



(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) 
1-0020048

(51)⁷ **B82B 3/00, A61K 33/38, A01N 25/04**

(13) **B**

(21) 1-2015-00783

(22) 10.03.2015

(45) 26.11.2018 368

(43) 25.06.2015 327

(73) 1. CÔNG TY CỔ PHẦN TRUYỀN THÔNG TRƯỜNG THÀNH (VN)
C3, tầng 3, tòa nhà 96 Định Công, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

2. CÔNG TY TNHH AJA VIỆT NAM (VN)

Số 5H640/41/27 Nguyễn Văn Cừ, quận Long Biên, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Bình Phương (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT GEL NANO AG VÀ GEL NANO AG THU ĐƯỢC TỪ PHƯƠNG PHÁP NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến gel nano Ag và phương pháp sản xuất gel nano Ag bao gồm các bước:

chuẩn bị nguyên liệu A: khử muối và protein của vỏ tôm, nghiền vỏ tôm thu được trong dung dịch xút đặc, lọc và rửa sạch xút dư, thu được nguyên liệu A;

chuẩn bị dung dịch B: hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit, khuấy ở nhiệt độ từ 100 đến 130⁰C, sau đó để nguội, thu được dung dịch B;

chuẩn bị dung dịch C: chưng cất bằng nhiệt tre tươi ở nhiệt độ từ 180 đến 260⁰C, thu hồi và ngưng tụ khối, lọc cặn, thu được dung dịch C;

chuẩn bị dung dịch D: hòa tan hoàn toàn Ag₂O trong dung dịch amoniac đậm đặc, thu được dung dịch D;

cho nguyên liệu A vào máy khuấy chứa dung dịch axit axetic và khuấy 15 đến 20 phút; tiếp tục cho đồng thời dung dịch B và dung dịch C và khuấy 10 đến 20 phút; tiếp tục cho từ từ toàn bộ dung dịch D và khuấy liên tục, tiếp tục nhỏ hydrazin hydrat và khuấy 5 phút; cho dung dịch thu được chảy qua ống thủy tinh nằm trong buồng UV, thu được gel nano Ag; và giữ gel nano Ag thu được trong đồ chứa có mặt thoáng trước khi đóng chai.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến gel nano Ag để sử dụng trong lĩnh vực sản xuất nông nghiệp. Gel này có khả năng tiêu diệt vi khuẩn, virus, nấm mốc, xua đuổi côn trùng và tạo ra được màng mỏng có độ dày cỡ nanomet.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khi nền nông nghiệp càng phát triển, đi vào thâm canh, sản xuất hàng hoá, thì vai trò của công tác bảo vệ thực vật, bảo vệ vật nuôi, bảo vệ môi trường nông nghiệp ngày càng quan trọng đối với sản xuất.

Thuốc kháng sinh và thuốc bảo vệ thực vật đã góp phần hạn chế sự phát sinh, phát triển của sâu bệnh, ngăn chặn và dập tắt các đợt dịch bệnh trên phạm vi lớn, bảo đảm được năng suất cây trồng, giảm thiểu thiệt hại cho nông dân. Tuy nhiên, những năm gần đây việc sử dụng thuốc kháng sinh và thuốc bảo vệ thực vật trong thâm canh, sản xuất nông nghiệp có xu hướng gia tăng cả về lượng lẫn chủng loại. Một thực tế hiện nay là việc sử dụng thuốc kháng sinh và thuốc bảo vệ thực vật tràn lan, không thể kiểm soát, đã và đang gây ảnh hưởng xấu đến môi trường đất, nước, không khí, sức khỏe con người và môi trường sinh thái. Sản phẩm nông nghiệp có dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, thuốc kháng sinh, nên người tiêu dùng mất lòng tin, sản phẩm nông nghiệp không đạt tiêu chuẩn xuất khẩu hoặc xuất khẩu với giá trị thấp.

Trước thực trạng đó, đã có nhiều giải pháp đầu tư sản xuất không sử dụng thuốc kháng sinh và thuốc bảo vệ thực vật để tạo uy tín và thương hiệu cho sản phẩm nông nghiệp sạch như: làm nhà kính để trồng rau sạch, bọc túi bóng cho từng quả, sử dụng vi sinh (dùng vi sinh vật có lợi để ức chế vi khuẩn có hại), v.v., với mục đích là cách ly và ngăn cản sự tấn công của các nguồn bệnh, vi khuẩn, virus, v.v., trong môi trường.

Tuy nhiên, các biện pháp này hiệu quả chưa cao do đầu tư lớn, tốn nhiều nhân công và chỉ áp dụng được cho mô hình nhỏ.

Đã biết rằng các ion bạc (Ag^+) và nguyên tử bạc (Ag^0) có tính sát khuẩn rất mạnh, trong đó dạng Ag^+ có độc tính với sinh vật. Các hạt bạc có kích thước gần với kích thước phân tử đã được chứng minh là có khả năng tiêu diệt và ức chế hơn 650 loại vi khuẩn,

virut và nấm bệnh khác nhau. Trong đó bao gồm hầu hết các loại vi khuẩn phổ biến tồn tại trong môi trường nông nghiệp.

Một số nước phát triển đã tạo ra được dung dịch nano Ag để sử dụng trong nông nghiệp ở nhiều cấp độ khác nhau. Nhìn chung, việc chế tạo dung dịch nano Ag thường được thực hiện bằng phương pháp hóa học và phương pháp vật lý.

Theo phương pháp hóa học, dung dịch nano Ag được tạo ra bằng cách nhỏ dung dịch chất khử, như NaBH_4 , có nồng độ xác định vào dung dịch muối bạc nitrat và khuấy hoặc siêu âm liên tục đến khi lượng bạc được tác dụng hết tính theo phương trình sau.



Ngoài NaBH_4 , các chất khử khác như formaldehyt, đường glucoza, hydroxylamin, axit ascorbic (vitamin C), natri xitrat cũng có thể được sử dụng. Để đảm bảo nano Ag kim loại được hình thành bền hóa học cần phải cho thừa chất khử. Vì vậy dung dịch nano Ag thu được từ phương pháp hóa học thường chứa nhiều chất khác nhau như muối nitrat, các chất khử dư và các sản phẩm tạo thành. Những tạp chất này khó có biện pháp tách bỏ nên nhiều khi hạn chế phạm vi ứng dụng do những ảnh hưởng của chúng đến các quá trình sinh hoặc hóa học.

