

Synthesis and Characterization of Nano Copper, Iron, and Manganese Borates Using a Chemical Coprecipitation Method and the Release Kinetics of These Elements in Water and Soil

ABSTRACT

Objective: This study uses advanced chemical methods to synthesize and evaluate the properties of nano copper borate, nano iron borate, and nano manganese borate. Boron is recognized as an essential micronutrient for the growth and quality of agricultural products. The objective is to explore the potential of nano fertilizers in providing controlled and gradual release of boron to enhance plant uptake efficiency while minimizing environmental hazards associated with conventional chemical fertilizers.

Methodology: The synthesis of nano borate compounds was conducted through novel chemical processes, ensuring the precise formation of nanoparticles. The structural characteristics of the synthesized nanoparticles were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and morphological studies. XRD analysis confirmed the correct synthesis of nanoparticles of iron borate, copper borate, and manganese borate with crystallite sizes of 9.5, 10.5, and 12 nanometers, respectively. Additionally, the release kinetics of boron from these nano compounds were examined in aqueous and soil environments to assess their potential for controlled and sustained nutrient delivery.

Findings: The results from XRD and morphological studies demonstrated that the nanoparticles were successfully synthesized with the desired crystallite sizes. The release kinetics study revealed that the nano compounds exhibited a controlled and gradual release of boron in both aqueous and soil media. This controlled release mechanism ensures a steady supply of boron, which can enhance plant nutrition efficiency and reduce soil toxicity. Moreover, the utilization of these nano fertilizers can improve plant metabolism, leading to better growth, development, and nutritional quality of agricultural products.

Conclusion: The study concludes that nano borate fertilizers hold significant promise as an effective method for improving plant nutrition and promoting sustainable agriculture. The controlled release properties of the synthesized nano borate compounds can lead to enhanced nutrient uptake by plants, reduced environmental impact, and improved soil health. The findings suggest that these nano fertilizers can play a crucial role in advancing sustainable agricultural practices by offering a reliable and efficient means of delivering essential micronutrients to crops. This research highlights the potential of nanoborate fertilizers in contributing to agricultural sustainability and presents a viable alternative to conventional chemical fertilizers.

This comprehensive evaluation of nano copper borate, nano iron borate, and nano manganese borate underscores their potential benefits in agricultural applications. Future studies are recommended to further explore the field application of these nano fertilizers, assess their long-term impact on soil health, and investigate their effectiveness across different crop varieties and environmental conditions. The integration of nanotechnology in fertilizer development presents an innovative approach to addressing the challenges of modern agriculture, paving the way for more efficient and environmentally friendly farming practices.

Author Contributions

All authors contributed equally to all stages of the research and manuscript preparation. Conceptualization, methodology, investigation, data curation, formal analysis, visualization, writing original draft, review, and editing were performed jointly by all authors. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Soil Science Department of Vali-e-Asr University of Rafsanjan for providing laboratory facilities and technical support.

Ethical Considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Boron Nanoparticles, Controlled Release of Nutrients, Nano Fertilizers, Sustainable Agriculture

تهیه و تعیین خصوصیات نانو بورات مس، آهن و منگنز با روش هم‌رسوبی شیمیایی و سینتیک رها سازی این عناصر در آب و خاک

چکیده

این پژوهش به تهیه و ارزیابی نانو بورات مس، نانو بورات آهن و نانو بورات منگنز با استفاده از روش‌های نوین شیمیایی پرداخته است. نانو کودها با فراهم کردن تدریجی و کنترل شده این عنصر، می‌توانند کارایی جذب گیاهان را بهبود بخشیده و مخاطرات زیست‌محیطی ناشی از کودهای شیمیایی را کاهش دهند. در این مطالعه، خصوصیات ساختاری نانو ذرات سنتز شده با استفاده از تحلیل‌های XRD و مطالعات مرفولوژیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانو ذرات بورات مس، آهن و منگنز به درستی سنتز شده‌اند و اندازه کریستالیت آن‌ها به ترتیب ۹/۵، ۱۰/۵ و ۱۲ نانومتر بود. علاوه بر این، سینتیک آزادسازی بور از این نانو ترکیبات در محیط‌های آبی و خاک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوترکیبات تولیدشده قابلیت آزادسازی تدریجی و کنترل شده بور را دارند که این روند از طریق برازش داده‌های آزمایشگاهی به مدل‌های سینتیکی الویچ، شبه مرتبه دوم و تابع توانی ارزیابی شد. مقادیر پارامترهای سینتیکی از جمله ضریب α و β در معادله الویچ، q_e و k در مدل شبه مرتبه دوم و ضریب a در مدل تابع توانی، سرعت و میزان آزادسازی بور را به‌طور کمی مشخص کردند. این نتایج نشان دادند که نانو بورات آهن بیشترین سرعت و میزان آزادسازی بور را در مقایسه با سایر ترکیبات داشته و مدل الویچ و شبه مرتبه دوم بهترین برازش را با داده‌ها داشتند. این ویژگی‌ها موجب بهبود کارایی تغذیه گیاهان و کاهش سمیت خاک می‌شوند. همچنین، استفاده از این نانو کودها می‌تواند به بهبود متابولیسم گیاه و افزایش رشد، نمو و کیفیت تغذیه‌ای محصولات کمک کند. این پژوهش نشان می‌دهد که نانو کودهای بورات می‌توانند به‌عنوان یک روش مؤثر برای بهبود تغذیه گیاهی و افزایش پایداری کشاورزی به کار گرفته شوند و پتانسیل بالایی برای استفاده در کشاورزی پایدار دارند.

کلیدواژه‌ها: رها سازی کنترل شده مواد مغذی، کشاورزی پایدار، نانو کودها، نانوذرات بور

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis and evaluation of nano copper borate, nano iron borate, and nano manganese borate using advanced chemical methods. Nano-fertilizers, by enabling the gradual and controlled release of boron, can improve nutrient uptake efficiency in plants and reduce environmental risks associated with conventional fertilizers. The structural characteristics of the synthesized nanoparticles were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and morphological techniques. The results confirmed successful synthesis, with crystallite sizes of 9.5 nm, 10.5 nm, and 12 nm for copper, iron, and manganese borates, respectively. Furthermore, boron release kinetics from these nanomaterials were evaluated in both aqueous and soil media. Data fitting to Elovich, pseudo-second order, and power function models revealed that the nanoformulations provided sustained and controlled boron release. Kinetic parameters including α and β (Elovich model), q_e and k (pseudo-second-order model), and a (power function model), were calculated to quantify the release rate and capacity. Among the tested compounds, nano iron borate showed the highest release rate and efficiency. The Elovich and pseudo-second-order models exhibited the best fit to the experimental data. These findings suggest that nano borate fertilizers can enhance plant nutrient efficiency, reduce soil toxicity, and potentially improve plant metabolism, growth, and crop quality. This research highlights their promise as an effective tool for improving plant nutrition and advancing sustainable agriculture.

Keywords: Controlled Release of Nutrients, Sustainable Agriculture, Nano Fertilizers, Boron Nanoparticles

مقدمه

بور، یک عنصر ریزمغذی معدنی مهم، که برای رشد طبیعی (Vera et al., 2019) و افزایش کیفیت محصولات (Khalaj et al., 2019; Soury and Hatamian, 2019; al., 2016) ضروری است و احتمالاً برای سلامتی انسان و حیوان نیز ضروری می‌باشد (Uluisik et al., 2018). غلظت بور در گیاه تحت تأثیر غلظت آن در محلول خاک و میزان جذب سطحی شده آن قرار دارد و مجموع این دو جز را می‌توان بور قابل استفاده گیاه در خاک معرفی کرد (Jin, et al., 1987). بور محلول در آب به آسانی قابل جذب توسط گیاهان است در حالی که بور جذب سطحی شده منبع نسبتاً درازمدت بور در خاک است. بنابراین بور جذب سطحی شده در خاک را می‌توان به‌عنوان عاملی که حد سمیت و کمبود بور در خاک را کنترل می‌کند نام نهاد. غلظت بور در خاک بین ۱۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک است (Santos et al., 2013) اما تنها کمتر از ۵ تا ۱۰ درصد آن به شکل قابل دسترس گیاهان است (Rehman et al., 2018).

