



(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)



1-0024799

(51)⁷ C05D 9/02

(13) B

(21) 1-2018-00648

(22) 12/02/2018

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/10/2018 367A

(76) HÀ PHƯƠNG THƯ (VN)

Nhà 9, ngõ 252, gác 53 Tây Sơn, quận Đống Đa, thành phố Hà Nội

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU XÓP HYDROXYAPATIT MANG
PHÂN BÓN VI LƯỢNG VÀ VẬT LIỆU XÓP HYDROXYAPATIT MANG PHÂN
BÓN VI LƯỢNG THU ĐƯỢC THEO PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến đến phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit (HA) mang phân bón vi lượng. Cụ thể, vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng thu được theo phương pháp của sáng chế bao gồm Fe với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Zn với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Ag với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano vi lượng có kích thước dưới 10nm nằm trên các hạt nano HA có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm. Vật liệu theo sáng chế có khả năng giữ nước tốt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit (HA) mang phân bón vi lượng và vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng thu được theo phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật sáng chế

Trong nhiều thập kỷ qua, việc sử dụng phân bón để cung cấp các dưỡng chất thiết yếu cho cây trồng đã giúp gia tăng gấp đôi sản lượng lương thực thế giới. Tuy nhiên, mức độ sử dụng ngày càng tăng với tốc độ chóng mặt. Trong khi đó hiệu quả cây trồng sử dụng phân bón rất thấp, đồng thời áp lực từ các quy định của Nhà nước về phân bón ngày càng khắt khe do tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng trầm trọng bởi dư lượng phân bón gây ra ảnh hưởng tiêu cực đến tình trạng biến đổi khí hậu. Kinh nghiệm sử dụng phân bón chỉ ra rằng nhược điểm chung của các loại phân bón lưu thông rộng rãi trên thị trường là một phần đáng kể các thành phần dinh dưỡng trong đó như nitơ (N), phospho (P) và kali (K) thường tan vào trong đất với khối lượng nhiều hơn cây yêu cầu. Hơn nữa, các loại phân bón này thường không đủ liều lượng do phần lớn chúng bị rửa trôi khỏi đất (50-70%) trước khi cây được sử dụng. Hậu quả của quá trình này là sự ô nhiễm nghiêm trọng cũng như phá vỡ hệ sinh thái nông nghiệp, đất trồng trở nên chai sạn, bạc màu.

Một vấn đề tiếp theo cần lưu ý trong quá trình sử dụng phân bón là ngoài các nguyên tố đa lượng như N, P, K, cây trồng cần rất nhiều nguyên tố dinh dưỡng khác với lượng ít hơn như Ca, Mg, v.v., hoặc vi lượng như Fe, B, Zn, v.v., để đảm bảo được năng suất cũng như chất lượng nông sản. Các nguyên tố vi lượng thường là

thành phần không thể thiếu được của hầu hết các enzym. Chúng hoạt hóa cho các enzym này trong các quá trình trao đổi chất của cơ thể. Các nguyên tố vi lượng như: bo (B), mangan (Mn), đồng (Cu), sắt (Fe), molybden (Mo), coban (Co), v.v., còn liên kết với các chất hữu cơ tạo thành phức chất hữu cơ - kim loại (hợp chất cơ kim). Những hợp chất này có vai trò hết sức quan trọng trong các quá trình trao đổi chất của cây. Tính chất của các phức chất khác biệt với tính chất của các thành phần cấu tạo nên nó. Phức chất có thể tham gia vào các phản ứng mà các thành phần của nó không thể tham gia được. Ví dụ như axit boric tạo nên phức chất với hàng loạt các chất là thành phần cấu tạo nên tế bào như: fructoza, galactoza, glucoza, arabinoza, mannoza, riboza, v.v.. Nguyên tố B tạo nên phức chất với adenosin triphosphat (ATP - Adenosine triphosphate) - được gọi là đồng tiền năng lượng của tế bào, phức chất này dưới tác dụng của ánh sáng, tách gốc axit phosphoric dễ dàng hơn khi chỉ có ATP.

Nhiều nghiên cứu cho rằng khi kết hợp với các hợp chất hữu cơ, hoạt tính của các nguyên tố vi lượng tăng gấp hàng trăm, hàng nghìn, thậm chí hàng triệu lần so với trạng thái ion của nó. Chẳng hạn như trong phức chất, Fe không những liên kết với bốn vòng pyron mà còn cả với protein đặc thù, nên hoạt tính của nó tăng lên hàng chục triệu lần. Viện sĩ Oparin đã chỉ ra rằng 1mg Fe liên kết trong phức chất tương đương với tác động xúc tác của 10 tấn Fe vô cơ. Cũng như vậy, Co trong cobalamin (vitamin B₁₂) có khả năng phản ứng mạnh gấp hàng nghìn lần Co vô cơ. Phức chất hữu cơ - Cu có khả năng phân giải H₂O₂ nhanh hơn hàng triệu lần so với CuSO₄ hay CuCl₂. Vấn đề các phức chất hữu cơ - kim loại đã có ý nghĩa đặc biệt do việc khám phá ra khả năng sử dụng các hợp chất nội phức (chelate) vào chống bệnh do thiếu Fe, cũng như các bệnh thiếu các nguyên tố vi lượng khác. Người ta đã sử dụng chelat - Fe (Fe - EDTA: Fe - ethylen diamin tetraacetic) để chống bệnh vàng lá rất nguy hiểm ở thực vật do thiếu Fe gây ra. Sau đó là các dạng chelat khác như: Cu-EDTA, Zn-EDTA, Mn-EDTA, Mo-EDTA, v.v., là những loại phân vi lượng đặc biệt

bón qua lá. Gần đây người ta đã phát hiện thấy các hợp chất EDTA có tác động giống như chất điều hòa sinh trưởng. Ví dụ như trong thí nghiệm với mầm lúa mì, dùng EDTA với liều lượng 10^{-5} M sau 19 giờ có tác dụng như 10^{-5} M axit β indol axetic (AIA).