Phương pháp vật lý (phương pháp hồ quang) được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị tạo điện áp giữa hai điện cực bạc có khoảng cách rất gần nhau và vì vậy phải có thiết bị điều chỉnh khoảng cách giữa hai điện cực thật chính xác để tạo hồ quang bắn phá vào các điện cực bạc. Quá trình điều khiển để tạo ra các nano Ag theo ý muốn là không dễ thực hiện. Các nano Ag tạo thành cũng cần phải được thiết bị siêu âm phân tán nên rất phức tạp. Hơn nữa nhược điểm của phương pháp này là nồng độ nano Ag thu được thấp.

Ngoài các nhược điểm của các phương pháp đã biết như nêu trên, do sản phẩm thu được của các phương pháp nêu trên là ở dạng dung dịch nano Ag, nên các nguyên tử Ag^0 không thể tồn tại độc lập, chúng có xu hướng liên kết lại với nhau tạo thành khối hoặc bị oxy hoá thành các hợp chất khác, vì vậy cần có giải pháp để ngăn chặn chúng liên kết lại với nhau và hoá giải năng lượng bề mặt giữa chúng, giúp chúng tồn tại độc lập bền vững trong dung dịch.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất gel nano Ag, chứ không phải dạng dung dịch nano Ag như nêu trên, áp dụng trong sản xuất nông nghiệp sạch và bền vững, giải quyết được các vấn đề tồn tại nêu trên.

Trong phương pháp sản xuất gel nano Ag theo sáng chế, tác giả sáng chế đã sử dụng polyme hữu cơ có nguồn gốc từ chế phẩm nông nghiệp. Polyme này chứa các nhóm như: (-OH), (-NH₂), (-CH₂OH) có khả năng tạo phối trí định vị ion Ag⁺ trước khi chuyển nó thành bạc nguyên tử Ag⁰. Trong điều kiện tự nhiên, các polyme hữu cơ không bền do dễ dàng bị vi khuẩn, nấm mốc tấn công và phân hủy, nhưng khi có mặt Ag⁰, nó lại là polyme khá bền do được Ag⁰ bảo vệ. Tỷ lệ Ag⁰ và polyme phù hợp sẽ tạo ra một nền (matrix) bền vững có tác động tương hỗ lẫn nhau, polyme bảo vệ Ag⁰ và Ag⁰ bảo vệ polyme. Khi sử dụng, gel nano Ag theo sáng chế có thể hòa tan, phân tán trong nước để diệt khuẩn hoặc dùng để tạo màng phủ polyme liên tục giúp bảo vệ vật nuôi và cây trồng khỏi môi trường vi khuẩn.

Phương pháp sản xuất gel nano Ag theo sáng chế bao gồm các bước:

chuẩn bị nguyên liệu A: nghiền vỏ tôm mà đã được làm sạch, khử muối, khử protein và sấy khô trong dung dịch xút đặc 40-50%, trong đó tỷ lệ khối lượng của xút đặc với vỏ tôm nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/5, thời gian nghiền nằm trong khoảng từ 3 đến 4 giờ tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 160°C, sau đó lọc và rửa sạch nhiều lần bằng nước để loại bỏ xút dư, thu được nguyên liệu A chứa chủ yếu là chitosan và chitin;

chuẩn bị dung dịch B: hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit, trong đó tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với dung dịch nước nằm trong khoảng từ 1/16 đến 1/8, khuấy đều ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 130°C trong thời gian từ 1,5 giờ đến 2 giờ với tốc độ khuấy từ 20 đến 40 vòng/phút, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch B dạng hồ tinh bột;

chuẩn bị dung dịch C: chưng cất bằng nhiệt tre tươi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180 đến 260°C, thu hồi và ngưng tụ khối, lọc cặn, thu được dung dịch C là dung dịch chưng cất đóng vai trò hòa tan nguyên liệu A và có tác dụng xua đuổi động vật gây hại;

chuẩn bị dung dịch D: hòa tan hoàn toàn Ag₂O tinh khiết trong dung dịch amoniac đậm đặc 25 - 28%, trong đó tỷ lệ khối lượng của Ag₂O với dung dịch amoniac nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/8, thu được dung dịch D trong suốt là dung dịch phức [Ag(NH₃)₂]₂O;

cho nguyên liệu A và dung dịch axit axetic 2% vào máy khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của nguyên liệu A với dung dịch axit axetic 2% nằm trong khoảng từ 2 đến 5%, tiến hành khuấy với tốc độ khuấy 3000 vòng/phút trong thời gian từ 15 đến 20 phút;

tiếp tục cho đồng thời dung dịch B và dung dịch C vào máy khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của dung dịch B được sử dụng so với nguyên liệu A được quy đổi theo tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô để tạo ra dung dịch B với vỏ tôm để chuẩn bị nguyên liệu A, trong đó tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với vỏ tôm này bằng khoảng 2/5, và tỷ lệ thể tích của dung dịch C với dung dịch B nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2, khuấy tiếp 10 đến 20 phút để thu được dung dịch đồng nhất;

tiếp tục cho từ từ toàn bộ dung dịch D vào máy khuấy và khuấy liên tục trong thời gian từ 2 giờ đến 3 giờ, trong đó tỷ lệ khối lượng của dung dịch D được sử dụng so với nguyên liệu A được quy đổi theo tỷ lệ khối lượng của Ag_2O để tạo ra dung dịch D so với vỏ tôm để chuẩn bị nguyên liệu A, trong đó tỷ lệ khối lượng của Ag_2O so với vỏ tôm này bằng khoảng 1/200, tiếp tục nhỏ từng giọt hydrazin hydrat vào dung dịch đang khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của hydrazin hydrat với Ag_2O nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,5, và tiếp tục khuấy 5 phút;

cho dung dịch thu được chảy qua ống thủy tinh nằm trong buồng UV với tốc độ nằm trong khoảng từ 4 đến 6 lít/phút, thu được gel nano Ag; và

giữ gel nano Ag thu được trong đồ chứa có mặt thoáng để khí N_2 thoát ra hoàn toàn trước khi đóng chai.

