



Green synthesis and characterization of iron nano carbon dot fertilizer and its incubation study in a calcareous soil

Yasman Zeilabpour^{*1}, Mojtaba Barani Motlagh², Mohammad Rafienia³,
Elham Bidram⁴, Mojtaba Yahyaabadi⁵

1. Corresponding Author, Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: y.zeilabpour@gmail.com
2. Associate Prof., Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: mbarani2002@yahoo.com
3. Professor, Dept. of Biomaterials, Nanotechnology and Tissue Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran. E-mail: m_rafenia@med.mui.ac.ir
4. Assistant Prof., Dept. of Biomaterials, Nanotechnology and Tissue Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran. E-mail: elhambidram@gmail.com
5. Member of Scientific Board, Soil and Water Research Division, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research Center, AREEO, Isfahan, Iran. E-mail: yahyabady@gmail.com

Article Info

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received: 02.12.2023

Revised: 05.29.2023

Accepted: 05.31.2023

Keywords:

Coated,
Green synthesis,
Incubation,
Iron nano carbon dot
fertilizer,
Polylactic acid

ABSTRACT

Background and Objectives: The most obvious problem of calcareous soils is lack of plant available iron. Iron chelates are among the effective methods that are used to deal with iron deficiency, but they are not economical. Nano fertilizers are a suitable option to meet the needs of the plant with the lowest cost and high efficiency. The aim of this study was the green synthesis of nanocarbon dot iron fertilizers in two forms, uncoated and coated with polylactic acid polymer, and their characterization and the incubation study of these fertilizers in a period of one month in a calcareous soil.

Materials and Methods: The green synthesis of iron nano carbon dot sample was done using lemon juice (as the carbon base of fertilizer) and Ferrous sulfate heptahydrate by hydrothermal method and the iron nano carbon dot sample was synthesized by polylactic acid polymer coating and test samples after synthesis to confirm the loading of iron on the carbon dot sample and also to confirm the successful coating of the synthesized iron nano carbon dot fertilizer by means of UV, XRD, FS, TEM, FESEM, EDAX, FTIR, DLS and ZP were characterized. Some of the chemical characteristics of synthesized fertilizers such as pH, electrical conductivity, salt index of fertilizer and percentage of total iron present in the samples of synthesized iron nano carbon dot were measured by wet digest method. In order to investigate the effect of synthesized iron nanocarbon dot on the availability of iron in a calcareous soil, an incubation experiment was conducted at a temperature of 22 ± 1 degrees Celsius and the humidity of the agricultural capacity It was done factorial in the form of a completely random design in 3 replications. The first factor of soil application of fertilizers includes: control (without application of nano carbon dot), iron sulfate (level of $5 \text{ mg Fe kg}^{-1}\text{soil}$), sequestrin (commercial) (level of $5 \text{ mg Fe kg}^{-1}\text{soil}$) and nano carbon dot of synthesized iron loaded with iron (as two separate treatments without coating and coated with polylactic acid polymer) each at the level of $5 \text{ mg Fe kg}^{-1}\text{soil}$ and the second factor of incubation time was 3, 360 and 720 hours. At the end of each incubation period, the extractable iron content of the soil was determined with DTPA.

Results: The successful loading of iron on the surface of nano-carbon iron dots without coating and coated with polylactic acid polymer was confirmed by XRD, UV-VIS, FTIR and scanning and transmission electron microscopes. The amount of total iron in the uncoated sample was equal to 4.98% and in the sample coated with polylactic acid it was equal to 1%. The results of incubation showed that the main effects of soil application and time as well as the interaction effects of soil application in time were significant at the 1% level. The results showed that the coated treatment caused a significant increase in soil iron compared to the sequestrin treatment (iron release changes in three time periods of 3, 360 and 720 hours,). Sequestrin treatment after 720 hours compared to the first 3 hours increased by about 60% (from 5.19 to 8.28 mg kg⁻¹), while the amount of iron extracted with DTPA in the coated nano carbon dot treatment increased by about 400% (from 1.36 to 6.63 mg kg⁻¹).

