



(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)



1-0025414

(51)⁷ C05B 5/00; C05D 9/02; C05D 1/005; (13) B
C05C 1/00; C05C 5/00

(21) 1-2018-01581

(22) 12/04/2018

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/10/2018 367A

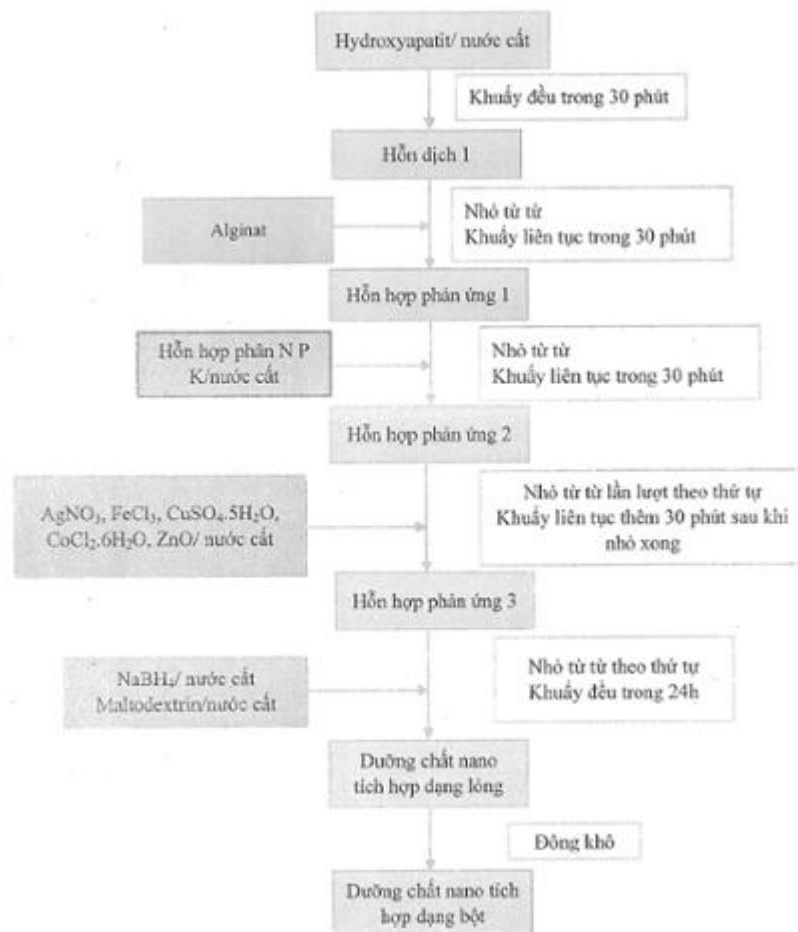
(73) VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
VIỆT NAM (VN)

Nhà A2, 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) HÀ PHƯƠNG THƯ (VN); NGUYỄN HOÀI NAM (VN); PHAN KẾ SƠN (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PHÂN BÓN TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU XÓP
HYDROXYAPATIT MANG CÁC NGUYÊN TỐ ĐA LƯỢNG VÀ VI LƯỢNG VÀ
PHÂN BÓN THU ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến đến phương pháp sản xuất phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng và phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng thu được bằng phương pháp này. Cụ thể, phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng thu được theo phương pháp này bao gồm N với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng, P với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 15% trọng lượng, K với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng, 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 nhạt, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 30nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 90 đến 100nm. Phân bón 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 phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng và phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng thu được theo phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, biến đổi khí hậu đang là một thách thức lớn cho tiến trình phát triển bền vững của nhân loại. Hay nói cách khác biến đổi khí hậu và phát triển bền vững là hai mặt của một vấn đề. Vì vậy, ứng phó với biến đổi khí hậu chính là thúc đẩy quá trình phát triển bền vững và mặt khác, muốn phát triển bền vững phải ứng phó có hiệu quả với biến đổi khí hậu. Nền nông nghiệp hiện đại đang phải đối mặt với một thách thức lớn là mức độ sử dụng và giá cả phân bón ngày càng tăng với tốc độ chóng mặt. Trong khi đó hiệu quả cây trồng sử dụng phân bón rất thấp, tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng trầm trọng bởi dư lượng phân bón và thuốc bảo vệ thực vật gây ra. Trong nhiều thập kỷ qua việc sử dụng phân bón và thuốc trừ sâu đã giúp gia tăng gấp đôi sản lượng lương thực thế giới. Tuy nhiên, chính việc sử dụng tràn lan những sản phẩm này lại là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, góp phần làm biến đổi khí hậu. Sự phát triển của ngành nông nghiệp theo quy mô lớn dựa trên máy móc cơ khí hóa và hóa chất nông nghiệp đã dẫn đến sự ô nhiễm nghiêm trọng, phá vỡ hệ sinh thái và hủy hoại môi trường nông nghiệp. Những nguyên nhân chính dẫn đến tình trạng trên bao gồm: (1) dư lượng của phân hóa học, thuốc trừ sâu, v.v., gây ô nhiễm và hủy hoại đất đai, tiêu diệt các loài vi sinh vật có lợi, ô nhiễm nguồn nước và khí quyển; (2) việc sử dụng tràn lan phân bón và thuốc bảo vệ thực vật, cũng như máy móc cơ khí thu hoạch làm cho đất cứng lại và nhanh chóng bạc màu; (3) việc tưới tiêu bất hợp lý làm cho đất bị kiềm hóa và cạn kiệt nguồn nước cung cấp; (4) tình trạng sử dụng quá nhiều phân bón hóa học và thuốc bảo vệ thực vật, v.v., đã làm tăng dư lượng hóa chất trong các rau củ thực vật và mô động vật, làm tăng rủi ro về an toàn thực phẩm; (5) các hóa chất nông nghiệp gây hại trực tiếp cho người sử dụng.