Theo một phương án, ở bước chuẩn bị nguyên liệu A, tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của xút đặc với vỏ tôm là 1/7 và thời gian nghiền là 4 giờ tại nhiệt độ 120°C .

Theo một phương án, ở bước chuẩn bị dung dịch B, tốt hơn nếu hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit với tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với dung dịch nước là 1/10, sau đó khuấy đều ở nhiệt độ 120°C trong 2 giờ.

Theo một phương án, ở bước chuẩn bị dung dịch D, tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của Ag_2O với dung dịch amoniac là 1/8.

Gel nano Ag thu được bởi phương pháp theo sáng chế chứa các hạt nano Ag có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 3 đến 35 nm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ minh họa phương pháp sản xuất gel nano Ag theo sáng chế.

Hình 2 là phổ hấp thụ UV-Vis của gel nano Ag thu được ở Ví dụ 1 trong dung môi nước.

Hình 3 là ảnh TEM phân bố hạt nano Ag trong gel thu được ở Ví dụ 1.

Hình 4 là ảnh TEM phân bố hạt nano Ag trong gel thu được ở Ví dụ 1 sau khi để 180 ngày.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, phương pháp sản xuất gel nano Ag theo sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết có dựa vào Hình 1.

Nguyên liệu:

Nguyên liệu chính: vỏ tôm đã được làm sạch, khử muối, khử protein và sấy khô, tinh bột ngô ($C_6H_{10}O_5$)_n, dung dịch chung cất từ tre hoặc dung dịch chung cất từ xenluloza, Ag_2O tinh khiết 99,99%.

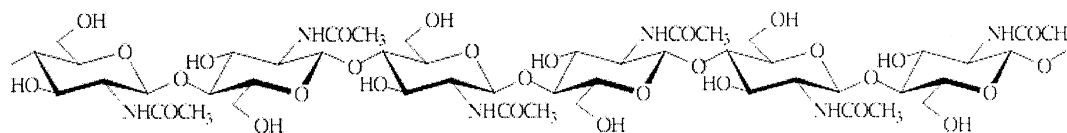
Các hoá chất hỗ trợ không tham gia vào sản phẩm: xút đặc (NaOH) 40 - 50%, etylen oxit, amoniac đậm đặc trong dung dịch ($(NH_3).H_2O$ 25-28%), hydrazin hydrat ($NH_2NH_2.H_2O$ 50%).

Để thuận tiện cho việc hiểu rõ sáng chế, sau đây, mỗi bước thực hiện của phương pháp sản xuất gel nano Ag theo sáng chế và các phương án của nó sẽ được mô tả lần lượt.

Chuẩn bị nguyên liệu

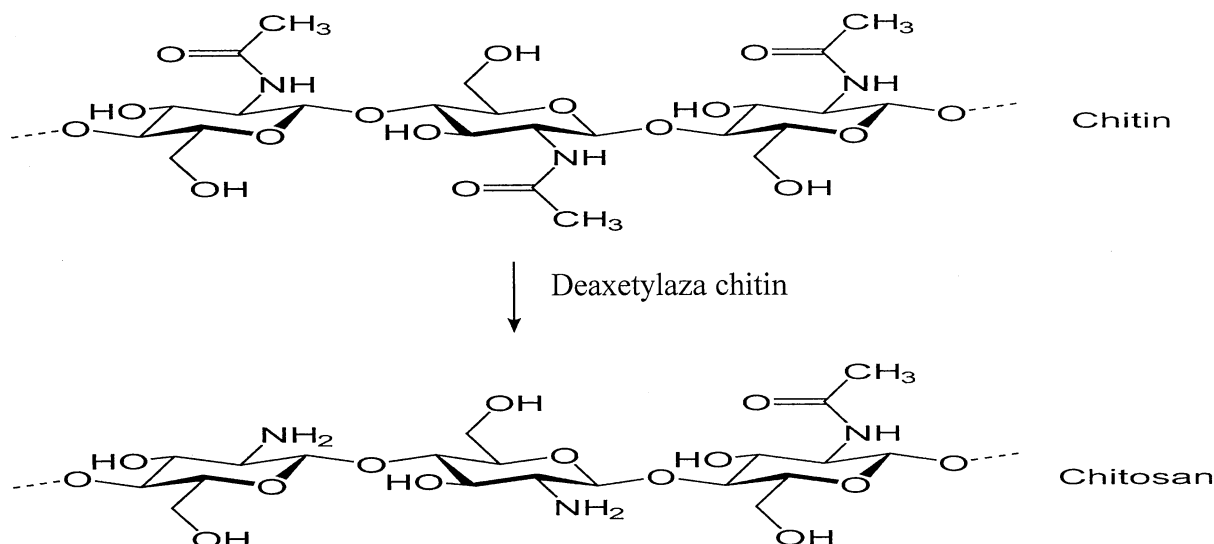
Chuẩn bị nguyên liệu A: nghiền vỏ tôm mà đã được làm sạch, khử muối, khử protein và sấy khô trong dung dịch xút đặc 40-50%, trong đó tỷ lệ khối lượng của xút đặc với vỏ tôm nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/5, thời gian nghiền nằm trong khoảng từ 3 đến 4 giờ tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 160°C, sau đó lọc và rửa sạch nhiều lần bằng nước để loại bỏ xút dư, thu được nguyên liệu A chủ yếu chứa chitosan và chitin. Theo một phương án, tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của xút đặc với vỏ tôm là 1/7 và thời gian nghiền là 4 giờ tại nhiệt độ 120°C.