کمبود بور در شرایط تنش آبی و خشکی رخ می‌دهد (Bellaloui et al., 2015) که باعث کاهش ارتفاع، رشد، نمو، باردهی و کیفیت گیاه می‌شود (Souri and Bakhtiarzade, 2019; Tohidloo and Soury, 2009). گیاهان در تولید خوشه‌ها ناتوان هستند (Rehman et al., 2014) و نوک برگ‌های در حال ظهور سفید و پیچیده شده است (Brdar-Jokanovic, 2020). حدود بحرانی غلظت این عنصر در آب آبیاری برای گیاهان حساس ۰/۳ میلی گرم بر لیتر، گیاهان با حساسیت کم ۱ تا ۲ میلی گرم بر لیتر و در گیاهان مقاوم ۲ تا ۴ میلی گرم بر لیتر می‌باشد (Cengeloglu et al., 2007). بور قابل استخراج با آب که می‌تواند به راحتی توسط گیاهان جذب شود به جز ناپایدار در محلول خاک اشاره دارد. جز کمتر ناپایدار شامل بور غیر اختصاصی جذب شده بر روی مواد معدنی رسی سیلیکات لایه است (Goldberg et al., 1993). به‌طور خاص بور روی اکسیدهای باردار متغیر و هیدروکسیدها (اکسی) جذب شده است (Goldberg, and Glaubig, 1985). مکانیسم اصلی جذب ویژه بور بر روی سطوح معدنی و آلی، تبادل لیگاند بین گروه‌های B و OH^- و تشکیل مرزهای کووالانسی با کاتیون‌های ساختاری است. از آنجایی که علامت بار سطحی خالص بر جذب خاص تأثیر نمی‌گذارد هر دو گونه بور شامل $B(OH)_3$ و $B(OH)_4^-$ می‌توانند در این فرآیند قرار گیرند. گزارش شده است که لبه‌های شکسته ذرات رس مهم‌ترین مکان برای جذب بور هستند (Couch and Grim, 1968).

بهبود تغذیه بور، در گیاه نه تنها برای افزایش تولید گیاه بلکه برای افزایش کیفیت آن نیز اهمیت بسیار دارد. افزایش در تولید بستگی به نوع کود مورد استفاده دارد. ترکیبات مواد مغذی در مقیاس نانو می‌توانند دسترسی به این عنصر مهم را افزایش داده و متابولیسم گیاه را ارتقاء داده و در نتیجه رشد، نمو و کیفیت تغذیه گیاه را افزایش دهند. کودهای مبتنی بر فناوری نانو نسبت به کودهای شیمیایی معمولی، عناصر غذایی را به‌صورت تدریجی و کنترل‌شده در اختیار گیاه قرار داده، قابلیت مصرف کود را افزایش داده و موجب کاهش آلودگی خاک و آسیب‌های زیست‌محیطی می‌شوند. فناوری نانو همچنین از طریق طراحی فرآیندهای صنعتی پاک‌تر و تولید محصولات سازگار با محیط زیست، ظرفیت بالایی برای بهبود شرایط زیست‌محیطی دارد (Saurabh, K et al., 2024). نانو کودها می‌توانند حاوی عناصر محرک رشد باشند که در پلیمرهایی در مقیاس نانو کپسول‌دهاند و در نتیجه آزادسازی این عناصر به‌صورت آهسته، هدفمند و کارآمد انجام می‌شود. این نوع کودها علاوه بر تسریع جذب عناصر غذایی موجب بهبود عملکرد گیاه نیز می‌شوند (Rameshaiah et al., 2015).

از مهم‌ترین کاربردهای فناوری نانو در بخش کشاورزی، به‌کارگیری این فناوری در تولید و توسعه کودهای کشاورزی است. فرمولاسیون نانوساختارها از طریق مکانیسم‌هایی مانند دریافت هدفمند، رهاسازی تدریجی و کنترل‌شده و آزادسازی مشروط، امکان آزادسازی دقیق‌تر مواد مؤثر را در واکنش به محرک‌های زیستی و محیطی فراهم می‌کند. استفاده از نانوکودها منجر به افزایش کارایی مصرف مواد مغذی، کاهش سمیت خاک، کاهش اثرات منفی ناشی از مصرف بیش از حد عناصر و کاهش نیاز به دفعات مصرف می‌شود. بنابراین، فناوری نانو پتانسیل بالایی برای تحقق کشاورزی پایدار، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، دارد (Naderi and Danesh-Shahraki, 2013). در واقع فناوری نانو امکان بهره‌برداری از مواد نانو ساختار را به‌عنوان کود، حامل کود و انتشارکود فراهم کرده است، به اصطلاح "کود هوشمند" با قابلیت‌های جدید به منظور افزایش بازده مصرف مواد مغذی و کاهش هزینه‌های حفاظت از محیط زیست را فراهم نموده است (Chinnamuthu and Boopathi, 2009). نانو کودها راندمان مصرف

بالایی دارند، همچنین به سرعت و کامل جذب گیاه شده و به خوبی نیازها و کمبودهای غذایی آن را مرتفع می‌سازد (مددی پابین رودپشتی و همکاران، ۱۴۰۲). در پژوهشی که به منظور مقایسه اثر کود روی در دو شکل نانو و غیرنانو بر شاخص‌های رشدی گیاه نخود صورت گرفت، مشخص شد کاربرد کود کلات روی به شکل نانو باعث کاهش اثرات منفی تنش شوری بر شاخص‌های رشد گیاه می‌شود و در شرایط غیر تنش نیز غالباً کود کلات روی به شکل غیر نانو موجب افزایش شاخص‌های رشد گیاه می‌شود (یادگاری و همکاران، ۱۳۹۲). همچنین جایگزینی نانو کود آهن در مقایسه با کودهای آهن رایج در غلظت مناسب یا کمتر می‌تواند سبب افزایش رشد کمی و کیفی در گیاه ریحان شود (پیوندی و همکاران، ۱۳۹۰). محلول پاشی سولفات آهن نانو بر آفتاب‌گردان نیز سبب افزایش وزن خشک اندام هوایی، سطح برگ، ارتفاع، محتوای کلروفیل، کارایی فتوشیمیایی و غلظت آهن در اندام هوایی و کاهش سدیم گردید (ترابیان و همکاران، ۱۳۹۱). مطالعات متعددی نشان داده‌اند که به کارگیری نانوکودها موجب افزایش بهره‌وری عناصر غذایی، کاهش اثرات منفی ناشی از مصرف بیش از حد کود، کاهش سمیت خاک و کاهش نیاز به دفعات مصرف کود می‌شود (ملائی، اسحاق ۱۴۰۰).

موارد متعددی از تحقیقات در مورد نانوذرات مس، آهن و منگنز و همچنین ترکیبات معمولی حاوی بور انجام شده است، اما تاکنون مطالعه‌ای جامع بر سنتز و ارزیابی نانو بورات مس، نانو بورات آهن و نانو بورات منگنز و بررسی قابلیت آزادسازی تدریجی بور از آن‌ها انجام نشده است. در حالی که روش‌های مداول تولید کود بور شامل فرآیندهای محلول پاشی بوراکس، اسید بوریک و ترکیبات محلول بور هستند، این پژوهش با هدف توسعه یک روش نوین شیمیایی بر پایه هم‌رسوبی (coprecipitation) و استفاده از عامل پایدارکننده پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) انجام شد که امکان کنترل بهتر اندازه نانوذرات، یکنواختی مورفولوژی و بهبود ویژگی‌های رهایش کنترل شده بور را فراهم می‌کند. این تحقیق به دنبال ارزیابی تأثیر این نانوترکیبات بر بهبود کارایی جذب بور در گیاهان، کاهش سمیت خاک و افزایش کیفیت تغذیه‌ای محصولات کشاورزی است. همچنین، این پژوهش پتانسیل استفاده از نانوکودهای بورات را به عنوان رویکردی مؤثر در کشاورزی پایدار بررسی می‌کند.

مواد و روش‌ها

سنتز ترکیبات نانو اسیدبوریک و تجزیه شیمیایی

نانوساختارهای اسید بوریک در محیط آبی از طریق روش ترسیب شیمیایی تهیه شدند (Deb, 2012). نانوذرات بورات‌های مس، آهن و منگنز با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شده و سپس تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. در طی فرآیند سنتز، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل پایدارکننده برای کنترل اندازه ذرات و جلوگیری از تجمع آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

در یک واکنش معمولی، ۳/۶ مول سولفات مس (II) در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد، سپس محلول به دست آمده از حل کردن ۱/۲۵ مول بوراکس در ۶۰ میلی‌لیتر آب در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به آرامی با هم زدن مداوم داخل آن ریخته شد تا مخلوطی همگن تشکیل شود و سپس ۷ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ (۲۵ درصد وزنی) به سیستم اضافه شد. هنگامی که رسوب ناپدید شد، ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد و سپس واکنش تحت همزن مغناطیسی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس برای مدتی انجام شد. در نهایت مقدار زیادی رسوب سفید دوباره تشکیل شد. رسوب توسط سانتریفیوژ جدا شده و با آب مقطر شسته شد تا یون‌های جذب شده خارج شود، سپس در آون خلاء با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. بورات‌های آهن و منگنز نیز به همین روش تهیه شدند. با این تفاوت که به جای مس از فرو سولفات ۳/۴۴ مول و سولفات منیزیم ۲/۶ مول استفاده شد.