Tình trạng này dẫn đến nhu cầu tất yếu là phải tiến tới phát triển nông nghiệp một cách bền vững, nghĩa là cần khai thác các nguồn tài nguyên thiên nhiên sẵn có để phục vụ sản xuất nông nghiệp một cách thông minh hơn và hiệu quả hơn. Để giải quyết vấn đề này, đã có một số công bố liên quan. Đã biết patent Mỹ số US 5433766, trong đó sử dụng apatit làm chất mang một số dinh dưỡng như Mg, K, S, Zn, Cl, Fe, Mn, Cu, Mo, Bo, và các công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN106518382 A, CN107265476 A đề cập đến phương pháp chế tạo phân bón giải phóng chậm nitơ từ zeolit. Trong patent US 5433766, các nguyên tố đa vi lượng và dung dịch hydroxyapatit được hoà tan một cách đồng thời, do đó, việc hấp thụ các nguyên tố này lên chất mang kém hiệu quả. Ngoài ra, các tổ đa vi lượng trong tài liệu này cũng ở dạng các hợp chất với kích thước hạt lớn, nên sự hấp thụ bởi cây trồng cũng hạn chế.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN103539585A đề xuất phương pháp sản xuất phân bón bằng cách phối trộn ure, K, Cl, Zn, S, Mn, Fe, B với bột bentonit, nano cacbon, zeolit và một số khoáng khác trước khi tạo hạt. Đây là phương thức trộn cơ học thuần túy giữa các thành phần dinh dưỡng với chất mang, và các nguyên tố phân bón đa lượng và vi lượng cũng ở dạng hợp chất với kích thước phân tử lớn khó hấp thụ bởi cây trồng.

Ngoài ra, vấn đề phân bón cung cấp đủ độ ẩm cho đất cũng là một yếu tố quan trọng cần có của phân bón. Độ ẩm cần thiết của phân bón vừa có tác dụng cung cấp nước cho đất, vừa có tác dụng thúc đẩy sự hòa tan và giải phóng các nguyên tố đa lượng và vi lượng cần thiết để cung cấp cho cây trồng. Trong patent US5433766, các chất kiểm soát độ hoà tan là dạng vô cơ như cacbonat, silicat. Một số tài liệu có đề cập đến các polyme sinh học như xyclodextrin mang các nguyên tố đa và vi lượng (CN106747948A), hỗn hợp bột rom, maltodextrin, chitin... (CN107759390A) hoặc hỗn hợp chitin, alginat, bã trà... mang dinh dưỡng (CN107827681A). Tuy nhiên, các phân bón loại này đều là dạng phân bón hữu cơ, hoàn toàn không liên quan tới cấu trúc nano.

Đã biết patent AU2016202162B2 bộc lộ phương pháp tổng hợp phân bón nano trong đó các nguyên tố dinh dưỡng như N, P, K, B v.v., được bao phủ lên bề mặt các hạt nano kim loại Au, Ag, Cu, Fe, Ni v.v.. Kích thước hạt nano phân bón trong khoảng từ 10 – 1000 nm. Do các nguyên tố dinh dưỡng bao phủ trên bề mặt các hạt nano kim loại với hàm lượng rất thấp nên hàm lượng các nguyên tố dinh dưỡng chỉ nằm trong khoảng từ 0,001 đến 2 ppm, do đó hàm lượng dinh dưỡng của phân bón này vẫn còn thấp và cần được nâng cao.

Tài liệu WO2018005930A1 đề xuất phương pháp chế tạo nanocomposit chứa NPK và có thể thêm một số nguyên tố dưỡng chất khác. Theo đó, nanocomposit có dạng aerosol (sol khí: các hạt rắn hoặc lỏng kích thước nano phân tán trong môi trường khí). Để tạo được nanocomposit này cần sử dụng lò phản ứng aerosol. Lò bao gồm một bộ phận phun, lò không khí nóng và một bộ phận thu nhận. Khi thực hiện, luồng khí tinh khiết được dẫn vào bộ phận phun (3-6 đầu phun sương phản lực) tạo ra các giọt aerosol mịn (khoảng 100nm đến khoảng 3000nm) của dung dịch tiền chất nồng độ từ 0,1 M – 1 M. Các giọt aerosol mịn được tiếp tục đi qua lò không khí nóng (50°C - 1200°C) gây ra sự bay hơi nhanh chóng của các giọt lỏng, biến các phân tử tiền chất thành một cụm nanocompozit dạng rắn ổn định, thu được tại bộ phận thu nhận có dạng bộ lọc màng hoặc lọc bụi điện. Như vậy, về mặt cấu trúc, nanocompozit thu được từ phương pháp này không có chất mang, cấu trúc nano được tạo thành do sự thoát khí khỏi tiền chất. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là phức tạp do phải kiểm soát các điều kiện về nhiệt độ và áp suất của các chất phản ứng để tạo ra aerosol, và sử dụng các thiết bị đắt tiền như lọc bụi túi vải hoặc lọc bụi tĩnh điện để thu được phân bón nano comosit này, dẫn đến năng suất năng suất của phương pháp này không cao và chi phí lớn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất phân bón một cách đơn giản và dễ dàng thực hiện với chi phí thấp, đồng thời phân bón có khả năng cung cấp cho cây trồng đồng thời nhiều dưỡng chất đa lượng và vi lượng, có khả năng giữ được độ ẩm, các hạt dưỡng chất có kích thước nano dễ dàng được hấp thu bởi cây trồng.

