



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

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

(11)



1-0034960

(51)^{2020.01} C05D 9/00; C05G 5/23

(13) B

(21) 1-2021-00706

(22) 08/02/2021

(45) 27/03/2023 420

(43) 26/04/2021 397

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Viện Khoa Học Vật Liệu, số 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đào Ngọc Nhiệm (VN); Nguyễn Thị Hà Chi (VN); Phạm Ngọc Chức (VN); Đoàn Trung Dũng (VN); Nguyễn Quang Bắc (VN); Nguyễn Vũ (VN); Cao Văn Hoàng (VN); Nguyễn Vũ Ngọc Mai (VN); Nguyễn Thị Diệu Cẩm (VN); Dương Thị Lịm (VN); Phạm Ngô Nghĩa (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PHÂN BÓN HỮU CƠ VI LƯỢNG CHỨA CU, ZN, MO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng chứa Cu, Zn, Mo bao gồm các bước:

(i) tạo ra phức chất đồng glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L bằng cách hòa tan đồng hydroxit vào axit glutamic theo tỉ lệ mol Cu/axit glutamic là 1/2;

(ii) tạo ra phức chất kẽm glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L bằng cách hòa tan kẽm hydroxit vào axit glutamic theo tỉ lệ mol Zn/axit glutamic là 1/2;

(iii) tạo ra phức chất molybden tetrat có nồng độ 40 - 80g/L;

(iv) phối trộn dung dịch phức chất của nguyên tố Cu, Zn, Mo thu được ở bước (i) (ii) và (iii) theo tỷ lệ như sau: phức đồng glutamat chiếm 40% khối lượng phức kẽm glutamat chiếm 40% khối lượng và phức molybden tetrat chiếm 20% khối lượng để thu được phân bón hữu cơ vi lượng chứa các nguyên tố Cu, Zn, Mo.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng đồng (Cu), kẽm (Zn), molybden (Mo) nhằm tăng năng suất và chất lượng cây trồng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cây trồng cần nhiều nguyên tố khoáng trong quá trình sinh trưởng và phát triển bình thường. Cụ thể, cây trồng đòi hỏi mức độ cao các nguyên tố vô cơ thiết yếu đa lượng như: N, P, K; nguyên tố trung lượng như: Ca, Mg, S; và các nguyên tố vi lượng như: Mn, B, Cu, Zn, B, Mo.

Phân bón kết hợp giữa phân lân và khoáng chất như Cu, Zn, Mo được sử dụng để cải thiện môi trường sinh trưởng của cây, kích hoạt đất, tăng sức hấp thụ của cây, giúp cây hấp thụ hiệu quả một số thành phần, thúc đẩy sự nảy mầm, nâng cao hàm lượng chất diệp lục.

Vi lượng Cu cần thiết cho quá trình hình thành diệp lục, tham gia vào quá trình tổng hợp lignin có tác dụng chống đổ cây. Vi lượng Cu còn tham gia các quá trình oxi hóa axit ascorbic (vitamin C), hoạt hóa các men oxidaza, phenolaza và plastoxyanin. Ngoài ra, Cu còn có tác dụng diệt nấm mốc, kháng khuẩn cho cây trồng. Trong khi, Zn là nguyên tố có mặt trong khoảng 70 enzym và có vai trò quan trọng trong quá trình sinh lý – hóa của cây. Hầu hết các loại cây trồng đều cần có Zn và nồng độ cần thiết khoảng 20 – 30 ppm để cây phát triển tốt. Thiếu Zn sẽ gây rối loạn trao đổi auxin nên ức chế sinh trưởng, dẫn đến lá cây bị biến dạng, ngắn, nhỏ và xoắn, đốt ngắn.... Tương tự, Mo cũng là nguyên tố có tác dụng tăng cường sự quang hợp của cây, sự có mặt của Mo giúp cây hấp thụ nhiều đạm ở dạng nitrat, giúp các vi sinh vật cố định đạm trong không khí nhiều hơn.

Các nguyên tố vi lượng đã được bổ sung dưới dạng muối hữu cơ hoặc vô cơ, bón trực tiếp vào đất hoặc qua lá. Tuy nhiên, do chúng là dạng muối nên dễ dàng rửa trôi khỏi bề mặt lá, ngoài ra, hiệu quả khi bón qua đất cũng rất thấp. Vì

vậy, lượng dùng các nguyên tố vi lượng này thường lớn, gây lãng phí và không hiệu quả.

