



(12) BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN  
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 2-0002003  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(51)<sup>7</sup> B01J 20/00

(13) Y

- 
- (21) 2-2018-00203 (22) 16.03.2015  
(67) 1-2015-00867  
(45) 25.04.2019 373 (43) 26.09.2016 342  
(73) VIỆN CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG, VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG  
NGHỆ VIỆT NAM (VN)  
Nhà A30, số 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội.  
(72) Nguyễn Hoài Châu (VN), Nguyễn Văn Hà (VN), Nguyễn Văn Quang (VN), Đào  
Trọng Hiền (VN), Lê Anh Bằng (VN), Huỳnh Thị Hà (VN)
- 

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BENTONIT GẮN NANO BẠC

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất bentonit gắn nano Ag bao gồm các bước:

- a) tuyển lọc và tinh chế bentonit để nâng cao hàm lượng montmorillonit;
- b) biến tính bentonit bằng axit  $H_2SO_4$  để loại bỏ các tạp chất và tăng diện tích bề mặt của bentonit;
- c) chức năng hóa bentonit bằng (3-aminopropyl)triethoxysilan để tạo cầu nối amin trên bề mặt bentonit;
- d) gắn ion  $Ag^+$  lên bentonit đã được chức năng hóa qua cầu nối amin thu được ở bước c); và
- e) khử ion  $Ag^+$  trên bentonit bằng  $NaBH_4$  để thu được bentonit gắn nano Ag.

Bentonit gắn nano Ag thu được có cỡ hạt nano Ag nằm trong khoảng từ 30nm đến 60nm và hàm lượng nano Ag nằm trong khoảng từ 0,1% đến 2,0% trọng lượng. Bentonit theo giải pháp hữu ích có khả năng hấp phụ một số kim loại nặng, tiêu diệt vi khuẩn và có thể ứng dụng làm phụ gia thức ăn chăn nuôi gia cầm.

## **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất bentonit gắn Ag mà có khả năng hấp phụ một số kim loại nặng, tiêu diệt vi khuẩn và có thể ứng dụng làm phụ gia thức ăn chăn nuôi gia cầm.

## **Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Trong lĩnh vực chăn nuôi, để tạo ra các khẩu phần thức ăn đầy đủ chất lượng, cần sử dụng các nguồn vật liệu phi truyền thống, đặc biệt là các nguồn nguyên liệu tại chỗ. Các nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng đất sét bentonit (chứa khoáng montmorilonit) làm phụ gia thức ăn cho chăn nuôi vì trong thành phần của bentonit này có khoảng 20 nguyên tố chính là những nguyên tố cần thiết cho quá trình chăn nuôi chất lượng cao. Bentonit thể hiện nhiều tính chất đặc biệt, trong đó quan trọng nhất là khả năng hấp phụ alkaloit, đồng thời trong bentonit hầu như không có các nguyên tố độc hại như As, Bi, Sb, Hg v.v.. Việc cho vật nuôi ăn bentonit làm tăng hiệu quả tiêu hóa các chất dinh dưỡng trong thức ăn, tăng sản lượng nuôi, giảm khẩu phần thức ăn và có tác dụng phòng ngừa một số bệnh. Một trong những cơ chế tác dụng quan trọng của montmorilonit là khả năng cố định các enzym trong hệ thống đường tiêu hóa, cải thiện quá trình tiêu hóa và hấp thụ các chất dinh dưỡng, nitơ, canxi, phospho cũng như một số axit amin trong thức ăn như lysin, acginin, tyrosin, hystidin. Xét về mặt hoạt tính sinh học, montmorilonit thể hiện hoạt tính rất cao, ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp lên hàng loạt quá trình trao đổi chất. Dưới tác dụng của chúng, hàm lượng các hormone trong máu như somatotropin hoặc somatostatin tăng lên, tốc độ thủy phân glyco và glycogen trong mô cơ và gan, cũng như sự tích tụ glycogen và tổng hợp lipit trong chúng đều tăng; các quá trình oxy hóa khử và các quá trình tạo hồng cầu trong máu cũng tăng lên; quá trình trao đổi đạm, lipit, hydrocarbon tăng; độ cứng cáp của mô xương, lông động vật nhai lại và vỏ trứng của gia cầm được cải thiện. Ngoài ra, bentonit còn được đưa vào trong phụ gia thức ăn chăn nuôi nhằm hạn chế tối đa tác hại của nấm độc có trong nguồn thức ăn chăn nuôi. Montmorilonit thể hiện khả năng đặc biệt trong việc ức chế nguy cơ nhiễm nấm độc (aflatoxin, fumonizin, trichotescen, zearalenon), mà thường có mặt trong thức ăn tổng hợp dùng cho gia cầm và gia súc. Một số nhà chăn nuôi ở Pháp đã nghiên cứu và sản xuất

thành công chế phẩm chăn nuôi trên cơ sở montmorilonit bằng công nghệ nano cho phép mở rộng không gian giữa các lớp alumosilicat, nhờ vậy khả năng hấp phụ nấm độc của chế phẩm tăng lên nhiều lần so với montmorilonit được biến tính bằng phương pháp axit thông thường.