Trong bước chuẩn bị nguyên liệu A, vỏ tôm trước tiên được làm sạch, khử muối bằng axit HCl loãng có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1%, và tẩy sạch protein bởi xút loãng có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1%, sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất đến khi pH = 7, rồi mang đi phơi hoặc sấy khô đến khi đạt độ ẩm <1%. Vỏ tôm sau khi được làm sạch có thành phần chính còn lại là chitin. Chitin là polysacarit tự nhiên có trữ lượng khá lớn, là thành phần chính của vỏ tôm và một số động vật giáp xác. Chitin có cấu tạo mạch thẳng gồm các mắt xích N –Acetyl-D-Glucosamin với liên kết beta(1-4).



Chitin

Quá trình nghiền vỏ tôm trong xút đặc, trong điều kiện gia nhiệt là quá trình khử nhóm axetyl tạo ra chitosan



Sau khi lọc và rửa sạch nhiều lần thu được nguyên liệu A chứa chủ yếu là hỗn hợp chitin và chitosan. Trong phân tử của chitin và chitosan có chứa các nhóm chức -OH, -NHCOCH₃ trong các mắt xích N-axetyl-D-glucosamin, và nhóm -OH, nhóm -NH₂ trong các mắt xích D-glucosamin, có nghĩa là chúng vừa là ancol vừa là amin và vừa là amit. Trong nguyên liệu A, chitosan chiếm 80-85%. Chitosan có tác dụng phân huỷ sinh học dễ dàng hơn chitin, có khả năng diệt một số loại nấm trong nông nghiệp, dễ dàng điều chỉnh độ ẩm, có khả năng hòa tan tốt trong axit loãng. Chitin và chitosan và các dẫn xuất của nó là polyme thiên nhiên có hoạt tính sinh học, với những tính năng đặc biệt mà nhiều polysacarit khác không có như: tính hòa hợp sinh học, phân huỷ sinh học, tính kháng khuẩn, kháng nấm, khả năng kích thích sinh trưởng cho cây trồng. Do đó, nó đã được nghiên cứu ứng dụng trong y học, mỹ phẩm, công nghệ thực phẩm, nông nghiệp và công nghệ môi trường. Hỗn hợp chitin và chitosan không chỉ mở rộng phạm vi hoạt động kháng nấm, kháng khuẩn mà còn làm đa dạng hoá những nhóm chức giúp khi kết hợp với những nguyên liệu khác dễ dàng hơn. Đây là ưu điểm của nguyên liệu A.

Chuẩn bị dung dịch B: hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit, trong đó tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với dung dịch nước nằm trong khoảng từ 1/16

đến 1/8, khuấy đều ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 130°C trong thời gian từ 1,5 giờ đến 2 giờ với tốc độ khuấy từ 20 đến 40 vòng/phút, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch B dạng hồ tinh bột. Trong bước này, nồng độ của dung dịch nước của etylen oxit nằm trong khoảng từ 1 đến 5%, tốt hơn là 2%. Theo một phương án, tốt hơn nếu hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit với tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với dung dịch nước là 1/10, sau đó khuấy đều ở nhiệt độ 120°C trong 2 giờ với tốc độ khuấy là 30 vòng/phút.

Chuẩn bị dung dịch C: chưng cất bằng nhiệt tre tươi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180 đến 260°C, thu hồi và ngưng tụ khối, lọc cặn, thu được dung dịch C là dung dịch chưng cất từ tre. Theo phương án khác, dung dịch C có thể là dung dịch chưng cất từ xenluloza, chẳng hạn từ gỗ hoặc rơm rạ, thu được bằng cách chưng cất bằng nhiệt xenluloza ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180 đến 260°C như nêu trên. Trong dung dịch chưng cất từ tre tươi có chứa các hợp chất hữu cơ tan trong nước, như axit axetic, axit formic, axit propanoic, axit butanoic, axit propenoic, 2-hydroxyl axetic, axit furancacboxylic, metanol, allyl alcohol, keton, aldehyt, các este, hợp chất của phenol, lacton, naphtalen. Sự có mặt của dung dịch C cung cấp một lượng nhỏ axit hữu cơ đóng vai trò hòa tan chitosan với đa dạng các thành phần axit tạo ra nhiều loại cầu nối mạch các chuỗi polyme của chitin, chitosan và tinh bột tạo ra một polyme mới có nhiều ưu điểm tổng hợp của cả ba dạng polyme đơn lẻ này, giúp mở rộng được ứng dụng của sản phẩm. Ngoài ra dung dịch C còn có một đặc tính là có mùi và vị đặc trưng có thể xua đuổi côn trùng, sâu, mọt, bọ cánh cứng, v.v..

Chuẩn bị dung dịch D: hòa tan hoàn toàn Ag_2O tinh khiết trong dung dịch amoniac đậm đặc có nồng độ từ 25 đến 28%, trong đó tỷ lệ khối lượng của Ag_2O với dung dịch amoniac nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/8, thu được dung dịch D trong suốt. Dung dịch D trong suốt chính là dung dịch phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]_2\text{O}$. Theo một phương án, tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của Ag_2O với dung dịch amoniac là 1/8. Bước chuẩn bị dung dịch D là bước tạo được ion Ag^+ tan trong nước và phân bố đều nhất trong dung dịch mà không chứa các ion không mong muốn khác.

Tiến hành phản ứng:

Cho nguyên liệu A và dung dịch axit axetic 2% vào máy khuấy, tỷ lệ khối lượng của nguyên liệu A với dung dịch axit axetic 2% nằm trong khoảng từ 2 đến 5%, tiến hành khuấy với tốc độ khuấy 3000 vòng/phút trong thời gian từ 15 đến 20 phút.

Tiếp tục cho đồng thời dung dịch B và dung dịch C vào máy khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của dung dịch B được sử dụng so với nguyên liệu A được quy đổi theo tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô để tạo ra dung dịch B với vỏ tôm để chuẩn bị nguyên liệu A, trong đó tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với vỏ tôm này bằng khoảng 2/5, và tỷ lệ thể tích của dung dịch C với dung dịch B nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2, khuấy tiếp 10 đến 20 phút để thu được dung dịch đồng nhất. Theo một phương án, tốt hơn nếu tỷ lệ thể tích của dung dịch C với dung dịch B bằng 1.