Conclusion: According to the results of the research, it can be said that among the experimental treatments regarding the slow release of iron, the sample coated with natural and biodegradable polylactic polymer had the highest percentage of iron release compared to other treatments, which can be confirmed after greenhouse studies. So. It can be recommended as a source for supplying the iron required by the plant during growth season.

Cite this article: Zeilabpour, Yasman, Barani Motlagh, Mojtaba, Rafienia, Mohammad, Bidram, Elham, Yahyaabadi, Mojtaba. 2023. Green synthesis and characterization of iron nano carbon dot fertilizer and its incubation study in a calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 13 (1), 1-25.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/EJSMS.2023.21069.2090

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



سنتز سبز و مشخصه‌یابی کود نانو کربن دات آهن و مطالعه انکوباسیونی آن در یک خاک آهکی

یاسمن زیلاب‌پور^{۱*}، مجتبی بارانی‌مطلق^۲، محمد رفیعی‌نیا^۳، الهام بیدرام^۴، مجتبی یحیی‌آبادی^۵

۱. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: y.zeilabpour@gmail.com
۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: mbarani2002@yahoo.com
۳. استاد گروه بیومتریال، نانو تکنولوژی و مهندسی بافت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران. رایانامه: m_rafenia@med.mui.ac.ir
۴. استادیار گروه بیومتریال، نانو تکنولوژی و مهندسی بافت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران. رایانامه: elhambidram@gmail.com
۵. عضو هیأت علمی، بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی اصفهان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی اصفهان، اصفهان، ایران. رایانامه: yahyabady@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۳</p> <p>تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۸</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۱۰</p>	<p>سابقه و هدف: بارزترین مشکلات خاک‌های آهکی کمبود آهن است. کلات‌های آهن از جمله روش‌های مؤثری است که برای مقابله با کمبود آهن مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی مقرون به صرفه نیست. نانو کودها گزینه مناسبی برای رفع نیاز گیاه با کم‌ترین هزینه و کارایی بالا هستند. هدف از این مطالعه سنتز سبز کود نانو کربن دات آهن به دو صورت بدون پوشش و پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید و مشخصه‌یابی آن‌ها و مطالعه انکوباسیونی این کودها در یک دوره یک ماهه در خاک آهکی بود.</p>
<p>واژه‌های کلیدی: انکوباسیون، پلی‌لاکتیک اسید، پوشش‌دهی، سنتز سبز، کود نانو کربن دات آهن</p>	<p>مواد و روش‌ها: سنتز سبز نمونه نانو کربن دات آهن با استفاده از آب لیمو (به عنوان پایه کربنی کود) و کود سولفات آهن هفت آبه به روش هیدروترمال صورت گرفت. نمونه نانو کربن دات آهن سنتز شده به وسیله پلیمر پلی‌لاکتیک اسید پوشش‌دهی شد و نمونه‌های آزمایشی پس از سنتز جهت تأیید بارگذاری آهن روی نمونه کربن دات و همچنین تأیید پوشش‌دهی موفق کود نانو کربن دات آهن سنتز شده به وسیله دستگاه‌های UV، XRD، TEM، FESEM، EDAX، FTIR، DLS و ZP مشخصه‌یابی شدند. برخی از ویژگی‌های شیمیایی کودهای سنتز شده مانند pH، هدایت الکتریکی، شاخص شوری کود و درصد کل آهن موجود در نمونه‌های نانو کربن دات آهن سنتز شده به روش هضم تر اندازه‌گیری شدند. به منظور بررسی اثر نانو کربن دات آهن سنتز شده بر فراهمی آهن در یک خاک آهکی، آزمایش انکوباسیونی در</p>