Để đạt được mục đích nêu trên, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và 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 huyền phù hydroxyapatit trong nước, nhỏ từ từ dung dịch alginat vào hệ phân tán huyền phù này và khuấy đều trong 30 phút để thu được hệ phân tán đồng nhất huyền phù hydroxyapatit đã được bao phủ alginat;
- (ii) phân tán hỗn hợp phân đa lượng N, P, K trong nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất đa lượng N, P, K;

- (iii) nhỏ từ từ hệ phân tán đồng nhất đa lượng N, P, K thu được từ bước (ii) vào hệ phân tán đồng nhất thu được từ bước (i) để thu được hệ vật liệu hydroxyapatit mang N, P, K;
- (iv) 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;
- (v) phân tán ZnO trong nước vừa đủ trong 30 phút cho đến khi thu được hệ huyền phù ZnO trong nước;
- (vi) nhỏ từ từ từng dung dịch muối nêu 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 huyền phù ZnO vào hệ vật liệu hydroxyapatit mang N, P, K thu được ở bước (iii), duy trì khuấy liên tục trong 30 phút;
- (vii) 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 (vi), khuấy đều trong 30 phút;
- (viii) nhỏ từ từ dung dịch maltodextrin vào hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (vii), với lượng maltodextrin trong sản phẩm khô tính theo lý thuyết là 13% trọng lượng, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ; và
- (ix) làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất đa lượng và vi lượng thu được ở bước (viii) để thu được sản phẩm phân bón trên cơ sở hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phân bón trên cơ sở hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng trong đó phân bón này bao gồm N với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng, P với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 15% trọng lượng, K với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng; 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 nhạt, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 30nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 90 đến 100nm.

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

Trong sáng chế này, chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo loại phân bón mới cung cấp dinh dưỡng đa vi lượng. Đây là vật liệu nano hydroxyapatit có cấu trúc lỗ xốp, các mao quản kích thước nhỏ trên bề mặt các hạt nano hydroxyapatit cho phép tích hợp lên nó lượng lớn các chất dinh dưỡng đa, trung, vi lượng.

Phương pháp theo sáng chế thực hiện quá trình nano hoá, là sự kết hợp giữa quá trình hấp phụ các nguyên tố đa, trung lượng và quá trình phản ứng khử bởi NaBH_4 tạo thành các hạt nano vi lượng trên bề mặt chất mang. Trong phương pháp này, các thành phần được bổ sung theo thứ tự nhất định, đảm bảo hiệu quả tích hợp trên chất mang cao nhất. Thêm vào đó, các hạt vi lượng được mang lên hệ phân bón nano là các hạt nano đơn chất. phương pháp được trình bày trong sáng chế này của chúng tôi cho phép tích hợp nhiều nguyên tố hơn lên hạt nano hydroxyapatit, đặc biệt là cung cấp đầy đủ cả các nguyên tố đa lượng như N, P, K và các nguyên tố vi lượng như Ag, Fe, Co, Cu, Zn, phù hợp với nhu cầu sử dụng dinh dưỡng của cây trồng. Phân bón tích hợp theo sáng chế tồn tại ở trạng thái lỏng với các chất mang là alginat và maltodextrin. Đây đều là các loại polyme sinh học, được chiết xuất từ rong biển hoặc polysaccarit tự nhiên nên hoàn toàn tự nhiên, thân thiện với môi trường và góp phần giữ ẩm và cải tạo đất trồng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ phương pháp sản xuất phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng.

Hình 2 là hình ảnh hình thái học của phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng được khảo sát bởi phương pháp TEM.

Hình 3 là hình ảnh hình thái học của phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng được khảo sát bởi phương pháp SEM.

Hình 4 là phổ IR của phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng.

Hình 5 là hình vẽ thể hiện sự phân bố kích thước của phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng.

Hình 6 là ảnh chụp EDX của phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các các nguyên tố đa lượng và vi lượng bao gồm các bước được thể hiện trên hình 1 và được mô tả một cách chi tiết 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.

Alginat là polyme sinh học, được chiết xuất từ rong nâu, với nhiều nhóm chức ưa nước như OH, COOH trong phân tử. Vai trò của alginat là tạo ra mạng lưới phân tử, giúp bao bọc, phân tán hydroxyapatit và các thành phần dinh dưỡng mang trên hydroxyapatit. Alginat đảm bảo duy trì trạng thái bền của dung dịch phân bón nano tạo thành. Đồng thời, polyme này có đặc tính giữ nước tốt, khi đưa vào trong đất, nó giúp giữ ẩm hiệu quả cho cây trồng.

Sau đó, phân tán hỗn hợp đa lượng N, P, K vào nước cất, với lượng nguyên tố đa lượng N, P, K trong sản phẩm khô tính theo lý thuyết là 20% trọng lượng; khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất, rồi nhỏ từ từ vào hỗn dịch trên.

Các nguyên tố đa lượng được hấp phụ trên bề mặt xốp với diện tích bề mặt riêng rất lớn của hydroxyapatit và được bao gói trong mạng lưới của alginat.