Gần đây, để tăng khả năng ứng dụng của bentonit trong chăn nuôi, các nhà khoa học đã nghiên cứu đưa bentonit gắn nano Ag vào thành phần phụ gia thức ăn chăn nuôi. Nano Ag có khả năng kháng khuẩn cao hơn nhiều so với muối bạc và có khả năng chống lại việc các axit trong đường tiêu hóa vô hiệu hóa hoạt tính của chính Ag, bởi vì nano Ag có tính ổn định cao hơn so với ion  $\text{Ag}^+$  trong dung dịch axit HCl có trong dịch dạ dày, do đó nó ít bị các tế bào eucariotic (có nhân chuẩn) hấp thụ và vì vậy ít độc hơn. Trên thế giới, đã có nghiên cứu về phương pháp sản xuất bentonit gắn nano Ag, các phương pháp này đều sử dụng polyme (chitosan, rượu polyvinyl, polyvinylpyrrolidon, v.v.) làm tác nhân ổn định có tác dụng bao bọc các hạt nano Ag và giữ cho các hạt nano Ag này kết dính trên bentonit. Tuy nhiên, có vấn đề là chính các polyme này đã làm “bít” các khe rỗng trên bentonit làm giảm khả năng hấp phụ các kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ, vi khuẩn, nấm, v.v., của bentonit.

### **Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Để giải quyết vấn đề nêu trên, mục đích của giải pháp hữu ích là để xuất phương pháp sản xuất bentonit gắn nano Ag mà có khả năng hấp phụ kim loại nặng, tiêu diệt vi khuẩn, nấm và có thể ứng dụng làm phụ gia thức ăn chăn nuôi gia cầm.

Phương pháp sản xuất bentonit gắn Ag theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước:

a) tuyển lọc và tinh chế bentonit để thu được phân đoạn bentonit có kích thước hạt nhỏ hơn  $20\mu\text{m}$ , diện tích BET lớn hơn  $65\text{m}^2/\text{g}$  và hàm lượng montmorilonit lớn hơn 50%;

b) biến tính bentonit bằng axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để loại bỏ các tạp chất, tăng diện tích bề mặt: phân tán bentonit đã được tinh chế trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ từ 10 đến 30%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 10% đến 30% tổng trọng lượng hỗn hợp; đun nóng hỗn hợp ở nhiệt độ từ 95 đến  $100^\circ\text{C}$  kết hợp với khuấy từ trong thời gian từ 1 đến 3 giờ; để nguội hỗn hợp, lọc rửa chân không để loại bỏ hết  $\text{SO}_4^{2-}$ ; sấy khô hỗn hợp thu được ở nhiệt độ từ 95 đến  $115^\circ\text{C}$  trong vòng 5

đến 7 giờ; nghiền nhỏ và rây hỗn hợp để thu được bột bentonit đã được biến tính;

c) chức năng hóa bentonit bằng (3-aminopropyl)triethoxysilan (3-APTES) để tạo cầu nối amin trên bề mặt bentonit: phân tán bentonit đã được biến tính ở trên trong dung dịch 3-APTES nồng độ từ 2 đến 6%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 4% đến 5% tổng trọng lượng hỗn hợp; lắc đều hỗn hợp từ 2 đến 4 giờ; ủ hỗn hợp qua đêm ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C; để nguội đến nhiệt độ phòng và rửa bằng nước cát từ hai đến ba lần để loại bỏ 3-APTES dư; sấy khô hỗn hợp thu được ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C trong thời gian từ 20 đến 24 giờ thu được bột bentonit đã được chức năng hóa;

d) gắn ion  $\text{Ag}^+$  lên bentonit đã được chức năng hóa qua cầu nối amin thu được ở bước c): phân tán trọng lượng bột bentonit đã được chức năng hóa trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  nồng độ từ 0,08 đến 0,30%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 4% đến 5% tổng trọng lượng hỗn hợp; khuấy đều hỗn hợp trong bóng tối từ 2 đến 4 giờ thu được bentonit đã gắn  $\text{Ag}^+$ ; rửa nhẹ bentonit này bằng nước cát từ một đến hai lần để loại bỏ các ion  $\text{Ag}^+$  tự do;

e) khử ion  $\text{Ag}^+$  gắn trên bentonit bằng  $\text{NaBH}_4$  để thu được bentonit đã gắn Ag: phân tán bentonit thu được ở bước d) trong nước cát; khuấy với tốc độ từ 1000 đến 1500 vòng/phút, nhỏ từ từ dung dịch  $\text{NaBH}_4$  nồng độ 0,05M vào hỗn hợp cho tới khi các hạt vật liệu chuyển sang màu vàng đậm, chứng tỏ đã có sự tạo thành các hạt nano Ag, thì dừng nhỏ  $\text{NaBH}_4$  và khuấy thêm 15 phút; lọc và rửa sạch hỗn hợp bằng nước cát; sấy khô bentonit này tại nhiệt độ từ 50 đến 80°C trong khoảng thời gian từ 20 đến 24 giờ thu được bentonit gắn nano Ag.

Bentonit gắn nano Ag thu được có cỡ hạt Ag nằm trong khoảng từ 30 nm đến 60 nm, có hàm lượng nano Ag nằm trong khoảng từ 0,1% đến 2,0% trọng lượng.