Các nguyên tố vi lượng là cơ sở của sự sống, vì hầu hết các quá trình tổng hợp và chuyển hóa các chất được thực hiện nhờ các enzym, mà trong thành phần của các enzym đó đều có các nguyên tố vi lượng. Hiện nay đã biết khoảng 1000 hệ enzym và khoảng 1/3 số hệ enzym này được hoạt hóa bằng các kim loại. Học thuyết enzym - kim loại (metalloenzym) đã trở thành một trong những vấn đề trung tâm của hóa sinh học và sinh lý học hiện đại. Kim loại tạo thành phức chất với protein đã có được những tính chất mới. Chẳng hạn sự oxi hóa axit ascorbic được xúc tiến nhanh gấp 1000 lần nhờ enzym ascorbat- oxidaza chứa Cu. Protein của các hệ enzym có thể tạo nên các phức chất hữu cơ - kim loại với các nguyên tố vi lượng, bởi vì nhiều axit amin có thể tạo thành các phức hợp với kim loại (chelate) thông qua các nhóm carboxyl hoặc nhóm amin.

Ngoài ra, Zn còn có vai trò quan trọng trong quá trình sinh tổng hợp các hợp chất dạng auxin, vì Zn có liên quan đến hàm lượng triptophan (axit amin tiền thân của quá trình sinh tổng hợp AIA). Khi thiếu Zn thì cường độ tổng hợp triptophan từ indol và xerin bị kìm hãm. Zn còn có tác dụng phối hợp với nhóm gibberellin. Mn có tác động trợ lực cho hoạt động của nhóm auxin. Mn có tác động đặc hiệu đến hoạt tính của auxin oxidaza. B cũng có tác động tích cực đến quá trình sinh tổng hợp auxin. B còn có tác dụng thúc đẩy việc vận chuyển các chất điều hòa sinh trưởng.

Các nguyên tố có ảnh hưởng đến tính chịu mặn của cây là Mn, B, Zn, Al, Cu, Mo... chúng làm giảm tính thấm của chất nguyên sinh đối với Cl; làm tăng tốc độ xâm nhập P, Ca, K và tăng tích lũy các chất có tác động bảo vệ (như globulin, albumin). B, Mn, Al, Cu bón vào cây hay phun lên lá đã làm tăng độ nhớt và hàm

lượng các keo ưa nước ở lá trong điều kiện đất mặn, làm tăng lượng nước liên kết và khả năng giữ nước của lá. B, Mn, Al ảnh hưởng đến tính chịu mặn vì chúng làm hàm lượng các loại glucit hòa tan trong lá tăng lên, đảm bảo áp suất thẩm thấu để cung cấp nước cho tế bào và làm ổn định hệ keo của nguyên sinh chất. Trong điều kiện mặn vừa phải độ bền của chlorophin liên kết với protein trong lục lạp tăng lên mạnh mẽ, làm tăng tính chống chịu của hệ chlorophin protein nhờ có Mn, Co, Mo, Cu.

Hạn hán thúc đẩy các quá trình thủy phân trong cây, làm yếu quá trình tổng hợp protid và dẫn tới sự tích lũy nhiều axit amin tự do làm kìm hãm quá trình sinh trưởng của cây. Al, Co, Mo có ảnh hưởng tích cực đến khả năng chịu hạn nhờ chúng có thể duy trì các quá trình lỏng hợp protein cao trong điều kiện bất lợi này. B, Zn, Cu, Mo, Co, Al... hưởng tốt đến sự tổng hợp, chuyển hóa và vận chuyển glucit từ lá về cơ quan dự trữ là một trong những nguyên nhân chủ yếu để nâng cao tính chịu hạn và chịu nóng của cây, đặc biệt trong thời kỳ khủng hoảng.

Các nguyên tố vi lượng có tác dụng sâu sắc và nhiều mặt đối với quá trình quang hợp. Sinh tổng hợp chlorophin không những cần có Fe, Mg mà còn cần tập trung trong lục lạp cả Mn, Cu. Các nguyên tố Co, Cu, Zn, Mo có ảnh hưởng đến độ bền vững của chlorophin. Các nguyên tố Zn, Co có tác dụng tốt đến sự tổng hợp caretenoit. Nói chung các nguyên tố vi lượng có ảnh hưởng tích cực đến hàm lượng và trạng thái các nhóm sắc tố của cây, đến số lượng và kích thước của lục lạp. Các nguyên tố vi lượng là thành phần cấu trúc hoặc tác nhân hoạt hóa các enzym tham gia trực tiếp trong pha sáng cũng như pha tối của quá trình quang hợp, do đó tác động rõ rệt đến cường độ quang hợp và thành phần của sản phẩm quang hợp. Hiện nay đã biết rất rõ vai trò của các enzym và các protein chứa Fe (các cytocrom, feredoxin) và chứa Cu (plastoxiamin) trong các chuỗi truyền điện tử của hai phản ứng quang hóa trong quang hợp, cũng như vai trò của Mn trong quá trình quang

phân ly H_2O , giải phóng O_2 . Các nhà nghiên cứu còn xác nhận vai trò của B, Mn, Zn, Cu, Co, Mo trong việc thúc đẩy sự vận chuyển các sản phẩm quang hợp từ lá xuống các cơ quan dự trữ. Các nguyên tố vi lượng còn có tác dụng hạn chế việc giảm cường độ quang hợp khi cây gặp hạn, ảnh hưởng của nhiệt độ cao, hoặc trong quá trình hóa già.