اندازه‌گیری‌های پراش اشعه پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج خودکار پرتو ایکس (SIEMENS D-6000 $\text{CuK}\alpha$) (radiation, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$)، تک رنگ گرافیت، شمارنده متناسب انجام شد.

مطالعات مورفولوژیکی

مورفولوژی و اندازه نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی هیتاچی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار

میدانی (JEOL-6700F) و میکروسکوپ الکترونی عبوری هیتاچی (H-800 TEM)، در ولتاژ شتاب دهنده ۲۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. پودرها در اتانول خالص پراکنده شدند و قبل از تعیین مشخصات SEM و TEM اولتراسونیک شدند. طیف‌سنج پراکندگی انرژی (EDS) و نقشه‌برداری EDS برای بررسی نسبت و توزیع عنصر انجام شد. در نهایت، غلظت بور (B)، منگنز (Mn)، آهن (Fe) و مس (Cu) در مواد با استفاده از طیف‌سنج انتشار اتمی پلاسما جفت القایی (ICP) اندازه‌گیری شد.

بررسی سینتیک آزادسازی بور از نانو ترکیبات در محیط آبی

به‌منظور بررسی سینتیک آزادسازی بور از نانو ترکیبات (مس، آهن و روی) سنتز شده در محیط آبی، ۵ میلی‌گرم از ترکیبات نانو بورات شیمیایی (آهن، منگنز، مس) به درون لوله‌های پلاستیکی ۳۰ میلی‌لیتری در سه تکرار انتقال داده و سپس ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. مخلوط‌های واکنش، ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند و سپس به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه پس از هر زمان واکنش مشخص (۳، ۶۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰ و ۱۴۴۰ دقیقه) سانتریفیوژ شدند و مایع رویی از یک کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت بور محلول با استفاده از طیف‌سنج نشر اتمی پلاسما جفت القایی (ICP) تعیین شد. در آخر مدل‌های مختلف سینتیکی بر داده‌های حاصل از رهاسازی بور در محیط آبی در زمان‌های مختلف، برازش داده شدند. شکل غیر خطی این معادلات در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. معادلات سینتیکی مورد استفاده برای توصیف آزادسازی بور با گذشت زمان

مدل	معادله	ردیف
Pseudo-First order	$q_t = q_e (1 + e^{-kt})$	۱
Elovich	$q_t = 1/\beta (\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t$	۲
Power function	$q_t = at^b$	۳
Parabolic diffusion	$q_t = Rt^{1/2} + C$	۴
Pseudo-Second order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	۵

qt: عنصر قابل استخراج (mg kg⁻¹) بعد از دوره انکوباسیون؛ qe: بور عصاره‌گیری شده در حالت تعادل؛ t: متغیر مستقل زمان؛ R، k، α و β: ثابت‌های برآورد سرعت واکنش؛ a، b و c: پارامترهای وابسته به مدل

بررسی سینتیک آزادسازی بور از نانو ترکیبات در خاک

مقدار ۵ گرم خاک (که قبلاً درون اتوکلاو استریل شده است) حاوی ۱۰ میلی‌گرم ترکیبات نانو بورات شیمیایی (آهن، منگنز، مس) در سه تکرار به لوله‌های پلاستیکی ۳۰ میلی‌لیتری انتقال پیدا کردند. ظروف حاوی تیمارهای مورد نظر، به مدت ۷، ۲۱، ۴۲، ۷۰، ۱۴۰ و ۱۵۰ روز درون انکوباتور مجهز به شیکر قرار داده شدند و نمونه‌ها با دور ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. بعد از هر دوره به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه ظروف حاوی خاک و ترکیبات بور، سانتریفیوژ شدند و مایع رویی از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت بور با استفاده از طیف‌سنج نشر اتمی پلاسما جفت القایی (ICP) تعیین شد. در انتها مدل‌های مختلف سینتیکی بر داده‌های حاصل از استخراج بور در زمان‌های مختلف، برازش داده شدند. شکل غیر خطی این معادلات در جدول ۱ آورده شده است.

آنالیز آماری

در این مطالعه، داده‌های آزمایشگاهی در قالب طرح کاملاً تصادفی با پنج تکرار، ابتدا با استفاده از آزمون تجزیه واریانس دوطرفه (ANOVA) و مقایسه میانگین‌ها به روش LSD در سطح احتمال ۵ درصد، توسط نرم‌افزار SAS 9.1 مورد تحلیل آماری قرار گرفتند. سپس نتایج تحلیل آماری به‌منظور مدل‌سازی و بررسی رفتار آزادسازی عناصر، در نرم‌افزار Visual MINTEQ وارد شدند و پارامترهای مدل براساس خروجی این نرم‌افزار استخراج شدند.

نتایج و بحث

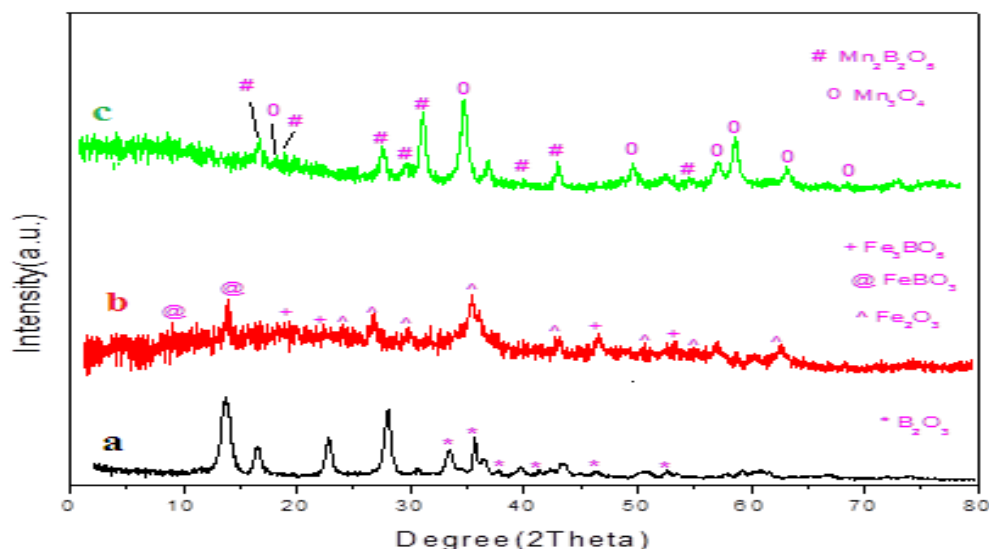
تجزیه و تحلیل XRD

تشکیل ترکیب بورات آهن، مس و منگنز توسط مطالعات XRD تایید شد. شکل ۱ الگوهای XRD نانوذرات بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز را نشان می‌دهد. ساختار بورات مس (شکل ۱a) از طریق مطابقت با الگوی XRD بورات مس (CuB_2O_4) (کد مرجع: ۰۴۷۲-۰۰۱-۰۰) و اکسید بور (B_2O_3) (کد مرجع: ۰۵۷۰-۰۱۳-۰۰) تایید شده است. موارد ساختار بورات آهن نشان می‌دهد که فازهای Fe_3BO_5 (Gavriliuk et al., 2002)، FeBO_3 (Dastafkan et al., 2019) و Fe_2O_3 (کد مرجع: ۰۳۹-۰۰-۱۳۴۶) در مخلوط وجود دارد (شکل ۱b). تشکیل بورات منگنز از طریق الگوی XRD برای بورات منگنز با $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (کد مرجع: ۰۱۸-۰۰۴-۴۲۶۶) و Mn_3O_4 (کد مرجع: ۰۱۲۷-۰۰۱-۰۰) تایید شد. از فرمول شرر در معادله (۱) برای محاسبه اندازه کریستالیت استفاده می‌شود.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$$

رابطه (۱)

λ طول موج تابش اشعه ایکس، D اندازه کریستال و θ زاویه براگ است. مقادیر کریستالیت برای نانوذرات بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز به ترتیب ۹/۵، ۱۰/۵ و ۱۲ نانومتر بود.