### **Mô tả văn tắt các hình vẽ**

Hình 1 là hình vẽ minh họa cấu trúc cơ bản của montmorilonit;

Hình 2 là hình vẽ minh họa bước chức năng hóa bề mặt montmorilonit bằng 3-APTES;

Hình 3 là hình vẽ minh họa bước gắn ion  $\text{Ag}^+$  lên bentonit đã được chức năng hóa thông qua cầu nối amin;

Hình 4 là hình vẽ minh họa bước khử ion  $\text{Ag}^+$  trên bentonit bằng  $\text{NaBH}_4$ ;

Hình 5 là ảnh chụp FTIR của bentonit được chức năng hóa bằng 3-APTES.

Hình 6 là ảnh chụp TEM của bentonit thu được ở ví dụ 1.

### Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Theo một khía cạnh, phương pháp sản xuất vật liệu bentonit gắn nano Ag theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước:

a) Tuyển lọc và tinh chế bentonit để nâng cao hàm lượng montmorilonit: bentonit thô được lấy và đánh giá hàm lượng montmorilonit bằng phô nhiễu xạ tia X (XRD), sau đó bentonit mà có hàm lượng montmorilonit tốt nhất được phơi khô, đập nhỏ và được đóng bao bảo quản để sử dụng.

Bentonit thô chứa nhiều chất bẩn như cát, sỏi, mùn hữu cơ, v.v., do vậy sau khi phơi khô, bentonit được tinh chế bằng cách trộn với nước máy để tạo dung dịch huyền phù 10% trong nước. Hỗn hợp này được khuấy đều và để trương nở trong thời gian từ 20 đến 30 giờ, sau đó để yên trong vòng 5 đến 15 phút để các hạt cát sỏi lắng xuống, thu được phần dung dịch huyền phù phía trên. Phần phía trên này được cho qua sàng rung, rồi tiếp tục để yên trong thời gian khoảng 15 phút để các hạt cát sỏi vẫn còn lẩn trong dung dịch và các hạt sét kích thước lớn tiếp tục lắng, sau đó phần dung dịch huyền phù phía trên này được chuyển vào máy khuấy trộn để xé nhỏ kích thước hạt sét đồng thời tạo áp lực cho dòng huyền phù chảy qua xyclon, phần chảy ra ở phía đáy của xyclon là các hạt sét có kích thước lớn hơn 20 $\mu\text{m}$ , phần này được quay trở lại máy khuấy trộn và được tạo áp lực để tiếp tục tuyển lại lần thứ hai để lấy phần hạt có kích thước dưới 20 $\mu\text{m}$  còn lẩn trong đó. Phần chảy ra phía trên xyclon là các hạt sét có kích thước dưới 20 $\mu\text{m}$  được để lắng và cho qua khay lọc để loại nước, thu được bentonit đã loại nước, sau đó phơi khô hỗn hợp thu được bentonit đã được tinh chế có kích thước hạt nhỏ hơn 20 $\mu\text{m}$ , diện tích BET lớn hơn 65 $\text{m}^2/\text{g}$  và hàm lượng montmorilonit lớn hơn 50%.

b) Biến tính bentonit đã được tinh chế ở bước trên bằng axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để loại bỏ các tạp chất, tăng diện tích bề mặt và làm thay đổi một số tính chất cơ bản của nó: phân tán bentonit đã được tinh chế ở trên trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có nồng từ 10 đến 30%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 10% đến 30% tổng trọng lượng hỗn hợp, sau đó đun nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ từ 95 đến 100°C kết hợp khuấy từ trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 3 giờ. Để nguội hỗn hợp

và lọc rửa chân không để loại bỏ hết  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sấy khô hỗn hợp thu được ở nhiệt độ từ 95 đến 115°C trong 5 đến 7 giờ, sau đó nghiền nhỏ và cho qua rây để thu được bột bentonit đã được biến tính.

c) Chức năng hóa bentonit bằng 3-APTES để tạo cầu nối amin trên bề mặt bentonit: phân tán bentonit đã được biến tính trong dung dịch 3-APTES nồng độ từ 2 đến 6%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 4% đến 5% tổng trọng lượng hỗn hợp. Lắc đều hỗn hợp này trên máy Grant GLS 400 trong 2 đến 4 giờ. Ủ qua đêm hỗn hợp ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C. Để nguội đến nhiệt độ phòng và rửa bằng nước cất hai đến ba lần để loại bỏ 3-APTES dư. Sấy khô hỗn hợp thu được trong tủ Melbert (Đức) ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C trong 20 đến 24 giờ, thu được bột bentonit đã được chức năng hóa.

d) Gắn ion  $\text{Ag}^+$  lên bentonit đã được chức năng hóa qua cầu nối amin thu được ở bước c): phân tán bột bentonit đã được chức năng hóa trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  có nồng độ từ 0,08 đến 0,30%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 4% đến 5% tổng trọng lượng hỗn hợp. Khuấy đều hỗn hợp trong bóng tối bằng máy khuấy IKA RW 20 digital trong 2 đến 4 giờ thu được bentonit có gắn  $\text{Ag}^+$ . Rửa nhẹ  $\text{Ag}^+$ /bentonit này bằng nước cất một đến hai lần để loại bỏ các ion  $\text{Ag}^+$  tự do trong nước.