Đối với quá trình hô hấp, các nguyên tố vi lượng có những tác động trực tiếp. Nhiều nguyên tố, đặc biệt là Mg, Mn là tác nhân hoạt hóa mạnh mẽ các enzym xúc tác cho quá trình phân giải hiếm khí (chu trình đường phân) cũng như hiếu khí (chu trình Krebs) các nguyên liệu hữu cơ trong quá trình hô hấp. Các nguyên tố vi lượng là các thành phần cấu trúc bắt buộc của hệ enzym oxi hóa - khử trực tiếp tham gia vào các phản ứng quan trọng nhất của hô hấp (các hệ cytochrom chứa Fe, polyphenoloxidaza, ascorbinoidaza chứa Cu). Nhiều nguyên tố vi lượng ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình phosphorin hóa oxi hóa (tạo thành ATP), nghĩa là ảnh hưởng đến hiệu quả năng lượng có ích của hô hấp.

Các nguyên tố vi lượng cũng có ảnh hưởng mạnh mẽ đến quá trình hấp thụ nước, thoát hơi nước và vận chuyển nước trong cây. B, Al, Co, Mn, Zn, Cu, Mo có tác dụng làm tăng khả năng giữ nước, độ ngậm nước của mô, do làm tăng quá trình sinh tổng hợp các cao phân tử ưa nước như protein, axit nucleic. Nhiều nghiên cứu cho thấy các nguyên tố vi lượng có tác dụng hạn chế cường độ thoát hơi nước vào các giờ ban trưa, khi cây gặp nóng và hạn. Tóm lại, các nguyên tố vi lượng đã ảnh hưởng tích cực tới quá trình sinh trưởng và phát triển của cây, đến tính chống chịu nước của cây trước các điều kiện bất lợi của môi trường ngoài, do các nguyên tố vi lượng đã tác động trực tiếp hoặc gián tiếp đến toàn bộ quá trình trao đổi chất của cơ thể thực vật. Năng suất cây trồng phụ thuộc vào cường độ trao đổi chất, trong các enzym xúc tác cho quá trình trao đổi chất có mặt có mặt các nguyên tố vi lượng.

Tuy nhiên, vai trò của các nguyên tố này trong sản xuất nông sản trong nhiều khu vực ở Việt Nam còn chưa được quan tâm đúng mức. Trong một số trường hợp, khi được sử dụng các nguyên tố vi lượng này thường được cung cấp đồng thời với nhau cho cây trồng dưới dạng dung dịch bón cho đất hoặc bón lá với lượng đủ cho cây trồng sử dụng và không ảnh hưởng nhiều đến môi trường. Tuy nhiên hoạt tính của các nguyên tố này bị ảnh hưởng rất nhiều bởi sự thay đổi rất nhỏ về các yếu tố trong môi trường như pH, thành phần cơ giới, thành phần hữu cơ trong đất. Do đó, phải có phương thức khác để đưa các nguyên tố này một cách hiệu quả đến cây trồng.

Hai vấn đề này dẫn đến nhu cầu cấp thiết phải sử dụng công nghệ mới để có thể cung cấp dinh dưỡng đến cây trồng hiệu quả hơn. Một trong những công nghệ đang được nghiên cứu rộng rãi hiện nay là công nghệ nano. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh được tính hiệu quả của công nghệ này. Đã có một số patent trên thế giới có mô tả phương pháp chế tạo các vật liệu nano mang các dạng dinh dưỡng cho cây trồng. Chẳng hạn, patent US 8696784 B2 mô tả quá trình hấp phụ ure lên bề mặt của nano hidroxyapatit (HA). Patent US 4219349 B2 mô tả quá trình hấp phụ các muối $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 (NH_4) $_5\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trên chất mang là đất sét nung-bentonit. Các nguyên tố vi lượng này tồn tại dưới dạng ion Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , MoO_4^- , H_2BO_3^- , HBO_3^{2-} , BO_3^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} hoặc phân tử muối như FeSO_4 , FeCl_2 . Patent WO2016040564A1 mô tả loại phân bón vi lượng dạng lỏng bao gồm các nguyên tố vi lượng ở cả dạng hòa tan và dạng không hòa tan trong nước, được phân tán trong nước nhờ polyme đa điện tích và các tác nhân tạo phức. Theo tài liệu này có đề cập đến alginat đóng vai trò polyme đa điện tích, NaBH_4 đóng vai trò chất dinh dưỡng tan trong nước của B (không phải là chất tham gia phản ứng hóa học). Đồng thời, tất cả các nguyên tố vi lượng được đề cập trong tài liệu này đều ở dạng hợp chất (muối hoặc phức), không phải đơn chất. Như vậy, theo tất cả các tài liệu đã công bố, việc đưa dinh dưỡng đa

lượng hoặc vi lượng lên các cấu trúc nano như HA, đất sét nung hoặc polyme alginat đều có bản chất là quá trình hấp phụ trên bề mặt. Như vậy, việc thực hiện phản ứng hóa học tạo ra hệ vật liệu xốp mang các nguyên tố vi lượng dạng đơn chất nano sẽ là một bước tiến sáng tạo mới.

