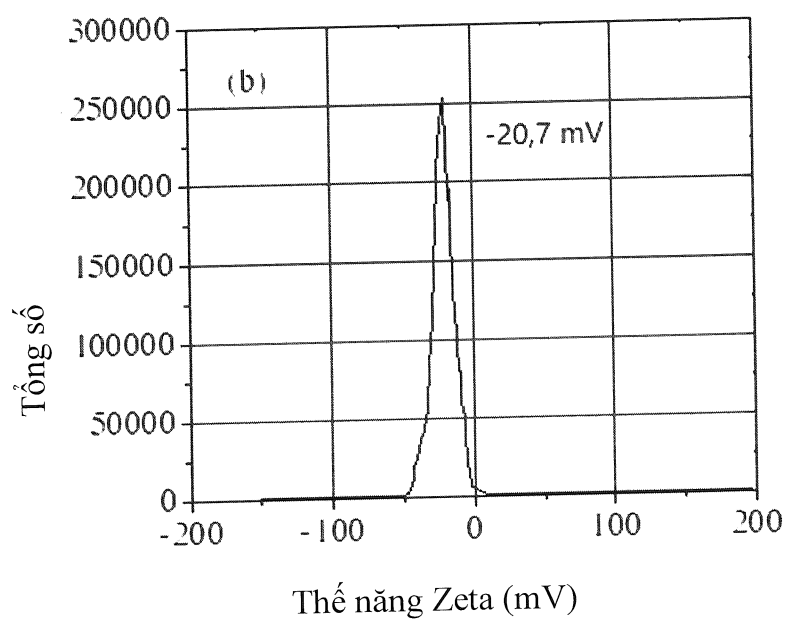
HÌNH 3



Hình 3a



Hình 3b



Hình 3c