دمای 22 ± 1 درجه سلسیوس و رطوبت ظرفیت زراعی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار انجام شد. فاکتور اول کاربرد خاکی کودها شامل: شاهد (بدون کاربرد نانو کربن دات)، سولفات آهن (سطح ۵ میلی گرم آهن بر کیلوگرم خاک)، سکوسترین (تجاری) (سطح ۵ میلی گرم آهن بر کیلوگرم خاک) و نانو کربن دات آهن سنتز شده بارگیری شده با آهن (به صورت دو تیمار جدا بدون پوشش و با پوشش با پلیمر پلی لاکتیک اسید) هر کدام در سطح ۵ میلی گرم آهن در کیلوگرم خاک و فاکتور دوم زمان انکوباسیون در سه بازه ۳، ۳۶۰ و ۷۲۰ ساعت بود. در پایان هر دوره انکوباسیون، میزان آهن قابل عصاره گیری خاک با DTPA تعیین شد.

یافته‌ها: بارگذاری موفق آهن روی سطح نانو کربن دات‌های آهن بدون پوشش و پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی لاکتیک اسید توسط دستگاه‌های XRD، UV-VIS، FTIR و میکروسکوب‌های الکترونی روبشی و عبوری تأیید شدند. میزان آهن کل در نمونه بدون پوشش معادل $4/98$ درصد و در نمونه پوشش‌دهی شده با پلی لاکتیک اسید معادل ۱ درصد بود. نتایج حاصل از انکوباسیون نشان داد که اثرات اصلی کاربرد خاکی و زمان و همچنین اثرات متقابل کاربرد خاکی در زمان در سطح یک درصد معنی‌دار شدند. با بررسی جدول مقایسه میانگین‌ها و روند تغییرات آزادسازی آهن در سه بازه زمانی ۳، ۳۶۰ و ۷۲۰ ساعت مشاهده شد که تیمار پوشش‌دهی شده موجب افزایش قابل ملاحظه آهن نسبت به تیمار سکوسترین آهن شد. تیمار سکوسترین آهن بعد از ۷۲۰ ساعت نسبت به ۳ ساعت اولیه حدود ۶۰ درصد افزایش داشت (از $5/19$ به $8/28$ میلی گرم بر کیلوگرم) در حالی که مقدار آهن عصاره‌گیری شده با DTPA در تیمار پوشش‌دهی شده نانو کربن دات آهن در این بازه زمانی حدود ۴۰۰ درصد افزایش داشت (از $1/36$ به $6/63$ میلی گرم بر کیلوگرم).

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج پژوهش می‌توان گفت که در بین تیمارهای آزمایشی با توجه به رهاسازی آهسته آهن، نمونه پوشش‌دهی شده با پلیمر طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر پلی لاکتیک بیش‌ترین درصد رهاسازی آهن را نسبت به سایر تیمارها داشت که می‌تواند پس از مطالعات گلخانه‌ای و مزرعه‌ای به عنوان منبعی برای تامین آهن مورد نیاز گیاه توصیه گردد.

استناد: زیلاب‌پور، یاسمن، بارانی مطلق، مجتبی، رفیعی‌نیا، محمد، بیدرام، الهام، یحیی‌آبادی، مجتبی (۱۴۰۲). سنتز سبز و مشخصه‌یابی کود نانو کربن دات آهن و مطالعه انکوباسیونی آن در یک خاک آهکی. *نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار*، ۱۳ (۱)، ۲۵-۱.