Mục đích của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng bao gồm các hạt nano đơn chất Fe, Cu, Zn, Ag, Co, v.v., nhằm đáp ứng vấn đề nêu trên. Hệ dưỡng chất nano vi lượng thu được theo sáng chế có khả năng tan tốt trong nước, tạo thành dung dịch màu nâu đậm. Trên bề mặt các hạt nano HA hình que (rod - shaped), có đường kính khoảng 20 – 25nm với chiều dài 70 – 80nm có các hạt nano đơn chất kim loại vi lượng kích thước dưới 10nm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng, phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) phân tán hydroxyapatit trong nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất;
- (ii) nhỏ từ từ dung dịch alginat vào hỗn dịch trên, khuấy đều trong 30 phút;
- (iii) cân các muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và ZnO với tỉ lệ phần trăm khối lượng mỗi nguyên tố vi lượng trong sản phẩm khô thu được tính theo lý thuyết là 2% và hòa tan từng muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ này trong nước vừa đủ để thu được các dung dịch muối riêng biệt;
- (iv) phân tán ZnO trong nước vừa đủ trong 30 phút cho đến khi thu được hệ đồng nhất;

- (v) nhỏ từ từ từng dung dịch muối trên theo thứ tự AgNO_3 , FeCl_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và hỗn dịch ZnO vào hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (ii), duy trì khuấy liên tục trong 30 phút;
- (vi) hòa tan một lượng dư NaBH_4 trong nước cất, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaBH_4 vào hệ thu được ở bước (v), khuấy đều trong 30 phút;
- (vii) nhỏ từ từ dung dịch maltodextrin vào hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (vi), với hàm lượng maltodextrin trong sản phẩm khô tính theo lý thuyết là 13% trọng lượng, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ;
- (viii) làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất vi lượng thu được ở bước (vii) để cho ra sản phẩm nano vi lượng, trong đó vật liệu xốp bao gồm Fe với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Zn với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Ag với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano vi lượng kích thước dưới 10nm nằm trên các hạt nano HA có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng thu được từ phương pháp sản xuất nêu trên.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ phương pháp sản xuất dưỡng chất nano vi lượng.

Hình 2 là hình vẽ minh họa hình thái học của hệ dưỡng chất nano vi lượng được khảo sát bởi phương pháp TEM.

Hình 3 là hình vẽ minh họa hình thái học của hệ dưỡng chất nano vi lượng được khảo sát bởi phương pháp SEM.

Hình 4 là phổ IR của hệ dưỡng chất nano vi lượng.

Hình 5 là hình vẽ thể hiện sự phân bố kích thước của hệ dưỡng chất nano vi lượng.

Hình 6 là ảnh chụp EDX của hệ dưỡng chất nano vi lượng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng bao gồm các bước được mô tả dưới đây.

Trước tiên, phân tán hydroxyapatit trong nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất, rồi nhỏ từ từ dung dịch alginat vào hỗn dịch trên, khuấy đều trong 30 phút.

Lần lượt cân các muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và ZnO với tỉ lệ phần trăm khối lượng mỗi nguyên tố vi lượng trong sản phẩm khô thu được tính theo lý thuyết là 2% và hòa tan từng muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ này trong nước vừa đủ để thu được các dung dịch muối riêng biệt.

Tiếp đó, phân tán ZnO trong nước vừa đủ trong 30 phút cho đến khi thu được hệ đồng nhất rồi nhỏ từ từ từng dung dịch muối trên theo thứ tự AgNO_3 , FeCl_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và hỗn dịch ZnO vào hệ thu được ở bước trên, duy trì khuấy liên tục trong 30 phút.

Hòa tan một lượng dư NaBH_4 trong nước cất, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaBH_4 vào hệ trên, khuấy đều trong 30 phút. Nhỏ từ từ dung dịch maltodextrin vào hỗn hợp phản ứng trên với hàm lượng maltodextrin trong sản phẩm khô tính theo lý thuyết là 13% trọng lượng, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ.

Làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất vi lượng thu được ở trên để cho ra sản phẩm nano vi lượng, trong đó vật liệu xốp bao gồm Fe với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Zn với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Ag với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm.

Vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng thu được từ phương pháp sản xuất theo sáng chế bao gồm Fe với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Zn với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Ag với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano vi lượng có kích thước dưới 10nm nằm trên các hạt nano HA có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm ở dạng bột màu nâu đậm.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành đo phổ hấp thụ hồng ngoại của hệ dưỡng chất nano vi lượng được trình bày trong hình 4, băng sóng hấp thụ ở 3279 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm -OH, băng sóng hấp thụ trung bình ở 1645 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm -C=O của alginat, băng sóng hấp thụ mạnh ở 1018 cm^{-1} thuộc về dao động biến dạng của nhóm -C-O-C- của alginat. Băng sóng hấp thụ trung bình ở 2904 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm -C-H (sp^3) của alginat. Băng sóng hấp thụ yếu ở 561 cm^{-1} và 601 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị đối xứng -P-O của nhóm PO_4^{3-} , hấp thụ trung bình ở 1080 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị đối xứng của nhóm -P-O của nhóm PO_4^{3-} .