Do đó, có nhu cầu về phân bón dạng vi lượng dạng phức chất và phương pháp sản xuất phân này một cách đơn giản và hiệu quả.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục tiêu của sáng chế là chế tạo phân bón vi lượng kết hợp các nguyên tố như Mo, Cu, Zn dưới dạng phức chất hữu cơ mà cây trồng có khả năng hấp thu tốt. Phân bón hữu cơ chứa vi lượng Cu, Zn, Mo được sản xuất dưới dạng các phức chất hữu cơ. Phức hữu cơ của các nguyên tố vi lượng có độ hòa tan 100% trong nước và trong đất, cây dễ dàng hấp thụ hoàn toàn các chất dinh dưỡng có trong phân bón. Mặt khác, các phức chất hữu cơ sẽ hình thành các liên kết thông qua nhóm – OH có trong đất tạo nên các chất giữ ẩm cho đất. Chính vì tính chất đặc biệt này mà phân bón hữu cơ vi lượng dưới dạng phức chất cũng có được coi là một dạng của phân bón nhả chậm.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng chứa Cu, Zn, Mo bao gồm các bước:

(i) tạo ra phức chất đồng glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L bằng cách hòa tan đồng hydroxit vào axit glutamic theo tỉ lệ mol Cu/axit glutamic là 1/2;

(ii) tạo ra phức chất kẽm glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L bằng cách hòa tan kẽm hydroxit vào axit glutamic theo tỉ lệ mol Zn/axit glutamic là 1/2;

(iii) tạo ra phức chất molybden tetrat có nồng độ 40 - 80g/L;

(iv) phối trộn dung dịch phức chất của nguyên tố Cu, Zn, Mo thu được ở bước (i), (ii) và (iii) theo tỷ lệ như sau: phức đồng glutamat chiếm 40% khối lượng, phức kẽm glutamat chiếm 40% khối lượng và phức molybden tetrat chiếm 20% khối lượng để thu được phân bón hữu cơ vi lượng chứa các nguyên tố Cu, Zn, Mo.

Theo một phương án được ưu tiên, phức chất molybden tetrat được tạo ra bằng cách bổ sung muối $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ vào dung dịch axit tetrat, đun nóng và khuấy đều đến khi tan hoàn toàn, sau đó để nguội dung dịch để kết tủa dần molybden tetrat, tách lọc và rửa bằng cồn tuyệt đối để thu phức chất molybden

tactrat dạng rắn, và ngay sau đó hòa tan vào nước để thu được dung dịch phức chất có nồng độ 40 - 80g/L.

Sáng chế cũng đề cập phân bón vi lượng thu được từ phương pháp nêu trên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng từ chất thải hữu cơ được mô tả một cách chi tiết theo các bước dưới đây.

Phức chất đồng glutamat và kẽm glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L được tạo ra bằng cách hòa tan đồng hydroxit và kẽm glutamat vào axit glutamic. Tốt nhất đồng hydroxit và kẽm hydroxit được tạo ra theo cách sử dụng muối vô cơ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bước đầu tiên là hòa tan riêng biệt các muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong nước, sau đó kết tủa dưới dạng hydroxit của $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Chế tạo phức đồng – glutamat như sau: trước tiên thu kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bằng cách cho từ từ dung dịch NaOH 2M vào dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1M, vừa cho vừa khuấy, đến khi pH 10 thì dừng lại, lọc kết tủa và rửa bằng nước sạch thu được $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Kết tủa hydroxit đồng thu được hòa tan với axit glutamic theo tỉ lệ mol Cu/axit glutamic là 1/2, ở nhiệt độ 60 đến 100°C tốt hơn là 80°C trong 1 đến 3 giờ, tốt hơn là 2 giờ để kết tủa tan hoàn toàn thu được phức chất đồng – glutamat. Nhiệt độ phản ứng lớn hơn 80°C không được ưu tiên do, quá trình phản ứng xảy ra sự bốc hơi nước nhanh, axit glutamic tiếp xúc kém với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ là chậm quá trình tạo phức. Mặt khác ở nhiệt độ nhỏ hơn 80°C, thì lượng axit glutamic tan kém không đủ để tạo phức chất đồng – glutamat chứa hàm lượng đồng cao lên đến 120g/l. Khi kết tủa tan hoàn toàn thu được phức chất đồng – glutamat, để nguội và định mức thành 1 lít dung dịch phức đồng – glutamate có nồng độ từ 60 – 120 g/l.