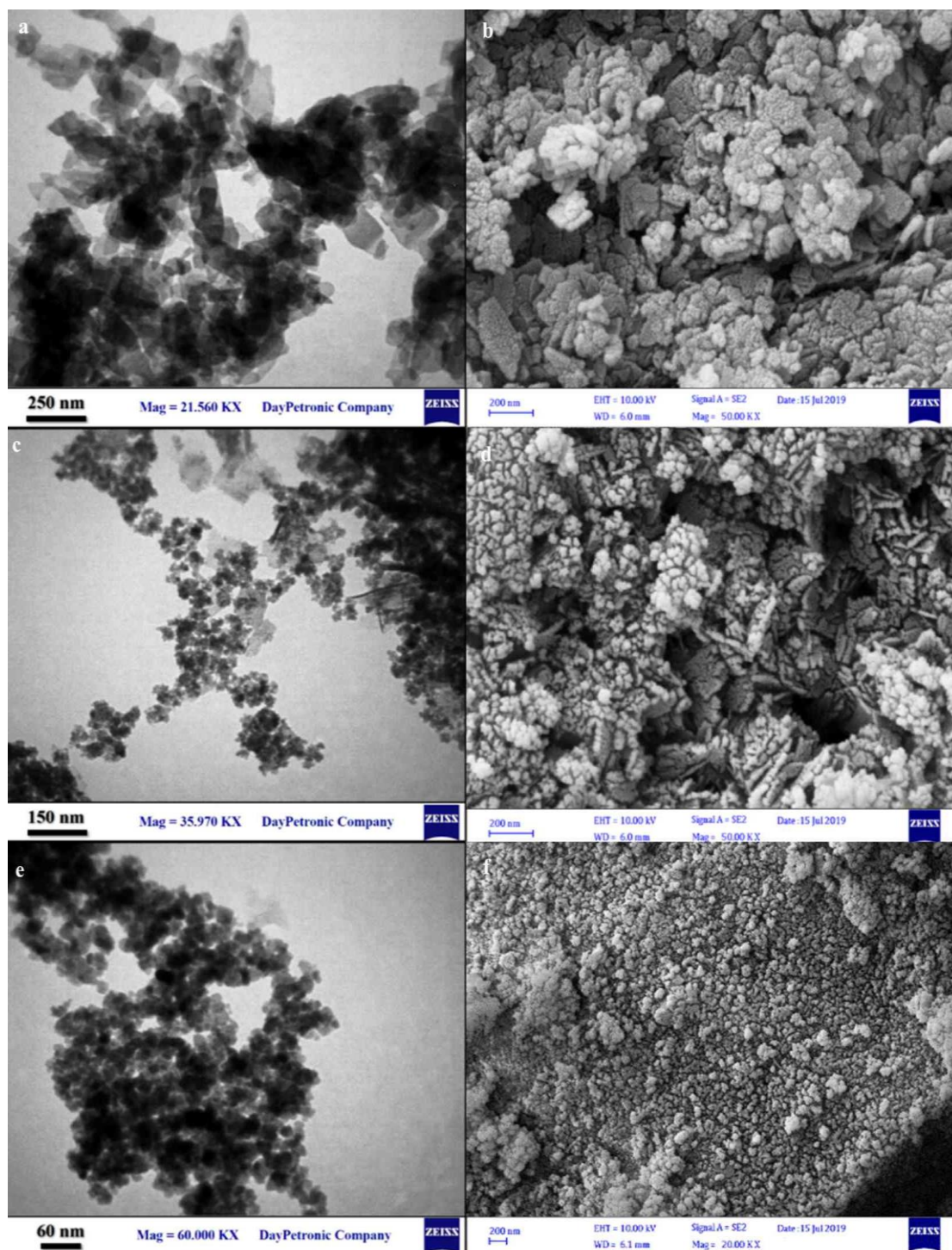


شکل ۱. الگوهای XRD (a) بورات مس، (b) بورات آهن، و (c) بورات منگنز.

ساختار و مورفولوژی ترکیبات

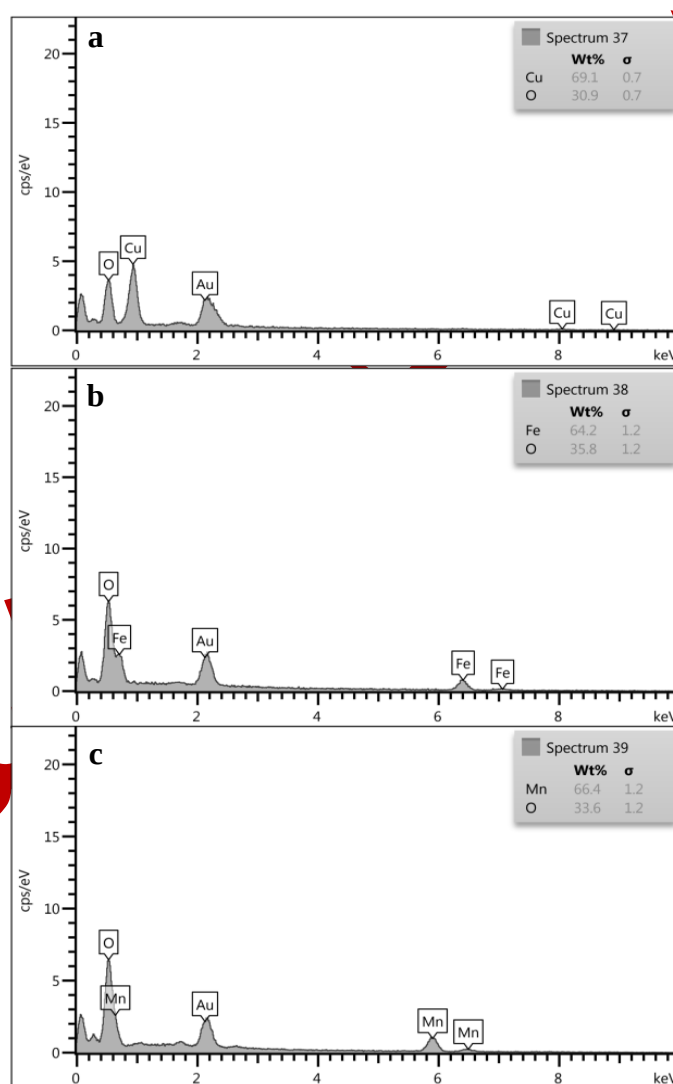
بررسی ریزساختار و مورفولوژی بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ نمایش داده شده است. تصویر ارائه شده شامل تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات بورات مس، آهن و منگنز است. تصاویر TEM (سمت چپ) نشان می‌دهند که نانوذرات بورات منگنز (e) کوچک‌ترین اندازه و پراکندگی یکنواخت‌تری نسبت به نانوذرات بورات مس (a) و آهن (c) دارند. همچنین، تجمع نانوذرات در نمونه‌های مس بیشتر و ساختار آن‌ها نامنظم‌تر است. تصاویر SEM (سمت راست) نشان‌دهنده مورفولوژی سطحی و توزیع ذرات هستند که در آن‌ها نانوذرات بورات مس (b) دارای سطحی زبر و متخلخل، نانوذرات بورات آهن (d) دارای بافتی فشرده‌تر و نانوذرات بورات منگنز (f) سطحی همگن‌تر و یکنواخت‌تر دارند. این تفاوت‌ها می‌توانند بر میزان رهایش بور و کارایی نانوذرات در کاربردهای کشاورزی تأثیرگذار باشند.

بورات مس از دانه‌های بزرگ با قطر متوسط ۶۷ نانومتر تشکیل شده است (شکل 2a، 2b) تراکم مشاهده شده در برخی مناطق می‌تواند نتیجه آن ذرات همسایه باشد که برای افزایش اندازه ذرات با هم ذوب شده‌اند. همان‌طور که مشاهده شد، بورات آهن (شکل c۲ و d۲) و بورات منگنز (شکل e۲ و f۲) دارای مورفولوژی یکسان و توزیع یکنواخت اشکال کروی بودند.



شکل ۲. تصاویر TEM و ریزساختارهای FESEM (a، b) بورات مس، (c، d) بورات آهن، و (e، f) بورات منگنز

به منظور شناخت آنالیز عنصری بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز، نمونه‌های سنتز شده توسط طیف EDS بررسی شد (شکل ۳). به دلیل انرژی کم فوتون B، عنصر بور شناسایی نشد (Berlin, J. 2011). شکل a^۳ نتایج EDS بورات مس با درصد اتمی ۶۹/۱ و ۳۰/۹ را نشان می‌دهد که به ترتیب به عناصر Cu و O نسبت داده می‌شود. آنالیز EDS بورات آهن تایید کرد که درصدهای اتمی ۶۴/۲ و ۳۵/۸ به ترتیب با Fe و O مرتبط هستند (شکل b^۳). تجزیه و تحلیل EDS بورات منگنز به ترتیب درصد وزن ۶۶/۴ و ۳۳/۶ عناصر Mn و O را نشان می‌دهد (شکل c^۳). لازم به ذکر است که از آنجا که آنالیز EDS بر روی نمونه‌هایی انجام شد که سطح آن‌ها با پوشش طلا (Au) پوشیده شده بود، مشاهده پیک طلا در طیف EDS امری طبیعی است. این سیگنال طلا ناشی از پوشش طلایی اعمال شده برای افزایش هدایت الکتریکی نمونه در میکروسکوپ الکترونی است و ارتباطی به ترکیب شیمیایی خود نمونه‌ها ندارد.



شکل ۳. طیف EDS (a) بورات مس، (b) بورات آهن، و (c) بورات منگنز

در نهایت، غلظت بور (B)، منگنز (Mn)، آهن (Fe) و مس (Cu) در هر یک از ترکیبات سنتز شده با استفاده از طیف‌سنج انتشار پلاسما-اتمی القایی جفت شده (ICP) اندازه‌گیری شد (جدول ۲).