Hình 2 và 3 là ảnh chụp TEM và SEM của hệ dưỡng chất nano vi lượng với kích thước nhỏ và đồng đều tích hợp trên nền hydroxyapatit có đường kính khoảng 20 - 25nm với chiều dài 70 - 80nm. Kết quả phân bố kích thước theo phương pháp DLS (hình 5) cũng khẳng định lại hệ dưỡng chất nano vi lượng thu được có phân bố kích thước hẹp, kích thước trung bình khoảng 86nm.

Thành phần các nguyên tố vi lượng được xác định bằng phương pháp đo EDX (hình 6). Kết quả cho thấy trong hệ dưỡng chất nano vi lượng chứa các nguyên tố vi lượng cần thiết cho cây trồng: Ag (0,696%), Zn (0,819%), Cu (0,707%), Co(0,769%), Fe (0,751%).

Các nguyên tố vi lượng được tổng hợp dưới dạng dung dịch nano nguyên tố hoặc oxit (Fe, Cu, B, ZnO, v.v.,) sẽ được đưa lên bề mặt của cấu trúc nano xếp bằng phương pháp phun phủ, sau đó gói bằng lớp vỏ là các polyme có nguồn gốc tự nhiên. Ưu điểm quan trọng tiếp theo của hệ sản phẩm tích hợp này là chúng giúp cây trồng hấp thu các dưỡng chất vi lượng tốt hơn so với phân bón thông thường. Nguyên nhân là do ở kích thước nano, tương đương với kích thước các mao quản trong rễ, thân, lá cây, các dưỡng chất sẽ dễ dàng đi vào các mao quản và đến các vị trí cần thiết cho cây trồng sử dụng. Thêm vào đó, các polyme tự nhiên được sử dụng đa số có khả năng trương nở và giữ nước tốt, do đó, sản phẩm dưỡng chất nano tích hợp vừa cung cấp dưỡng chất vừa có thể duy trì độ ẩm thích hợp cho cây trồng sinh trưởng.

Hệ dưỡng chất nano vi lượng theo sáng chế được chế tạo từ những vật liệu thực sự thân thiện với môi trường. Thành phần hữu cơ là các loại polyme thiên nhiên được chiết tách từ các phế phụ phẩm trong nông nghiệp hay công nghiệp thực phẩm như alginat hay chitosan. Các polyme này đều có khả năng phân hủy sinh học, ngoài ra còn có một số hoạt tính sinh học đáng quan tâm như kháng khuẩn, kháng nấm v.v. góp phần giảm thiểu sâu bệnh trên cây trồng. Quá trình chế tạo sẽ biến các

polyme này thành các dạng màng bao với cấu trúc nano xốp, vừa giữ dưỡng chất bên trong đảm bảo cho quá trình giải phóng dưỡng chất chậm hiệu quả vừa giữ nước chống hạn cho cây trồng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng

Phân tán 35g hydroxyapatit trong 3L nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất. Tiếp đó, nhỏ từ từ 1L dung dịch alginat vào hỗn dịch trên, khuấy đều trong 30 phút.

Hòa tan 2g AgNO_3 trong 1,18L nước, hòa tan mỗi chất $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7,20g), FeCl_3 (5,80g), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,00g) trong 250 mL nước, và phân tán ZnO (2,50g) trong 250 mL nước trong 30 phút cho đến khi thu được hệ đồng nhất.

Nhỏ từ từ mỗi dịch trên theo thứ tự AgNO_3 , FeCl_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và hỗn dịch ZnO vào hỗn hợp phản ứng, duy trì khuấy liên tục trong 30 phút. Hòa tan 47,5g NaBH_4 trong 1L nước cất, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaBH_4 vào hệ, khuấy đều trong 30 phút. Nhỏ từ từ 1L dung dịch Maltodextrin vào hỗn hợp phản ứng, bổ sung thêm nước cất để được tổng thể tích của hỗn hợp phản ứng sau cùng là 15L, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ. Làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất vi lượng thu được để cho ra sản phẩm nano vi lượng ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm.

Vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng thu được theo sáng chế bao gồm Fe với hàm lượng 0,751% trọng lượng, Cu với hàm lượng 0,707% trọng lượng, Zn với hàm lượng 0,819 % trọng lượng, Ag với hàm lượng 0,696 % trọng lượng, Co với hàm lượng 0,769% trọng lượng, ở dạng bột màu

nâu đậm, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 từ 80nm.

Đặc điểm của hệ dưỡng chất nano vi lượng này là các dưỡng chất được tích hợp trong vật liệu hữu cơ thích hợp sao cho khối lượng dưỡng chất từ phân bón giải phóng vào đất một cách từ từ và đảm bảo cho cây trồng sử dụng trong suốt quá trình sinh trưởng. Các thành phần trong hệ dưỡng chất nano vi lượng khi có nước sẽ tương tác với nhau và tan vào nước với một lượng nhỏ được kiểm soát. Sau khi lượng nhỏ này được cây hấp thu, một phần phân nano khác mới tiếp tục được giải phóng ra nhằm duy trì mật độ các hạt nano với nồng độ tương đương. Nhưng do nước bay hơi, các hạt nano trong dung dịch có thể bị kết tủa, vì vậy cây không bị hiện tượng hấp thu quá liều, đồng thời lượng dưỡng chất nano không bị mất mát do hiệu ứng tan vào nước. Như vậy, nhờ khả năng tan có kiểm soát các thành phần trong hệ dưỡng chất nano khó có thể bị rửa trôi sau các trận mưa lớn.