Chế tạo phức chất kẽm – glutamat như sau: cho từ từ dung dịch NH_4OH 2M vào dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ vừa cho vừa khuấy đều cho đến khi pH 10 thì dừng lại, lọc kết tủa và rửa kết tủa bằng nước sạch thu được $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Kết tủa

hydroxit kẽm thu được hòa tan với axit glutamic theo tỉ lệ mol Zn/axit glutamic là 1/2, ở nhiệt độ 60 đến 100°C tốt hơn là 80°C trong 1 đến 3 giờ, tốt hơn là 2 giờ để kết tủa tan hoàn toàn thu được phức chất kẽm – glutamat có nồng độ từ 60 – 120 g/l.

Chế tạo phức chất molybden tactrat như sau: Cho từ từ dung dịch axit tactric 4M vào dung dịch muối $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, khuấy đều và đun nóng ở nhiệt độ 70 - 100°C, tốt hơn là 90°C, khuấy liên tục trong 2 đến 6 giờ (tốt hơn là 4 giờ) rồi để nguội dung dịch phức chất. Nhiệt độ nhỏ hơn 90°C không được ưu tiên do ở nhiệt độ thấp quá trình tạo phức xảy ra chậm, thời gian phản ứng khoảng 6 giờ mới bắt đầu tạo váng kết tinh phức chất molybden tactrat, ở nhiệt độ trên 90°C xảy ra quá trình bốc hơi nói mạnh kèm thất thoát nhanh NH_4^+ xảy ra hiện tượng vẩn đục do molybden kết tủa, không thuận lợi trong quá trình tạo phức. Sau 48 giờ phức chất molybden tactrat tách ra lọc và rửa bằng cồn tuyệt đối để thu phức chất, hiệu suất thu hồi phức chất đạt trên 85%. Nếu thời gian nhỏ hơn 48 giờ thì sự kết tinh của phức chất chưa hoàn toàn hiệu suất thu hồi phức chất thấp, ngược lại nếu thời gian kết tinh lớn hơn 48 giờ thì hiệu suất thu hồi phức chất không tăng đáng kể, do đó kéo dài thời gian tạo phức trên 48 giờ là không cần thiết. Phức chất molybden tactrat tiếp tục được hòa tan trong nước thu được dung dịch phức chất có nồng độ 40 - 80g/l.

Bước cuối cùng là phối trộn dung dịch phức chất của nguyên tố Cu, Zn, Mo sẽ thu được phân bón hữu cơ vi lượng chứa các nguyên tố Mo, Cu, Zn. Tỷ lệ nguyên tố trong phân bón hữu cơ như sau: phức đồng – glutamat chiếm 40%, phức kẽm – glutamat chiếm 40% và phức molybden tactrat chiếm 20% theo khối lượng. Sản phẩm sau khi phối trộn được đóng gói và sử dụng theo hướng dẫn cho từng loại cây, từng vùng và từng thời điểm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng chứa Cu, Zn và Mo

Phương pháp sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng chứa Cu, Zn và Mo như sau.

Cho 484g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vào 1 lít nước trong thiết bị phản ứng, khuấy đều đến khi tan hết, cho từ từ 4,05 lít dung dịch NaOH 2M vào thiết bị phản ứng chứa dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, khuấy liên tục cho đến khi pH 10 thì dừng lại, lọc kết tủa và rửa bằng nước sạch để thu kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Hòa tan kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$ trong dung dịch chứa 160g axit glutamic ở nhiệt độ 80°C trong 2 giờ. Khi kết tủa tan hoàn toàn thu được phức chất đồng – glutamat, để nguội và định mức thành 1 lít dung dịch phức đồng – glutamat có nồng độ 120 g/l.

Cho 594 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 1 lít nước trong thiết phản ứng, khuấy đều đến khi tan hết, cho từ từ dung dịch 4,05 NH_4OH 2M vào thiết bị phản ứng chứa dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, khuấy liên tục đến khi pH 10 thì dừng lại, lọc kết tủa và rửa bằng nước sạch để thu kết tủa $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Hòa tan kết tủa $\text{Zn}(\text{OH})_2$ trong dung dịch chứa 160g axit glutamic ở nhiệt độ là 80°C trong 2 giờ. Khi kết tủa tan hoàn toàn thu được phức chất kẽm – glutamat, để nguội và định mức thành 1 lít dung dịch phức đồng – glutamat có nồng độ 120 g/l.