جدول ۲. درصد وزنی عناصر Wt. %

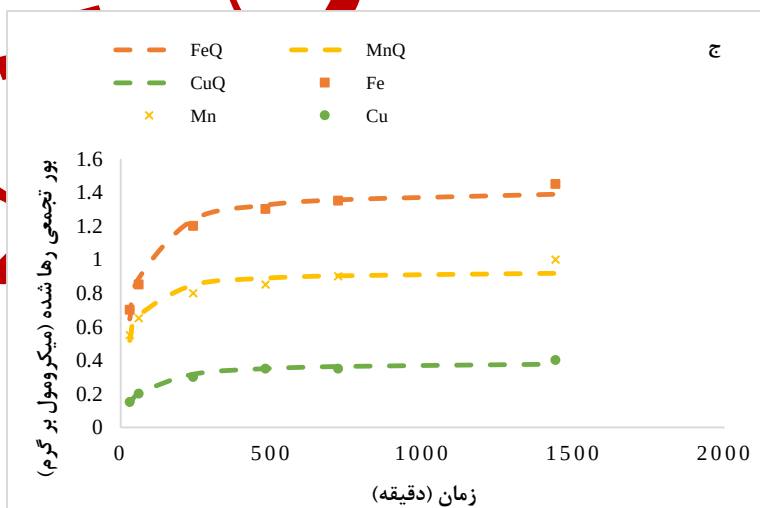
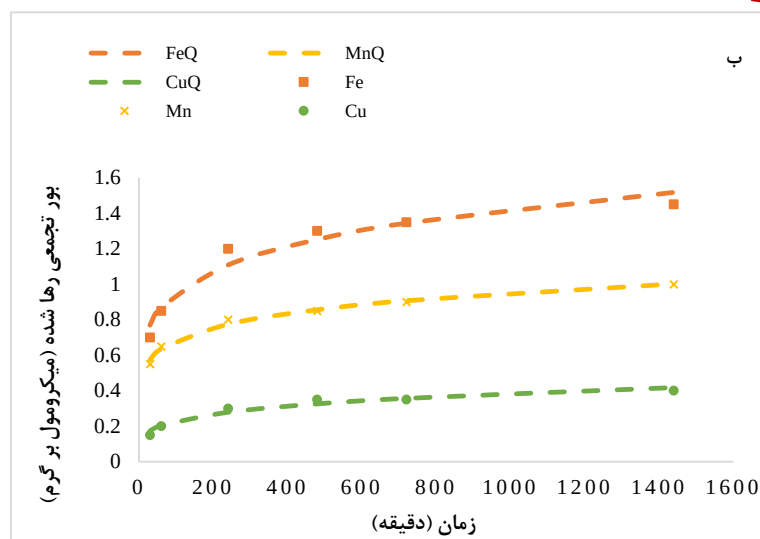
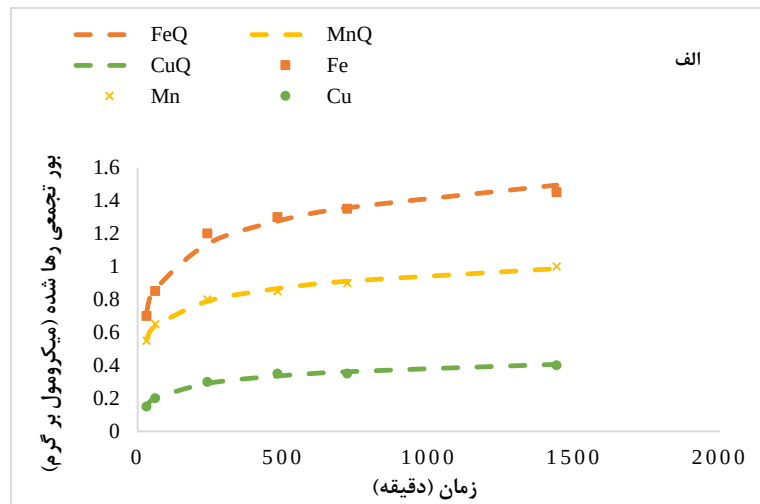
copper borate	B	۱/۶۱۰	Cu	۴۱/۳۹۲
Iron borate	B	۸/۵۴۷	Fe	۳۳/۳۵۵
Manganese borate	B	۴/۷۹۵	Mn	۲۲/۲۷۰

سینتیک رهاسازی بور از نانو ترکیبات سنتز شده در محیط آبی

شکل ۴ رهاسازی تجمعی وابسته به زمان بور از نمونه‌های بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز در محیط آبی طی دوره‌های زمانی مشخص را نشان می‌دهد. رهاسازی بور از ترکیبات مورد نظر در زمان ابتدایی آزمایش (۰-۲۵۰ دقیقه) دارای سرعت بالاتر بوده و بعد از گذشت این مدت زمان، رهاسازی به جز در مورد بورات آهن با سرعت ثابت و یا کمتری ادامه یافت. فرایند به‌گونه‌ای است که رهاسازی بور از تمامی نانو ترکیبات حاوی بور در مراحل و زمان ابتدایی سرعت بیشتری دارد و در مراحل بعدی و تا زمان انتهایی آزمایش با سرعت کمتری ادامه پیدا کرد. بعد از گذشت مدت زمان اولیه (۲۵۰ دقیقه) روند رهاسازی بور در طول مدت زمان آزمایش ثابت بود. الگوهای مشابهی توسط محققان دیگر گزارش شده است (Taghdis et al., 2016; Hamidpour et al., 2017).

در همه نمونه‌ها سرعت آزاد شدن بور در ابتدا زیاد و به تدریج کاهش یافت. این کاهش در مراحل انتهایی به صورت شیب بسیار کم منحنی خود را نشان داده است که بیانگر مقدار بسیار کم بور آزاد شده در زمان‌های بیش از ۲۴ ساعت می‌باشد. مقدار بور آزاد شده در نمونه‌های نانو بورات آهن، نانو بورات منگنز و نانو بورات مس در طی ۲۴ ساعت به ترتیب ۱/۴۵، ۱ و ۰/۴ میکرومول بر گرم بودند. افزایش مقدار بور آزاد شده در زمان‌های طولانی‌تر از ۲۴ ساعت در محیط آبی، ناچیز بود. این مسئله بیانگر انحلال ۳۰ درصدی ترکیبات سنتز شده در آب می‌باشد (شکل ۴).

تفاوت در میزان بور آزاد شده ناشی از ویژگی‌های متفاوت ترکیبات است. ویژگی‌هایی همچون درجه کریستالی بودن، اندازه کریستال‌ها و مورفولوژی ذرات نانو بورات بر این فرآیند تأثیر دارند. آزادسازی بور شامل دو فاز است: فاز اولیه که مربوط به بور قابل تبادل و بور متصل شده به سطح است و با سرعت بیشتری آزاد می‌شود. فاز دوم که مربوط به بور کمتر متحرک و قوی‌تر جذب شده است و با گذشت زمان، سرعت آزادسازی آن کاهش می‌یابد. فرآیند کنترل‌کننده این فاز، پدیده انتشار است که در آزادسازی یون‌هایی مانند پتاسیم و آمونیوم نیز مشاهده شده است (Feigenbaum et al., 1981). ساها و مکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که وجود دو فاز رهاسازی می‌تواند ناشی از ناهمگونی مکان‌های جذب با قدرت‌های جذب متفاوت باشد.



شکل ۴. رهاسازی وابسته به زمان بور از نانو ترکیبات بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز. خطوط نقطه چین، برازش مدل الویچ (الف)، مدل تابع توانی (ب) و مدل شبه رده دوم (ج) بر داده‌های سینتیکی را نشان می‌دهد.