Tiếp tục cho từ từ toàn bộ dung dịch D vào máy khuấy và khuấy liên tục trong thời gian từ 2 giờ đến 3 giờ để tạo ra liên kết phối trí của ion $[Ag^+]$ với các nhóm chức trong dung dịch, trong đó tỷ lệ khối lượng của dung dịch D được sử dụng so với nguyên liệu A được quy đổi theo tỷ lệ khối lượng của Ag_2O để tạo ra dung dịch D so với vỏ tôm để chuẩn bị nguyên liệu A, trong đó tỷ lệ khối lượng của Ag_2O so với vỏ tôm này bằng khoảng 1/200, tiếp tục nhỏ từng giọt hydrazin hydrat vào dung dịch đang khuấy cho đến khi hết lượng hydrazin hydrat cần thiết, trong đó tỷ lệ khối lượng của hydrazin hydrat được sử dụng so với Ag_2O nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,5, tiếp tục khuấy 5 phút. Theo một phương án, tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của hydrazin hydrat được sử dụng so với Ag_2O bằng 5.

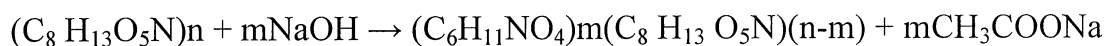
Cho dung dịch thu được chảy qua ống thủy tinh trong buồng UV với tốc độ nằm trong khoảng từ 4 đến 6 lít/phút, thu được gel nano Ag. Buồng UV được sử dụng trong bước này bao gồm hai hoặc nhiều đèn, mỗi đèn có công suất nằm trong khoảng từ 75 đến 100W. Theo một phương án khác, dung dịch thu được, thay vì cho đi qua ống thủy tinh trong buồng UV, được cho qua xung siêu tần.

Gel nano Ag thu được được giữ trong đồ chứa có mặt thoáng để khí N_2 thoát ra hoàn toàn trước khi được đóng chai. Thời gian giữ có thể là từ 4 đến 5 giờ.

Gel nano Ag thu được bởi quy trình theo sáng chế có kích thước hạt nano Ag nằm trong khoảng từ 3 đến 35nm. Khi sử dụng, có thể pha loãng gel nano Ag thu được đến 1 ppm.

Một số phản ứng chính xảy ra trong quá trình sản xuất gồm:

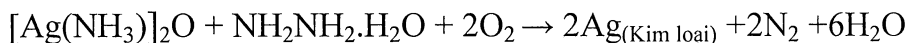
1. Phản ứng của chitin với xút trong điều kiện nhiệt độ tạo ra chitosan.



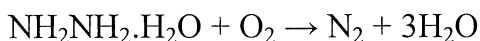
2. Phản ứng hoà tan oxit bạc trong amoniac



3. Phản ứng khử ion bạc thành bạc nano kim loại



4. Phản ứng phân huỷ hydrazin hydrat dư



Phản ứng này xảy ra trong giai đoạn giữ gel nano Ag trong bình chứa có mặt thoáng, có sự tiếp xúc oxy trong không khí. Phản ứng này còn có ý nghĩa làm cạn kiệt oxy hoà tan trong gel sau khi kết thúc quy trình sản xuất và đóng trong chai kín, giúp làm tăng thời gian bảo quản của sản phẩm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Điều chế 10 lít gel nano Ag nồng độ 100 ppm

Chuẩn bị nguyên liệu A: cân 200g vỏ tôm đã được khử muối và protein và có độ ẩm < 1% đổ vào máy nghiền trộn; cho tiếp 30g xút đặc 50% khối lượng vào máy nghiền trộn; gia nhiệt; nghiền liên tục trong thời gian 4 giờ tại 120°C; lọc và rửa nhiều lần cho đến khi dung dịch nước rửa đạt độ pH = 7, thu được nguyên liệu A chủ yếu chứa chitosan và chitin.

Chuẩn bị dung dịch B: hòa tan 16g etylen oxit vào 800ml nước sạch đun ấm đến 50°C, cân 80g tinh bột ngô hòa tan vào dung dịch nước nêu trên; khuấy đều với tốc độ 30 vòng/phút và gia nhiệt tại 120°C liên tục trong 2 giờ; sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch B dạng hồ tinh bột.

Chuẩn bị dung dịch C: lấy 800ml dung dịch chung cất từ tre thu được từ phương pháp chung cất bằng nhiệt tre tươi tại nhiệt độ 250°C.

Chuẩn bị dung dịch D: cân 1,08 g Ag₂O tinh khiết hòa tan trong 8,6 ml dung dịch amoniac 28%.

Pha 5 lít dung dịch axit axetic 2% cho vào máy khuấy, đưa toàn bộ nguyên liệu A là bột vỏ tôm đã được nghiền và lọc vào máy khuấy và tiến hành khuấy với tốc độ 3000 vòng/phút trong 20 phút.

Trộn lẫn dung dịch C với dung dịch B đã nguội, sau đó đổ hỗn hợp này vào máy khuấy và tiếp tục khuấy 15 phút.

Tiếp tục cho từ từ toàn bộ dung dịch D vào máy khuấy, thêm nước sạch đủ 10 lít và thực hiện khuấy liên tục trong 2 giờ. Lấy 5,4 ml hydrazin hydrat nhỏ từng giọt vào dung dịch đang khuấy, khuấy tiếp 5 phút rồi dừng lại.

Cho dung dịch thu được chảy qua thiết bị chiếu UV gồm 2 đèn, mỗi đèn có công suất 90W với lưu lượng 6 lít/phút, thu được gel nano Ag có nồng độ Ag bằng 100ppm.

Giữ gel nano Ag thu được trong thùng chứa không đầy nắp trong 5 giờ, sau đó tiến hành đóng chai.

Ví dụ 2: Kiểm tra kích thước, khả năng tạo màng và tính ổn định của gel nano Ag

a. Phương pháp

- Dùng kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-100CXII với điều kiện thử nghiệm là độ phóng đại điện áp 80 KV và độ phân giải 0,34 nm để tiến hành quan sát kích thước và phân bố của các hạt nano trong gel nano Ag thu được từ Ví dụ 1 khi vừa được tạo ra và sau khi lưu trữ 180 ngày.