Chế tạo phức chất molybden tactrat như sau: Cho từ từ dung dịch 90 ml axit tactrat 4M vào dung dịch chứa 140g muối $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, khuấy đều và đun nóng ở nhiệt độ 90°C , khuấy liên tục trong 4 giờ, để nguội dung dịch phức chất. Sau 48 giờ phức chất molybden tactrat tách ra lọc và rửa bằng cồn tuyệt đối để thu phức chất. Phức chất molybden tactrat tiếp tục được hòa tan trong nước thu được dung dịch phức chất có nồng độ 80g/l.

Cuối cùng là tạo phân bón hữu cơ vi lượng chứa các nguyên tố Cu, Zn, Mo bằng cách phối trộn dung dịch phức chất đồng – glutamat, kẽm – glutamat, molybden tactrat. Từ dung dịch phức đồng glutamat với hàm lượng đồng 120g/lít, phức kẽm glutamat với hàm lượng kẽm 120g/lít, phức molybden tactrat với hàm lượng molybden là 80g/lít. Tỷ lệ các nguyên tố trong 1 lít dung dịch phân bón hữu cơ vi lượng là 40% phức đồng glutamat, 40% phức kẽm và 20% phức molybden tactrat. Tương ứng với 333,33 ml dung dịch phức đồng glutamat, 333,33 ml và 250 ml dung dịch phức molybden tactrat được khuấy trộn đều và định mức thành 1 lít.

Ví dụ 2: Sử dụng phân bón vi lượng hữu cơ

Phân bón hữu cơ vi lượng thu được ở ví dụ 1 được ứng dụng tại Bắc Giang trên cây dưa chuột qua hai năm 4 vụ. Diện tích đất trồng 360 m² chia 5 luống thử nghiệm, trong đó 4 luống thử nghiệm phân bón hữu cơ vi lượng và 1 luống đối chứng và thuốc bảo vệ thực vật theo hướng dẫn của nhà sản xuất hạt giống. Phân bón được pha với tỷ lệ thích hợp theo từng thời điểm kích thích sinh trưởng và phun trên lá.

Bảng 1: Thời gian và liều lượng phân bón hữu cơ vi lượng

Số lần phun	Thời gian phun	Liều lượng phân bón hữu cơ vi lượng /nước; (ml/ml)
Lần 1	Sau khi dưa chuột trồng được 1 tuần	1/1000
Lần 2	Sau khi dưa chuột trồng được 3 tuần	1/1000
Lần 3	Sau khi dưa chuột trồng được 5 tuần	1/1600
Lần 4	Sau khi dưa chuột trồng được 7 tuần	1/1600

Hàm lượng phân bón hữu cơ vi lượng được sử dụng 20 ml pha trong 20 lít nước, phun cho diện tích 360 m². Tổng số lần bón phân hữu cơ vi lượng trên 4 luống thí nghiệm trong suốt quá trình phát triển và sinh trưởng của cây dưa chuột là 4 lần. Mẫu đối chứng được chăm sóc bình thường theo hướng dẫn của nhà sản xuất hạt giống và thuốc bảo vệ thực vật. Kết quả thử nghiệm khả năng kích thích sinh trưởng và năng suất cây dưa chuột của phân hữu cơ vi lượng được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2. Các chỉ số của cây dưa chuột khi phun phân bón hữu cơ vi lượng

Chỉ số	Đối chứng	Tỷ lệ 1/1600	Tỷ lệ 1/1600	Tỷ lệ 1/1000	Tỷ lệ 1/1000
Thời gian gieo hạt	05/06/2020				
Thời gian lên luống	12/06/2020				
Thời gian thu hoạch (ngày)	30/07/2020 38	16/07/2020 33	15/07/2020 33	12/07/2020 30	12/07/2020 30

Kết thúc thu hoạch (ngày)	28/08/2020 76	28/8/2020 73	25/08/2020 73	22/08/2020 71	21/08/2020 71
Thời gian sinh trưởng so sánh với đối chứng (ngày)	-	- 3	- 3	- 5	- 5
Số quả/cây (quả)	13	15	16	17	17
Chiều dài quả (cm)	16 – 18	17 – 19	17 – 19	18 – 20	18 – 20
Trọng lượng trung bình quả (gam)	110 – 115	115 – 118	115 -118	119 – 121	119 – 121
Năng suất (tấn/ha)	50	58,4	58,5	61,5	62
Năng suất so sánh với đối chứng (%)	-	+16,8	+17	+23	+24
Màu sắc lá	Xanh đậm, có lá vàng	Xanh đậm	Xanh đậm	Xanh đậm	Xanh đậm
Nấm	có	-	-	-	-
Vàng, đốm lá	có	-	-	-	-