مدل‌های سینتیکی الویچ، شبه رده اول، پخشیدگی پارابولیکی، تابع توانی و شبه رده دوم بر داده‌های آزادسازی وابسته به زمان بور **منطبق شدند**. با توجه به نتایج بدست آمده از برازش مدل‌ها، معادلاتی که R^2 بالا و SE کم داشته باشند به عنوان معادلاتی که

روند آزاد سازی بور را بهتر توصیف می کنند، انتخاب می شوند. با توجه به R^2 و SE مدل های سینتیکی مختلف، مشاهده شد که مدل های الویچ، شبه رده دوم و تابع توانی بهترین مدل ها برای توصیف سرعت آزادسازی بور از نانو ترکیبات در محیطی آبی هستند. مقادیر SE نسبتاً کم در این سه مدل، نشان دهنده کاربرد این مدل ها در توصیف الگوهای داده های آزادسازی بور است (جدول ۳). مقادیر بور تعادلی محاسبه شده (q_e) در معادله شبه رده دوم، در حضور نانو ترکیبات بورات آهن، بورات منگنز و بورات مس به ترتیب برابر با ۱/۴۲، ۰/۹۳ و ۰/۳۹ میکرومول در گرم محاسبه شد. با مقایسه این مقادیر می توان به این نتیجه رسید که بیشتر بودن میزان (q_e) در بورات آهن نسبت به سایر ترکیبات نشان دهنده اثر گذاری بیشتر این ترکیب بر روند آزاد سازی بور در طول مدت زمان آزمایش است. همچنین بررسی ضرایب α و β در معادله الویچ نتایج نشان داد که با افزایش مقدار ضریب α و کاهش ضریب β سرعت آزادسازی افزایش می یابد و این کاهش در میزان β در نانو بورات آهن نسبت به سایر نانو ترکیبات بیشتر بوده و در نهایت منجر به افزایش α شده است که این نتایج نشانگر این است که سرعت آزادسازی بور از نانو بورات آهن بیشتر از سایر ترکیبات است. افزایش در مقدار پارامتر a مدل تابع توانی برای نانو بورات آهن در مقایسه با سایر ترکیبات، نشان دهنده این است که سرعت آزادسازی بور در مدت زمان آزمایش افزایشی بوده و بیانگر این موضوع است که با گذشت زمان سرعت انحلال و آزادسازی بور از این ترکیب افزایش یافته است (جدول ۳). کاهش میزان β و یا افزایش α نشان از افزایش سرعت واکنش دارد. شیب معادله الویچ (β) بیانگر سرعت رهاسازی و α عرض از مبدا آن، نشان دهنده سرعت اولیه رهاسازی است (Mengel et al., 1998). معادله الویچ برای واکنش هایی بکار می رود که توسط پدیده پخشیدگی کنترل می شوند. چن و همکاران (۱۹۸۰) گزارش دادند که با کاهش β یا افزایش α سرعت واکنش افزایش می یابد. سیکورا و همکاران (۱۹۹۱) همچنین ضریب α در معادله الویچ را به عنوان شاخص مفیدی برای در دسترس بودن فسفر در خاک و کودها پیشنهاد دادند. هاولین و همکاران (۱۹۹۸) عقیده دارند که انطباق داده های آزمایشی آزادسازی یک عنصر به هر دو مدل تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک نشان دهنده حضور بیش از یک مکانیسم جهت کنترل آزادسازی آن عنصر است.

جدول ۳. مقادیر ضریب تبیین (R^2)، خطای استاندارد (SE) و پارامترهای مدل های برازش داده شده بر داده های آزادسازی بور از نانو ترکیبات بور در محیط آبی

elovich				
	β ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	α ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	SE
Fe Borat	۰/۰۳۲	$۴/۸۷۳ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۸	$۴/۲۳۷ \times ۱۰^{-۲}$
Mn Borat	۹/۰۴۸	$۲/۱۸۳ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۹	۱/۰۲۱
Cu Borat	۱۰/۴۶۷	$۳/۳۹۲ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۸	۰/۱۴۶
Power function				
	a ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	B ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	SE
Fe Borat	۰/۴۲۳	۰/۱۷۵	۰/۹۵	$۷/۱۶۹ \times ۱۰^{-۲}$
Mn Borat	۰/۳۵۲	۰/۱۴۳	۰/۹۸	۰/۰۱۹
Cu Borat	$۸/۰۶ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۲۲۵	۰/۹۵	$۲/۲۳۰ \times ۱۰^{-۲}$
Pseudo Second order				
	K ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	SE
Fe Borat	$۱/۹۳۹ \times ۱۰^{-۲}$	۱/۴۲۴	۰/۹۷	$۵/۰۴۲ \times ۱۰^{-۲}$
Mn Borat	$۴/۴۳۱ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۳۴	۰/۹۱	$۵/۴۴۴ \times ۱۰^{-۲}$
Cu Borat	$۴/۵۳۳ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۳۹۱	۰/۹۷	$۱/۷۳۳ \times ۱۰^{-۲}$

SE: standard error

سینتیک رهاسازی بور از نانو ترکیبات سنتز شده در خاک

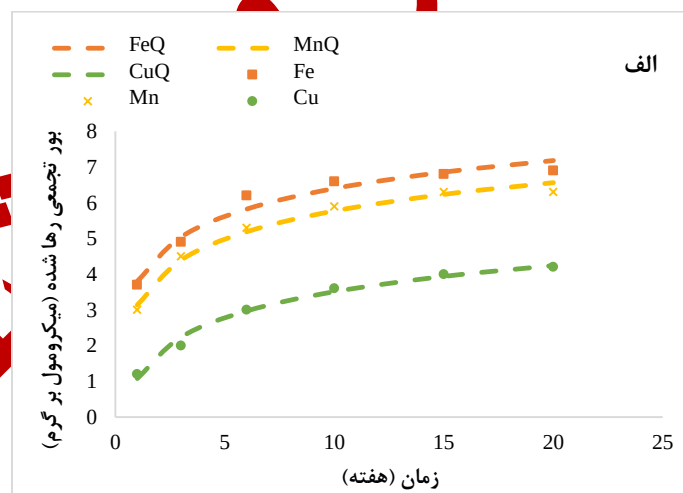
شکل ۵ رهاسازی وابسته به زمان بور از نانو ترکیبات بورات مس، منگنز و آهن در خاک را نشان می دهد. بر اساس نتایج این مطالعه در ابتدای آزمایش بور رها شده از نانو ترکیبات با سرعت بیشتری وارد محلول خاک شده است و سپس بعد از گذشت مدت زمان بیشتر روند رهاسازی بور کندتر شده است. این روند آزادسازی بور از ترکیبات بورات آهن و منگنز بیشتر از بورات مس است. در مدت زمان مشخصی از آزمایش مقدار بور رها شده از ترکیبات نانو بورات آهن و منگنز بیشتر از نانو ترکیب بورات مس می باشد این موضوع ممکن است نشان دهنده تفاوت در انرژی مکان های رهاسازی بور باشد. معمولاً در مراحل اولیه واکنش رهاسازی با

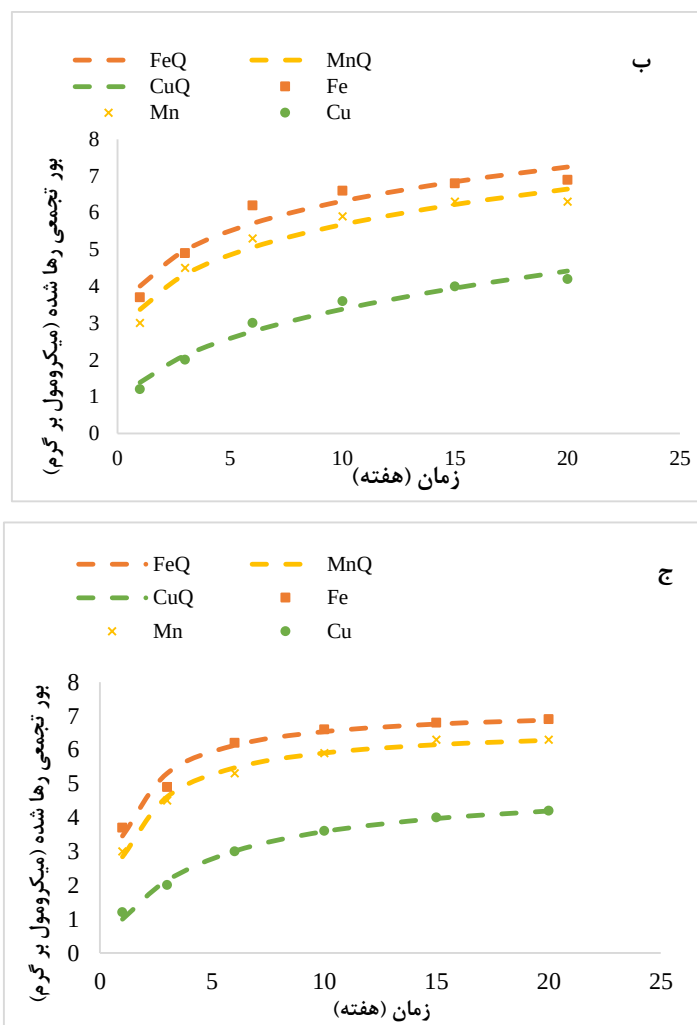
سرعت بالا به مناطق با انرژی جذب کم نسبت داده می‌شود و در مرحله بعد و با پیشرفت واکنش، با توجه به انرژی موجود در این لایه‌ها سرعت رهاسازی بور کاهش می‌یابد. همچنین عوامل دیگری مانند مواد آلی و محتوای رسی خاک و توزیع بور در میان بخش‌های مختلف ممکن است بر سینتیک رهاسازی این عنصر تأثیر بگذارد (Horta and Torrent, 2007).