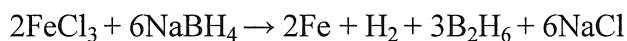
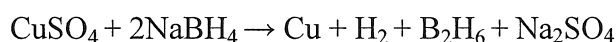
Lần lượt cân các muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ và ZnO với tỉ lệ phần trăm khối lượng mỗi nguyên tố vi lượng trong sản phẩm khô thu được tính theo lý thuyết là 2% và hòa tan từng muối AgNO_3 , $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 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 , $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ và hỗn dịch ZnO vào hệ thu được ở bước trên, duy trì khuấy liên tục trong 30 phút. Việc nhỏ từ từ các muối này vào hỗn hợp chứa

hydroxyapatit đã được phân tán đồng nhất giúp cho quá trình hấp thụ các nguyên tố này lên chất mang là dung dịch hydroxyapatit diễn ra lần lượt, do đó việc hấp thụ các nguyên tố này lên chất mang sẽ diễn ra nhanh hơn, dễ dàng hơn, lượng hấp thụ các nguyên tố này lên chất mang sẽ được nhiều hơn.

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 lượng maltodextrin trong sản phẩm khô tính theo lý thuyết là 13% trọng lượng, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ.

NaBH_4 có vai trò là chất khử. Chất này được thêm vào hỗn hợp phản ứng để khử các ion kim loại thành các nguyên tố vi lượng dạng đơn chất với kích thước nano. Dưới đây là ví dụ một số phản ứng khử ion kim loại thành hạt nano vi lượng:



Maltodextrin được bổ sung vào hỗn hợp, tạo phức với các hạt nano vi lượng Ag, Cu, Fe, Co, Zn mới hình thành và duy trì trạng thái phân tán của các hạt nano này trong dung dịch.

Làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất đa lượng và vi lượng thu được ở trên để cho ra sản phẩm nano đa lượng và vi lượng, trong đó vật liệu xốp mang nguyên tố đa vi lượng bao gồm: N với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng, P với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 15% trọng lượng, K với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng; 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 nhạt, trong đó hạt dưỡng chất nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 30nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 90 đến 100nm.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành đo phổ hấp thụ hồng ngoại của hệ dưỡng chất nano đa vi lượng được trình bày trong hình 4, bằng sóng hấp thụ ở 3304 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm -OH, bằng sóng hấp thụ trung bình ở 1651 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm C=O của alginat, bước sóng hấp thụ mạnh ở 1014 cm^{-1} thuộc về dao động biến dạng của nhóm -C-O-C- của alginat, bước sóng hấp thụ ở 2907

cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của C-H (sp^3) của alginat. Các nhóm dao động 561 và 601 và 1080 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị đối xứng của P-O của PO_4^{3-} của các hạt HA. Dao động trung bình ở 1415 và 1640 cm^{-1} thuộc về dao động biến dạng trong mặt phẳng của NH_4^+ . Dao động ở 1396 và 1360 cm^{-1} thuộc về dao động của K_2O .

Hình 2 và 3 là ảnh chụp TEM và SEM của hệ dưỡng chất nano đa lượng và vi lượng trên nền hydroxyapatit, kích cỡ của các hạt nano đa vi lượng khá nhỏ và đồng đều, có đường kính khoảng 20 - 30nm với chiều dài 90 - 100nm. Kết quả phân bố kích thước theo phương pháp DLS (hình 5) cũng khẳng định lại hệ dưỡng chất nano tích hợp đa vi lượng thu được có phân bố kích thước hẹp, kích thước trung bình khoảng 92nm.

Thành phần các nguyên tố đa lượng và vi lượng được xác định bằng phương pháp đo EDX (hình 6). Kết quả cho thấy trong hệ dưỡng chất nano đa vi lượng chứa các nguyên tố đa lượng và vi lượng cần thiết cho cây trồng: N (6,05%), P(10,898%), K(6,122%), Ag (0,696%), Zn (0,819%), Cu (0,707%), Co(0,769%), Fe (0,751%).

Các nguyên tố dinh dưỡng đa lượng (N, P, K) được đưa vào trong các cấu trúc nano xốp của hydroxyapatit. Nhờ các cấu trúc nano này, phân bón sẽ có khả năng giải phóng chất dinh dưỡng một cách từ từ và đảm bảo cho cây trồng sử dụng trong suốt quá trình sinh dưỡng. Các thành phần trong phân bón nano giải phóng chậm khi trong môi trường 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 thụ, 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, tránh được hiện tượng rửa trôi. Các nguyên tố vi lượng được tổng hợp dưới dạng dung dịch nano nguyên tố hoặc oxit (Fe, Cu, Ag, ZnO, v.v.) sẽ được đưa lên bề mặt của cấu trúc nano xốp bằng phương pháp 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 này là chúng giúp cây trồng hấp thu các dưỡng chất đa lượng và 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 vừa cung cấp dưỡng chất vừa có thể duy trì độ ẩm thích hợp cho cây trồng sinh trưởng.

Phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và 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 huỷ 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.

Việc sử dụng các sản phẩm nano trong nông nghiệp sẽ giúp cho tăng năng suất cây trồng và giảm chi phí sản xuất cho người nông dân. Chi phí phân bón chiếm tỉ lệ lớn trong tổng chi phí sản xuất nông nghiệp. Nếu sử dụng các sản phẩm nano, người nông dân có thể giảm thiểu được đáng kể lượng phân bón sử dụng, do đó tiết kiệm được chi phí. Mặt khác, sản phẩm phân bón nano cho phép tăng năng suất cây trồng nhờ tăng hiệu quả hấp thu dưỡng chất của cây trồng so với phân bón thông thường, do đó mang lại nhiều giá trị kinh tế hơn cho nông dân.