Kết quả thử nghiệm cho thấy luống đối chứng được trồng theo hướng dẫn của nhà sản xuất hạt giống cho các chỉ tiêu năng suất đạt 50 tấn/ha. Quả có kích thước khoảng từ 16 đến 18 cm, trọng lượng quả trung bình khoảng 110 đến 115 gam, thời gian sinh trưởng khoảng 76 ngày. Các số liệu gần như tương đương với thông số của nhà sản xuất hạt giống. Trong khi với luống được phun phân bón hữu cơ vi lượng, năng suất quả thu được tăng lần lượt 16,8%, 17%, 23% và 24% tương ứng với các liều lượng phân bón. Chiều dài trung bình quả và trọng lượng trung bình quả cũng tăng từ 10 đến 15% so sánh với luống đối chứng.

Quả có kích thước đồng đều, mã quả đẹp và rất ít quả loại 2. Thời gian sinh trưởng và thu hoạch của cây giảm xuống rõ rệt, ngắn nhất với liều sử dụng phân bón hữu cơ vi lượng với tỷ lệ 1/1000 là 71 ngày và tỷ lệ 1/1600 là 73 ngày giảm khoảng 10 %. Hơn thế nữa, với các liều bón phân hữu cơ vi lượng Cu, Zn, Mo cho thời gian thu hoạch sớm hơn nhiều so với liều đối chứng chỉ khoảng 30 đến 33 ngày sau lên luống, sớm hơn đến 5 đến 8 ngày. Từ đó kéo dài thời gian thực thu từ 38 ngày (đối chứng) lên đến 41 ngày. Hơn nữa khi quan sát bằng cảm quan sau khi thử nghiệm phân bón hữu cơ vi lượng trên cây dưa chuột cho thấy: các luống dưa chuột được phun phân bón hữu cơ vi lượng lá xanh đậm, thùy lá dày hơn không thấy hiện tượng nám và vàng đốm lá.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế giá thành sản phẩm cho 1 lít phân bón hữu cơ vi lượng chứa Cu, Zn, Mo nêu trên là khoảng 98.000đ, sử dụng cho 1ha cây trồng. Khi sử dụng phân bón hữu cơ vi lượng đã tiết kiệm được chi phí thuốc trừ sâu, năng suất cây trồng tăng từ 10 đến 20%. Đặc biệt, phân bón có khả năng chống nấm, kháng khuẩn tốt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất phân bón hữu cơ vi lượng chứa Cu, Zn, Mo bao gồm các bước:

(i) tạo ra phức chất đồng glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L bằng cách hòa tan đồng hydroxit vào axit glutamic theo tỉ lệ mol Cu/axit glutamic là 1/2;

(ii) tạo ra phức chất kẽm glutamat có nồng độ 60 đến 120 g/L bằng cách hòa tan kẽm hydroxit vào axit glutamic theo tỉ lệ mol Zn/axit glutamic là 1/2;

(iii) tạo ra phức chất molybden tactrat có nồng độ 40 - 80g/L;

(iv) phối trộn dung dịch phức chất của nguyên tố Cu, Zn, Mo thu được ở bước (i), (ii) và (iii) theo tỷ lệ như sau: phức đồng glutamat chiếm 40% khối lượng, phức kẽm glutamat chiếm 40% khối lượng và phức molybden tactrat chiếm 20% khối lượng để thu được phân bón hữu cơ vi lượng chứa các nguyên tố Cu, Zn, Mo.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phức chất molybden tactrat được tạo ra bằng cách bổ sung muối $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ vào dung dịch axit tactrat, đun nóng và khuấy đều đến khi tan hoàn toàn, sau đó để nguội dung dịch để kết tủa dần molybden tactrat, tách lọc và rửa bằng cồn tuyệt đối để thu phức chất molybden tactrat dạng rắn, và ngay sau đó hòa tan vào nước để thu được dung dịch phức chất có nồng độ 40 - 80g/L.