DOI: 10.22069/EJSMS.2023.21069.2090



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

امروزه کشاورزی به دلیل افزایش جمعیت و کاهش منابع آب و زمین‌های زراعی با افزایش تقاضا برای تولید مواد غذایی مواجه است. کودهای تجاری شیمیایی نقش مهمی در بهبود عملکرد محصول دارند، اما به دلیل مدیریت نامناسب و استفاده بی‌رویه کودها می‌توانند منجر به عواقب اقتصادی و زیست‌محیطی جبران‌ناپذیری شوند (۱). در این زمینه، صنعت کشاورزی نیازمند توسعه فناوری‌های جدید سازگار با محیط زیست است تا با چالش‌های افزایش تولید مواد غذایی روبرو نشود. اعتقاد بر این است که نانو مواد نقش مهمی در رفع این چالش‌ها ایفا می‌کند (۲). این فناوری نوظهور پتانسیل کاربردی گسترده‌ای در تهیه و استفاده از نانو کودها دارد (۳) با به‌کارگیری فناوری‌های نوین می‌توان اقدام به طراحی و ساخت کودهایی کرد که از ویژگی‌هایی مانند رهاسازی کنترل شده عناصر برخوردار است و بدین طریق مانع از کاربرد مکرر کودهای شیمیایی شد. نانو کودها به دلیل سطح تماس زیاد و اندازه کوچک امکان برهمکنش بهتر و جذب مؤثر مواد مغذی را برای باروری محصول فراهم می‌سازد (۴). ساختار مقیاس نانو در بسیاری از جنبه‌های زیست‌شناسی گیاهان اهمیت دارد. دیواره سلول‌های گیاهی دارای قطر ۵ تا ۲۰ نانومتر است (۵). منافذی که در ریشه شناسایی شده‌اند دارای قطر حدود یک تا چند ده نانومتر است که برای فرآیندهای حمل و نقل یونی و مولکولی مهم هستند (۶). از این‌رو تنها نانو ذرات با قطر کم‌تر از قطر منافذ دیواره سلولی می‌توانند به راحتی عبور کنند و به غشای پلاسمایی برسند (۷). کربن دات‌ها دسته‌ای از مواد بر پایه کربن هستند که به شکل کروی و در اندازه نانو (به‌طور معمول کم‌تر از ۱۰ نانومتر) می‌باشند که به‌دلیل برخی از ویژگی‌های منحصر به فرد مانند حلالیت خوب در آب، غیرسمی بودن و هم‌چنین زیست‌سازگاری بالا آن مورد توجه قرار گرفته است (۸).

نانوکربن دات برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط زو و همکاران (۹) کشف شد. بارگذاری عناصر کم‌مصرف و هم‌چنین عناصر اصلی بر روی کربن دات‌ها اخیراً به عنوان کودهای شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است (۱۰). لیو و همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند که بارگذاری سولفور بر روی کربن دات‌ها می‌تواند موجب بهبود خواص کاتالیزوری آن‌ها شود (۱۱). نیتروژن کربن دات‌ها نوع دیگری از مطالعات در زمینه بارگذاری عنصر نیتروژن می‌باشد که اخیراً به عنوان کودهای شیمیایی استفاده شده است (۱۰). هر چند تولید انبوه نیتروژن کربن دات‌ها هم‌چنان به عنوان یک چالش باقی مانده است. کربن دات‌ها اثرات مثبتی را روی گیاهان نشان داده‌اند. براساس مطالعات وانگ و همکاران (۲۰۱۸) کربن دات‌ها بر روی رشد جوانه‌های ماش و روی رشد طولی ساقه و ریشه و هم‌چنین نگه‌داری رطوبت و افزایش زیست‌توده آن‌ها مؤثر بوده است (۱۰). خوداکوفسکایا و همکاران (۲۰۱۳ a و ۲۰۱۳ b) نشان داد که در مقادیر بسیار کم MWCNT^۱ (نانو لوله‌های کربنی چند جداره) می‌تواند به پوسته بذر نفوذ کند و جوانه‌زنی گیاه گوجه‌فرنگی را افزایش دهد (۱۲). لو و همکاران (۲۰۰۲) روی دانه سویا مطالعه کردند و دریافتند که مخلوط نانو اکسید سیلیسیم^۲ و نانو اکسید تیتانیوم^۳ نترات ردوکتاز را افزایش می‌دهد که باعث جوانه‌زنی بذر می‌شود (۱۳). کاناس و همکاران (۲۰۰۸) با پژوهش روی پیاز و خیار و دریافتند که نانولوله‌های کربنی عامل‌دار باعث افزایش طول ریشه می‌شوند (۱۴). یانگ و همکاران (۲۰۰۶) و هونگ و همکاران (۲۰۰۵a) دریافتند که غلظت مناسب اکسید تیتانیوم^۴ می‌تواند فتوسنتز و متابولیسم نیتروژن در گیاه اسفناج را افزایش دهد (۱۵ و ۱۶). ماهاجان و