Về mặt xã hội, khi sử dụng phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng, 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 phân bón 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. Phân bón nano có lợi hơn so với phân bón thông thường vì nó làm tăng độ màu mỡ của đất và các thông số chất lượng của cây trồng, chúng không gây độc hại và ít gây hại cho môi trường và con người, giảm chi phí và tối đa hóa lợi nhuận. Các hạt nano làm tăng hiệu quả sử dụng chất dinh dưỡng và giảm thiểu chi phí bảo vệ môi trường.

Phân bón nano có diện tích bề mặt lớn và kích thước hạt nhỏ hơn kích thước lỗ rỗng của rễ và lá của cây trồng có thể làm tăng sự thâm nhập vào cây từ bề mặt được sử dụng và cải thiện khả năng hấp thu và hiệu quả sử dụng chất dinh dưỡng của phân bón nano. Giảm kích thước hạt sẽ làm tăng diện tích bề mặt và số hạt trên mỗi đơn vị diện

tích phân bón cung cấp nhiều cơ hội tiếp xúc với phân bón nano dẫn đến sự thâm nhập và hấp thu chất dinh dưỡng tốt hơn. Phân bón nano có diện tích bề mặt cao hơn chủ yếu là do kích thước của các hạt nhỏ hơn tạo ra nhiều vị trí hơn để tạo thuận lợi cho quá trình trao đổi chất trong cơ thể thực vật, tạo ra nhiều sản phẩm quang hợp hơn. Do diện tích bề mặt lớn hơn và kích thước rất nhỏ nên chúng có khả năng phản ứng cao với các hợp chất khác. Chúng có độ hòa tan cao trong các dung môi khác nhau như nước. Kích thước tiểu phân của phân bón nano nhỏ hơn 100 nm tạo thuận lợi cho việc thâm nhập của hạt nano trong cây từ bề mặt được sử dụng như đất hoặc lá.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Phương pháp sản xuất phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng

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

Phân tán 400g hỗn hợp phân đa lượng N, P, K trong 0,5 lít nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất, sau đó nhỏ từ từ vào hỗn dịch trên.

Hòa tan 2g AgNO_3 trong 1,18 lít 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 1 lít nước cất, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaBH_4 vào hệ, khuấy đều trong 30 phút. Tiếp theo, nhỏ từ từ 1 lít 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 15 lít, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ. Làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất đa vi lượng thu được để cho ra sản phẩm nano đa lượng và vi lượng ở dạng bột màu nâu nhạt, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 30nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 90 đến 100nm.

Phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng thu được theo sáng chế bao gồm N với lượng 6,05% trọng lượng, P với lượng

10,898% trọng lượng, K với lượng 6,122% trọng lượng, Fe với lượng 0,751% trọng lượng, Cu với với lượng 0,707% trọng lượng, Zn với với lượng 0,819% trọng lượng, Ag với với lượng 0,696 % trọng lượng, Co với với lượng 0,769% trọng lượng, ở dạng bột màu nâu nhạt, trong đó hạt nano có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 30nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 90 đến 100nm.

Những lợi ích có thể đạt được

Đặc điểm của hệ dưỡng chất nano đa vi lượng này là các dưỡng chất được 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 đa 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.