- Tạo màng phủ trên một bề mặt để quan sát khả năng tạo màng bằng cách phun phủ.

b. Kết quả

Đối với các mẫu gel nano Ag mới được tạo ra, đường kính của tất cả các hạt bạc chứa trong đó là dưới 25 nm, đường kính hạt trung bình là 20 nm.

Đối với gel được lưu trữ sau 180 ngày, đường kính của tất cả các hạt bạc chứa trong đó được duy trì dưới 25 nm, kích thước hạt trung bình là 20 nm.

Khi sử dụng gel nano Ag thu được ở Ví dụ 1 với nồng độ pha loãng 10 lần, thì sau khi phun ướt lên bề mặt và để khô, có thể quan sát được màng bằng mắt thường. Với nồng độ pha loãng 5 lần, có thể tách màng ra khỏi bề mặt mà không bị rách.

c. Kết luận

Gel nano Ag thu được từ Ví dụ 1 có chứa các hạt nano Ag với kích thước dưới 25 nm và rất ổn định sau khi lưu trữ 180 ngày ở nhiệt độ phòng, các hạt nano Ag không bị kết tụ. Gel nano Ag thu được là ổn định và phù hợp để sử dụng trong nông nghiệp.

Ví dụ 3: Thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn của gel nano Ag

a. Phương pháp

Pha loãng gel nano Ag thu được từ Ví dụ 1 đến nồng độ 1 ppm, sau đó ủ trên các chủng vi sinh vật thử nghiệm là: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Candidia albicans*, *Bacillus subtilis*, và *Mycobacterium tuberculosis*.

b. Kết quả

Tỷ lệ giết chết vi sinh vật là 99,99% ($1,78 \times 10^6$ cfu/mu) sau khi ủ 2 phút bằng gel nano Ag thu được từ Ví dụ 1 đã được pha loãng đến nồng độ bằng 1 ppm.

c. Kết luận

Gel nano Ag theo sáng chế là tác nhân kháng khuẩn hiệu quả, thậm chí ở nồng độ pha loãng đến 1ppm. Do vậy, cần hiểu rằng sáng chế bao gồm cả các sản phẩm gel nano Ag ở hầu hết các nồng độ khác nhau được sử dụng để ứng dụng trong sản xuất nông nghiệp

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Gel nano Ag đóng vai trò là chất phòng và diệt khuẩn phổ rộng cho môi trường chăn nuôi và trồng trọt, từ đó có thể bảo vệ vật nuôi và cây trồng từ môi trường sống, không đợi bệnh dịch, sâu bệnh xuất hiện mới sử dụng thuốc điều trị. Sản phẩm có khả năng tạo màng mỏng cỡ nanomet để ngăn cách không cho vi khuẩn vượt qua, nhưng không làm ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng, vật nuôi. Màng này không có tác dụng tiêu diệt sâu và côn trùng, nhưng có thể che lấp mùi vị tạo ra hương vị ám ảnh các sinh vật này để chúng không phá hỏng màng, tạo điều kiện cho vi khuẩn và nấm bệnh xâm nhập qua.

Cụ thể:

- Gel nano Ag theo sáng chế có thể dùng trong trồng trọt để xử lý vi khuẩn, nấm bệnh từ xử lý hạt giống, bảo vệ cây trồng, bảo vệ trái cây liên tục trong quá trình phát triển và bảo quản sau thu hoạch, nên chúng có thể thay thế hoặc hạn chế sử dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật có tác hại tới môi trường, giúp tăng năng suất và chất lượng cho cây trồng.

- Gel nano Ag theo sáng chế có thể được dùng như một loại kháng sinh phổ rộng để phòng và diệt vi khuẩn, virus gây bệnh cho chăn nuôi gia súc, gia cầm do chúng có khả năng tạo màng ngăn để cách ly nguồn bệnh và khử mùi trường trại tạo môi trường sạch cho chăn nuôi.

- Gel nano Ag theo sáng chế có khả năng diệt khuẩn, tạo màng lắng keo tụ, khử sulfua, diệt nguồn gây bệnh, làm sạch và bảo vệ môi trường nước cho nuôi thủy sản: nuôi tôm, nuôi cá, nuôi ngao, v.v..

- Đặc biệt, gel nano Ag theo sáng chế có nguồn gốc tự nhiên, không chứa thành phần độc hại khó kiểm soát. Với công nghệ nano, có thể phát huy tối đa hiệu quả sử dụng của hoạt chất, nên lượng hoạt chất dư thừa rất nhỏ không gây hậu quả có hại.

- Với việc sử dụng công nghệ nano kết hợp với chế phẩm nông nghiệp, nên gel nano Ag theo sáng chế tiêu tốn nguồn nguyên liệu ít nhất; giá thành rẻ, dễ sử dụng và dễ dàng áp dụng trên quy mô lớn.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Phương pháp sản xuất gel nano Ag bao gồm các bước:**

chuẩn bị nguyên liệu A: nghiền vỏ tôm mà đã được làm sạch, khử muối, khử protein và sấy khô trong dung dịch xút đặc 40-50%, trong đó tỷ lệ khối lượng của xút đặc với vỏ tôm nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/5, thời gian nghiền nằm trong khoảng từ 3 đến 4 giờ tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 160°C, sau đó lọc và rửa sạch nhiều lần bằng nước để loại bỏ xút dư, thu được nguyên liệu A chứa chủ yếu là chitosan và chitin;

chuẩn bị dung dịch B: hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit, trong đó tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với dung dịch nước nằm trong khoảng từ 1/16 đến 1/8, khuấy đều ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 130°C trong thời gian từ 1,5 giờ đến 2 giờ với tốc độ khuấy từ 20 đến 40 vòng/phút, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch B dạng hồ tinh bột;

chuẩn bị dung dịch C: chưng cất bằng nhiệt tre tươi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180 đến 260°C, thu hồi và ngưng tụ khối, lọc cặn, thu được dung dịch C là dung dịch chưng cất đóng vai trò hòa tan nguyên liệu A và có tác dụng xua đuổi động vật gây hại;