e) Khử ion  $\text{Ag}^+$  gắn trên bentonit bằng  $\text{NaBH}_4$  để thu được bentonit đã gắn  $\text{Ag}^+$ : phân tán  $\text{Ag}^+$ /bentonit này trong nước cất và khuấy với tốc độ khoảng 1000 đến 1500 vòng/phút, nhỏ từ từ dung dịch  $\text{NaBH}_4$  0,05M vào hỗn hợp cho tới khi các hạt vật liệu chuyển sang màu vàng đậm, chứng tỏ đã có sự tạo thành các hạt nano Ag, thì dừng không nhỏ  $\text{NaBH}_4$  nữa, khuấy thêm 15 phút, sau đó lọc và rửa sạch bentonit bằng nước cất thu được bentonit đã gắn nano Ag. Sấy khô bentonit này ở nhiệt độ từ 50 đến 80°C trong thời gian 20 đến 24 giờ, thu được bentonit gắn nano Ag theo giải pháp hữu ích.

Bentonit gắn Ag thu được theo phương pháp của giải pháp hữu ích có cỡ hạt nano Ag nằm trong khoảng từ 30nm đến 60nm và hàm lượng nano Ag nằm trong khoảng từ 0,1% đến 2,0% trọng lượng. Bentonit này có khả năng hấp phụ một số kim loại nặng, tiêu diệt vi khuẩn và có thể ứng dụng làm phụ gia thức ăn chăn nuôi.

### Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: chế tạo 6g bentonit gắn nano Ag

a) Tuyển lọc và tinh chế bentonit:

Sét bentonit thô (lấy từ vùng Di Linh, Lâm Đồng) được tinh chế bằng cách trộn với nước máy để tạo dung dịch huyền phù 10% trong các thùng chứa dung tích 250 lít. Khuấy trộn đều hỗn hợp huyền phù này và để trương nở trong 24 giờ, khuấy 24 giờ và để yên trong 5 phút để các hạt cát sỏi lắng xuống đáy, phần huyền phù phía trên được đưa qua sàng rung có kích thước lỗ 0,038mm, tiếp tục để yên trong thời gian khoảng 15 phút để các hạt cát sỏi vẫn còn lẫn trong dung dịch và các hạt sét kích thước lớn tiếp tục lắng xuống phía dưới, phần huyền phù phía trên được cho vào máy khuấy trộn để xé nhỏ kích thước hạt sét đồng thời tạo áp lực cho dòng huyền phù chảy qua cyclon. Phần chảy ra ở phía đáy của cyclon là các hạt sét có kích thước lớn hơn 20 $\mu\text{m}$ , phần này được quay trở lại máy khuấy trộn và được tạo áp lực để tiếp tục tuyển lại lần thứ hai để lấy phần hạt có kích thước dưới 20 $\mu\text{m}$  còn lẫn trong đó. Phần chảy ra phía trên cyclon là các hạt sét có kích thước dưới 20 $\mu\text{m}$  được để lắng và sau đó được cho qua khay lọc để loại nước, thu được bentonit đã loại nước, đem phơi khô thu được bentonit đã được tinh chế có kích thước hạt nhỏ hơn 20 $\mu\text{m}$ , diện tích BET lớn hơn 65 $\text{m}^2/\text{g}$  và hàm lượng montmorilonit lớn hơn 50%.

Thành phần hóa học và thành phần khoáng của bentonit trước và sau khi tinh chế được thể hiện trong các bảng 1 và 2.

Bảng 1. Thành phần hóa học của bentonit Di Linh, Lâm Đồng

STT	Hợp chất	Thành phần, %	
		Trước tinh chế	Sau tinh chế
1	$\text{SiO}_2$	54,880	56,620
2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,080	20,900
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,690	6,710
4	$\text{MgO}$	2,750	2,260
5	$\text{CaO}$	0,730	0,620
6	$\text{TiO}_2$	0,650	0,750
7	$\text{K}_2\text{O}$	1,360	1,380
8	$\text{MnO}$	0,019	0,040
9	$\text{Na}_2\text{O}$	0,052	0,067
10	$\text{Rh}_2\text{O}_3$	0,023	0,016
11	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,017	0,019
12	$\text{ZrO}_2$	0,015	0,017
14	MKN	10,730	10,580

MKN: lượng mất khi nung

Bảng 2. Thành phần khoáng của bentonit Di Linh, Lâm Đồng

Khoáng	Hàm lượng, %	
	Trước tinh chế	Sau tinh chế
Montmorilonit	45	54
Kaolinit	10	11
Illit	11	9
Quatz	14	10
Muscovit	8	5
Fenspat	3	-
Goetit	3	3
Clorit	3	4

b) Biến tính bentonit bằng axit  $H_2SO_4$ :

Phân tán 20g bentonit đã được tinh chế ở trên trong bình nón 250ml chứa 80ml dung dịch  $H_2SO_4$  10%. Đun nóng hỗn hợp ở  $95^{\circ}C$  kết hợp khuấy từ trong thời gian 3 giờ. Để nguội hỗn hợp và lọc rửa chân không để loại bỏ hết  $SO_4^{2-}$ . Sấy khô hỗn hợp thu được ở  $105^{\circ}C$  trong 7 giờ. Nghiền nhỏ và rây hỗn hợp thu được 18g bột bentonit đã được biến tính.