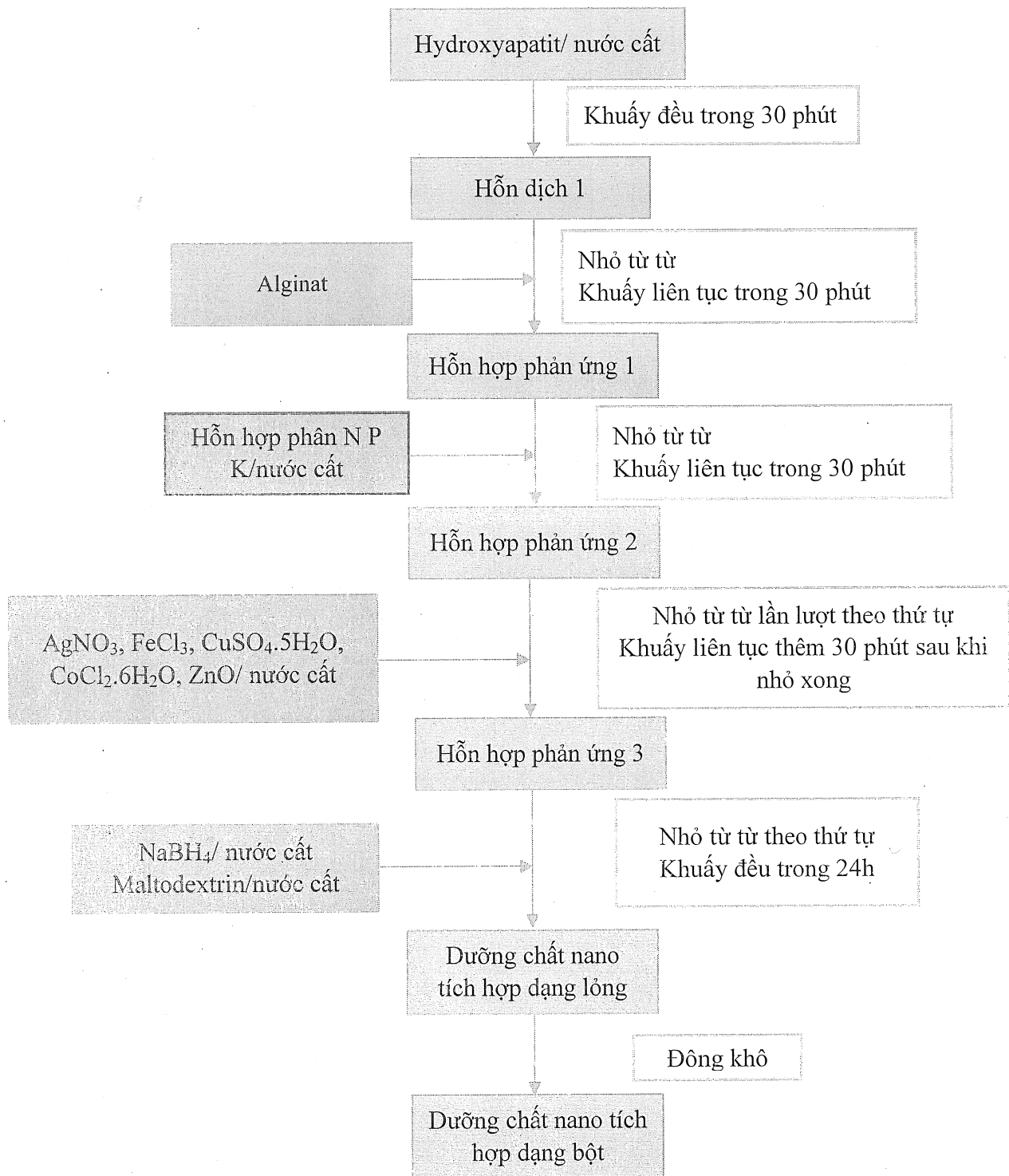
Bên cạnh đó, hệ dưỡng chất nano đa vi lượng được trên hydroxyapatit - một loại vật liệu giữ nước với các cấu trúc nano xốp. Ưu điểm của hệ này là cho phép cung cấp đồng thời dưỡng chất cho cây trồng và duy trì độ ẩm thích hợp cho cây trồng sinh trưởng. Do vậy, hệ dưỡng chất nano đa vi lượng có khả năng 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 biệt thích hợp để giải quyết vấn đề hạn hán đang xảy ra ngày càng nghiêm trọng ở nhiều nơi trên thế giới.

YÊU CẦU BẢO HỘ

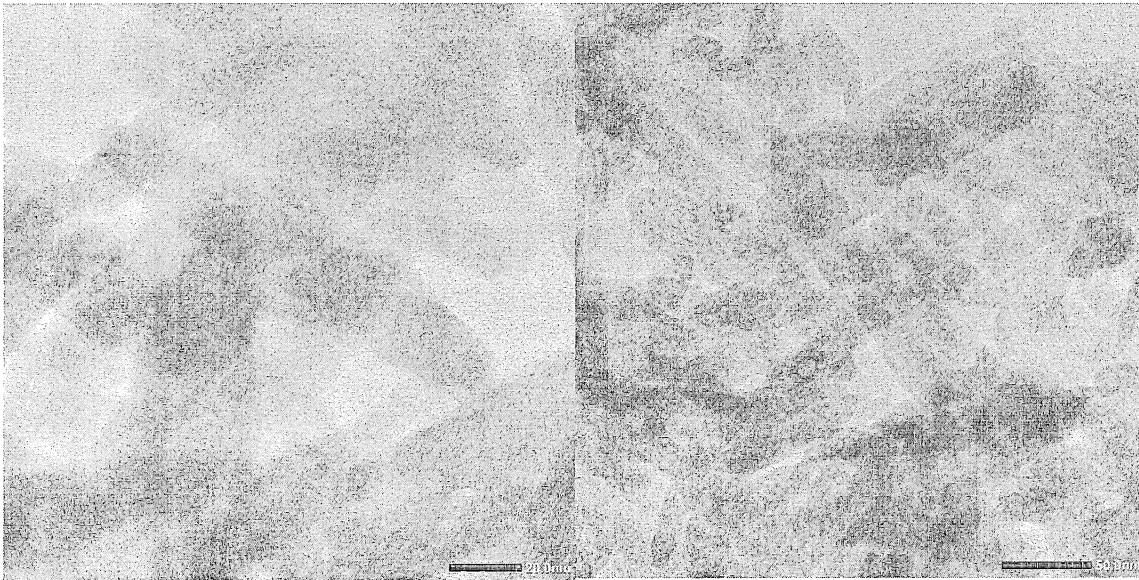
1. Phương pháp sản xuất phân bón trên cơ sở vật liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng, phương pháp này bao gồm các bước:

- (i) phân tán hydroxyapatit trong nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán huyền phù hydroxyapatit trong nước, nhỏ từ từ dung dịch alginat vào hệ phân tán huyền phù này và khuấy đều trong 30 phút để thu được hệ phân tán đồng nhất huyền phù hydroxyapatit đã được bao phủ alginat;
- (ii) phân tán hỗn hợp phân đa lượng N, P, K trong nước cất, khuấy đều trong 30 phút đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất đa lượng N, P, K;
- (iii) nhỏ từ từ hệ phân tán đồng nhất đa lượng N, P, K thu được từ bước (ii) vào hệ phân tán đồng nhất thu được từ bước (i) để thu được hệ vật liệu hydroxyapatit mang N, P, K;
- (iv) 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;
- (v) phân tán ZnO trong nước vừa đủ trong 30 phút cho đến khi thu được hệ huyền phù ZnO trong nước;
- (vi) 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 huyền phù ZnO vào hệ vật liệu hydroxyapatit mang N, P, K thu được ở bước (iii), duy trì khuấy liên tục trong 30 phút;
- (vii) 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 (vi), khuấy đều trong 30 phút để thu được hỗn hợp phản ứng;
- (viii) nhỏ từ từ dung dịch maltodextrin vào hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (vii), với lượng maltodextrin trong sản phẩm khô theo lý thuyết là 13% trọng lượng, tiếp tục khuấy đều trong 24 giờ; và
- (ix) làm đông khô hỗn hợp chứa dưỡng chất đa lượng và vi lượng thu được ở bước (viii) để thu được sản phẩm phân bón trên cơ sở hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng.

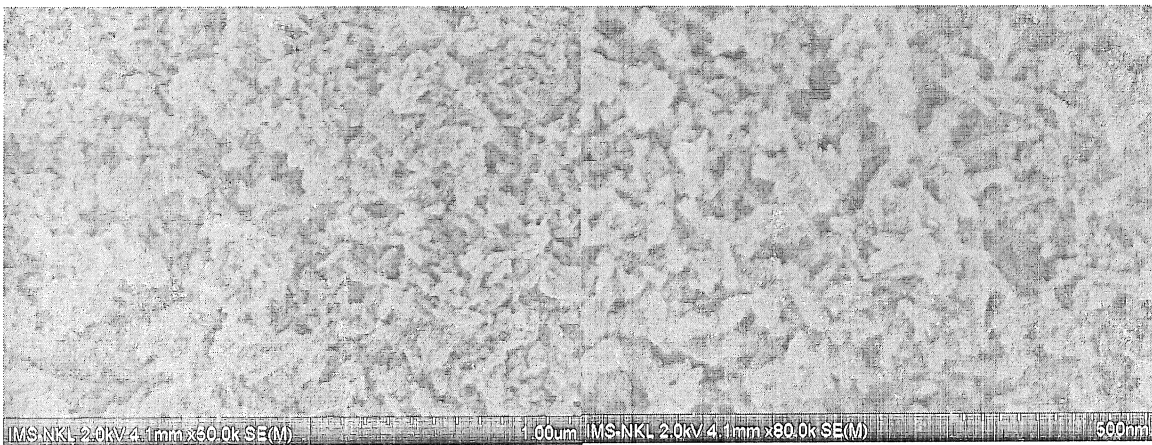
2. Phân bón trên cơ sở liệu xốp hydroxyapatit mang các nguyên tố đa lượng và vi lượng thu được bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó phân bón này bao gồm N với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng, P với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 15% trọng lượng, K với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 10% trọng lượng, 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, trong đó các hạt nano vi lượng có đường kính nằm trong khoảng từ 20 đến 30nm với chiều dài nằm trong khoảng từ 90 đến 100nm.