chuẩn bị dung dịch D: hòa tan hoàn toàn Ag_2O tinh khiết trong dung dịch amoniac đậm đặc 25 - 28%, trong đó tỷ lệ khối lượng của Ag_2O với dung dịch amoniac nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/8, thu được dung dịch D trong suốt là dung dịch phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]_2\text{O}$;

cho nguyên liệu A và dung dịch axit axetic 2% vào máy khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của nguyên liệu A với dung dịch axit axetic 2% nằm trong khoảng từ 2 đến 5%, tiến hành khuấy với tốc độ khuấy 3000 vòng/phút trong thời gian từ 15 đến 20 phút;

tiếp tục cho đồng thời dung dịch B và dung dịch C vào máy khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của dung dịch B được sử dụng so với nguyên liệu A được quy đổi theo tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô để tạo ra dung dịch B với vỏ tôm để chuẩn bị nguyên liệu A, trong đó tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với vỏ tôm này bằng khoảng 2/5, và tỷ lệ thể tích của dung dịch C với dung dịch B nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2, khuấy tiếp 10 đến 20 phút để thu được dung dịch đồng nhất;

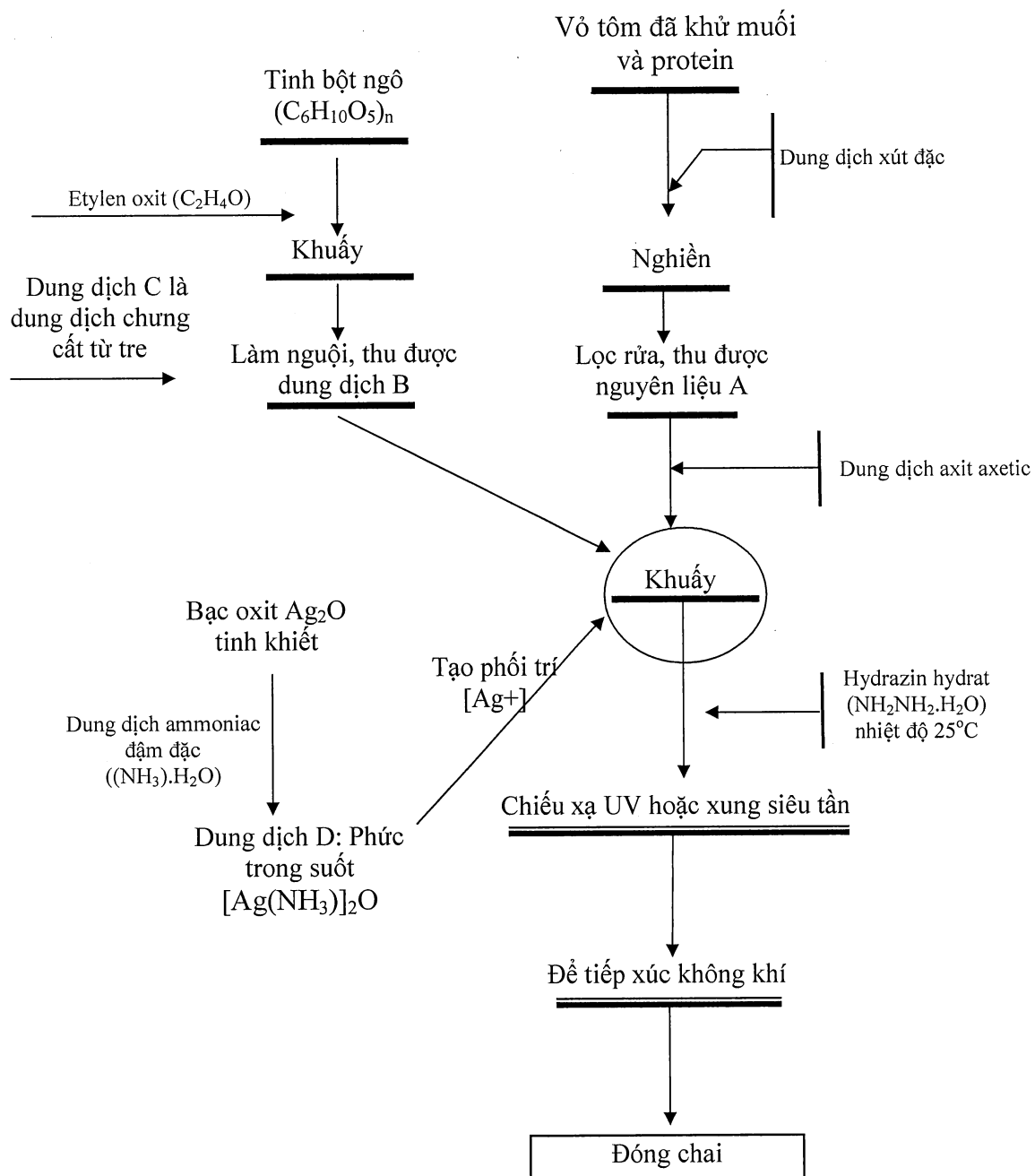
tiếp tục cho từ từ toàn bộ dung dịch D vào máy khuấy và khuấy liên tục trong thời gian từ 2 giờ đến 3 giờ, trong đó tỷ lệ khối lượng của dung dịch D được sử dụng so với

nguyên liệu A được quy đổi theo tỷ lệ khối lượng của Ag_2O để tạo ra dung dịch D so với vỏ tôm để chuẩn bị nguyên liệu A, trong đó tỷ lệ khối lượng của Ag_2O so với vỏ tôm này bằng khoảng 1/200, tiếp tục nhỏ từng giọt hydrazin hydrat vào dung dịch đang khuấy, trong đó tỷ lệ khối lượng của hydrazin hydrat với Ag_2O nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,5, và tiếp tục khuấy 5 phút;