Bảng 3. Thành phần hóa học của bentonit Di Linh, Lâm Đồng  
sau khi biến tính bằng  $H_2SO_4$ 

STT	Hợp chất	Thành phần, %
1	MgO	1,47
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,34
3	SiO <sub>2</sub>	61,72
4	K <sub>2</sub> O	2,08
5	TiO <sub>2</sub>	1,14
6	MnO	0,02
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,28
8	CaO	0,00
9	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03
11	MKN	10,92

MKN: lượng mất khi nung

c) Chức năng hóa bentonit đã được biến tính bằng 3-APTES để tạo cầu nối amin trên bề mặt bentonit:

Phân tán 10g bentonit đã biến tính thu được ở bước b) trong bình nón dung tích 350 ml chứa 240 ml dung dịch 3-APTES 2%. Lắc đều hỗn hợp trên máy Grant GLS 400 trong 2 giờ. Ủ hỗn hợp qua đêm ở nhiệt độ  $80^{\circ}C$ . Để nguội đến nhiệt độ phòng và rửa bằng nước cất ba lần để loại bỏ 3-APTES dư. Sấy khô vật

liệu thu được trong tủ Melbert (Đức) ở 80°C trong 24 giờ, thu được 8g bột bentonit đã được chức năng hóa.

Từ ảnh chụp FTIR (hình 5), thấy rằng tại đỉnh hấp thụ  $910\text{ cm}^{-1}$  có sự suy giảm của nhóm –OH trên bề mặt bentonit, điều đó chứng tỏ bề mặt của bentonit đã được gắn nhóm 3-APTES.

d) Gắn ion  $\text{Ag}^+$  lên bentonit đã được chức năng hóa trên thông qua cầu nối amin thu được ở bước c):

Phân tán 8g bột bentonit đã được chức năng hóa trên trong cốc thủy tinh dung tích 250ml chứa 192ml dung dịch  $\text{AgNO}_3$  nồng độ 0,10%. Khuấy đều hỗn hợp trong bóng tối bằng máy khuấy IKA RW 20 digital trong 4 giờ, thu được vật liệu  $\text{Ag}^+/\text{bentonit}$ . Rửa nhẹ vật liệu  $\text{Ag}^+/\text{bentonit}$  này bằng nước cát 2 lần để loại bỏ các ion  $\text{Ag}^+$  tự do trong nước thu được dung dịch huyền phù  $\text{Ag}^+/\text{bentonit}$ .

e) Khử ion  $\text{Ag}^+$  trên bentonit bằng  $\text{NaBH}_4$  để thu được bentonit gắn nano Ag:

Phân tán  $\text{Ag}^+/\text{bentonit}$  trong 500ml nước cát và khuấy với tốc độ 1000 vòng/phút, nhỏ từ từ dung dịch  $\text{NaBH}_4$  nồng độ 0,05M vào hỗn hợp cho tới khi các hạt vật liệu chuyển sang màu vàng đậm, chứng tỏ đã có sự tạo thành các hạt nano Ag thì dừng nhỏ  $\text{NaBH}_4$  và khuấy thêm 15 phút thu được hỗn hợp. Lọc và rửa sạch hỗn hợp này bằng nước cát, sau đó sấy khô hỗn hợp này ở 50°C trong 24 giờ, thu được 6 g bột bentonit gắn nano Ag.

Kết quả phân tích:

Từ hình ảnh chụp TEM của vật liệu bentonit gắn nano Ag, thấy rằng kích thước hạt nano bạc gắn trên bentonit nằm trong khoảng từ 30 đến 60nm.

Hàm lượng nano Ag gắn trên bentonit là 0,47% trọng lượng.

Ví dụ 2. Ứng dụng bentonit gắn nano Ag làm phụ gia thức ăn chăn nuôi gà để

Hiệu quả của giải pháp hữu ích sẽ trở nên rõ ràng hơn trong ví dụ dưới đây, đối với hai lô gà sử dụng thức ăn thông thường và thức ăn chứa bentonit thu được theo giải pháp hữu ích.

Lô 1: thức ăn chăn nuôi thông thường

Lô 2: thức ăn chăn nuôi có bổ sung bentonit gắn nano Ag theo giải pháp hữu ích (tỷ lệ 128mg bentonit gắn nano Ag trên 1kg thức ăn).

2003

Bảng 4. Năng suất trứng/mái (quả)

Tuần tuổi	Lô 1		Lô 2	
	NST/Mái	Trứng cộng dồn	NST/Mái	Trứng cộng dồn
24-27	14,28	14,28	15,48	15,48
28-31	20,67	34,96	19,28	34,76
32-35	19,52	54,48	19,12	53,88
36-39	18,29	72,77	18,19	72,07
40-43	18,25	91,02	17,83	89,90
44-47	16,87	107,89	18,25	108,15
48-51	15,35	123,24	16,66	124,80
52-55	15,16	138,40	15,93	140,74
56-59	13,38	151,78	13,24	153,98
60-63	13,14	164,93	12,80	166,78
64-67	12,56	177,49	12,25	179,03
68	3,40	180,89	3,13	182,16
<i>Tổng</i>		180,89 <sup>ab</sup>		182,16 <sup>a</sup>

Ghi chú: Trên các giá trị trung bình có các chữ cái a, b khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê ( $P<0,05$ ).