Bên cạnh đó, hệ dưỡng chất nano vi lượng được tích hợp trên hydroxyapatit - một loại vật liệu giữ nước với các cấu trúc nano xốp. Ưu điểm của hệ tích hợp này là cho phép cung cấp đồng thời dưỡng chất cho cây trồng và duy trì độ ẩm thích hợp cho cây trồng sinh trưởng. Do vậy, hệ dưỡng chất nano vi lượng có khả năng lưu giữ nước và làm chậm quá trình bốc hơi nước trong những thời kỳ hạn hán cũng có triển vọng giúp làm tăng năng suất cây trồng mà không làm ảnh hưởng đến môi trường. Đặc điểm này đặc biệt thích hợp để giải quyết vấn đề hạn hán đang xảy ra ngày càng nghiêm trọng ở nhiều địa phương nước ta.

Những hiệu quả có thể đạt được

Vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng có thể giúp nâng cao hiệu quả của đầu vào và giảm áp lực của hạn hán cũng như nhiệt độ cao của đất. Vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng có kích thước nano giúp tăng hiệu quả sử dụng và giảm tổn thất vào môi trường, từ đây làm giảm tác động tiêu cực từ biến

đổi khí hậu. Việc cung cấp dưỡng chất hiệu quả hơn sẽ có triển vọng làm tăng năng suất. Các vật liệu nano xốp có khả năng lưu giữ nước và làm chậm quá trình bốc hơi nước trong những thời kỳ hạn hán cũng có triển vọng giúp làm tăng năng suất cây trồng mà không làm ảnh hưởng đến môi trường.

Về mặt xã hội, khi sử dụng vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng có kích thước nano, cây trồng sẽ hấp thu lượng dưỡng chất phù hợp với nhu cầu sinh trưởng và phát triển, do đó sẽ không xảy ra tình trạng tồn dư các chất quá ngưỡng cho phép trong sản phẩm nông nghiệp, đảm bảo được vệ sinh an toàn thực phẩm. Thêm vào đó, sử dụng vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng có kích thước nano chính là giải pháp để bảo vệ môi trường, bảo vệ tài nguyên đất, nước, góp phần vào quá trình phát triển kinh tế, xã hội một cách bền vững.

Đồng thời, việc sử dụng phân bón, thuốc trừ sâu, tưới nước bằng hệ thống thủy lợi như lâu nay làm đất đai bị xói mòn. Thêm vào đó phân bón, thuốc trừ sâu bị rửa trôi ra môi trường đất, môi trường nước và không khí rất nhiều, góp phần tác động tiêu cực vào quá trình biến đổi khí hậu. Việc sử dụng vật liệu xốp hydroxyapatit mang phân bón vi lượng có kích thước nano giúp giảm thiểu các quá trình ô nhiễm, xói mòn, đồng thời làm tăng năng suất, sinh khối cây trồng. Duy trì phương thức phát triển nông nghiệp bền vững theo cách này sẽ giúp ứng phó hiệu quả với biến đổi khí hậu.

YÊU CẦU BẢO HỘ

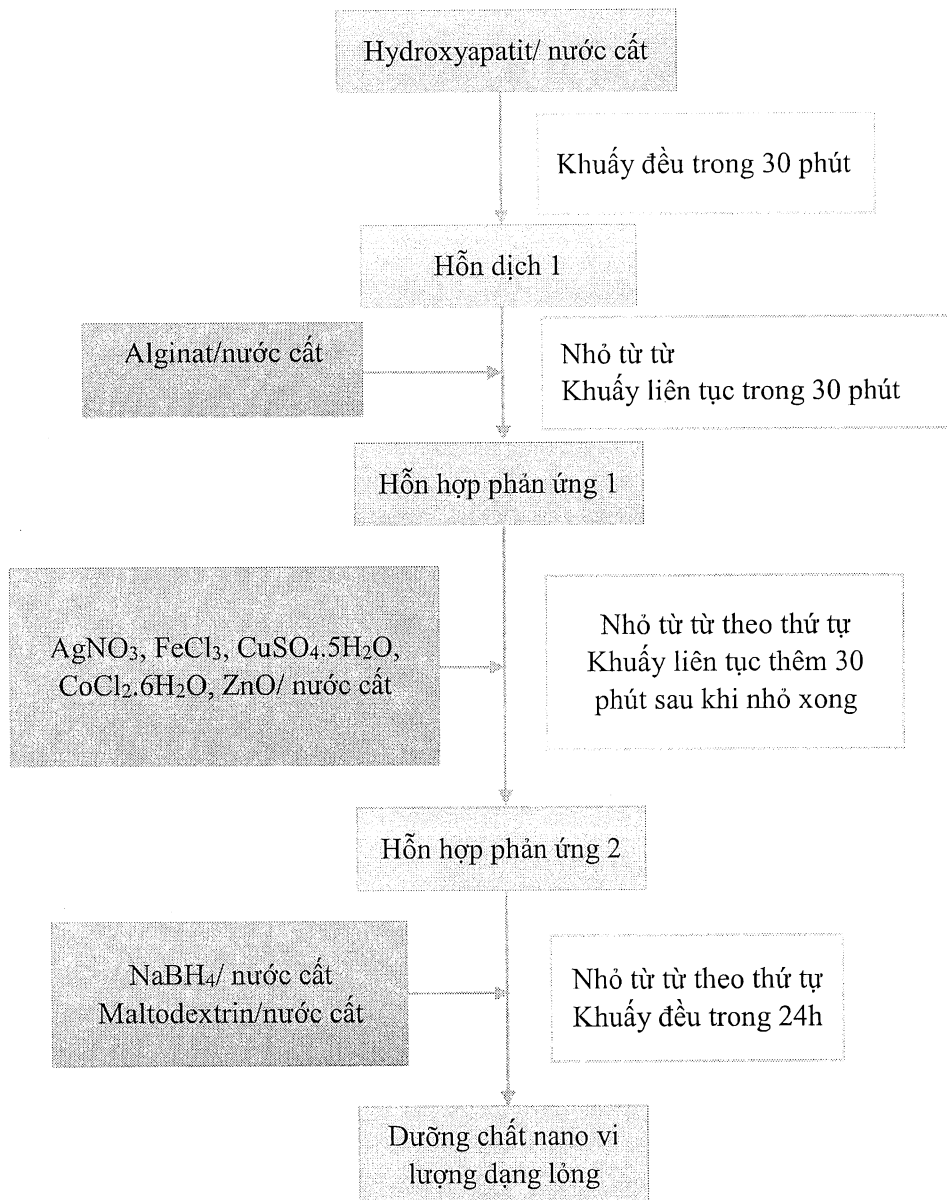
1. Phương pháp sản xuất vật liệu xốp hydroxyapatit (HA) mang phân bón vi lượng, phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) phân tán hydroxyapatit trong nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất;
- (ii) nhỏ từ từ dung dịch alginat vào hỗn dịch trên, khuấy đều trong 30 phút;
- (iii) cân các muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và ZnO với tỉ lệ phần trăm khối lượng mỗi nguyên tố vi lượng trong sản phẩm khô thu được tính theo lý thuyết là 2% và hòa tan từng muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ này trong nước vừa đủ để thu được các dung dịch muối riêng biệt;
- (iv) phân tán ZnO trong nước vừa đủ trong 30 phút cho đến khi thu được hệ đồng nhất;
- (v) nhỏ từ từ từng dung dịch muối trên theo thứ tự AgNO_3 , FeCl_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và hỗn dịch ZnO vào hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (ii), duy trì khuấy liên tục trong 30 phút;
- (vi) hòa tan một lượng dư NaBH_4 trong nước cất, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaBH_4 vào hệ thu được ở bước (v), khuấy đều trong 30 phút;
- (vii) nhỏ từ từ dung dịch maltodextrin vào hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (vi), với hàm lượng maltodextrin trong sản phẩm khô theo lý thuyết là 13% trọng lượng, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ;
- (viii) làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất vi lượng thu được ở bước (vii) để cho ra sản phẩm nano vi lượng, trong đó vật liệu xốp bao gồm Fe với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Zn với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Ag với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Co