بررسی برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های تجمعی آزادسازی بور نشان داد که از بین مدل‌های بررسی شده، مدل الوویچ، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی با مقدار R^2 بالا و SE پایین بهترین برازش را بر داده‌های حاصل از رهاسازی بور از نانو ترکیبات داشته‌اند (جدول ۴).

بررسی مقادیر α در معادله الوویچ نشان داد که این پارامتر در حضور نانو بورات آهن بیشتر از سایر ترکیبات بود. با کاهش β یا افزایش α ، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. با توجه به مقادیر α موجود در جدول ۴، مشاهده شد که افزایش این پارامتر نشانگر افزایش میزان رهاسازی بور از نانو ترکیبات می‌باشد. مقادیر α برای نانو بورات آهن، منگنز و مس به ترتیب ۳/۸، ۳/۱۴ و ۱/۰۸ میکرومول بر گرم در هفته می‌باشد. ضرایب a و b معادله سینتیکی تابع توانی در جدول ۴ ارائه شده است. در بررسی مدل تابع توانی با توجه به جدول ۴، مشاهده شد که پارامتر a در ترکیب نانو بورات آهن نسبت به سایر ترکیبات افزایش را نشان می‌دهد. به بیان دیگر سرعت و پتانسیل آزادسازی بور از نانو ترکیب بورات آهن بیشتر از سایر ترکیبات است. مقادیر محاسبه شده q_e برای نانو ترکیبات آهن، منگنز و مس به ترتیب برابر با ۷/۲۵، ۶/۷۰ و ۵/۰۴ میکرومول بر گرم در هفته محاسبه شد (جدول ۴). بیشتر بودن این پارامتر در بور رهاسازی شده از نانو ترکیب آهن نشانگر تأثیر مثبت این ترکیب بر رهاسازی بور می‌باشد.

ریحانی تبار و گیلکس (۲۰۱۰) انطباق داده‌های آزادسازی روی به هر دو مدل پخشیدگی پارابولیک والوویچ را بیانگر کنترل احتمالی آزادسازی روی از خاک توسط پدیده پخشیدگی یا دیفیوژن می‌دانند. الجبور و همکاران (۲۰۱۷) مشاهده کردند که حذف فسفات از محلول‌های آبی توسط توف زئولیتی طبیعی به خوبی با مدل شبه رده دوم مطابقت دارد. در مطالعه‌ای دیگر قاسمی فسایی و همکاران (۲۰۲۰) مدل‌های الوویچ ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک را مدل‌های مناسبی جهت توصیف آزادسازی منگنز در برخی خاک‌های آهکی ایران دانستند.





شکل ۵. رهاسازی وابسته به زمان بور از نانو ترکیبات بورات مس، بورات آهن و بورات منگنز در خاک. خطوط نقطه چین، برازش مدل الویچ (الف)، مدل تابع توانی (ب) و مدل شبه رده دوم (ج) بر داده‌های سینتیکی را نشان می‌دهد.

جدول ۴. مقادیر ضریب تبیین (R^2), خطای استاندارد (SE) و پارامترهای مدل‌های برازش داده شده بر داده‌های آزادسازی بور از نانو ترکیبات بور در خاک

elovich				
	β ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{ week}^{-1}$)	α ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	SE
Fe Borat	۰/۸۸۷	۳/۸۰۳	۰/۹۸۴	۰/۲۷۱
Mn Borat	۰/۸۷۶	۳/۱۴۵	۰/۹۸۳	۰/۱۸۲
Cu Borat	۰/۹۴۷	۱/۰۸۲	۰/۹۸۷	۰/۱۴۶
Power function				
	a ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{ week}^{-1}$)	b ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	SE
Fe Borat	۴/۰۰۷	۰/۱۹۷	۰/۹۳۴	۰/۳۶۷
Mn Borat	۳/۳۷۶	۰/۲۲۶	۰/۹۵۱	۰/۳۱۶۲
Cu Borat	۱/۳۹۰	۰/۳۸۶	۰/۹۷۱	۰/۲۲۳
Pseudo Second order				
	K ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{ week}^{-1}$)	qe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	R^2	SE
Fe Borat	۰/۱۲۵	۷/۲۵۲	۰/۹۷۱	۰/۲۴۳
Mn Borat	۰/۱۰۹	۶/۷۰۷	۰/۹۸۹	۰/۱۴۹

نتیجه گیری کلی

این مطالعه به بررسی رفتار آزادسازی بور از نانو ترکیبات بورات آهن، بورات مس و بورات منگنز در محیط آب و خاک پرداخت. یافته‌ها نشان داد که مدل‌های سینتیکی الویچ، شبه رده دوم و تابع توانی، به عنوان مدل‌های برتر، به طور مؤثری قادر به توصیف سرعت آزادسازی بور از نانو ترکیبات در محیط آبی هستند. همچنین، مقادیر پارامترهای مختلف در این مدل‌ها، از جمله ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE)، نمایانگر برازش قابل قبول این مدل‌ها با داده‌های آزمایشی بود. تحلیل ضرایب α و β در معادله الویچ نشان داد که با افزایش مقدار ضریب α و کاهش ضریب β ، سرعت آزادسازی بور افزایش می‌یابد. این نتایج به طور خاص نشان می‌دهد که نانو بورات آهن نسبت به سایر نانو ترکیبات بررسی شده، تأثیر بیشتری بر روند آزادسازی بور در طول مدت زمان آزمایش دارد. این پژوهش می‌تواند به درک عمیق‌تری از رفتار نانو ترکیبات در خاک منجر شود و راهکارهای بهینه‌ای را برای استفاده از این ترکیبات در کشاورزی و محیط زیست فراهم آورد. به ویژه، کاربرد نانو بورات آهن به دلیل سرعت آزادسازی بالاتر، می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مؤثر برای بهبود فرآیندهای تغذیه‌ای در گیاهان مطرح شود. این نتایج، چشم‌اندازهای جدیدی را برای استفاده از نانو مواد در زمینه‌های مختلف علمی و عملی، به ویژه در کشاورزی پایدار و حفظ محیط زیست، ارائه می‌دهد. با این حال، لازم است که در پژوهش‌های آینده، تأثیر این نانوترکیبات در مقیاس مزرعه، در شرایط خاک‌های متنوع و بر گونه‌های گیاهی مختلف مورد ارزیابی قرار گیرد. همچنین، به دست‌یابی به سیستم‌های پتانسیل تجمع این نانوذرات در زنجیره غذایی و اثرات زیست‌محیطی بلندمدت آن‌ها می‌تواند به تکمیل ارزیابی ایمنی و پایداری این فناوری کمک کند. کاربرد نانوکودها باید با در نظر گرفتن مدیریت دقیق دوز مصرف، کنترل رهایش و تعاملات پیچیده خاک-محیط زیست انجام شود تا از منافع این فناوری نوین به صورت پایدار بهره‌برداری گردد.

منابع

پیوندی، مریم؛ پرنده، هانیه و میرزا، مهدی. (۱۳۹۰). مقایسه تأثیر نانو کلات آهن با کلات آهن بر پارامترهای رشد و فعالیت آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان ریحان (*Ocimum basilicum*). *مجله تازه‌های بیوتکنولوژی سلولی - مولکولی*، ۱۱(۴)، ۴۳-۴۸.

تربیان، شهرام و زاهدی، مرتضی. (۱۳۹۰). تأثیر تغذیه برگی سولفات آهن به دو شکل معمول و نانو ذرات بر رشد ارقام آفتابگردان تحت تنش شوری. *مجله علوم گیاهان زراعی ایران*، ۴۴(۱)، ۱۰۹-۱۱۸.

مددی پایین رودپشتی، علیرضا؛ اکبرپور، وحید؛ بهمنیار، محمدعلی و آشناور، محمد. (۱۴۰۲). بررسی کاربرد نانوکود آهن و روی بر خصوصیات کمی و کیفی گیاه بالنگو (*Lallemantia royleana* Benth). *مجله پژوهش‌های گیاهان دارویی ایران*، ۱۹(۱)، ۱-۱۵.

مراذقلی، اسحاق. (۱۴۰۰). نقش و اثرات کود نانوبیومیک در کشاورزی پایدار و تولید محصول سالم. پنجمین همایش ملی فناوری‌های نوین در کشاورزی، منابع طبیعی و محیط زیست ایران.

نعمت الهی، محمدرضا و کریمی‌پور، هادی. (۱۳۸۵). کاربردهای فناوری نانو در جهت مصرف بهینه سموم و کودهای شیمیایی کشاورزی. *اولین کنفرانس فناوری نانو در محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران*، صفحات ۱۴۱-۱۵۶.

یادگاری، روزیتا؛ نیاکان، مریم و مساوات، افشین. (۱۳۹۰). مقایسه اثر کود روی در دو شکل نانو و غیر نانو بر شاخص‌های رشد گیاه نخود (*Cicer arietinum* L.) در سطوح مختلف شوری. *اولین همایش ملی گیاهان دارویی و کشاورزی پایدار، همدان، انجمن ارزیابان محیط زیست هگمتانه*، ۴۹-۵۳.