Bảng 5. Hiệu quả sử dụng thức ăn

Tuần tuổi	Lô 1		Lô 2	
	(Kg thức ăn/10 trứng)	SE	(Kg thức ăn/10 trứng)	SE
24-27	1,98	0,29	1,79	0,05
28-31	1,46	0,03	1,57	0,06
32-35	1,58	0,05	1,61	0,02
36-39	1,57	0,07	1,58	0,07
40-43	1,49	0,08	1,52	0,06
44-47	1,58	0,05	1,46	0,05
48-51	1,74	0,07	1,60	0,02
52-55	1,79	0,04	1,68	0,08
56-59	2,09	0,05	2,01	0,07
60-63	2,13	0,05	2,08	0,07
64-67	2,23	0,07	2,18	0,08
68	2,06	0,08	2,13	0,10
<i>TB</i>	1,72		1,70	

SE (Standard Error): sai số chuẩn

Bảng 6. Tỷ lệ áp nở của gà thí nghiệm

Chỉ tiêu	Đơn vị	Lô 1	Lô 2
Tổng trứng	Quả	6933	8354
Tỷ lệ trứng chọn áp	%	92,44	94,59
Tổng trứng vào áp	Quả	6409	7902
Tỷ lệ phôi	%	89,83	93,32
Số gà con nở	Con	5137	6851
Tỷ lệ nở/tổng trứng	%	80,15	86,70
Số gà con loại 1	Con	4968	6580
Tỷ lệ gà loại 1/tổng trứng áp	Con	77,52	83,27

Nhìn vào các bảng số liệu 4, 5 và 6 cho thấy, đối với gà sử dụng thức ăn có phụ gia bentonit gắn nano Ag theo giải pháp hữu ích, năng suất trứng/mái, hiệu quả sử dụng thức ăn và tỷ lệ áp nở trứng cao hơn hẳn so với gà mà sử dụng loại thức ăn thông thường không có thành phần phụ gia là bentonit gắn nano Ag theo giải pháp hữu ích.

### **Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích**

Nhờ việc sử dụng bentonit có gắn nano Ag, phần lớn kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ độc hại, vi khuẩn và nấm trong thức ăn chăn nuôi gia cầm đã bị hấp phụ và hạn chế khả năng phân tán vi khuẩn, nấm trở lại thức ăn chăn nuôi, giúp nâng cao hiệu quả chăn nuôi và hạn chế dịch bệnh.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất bentonit gắn nano Ag bao gồm các bước:

a) tuyển lọc và tinh chế bentonit để thu được phân đoạn bentonit có kích thước hạt nhỏ hơn  $20\mu\text{m}$ , diện tích BET lớn hơn  $65\text{m}^2/\text{g}$  và hàm lượng montmorilonit lớn hơn 50%;

b) biến tính bentonit bằng axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để loại bỏ các tạp chất, tăng diện tích bề mặt bằng cách phân tán bentonit đã được tinh chế ở trên trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ 10% đến 30%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 10% đến 30% tổng trọng lượng hỗn hợp; đun nóng hỗn hợp ở nhiệt độ từ 95 đến 100°C kết hợp khuấy trong thời gian từ 1 đến 3 giờ; để nguội hỗn hợp và lọc rửa chân không để loại bỏ hết  $\text{SO}_4^{2-}$ , sau đó sấy khô hỗn hợp thu được ở nhiệt độ từ 95 đến 115°C trong khoảng 5 đến 7 giờ; nghiền nhỏ và rây hỗn hợp để thu được bột bentonit đã được biến tính;

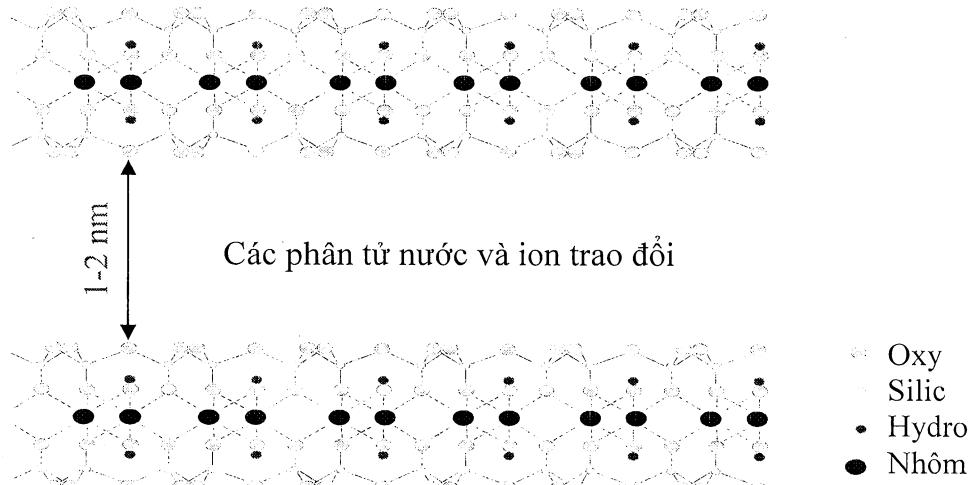
c) chức năng hóa bentonit đã được biến tính bằng (3-aminopropyl)triethoxysilan (3-APTES) để tạo cầu nối amin trên bề mặt bentonit bằng cách phân tán bentonit đã được biến tính trong dung dịch 3-APTES nồng độ từ 2 đến 6%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 4% đến 5% tổng trọng lượng hỗn hợp; lắc đều hỗn hợp trong khoảng thời gian từ 2 đến 4 giờ; ủ hỗn hợp qua đêm ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C; để nguội đến nhiệt độ phòng và rửa bằng nước cát hai đến ba lần để loại bỏ 3-APTES dư; sấy khô hỗn hợp thu được ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C trong khoảng thời gian 20 đến 24 giờ, thu được bột bentonit đã được chức năng hóa;