1- Multi-Walled Carbon Nanotube

2- SiO₂

3- Nano-TiO₂

4- TiO₂

تنفس نقش دارد (۲۱). در بین عناصر ریزمغذی آهن نقش اساسی در تشکیل کلروفیل و فتوسنتز داشته و از اهمیت زیادی در سیستم آنزیمی و تنفس گیاهان برخوردار است (۲۲). با توجه به آهکی بودن خاک‌های ایران شایع‌ترین کمبود تغذیه‌ای گیاهان زراعی در این نوع خاک‌ها با کربنات کلسیم بالا (بیش از ۲۰ درصد) ظهور کلروز آهن در اثر حضور آهک می‌باشد (۲۳). کلات‌های مصنوعی از جمله روش‌های مؤثری است که برای مقابله با کمبود آهن مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی عموماً خیلی گران بوده و مقرون به صرفه نمی‌باشد. بنابراین لازم است از روش‌هایی که علاوه بر داشتن صرفه اقتصادی اثرات بد زیست‌محیطی کم‌تری نسبت به کودهای شیمیایی معمول داشته باشد استفاده کرد (۲۴). نتایج آزمایش مظهری‌نیا و همکاران (۲۰۱۰) نشان داد که کاربرد نانو اکسید آهن نسبت به اکسید معمولی در خاک افزایش معنی‌داری در غلظت آهن گیاه، عملکرد و اجزای عملکرد گیاه گندم داشت (۲۵). غفاری و رزمجو (۲۰۱۸) گندم را با سه شکل اکسید آهن شامل نانو اکسید آهن، کلات آهن (EDTA) و سولفات آهن تیمار کردند و نتایج نشان داد که ۲ گرم در لیتر اکسید نانو آهن به طور قابل‌توجهی محتوای کلروفیل و پروتئین را بهبود می‌بخشد و بهترین تأثیر را در رشد گندم دارد (۲۶). در آزمایش پیوندی و همکاران (۲۰۱۱) مصرف یک کیلوگرم در هکتار کلات آهن به شکل نانو در مقایسه با شکل معمول آن به نسبت بیش‌تری وزن خشک اندام هوایی، ریشه و برگ و طول ریشه گیاه ریحان را افزایش داد. در این آزمایش مصرف کود آهن سبب افزایش محتوای کلروفیل شد (۲۷). سلیم و همکاران (۲۰۲۱) گزارش کردند که نانو ذرات آهن به راحتی توسط ارزن دم روباهی جذب می‌شوند به‌خصوص نانو ذرات آهن پوشش‌دهی

همکاران (۲۰۱۱) ماش را با استفاده از ذرات نانو اکسید روی به روش پلیت آگار مطالعه کردند و دریافتند که رشد ماش در غلظت‌های مختلف متفاوت است و حداکثر رشد گیاهچه در ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود (۱۷) انواع دیگری از کودها که امروزه نیز در اندازه نانو تولید شده است پلیمرهای آبدوست هستند که به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی خاک، کمک به جوانه زنی بذر، افزایش بقاء نهال، کاهش نیاز آبیاری گیاهان و بهبود نفوذ آب به خاک به کار می‌روند (۱۸). کاربرد پلیمرها برای ذخیره عناصر غذایی می‌تواند روشی کنترل شده مطابق نیاز گیاهان زراعی و در عین حال حمایتگر محیط و حفظ منابع طبیعی باشد (۱۹). طی مطالعات رئیسی و همکاران (۲۰۲۲) که از نانو کودهای آهن سنتز شده با پوشش آلی اسید هومیک به عنوان منبع غذایی گوجه‌فرنگی استفاده شد به این نتیجه رسیدند که این نانو ذرات موجب افزایش رشد گیاه شده و ارتفاع بوته، زیست‌توده اندام هوایی، وزن خشک بوته گوجه‌فرنگی و میزان آهن گیاه به ترتیب ۳۱، ۶۸، ۹۷ و ۲۴۷ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت. هم‌چنین نانو ذرات پوشش‌دهی شده موجب افزایش جذب آهن و دسترسی آن برای گیاه شود. طبق نتایج اسید هومیک مورد استفاده جهت پوشش‌دهی به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی مختلف مانند فنولیک، هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید باعث افزایش دسترسی گیاه به آهن می‌شود. بنابراین با توجه به اثرات خوب و مفید اسید هومیک در جذب آهن توسط گیاهان و هم‌چنین زیست‌سازگاری کود نانو‌ذره اکسید آهن پوشش‌دهی شده با اسید هومیک به عنوان یک نانو کود مناسب، سازگار با محیط زیست مقرون به صرفه و کارآمدتر توصیه می‌شود. (۲۰).