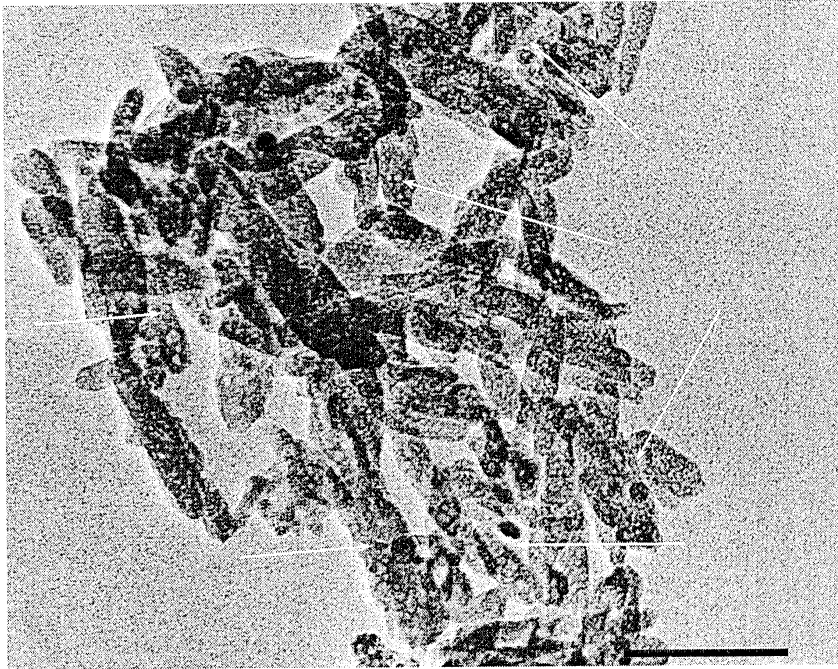
với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano vi lượng có kích thước dưới 10nm nằm trên các hạt nano HA có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm.

2. Vật liệu xốp hydroxyapatit (HA) mang phân bón vi lượng thu được theo phương pháp nêu ở điểm 1 yêu cầu bảo hộ, trong đó vật liệu xốp bao gồm Fe với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Zn với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Ag với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu đậm, trong đó hạt nano vi lượng có kích thước dưới 10nm nằm trên các hạt nano HA có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 25nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 70 đến 80nm.