d) gắn ion  $\text{Ag}^+$  lên bentonit đã được chức năng hóa thông qua cầu nối amin bằng cách phân tán bột bentonit đã được chức năng hóa này trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  có nồng độ từ 0,08 đến 0,30%, lượng bentonit nằm trong khoảng từ 4% đến 5% tổng trọng lượng hỗn hợp; khuấy đều hỗn hợp trong khoảng thời gian từ 2 đến 4 giờ trong bóng tối thu được bentonit gắn  $\text{Ag}^+$  còn lẩn ion  $\text{Ag}^+$  tự do; rửa nhẹ hỗn hợp này bằng nước cát từ một đến hai lần để loại bỏ các ion  $\text{Ag}^+$  tự do; và

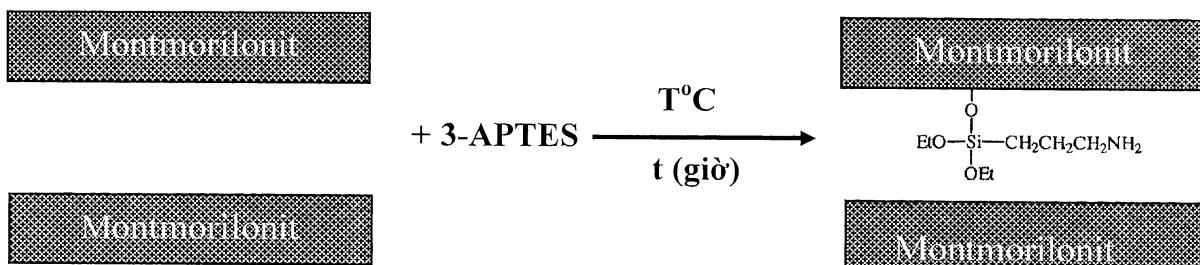
e) khử ion  $\text{Ag}^+$  gắn trên bentonit bằng  $\text{NaBH}_4$  để thu được bentonit gắn nano Ag bằng cách phân tán vật liệu này trong nước cát; khuấy với tốc độ 1000 đến 1500 vòng/phút, nhồi từ từ dung dịch  $\text{NaBH}_4$  nồng độ 0,05M vào hỗn hợp cho tới khi các hạt vật liệu chuyển sang màu vàng đậm, chứng tỏ đã có sự tạo

thành các hạt nano Ag, thì dùng nhỏ NaBH<sub>4</sub> và khuấy thêm 15 phút; lọc và rửa sạch hỗn hợp bằng nước cất rồi sấy khô ở nhiệt độ từ 50 đến 80°C trong thời gian từ 20 đến 24 giờ, thu được bentonit gắn nano Ag.

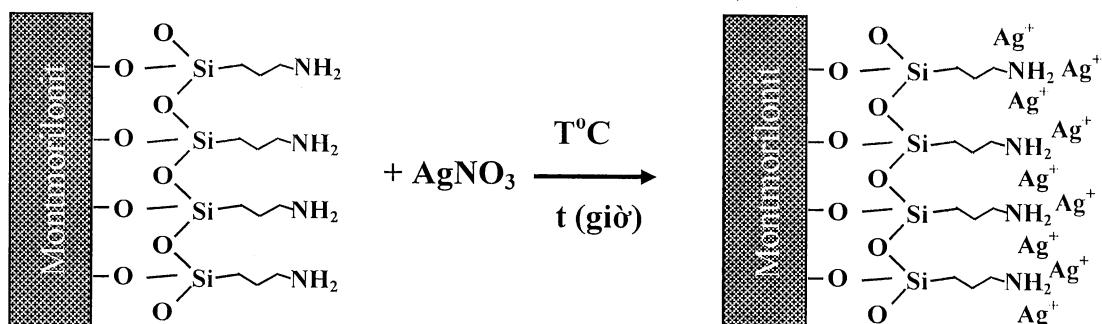
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bentonit gắn nano Ag thu được có cỡ hạt nano Ag nằm trong khoảng từ 30nm đến 60nm.
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bentonit gắn nano Ag thu được có hàm lượng nano Ag nằm trong khoảng từ 0,1% đến 2,0% trọng lượng.