آهن یکی از عناصر ضروری و حیاتی برای تمام جانداران محسوب می‌شود و یکی از عناصری است که در بسیاری از فرایندهای متابولیک مانند فتوسنتز و

ایجاد کربن دات است (۲۹). پس از آن که اتوکلاو در دمای اتاق سرد شد سوسپانسیون از اتوکلاو خارج شد. نانو ذرات حاصل در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد تا رسوبات اضافی ته‌نشین شده و مایع رویی شفاف شود. هم‌چنین جهت جداسازی ذرات ریزتر از کاغذ صافی واتمن ۴۲ استفاده شد. به منظور خشک کردن نانو کربن دات‌های آهن از دستگاه آون استفاده شد و پودر حاصل جهت مشخصه‌یابی به منظور تأیید بارگذاری آهن روی سطح نانو کربن دات و استفاده در مراحل بعد در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد به مدت یک روز خشک شده و در محیط تاریک نگهداری شد (۳۰).

سنتز نانو کربن دات آهن با پوشش پلیمری پلی‌لاکتیک اسید: سنتز کربن دات آهن با پوشش پلیمر از پلیمر طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید استفاده شد که از شرکت یاسا طب اصفهان خریداری شد. پلی‌لاکتیک اسید نوعی پلی‌استر خطی است که می‌تواند به‌طور ۱۰۰ درصد از منابع تجدیدپذیر مثل ذرت استخراج شود (۳۱) با توجه به این که ماده اولیه پلی‌لاکتیک اسید گیاهی است اثرات بد زیست‌محیطی و آلودگی در خاک را ایجاد نمی‌کند و به دلیل آبدوست بودن، نفوذپذیری بالایی را نسبت به ملکول‌های آب دارد و به راحتی در حضور آب می‌تواند محتوای خود را آزاد کند (۳۲). برای سنتز از روش نانو رسوب استفاده شد. از کلروفورم به عنوان حلال پلیمری استفاده شد و محلول آلی به روش کنترل شده (با استفاده از سرنگ) به محلول آبی تحت هم زدن اضافه شد (۳۳) بدین‌منظور، ۲ گرم پلی‌لاکتیک اسید در ۴۰ سی سی کلروفورم (نسبت ۱ به ۲ پلی‌لاکتیک اسید به کلروفورم) در دمای اتاق (۲۰ درجه سانتی‌گراد) حل شده سپس ۲ گرم نانو کربن دات آهن به آرامی تحت همزن مغناطیسی به پلیمر اضافه شد. جهت پراکندگی کامل نانو کربن دات در