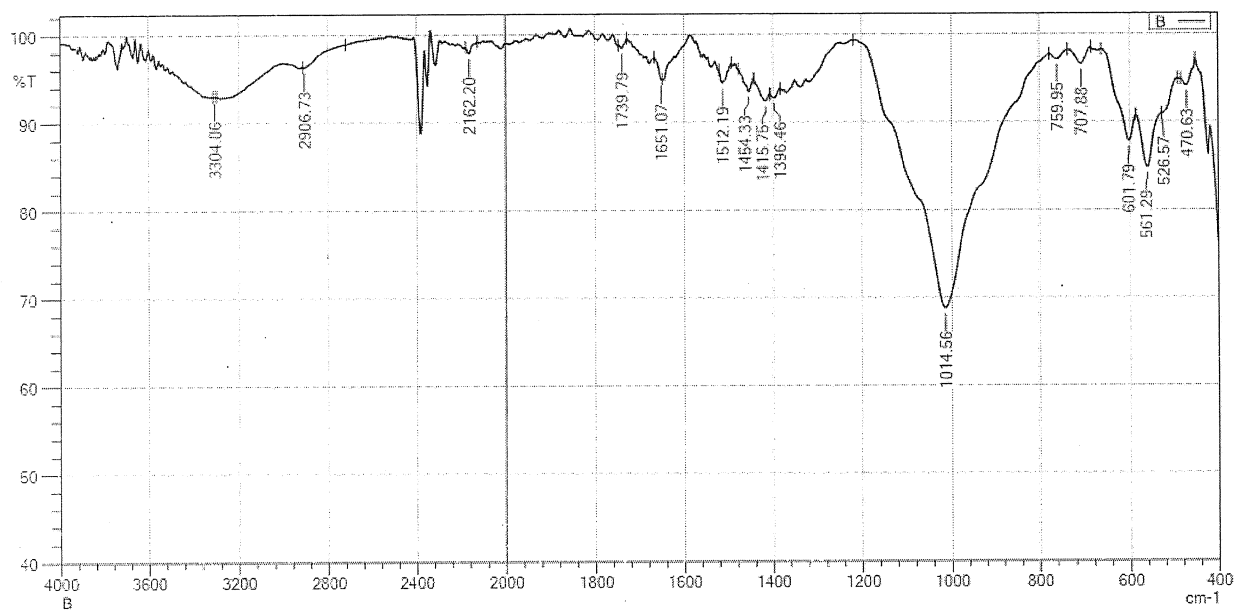
Hình 1



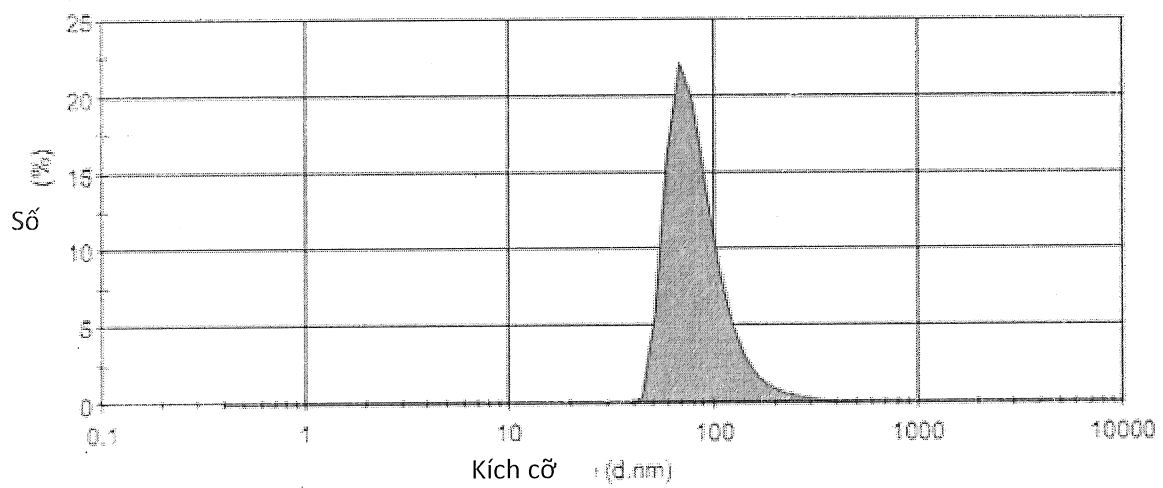
Hình 2



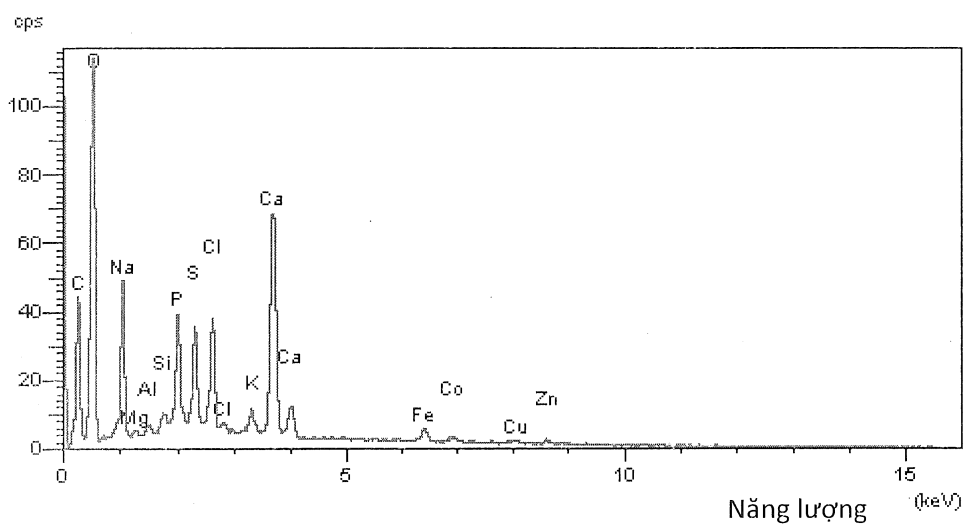
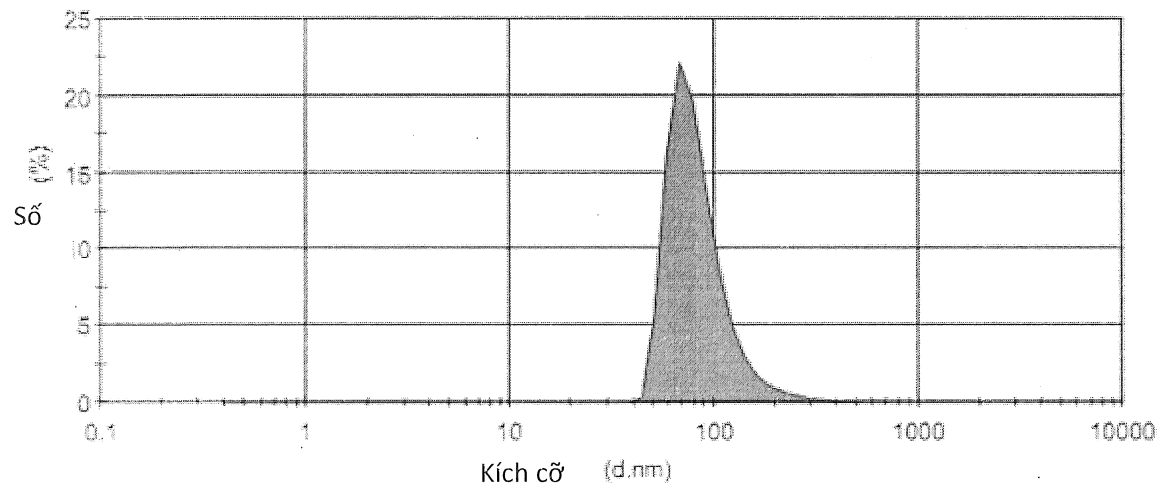
Hình 3



Hình 4



Hình 5



Hình 6