Ahmadi, M., and Souri, M.K. (2018). Growth and mineral elements of coriander (*Corianderum sativum* L.) plants under mild salinity with different salts. *Acta Physiologia Plantarum*, 40, 94-99.

Aljbour, S.H., Al-Harashsheh, A.M., Aliedeh, M.A., Al-Zboon, K. and Al-Harashsheh, S. (2017). Phosphate removal from aqueous solutions by using natural Jordanian zeolitic tuff. *Adsorption Science & Technology*, 35, 284-299.

- Bellaloui, N., Turley, R. B., Stetina, S. R. and Zhang, J. (2015). Water stress and foliar boron application altered cell wall b and seed nutrition in near-isogenic cotton lines expressing fuzzy and fuzzless seed phenotypes. *Plos One*, 10 (6), e0130759.
- Brdar-Jokanovic, M. (2020). Boron toxicity and deficiency in agricultural plants. *International Journal of Molecular Sciences*, 21 (4),1424. doi:10.3390/ijms21041424.
- Berlin, J. (2011). Analysis of boron with energy dispersive X-ray spectrometry: Advances in light element analysis with SDD technology. *Imaging & Microscopy*, 13, 19-21.
- Chien, S.H. and Clayton, W.R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268.
- Chinnamuthu, C. R and Murugesu Boopathi, P. (2009). Nanotechnology and Agroecosystem. *Madras Agricultural Journal*, 96(1-6), 3-17.
- Couch, E.L. and Grim, R.E. (1968). Boron fixation by illites. *Clays Clay Minerals*, 16,249-256.
- Dastafkan, K., Li, Y., Zeng, Y., Han, L. and Zhao, C. (2019). Enhanced surface wettability and innate activity of an iron borate catalyst for efficient oxygen evolution and gas bubble detachment. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 15252-15261.
- Deb, N. (2012). Plant nutrient-coated nanoparticles and methods for their preparation and use. *U.S. Patent Application*, 13(7), 661-825.
- Feigenbaum, S., Edelstein, R. and Shainberg, I. (1981). Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solution. *Soil Science Society America Journal*, 45,501-506.
- Gavriluk, A., Trojan, I., Boehler, R., Eremets, M., Zerr, A., Lyubutin, I. and Sarkisyan, V. (2002). Equation of state and structural phase transition in FeBO₃ at high pressure. *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noe i Teoreticheskoe Fiziki*, 1, 25-27.
- Ghasemi-Fasaei, R., Tavajjoh, M., Olama, V., Molazem, B., Maftoun, M., Ronaghi, A., Karimian, N. and Adhami, E. (2007). Copper release characteristics in selected soils from southern and northern Iran. *Soil Research*, 45, 459-464.
- Goldberg, S., Forster, H.S. and Heick, E. L. (1993). Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and oils. *Soil Science*, 156(5), 316-321.
- Goldberg, S. and Glaubig, R.A. (1986). Boron adsorption and silicon release by clay minerals kaolinite, montmorillonite, and illite. *Soil Science Society of American Journal*, 50, 1442-1448.
- Hamidpour, M., Karamooz, M., Akhgar, A., Tajabadipour, A. and Furrer, G. (2017). Adsorption of cadmium and zinc onto micaceous minerals: Effect of siderophore desferrioxamine B. *Pedosphere*, 29, 590-597.
- Havlin, J.L., Westfall, D.G. and Olsen, S.R. (1985). Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 371-376.
- Horta, M.D. and Torrent, J. (2007). Phosphorus desorption kinetics in relation to phosphorus forms and sorption properties of Portuguese acid soils. *Soil Science*, 172, 631-638.
- Ichikuni, M. and Kikuchi, K. (1972). Retention of B by travertines. *Chemical Geology*, 9(13-21).
- Jin, J.Y., Martens, D. C. and Zelazny, L. W. (1987). Distribution and plant availability of soil boron fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 51, 1228-1231.
- Madadi Paein Roodposhti, A., Akbarpour, V., Bahmanyar, M.A., and Ashnavar, M. (2023). Evaluation of nano iron and zinc fertilizers on quantitative and qualitative characteristics of *Lallemantia royleana* Benth. *Iranian Journal of Medicinal Plant Research*, 9(1), 1-15. (in Persian)
- Mengel, K. and Dou, H. (1998). Release of potassium from the silt and sand fraction of loess-derived soils. *Soil Science*, 163, 805-813.
- Moradgholi, E. (2021). Role and effects of nano-biomic fertilizers in sustainable agriculture and healthy crop production. *5th National Conference on New Technologies in Agriculture, Natural Resources, and Environment of Iran*. (in Persian)
- Naderi, M. R. and Danesh-Shahraki, A. (2013). Nanofertilizers and their roles in sustainable agriculture. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 5(19), 2229-2232.
- Nematollahi, M.R., and Karimipour, H. (2006). Applications of nanotechnology in optimized agricultural use of pesticides and fertilizers. *Proceedings of the 1st National Conference on Nanotechnology in the Environment*, Amirkabir University of Technology, Tehran, 141-156. (in Persian)
- Payvandi, M., Parandeh, H., and Mirza, M. (2011). Comparison of the effect of nano iron chelate and conventional iron chelate on growth parameters and antioxidant enzyme activity of basil (*Ocimum basilicum*). *Journal of Cellular and Molecular Biotechnology*, 1(4), 43-48. (in Persian)
- Rehman, A., Farooq, M., Rashid, A., Nadeem, F., Stuerz, S., Asch, F., Bell, R. and Siddique, K.H. (2018). Boron nutrition of rice in different production systems. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 38,25.
- Rehman, A., Farooq, M., Ata Cheema, Z., Nawaz, A. and Wahid, A. 2014. Foliage applied boron improves the panicle fertility, yield and biofortification of fine grain aromatic rice. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 14 (3), 723-733. doi:10.4067/s0718-95162014005000058.

- Reyhanitabar, A. and Gilkes, R.J. (2010). Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma*, 154, 289-293.
- Saha, U.K., Liu, C., Kozak, L.M. and Huang, P.M. (2004). Kinetics of selenite adsorption on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Sci Soc Am J*, 68, 1197-1209.
- Santos, G.C., Valladares, G. S., Abreu, C. A., de Camargo, O. A. and Grego, C. R. (2013). Assessment of copper and zinc in soils of a vineyard region in the state of Sao paulo, Brazil. *Applied and Environmental Soil Science*, 790795.
- Saurabh, K., Prakash, V., Dubey, A.K., Ghosh, S., Kumari, A., Sundaram, P.K., Jeet, P., Sarkar, B., Upadhyaya, A., Das, A., Kumar, S., Makarana, G., Kumar, U., Kumar, A. and Singh, R.R. (2024). Enhancing sustainability in agriculture with nanofertilizers. *Discover Applied Sciences*, 4(10), 2067.
- Sikora, F.J., Copeland, J.P., Mullins, G.L. and Bartos, J.M. (1991). Phosphorus Dissolution Kinetics and Bioavailability of Water-Insoluble Fractions from Monoammonium Phosphate Fertilizers. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 362-368.
- Souri, M. K. and Bakhtiarizade, M. (2019). Biostimulation effects of Rosemary essential oil on growth and nutrition uptake of tomato seedlings. *Scientia Horticulture*, 243, 472476.
- Souri, M. K. and Hatamian, M. (2019). Aminochelates in plant nutrition: A review. *Journal of Plant Nutrition*, 42(1), 67-78.
- Taghdis, S., Hejazi Mehrizi, M. and Jalali, V. (2016). Effect of oxalic and citric acids on zinc release kinetic in two calcareous soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 47, 2479-2489.
- Tohidloo, G. and Souri, M.K. (2009). Uptake and translocation of boron in two different tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) genotypes. *Horticulture Environment and Biotechnology*, 50(6), 487-491.
- Torabian, Sh., and Zahedi, M. (2011). Effect of foliar application of iron sulfate in conventional and nano forms on the growth of sunflower cultivars under salinity stress. *Iranian Journal of Field Crop Science*, 44(1), 109-118. (in Persian)
- Uluşık, I., Karakaya, H. C. and Koc, A. (2018). The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45, 156-162.
- Vera, A., Moreno, J. L., Garcia, C., Morais, D. and Bastida, F. (2019). Boron in soil: The impacts on the biomass, composition and activity of the soil microbial community. *Science of the Total Environment*, 685, 567-573.
- Yadegari, R., Niakan, M., and Masavat, A. (2011). Comparison of nano and non-nano zinc fertilizers on growth indices of chickpea (*Cicer arietinum* L.) under different salinity levels. *1st National Conference on Medicinal Plants and Sustainable Agriculture*, Hegmataneh Environmental Assessment Association, Hamedan, 49-53. (in Persian)