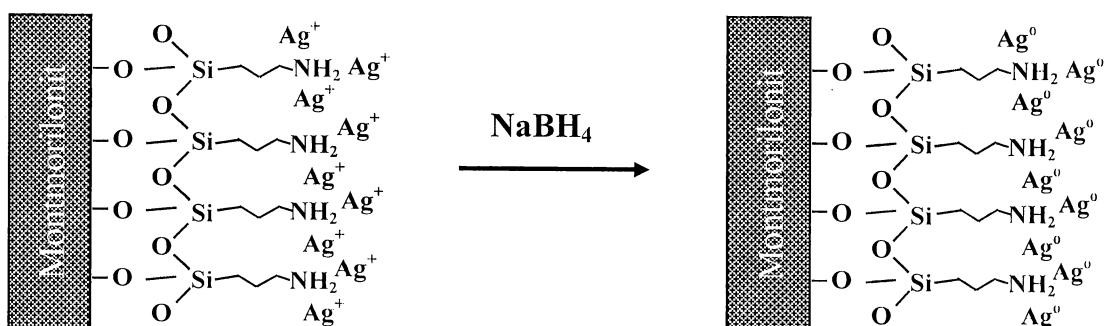
Hình 1



Hình 2

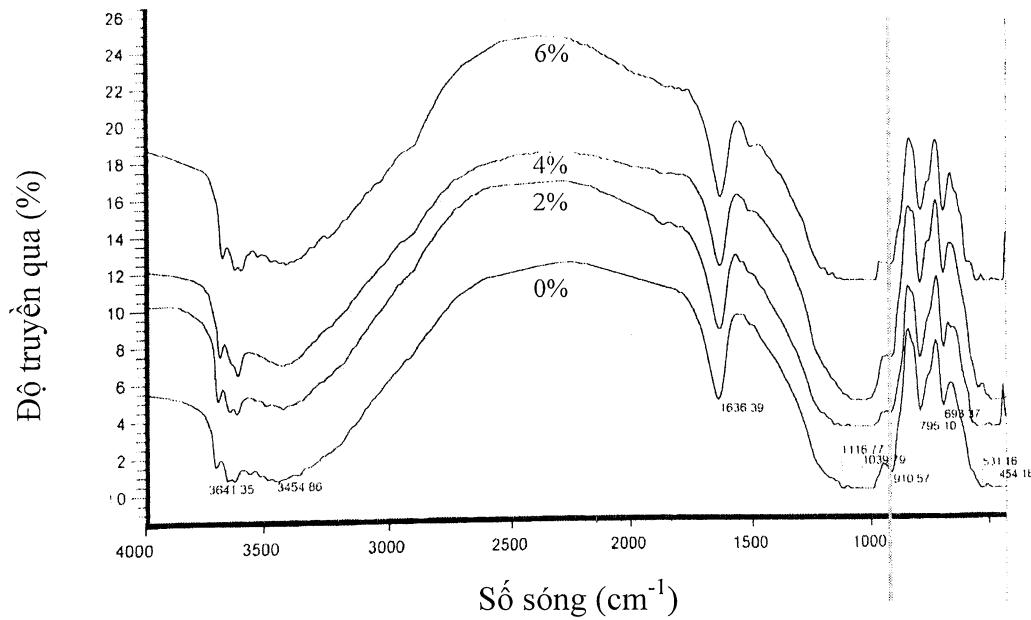


Hình 3

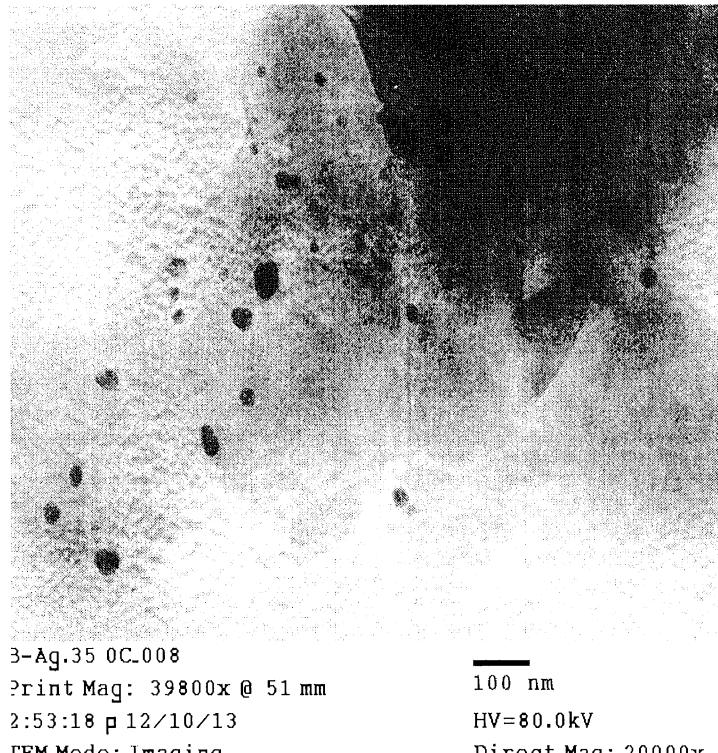


Hình 4

2003



Hình 5



Hình 6