Hình 1

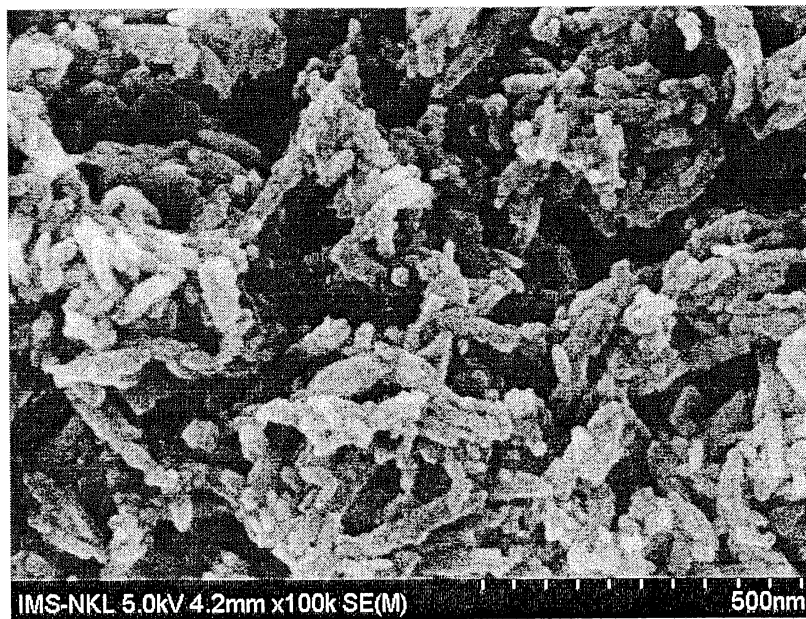


Hình 2

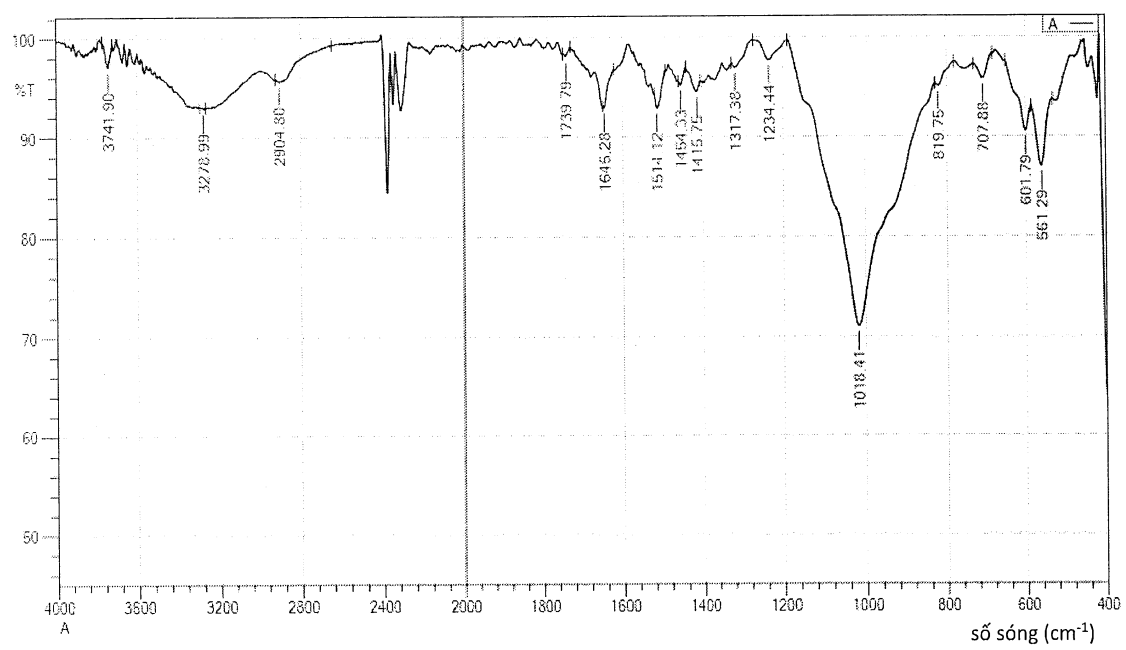


24799

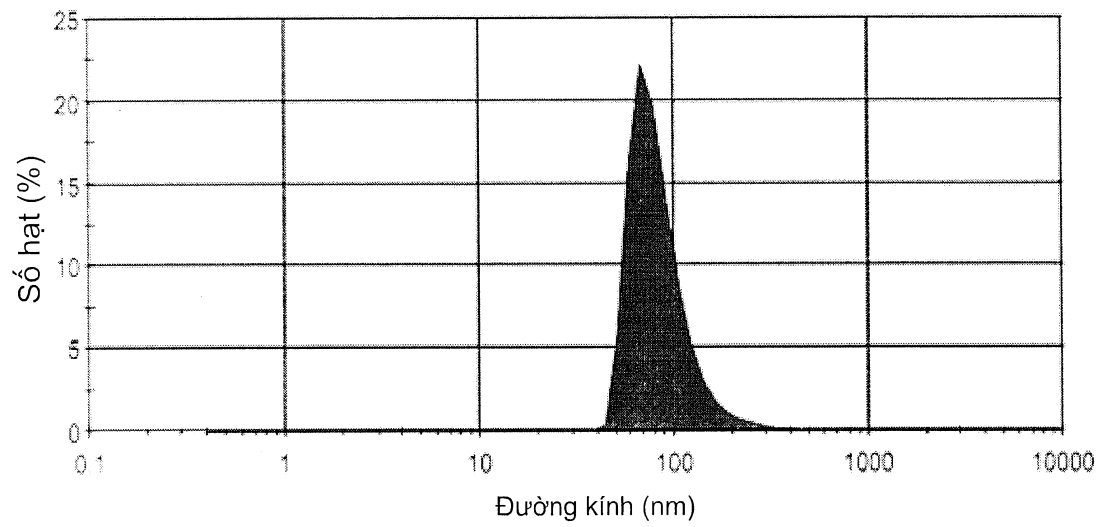
Hình 3



Hình 4



Hình 5



Hình 6