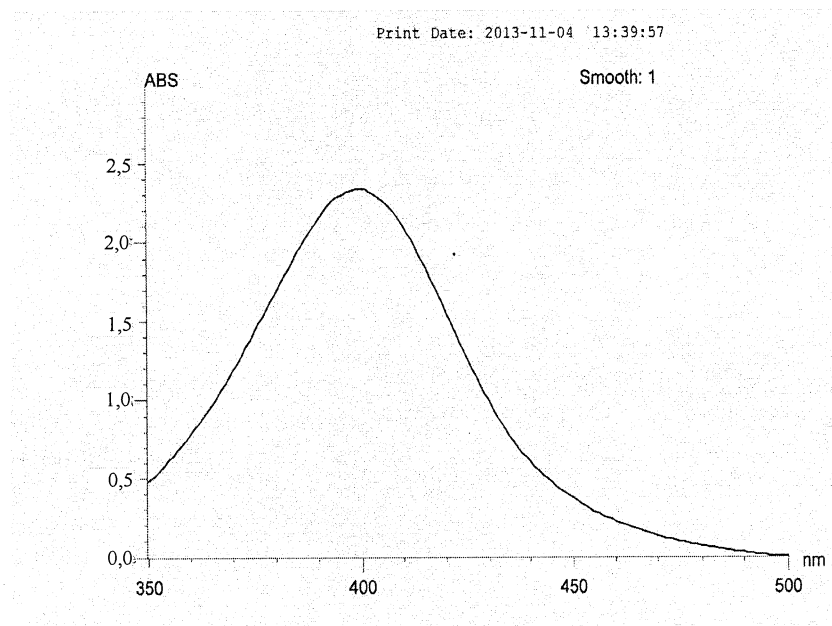
cho dung dịch thu được chảy qua ống thủy tinh nằm trong buồng UV với tốc độ nằm trong khoảng từ 4 đến 6 lít/phút, thu được gel nano Ag; và

giữ gel nano Ag thu được trong đồ chứa có mặt thoáng để khí N_2 thoát ra hoàn toàn trước khi đóng chai.

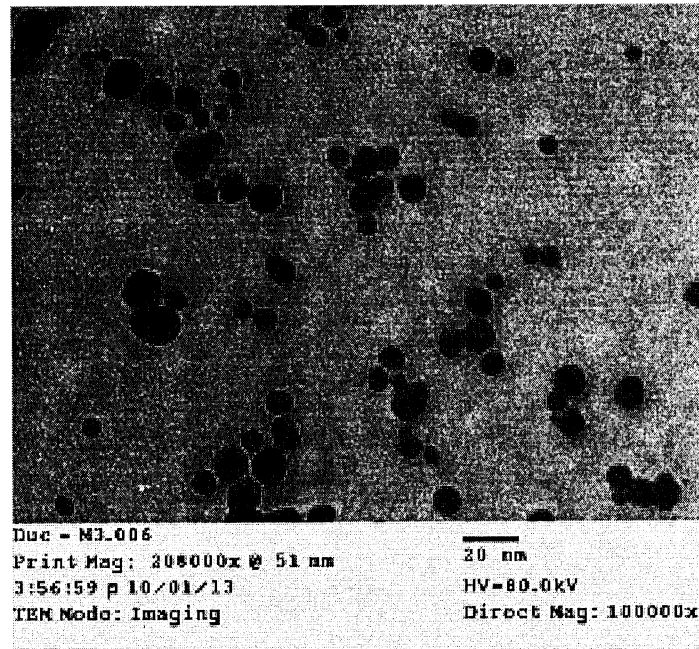
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước chuẩn bị nguyên liệu A, tỷ lệ khối lượng của xút đặc với vỏ tôm là 1/7 và thời gian nghiền là 4 giờ tại nhiệt độ 120°C .
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước chuẩn bị dung dịch B, tiến hành hòa tan tinh bột ngô trong dung dịch nước của etylen oxit với tỷ lệ khối lượng của tinh bột ngô với nước là 1/10, sau đó khuấy đều ở nhiệt độ 120°C trong 2 giờ.
4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước chuẩn bị dung dịch D, tỷ lệ khối lượng của Ag_2O với dung dịch amoniac là 1/8.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước cho đồng thời dung dịch B với dung dịch C, tỷ lệ thể tích của dung dịch C với dung dịch B là 1.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó gel nano Ag thu được chứa các hạt nano Ag có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 3 đến 35 nm.
7. Gel nano Ag thu được từ phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.



Hình 1

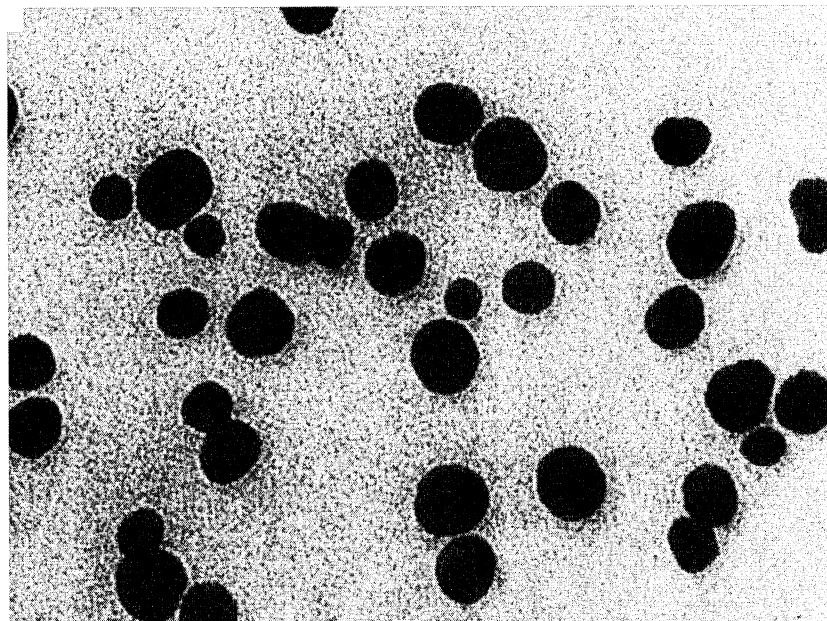


Hình 2



Hình 3

20048



Duc C12-003

Print Mag: 208000x @ 51 mm

11:42:29 a 11/07/13

TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 100000x

Hình 4