شده با سیترات سدیم جذب بهتری را نسبت به نانو ذرات آهن بدون پوشش داشتند. طبق نتایج این پژوهش تحت شرایط خشکی گیاهانی که حاوی مکمل نانو ذرات آهن بودند به راحتی بر تنش غلبه کرده و منجر به افزایش زیست‌توده شد و هیچ گونه واکنش سمی نسبت به گیاهان نشان ندادند (۲۸). با توجه به اهمیت کود آهن برای سلامت گیاه و هم‌چنین ضروری بودن آن برای انسان، استفاده از این کود را ضروری کرده است. هزینه بالای کودهای حاوی آهن موجب استفاده کم‌تر این نوع کودها و کاهش بازده و ارزش غذایی پایین محصولات زراعی شده است بنابراین سنتز کودی حاوی آهن با کم‌ترین اثرات زیست‌محیطی تا حد زیادی می‌تواند مشکلات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی را کاهش دهد. بنابراین هدف از این مطالعه سنتز سبز و مشخصه‌یابی کود نانو کربن دات آهن و تأثیر آن بر فراهمی آهن در یک خاک آهکی در مقایسه با سکوکستین آهن و سولفات آهن هفت آبه در طی انکوباسیون یک ماهه بود.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی و سنتز نانو کربن دات آهن: آماده‌سازی و سنتز کربن دات به روش هیدروترمال و با استفاده از اتیلن دی آمین (EDA) و آب لیمو ترش انجام شد (۲۹). بدین منظور مقدار ۵۰ میلی لیتر آب لیمو تازه از فیلتر رد شده و صاف شد و به آن ۶۰۵ میکرولیتر اتیلن دی آمین و ۱۰۰۰ میلی‌گرم سولفات آهن هفت آبه به عنوان منبع کود آهن اضافه شد (۳۰). مخلوط آب لیمو و اتیلن دی آمین و سولفات آهن به اتوکلاو با دیواره تفلونی منتقل شده و به مدت ۶ ساعت (در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفت. پس از این مدت رنگ محلول از سفید مات به قهوه‌ای تیره تبدیل شد که نشان‌دهنده کربنه شدن عصاره لیمو ترش و

کربن دات‌ها استفاده شد (۳۰). در نمونه پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید از دستگاه پراکندگی نور دینامیکی^۶ (DLS) جهت تعیین میانگین اندازه ذرات در محیط آبی و پتانسیل زتا^۷ (ZP) جهت تعیین بار سطحی نانو ذره استفاده شد (۱۰).

تعیین برخی ویژگی‌های شیمیایی نانو کربن دات‌های سنتز شده: پس از سنتز و مشخصه‌یابی نمونه‌های نانو کربن دات آهن بدون پوشش (Fe-CD) و نمونه نانو کربن دات آهن پوشش‌دهی شده با پلیمر طبیعی پلی‌لاکتیک اسید (Fe-CD-Coated) و کربن دات بدون آهن به عنوان نمونه شاهد، برخی از ویژگی‌های شیمیایی از جمله pH و هدایت الکتریکی در عصاره ۱:۱۰ و میزان آهن کل در نمونه‌ها با استفاده از اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد اندازه‌گیری شدند (۳۵).

تعیین شاخص شوری (Salt Index) کودهای سنتز شده: هنگامی که کودها در خاک حل می‌شوند، غلظت نمک را در محلول خاک بالا می‌برند. افزایش در غلظت نمک باعث افزایش پتانسیل اسمزی محلول خاک می‌شود. افزایش پتانسیل اسمزی باعث سخت‌تر شدن جذب آبی می‌شود که بذرها و یا گیاهان برای رشد عادی‌شان به آن نیاز دارند. برای تعیین شاخص شوری، ۰/۵ گرم از کودهای سنتز شده و نیترات سدیم^۸ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر در دو بشر متفاوت ریخته شد پس از ۲۴ ساعت، قابلیت هدایت الکتریکی نمونه‌ها به وسیله دستگاه هدایت‌سنج قرائت شد. شاخص شوری طبق رابطه زیر از نسبت این دو قرائت به دست آمد (۳۶).

$$SI = \frac{EC_{NaNO_3}}{EC_{Sample}}$$

6- Dynamic light scattering
7- Zeta Potential
8- NaNO₃

پلیمر به مدت ۱۵ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. جهت انجام عمل پوشش‌دهی پلیمر اطراف نانو کربن دات آهن از پلی وینیل الکل (PVA) استفاده شد و ترکیب پلی لاکتیک اسید و نانو کربن دات آهن به آرامی و به صورت قطره قطره با سرنگ تحت هم‌وزن‌ایزر با سرعت ۱۰۰۰ rpm به محلول پلی‌وینیل الکل با نسبت ۳ درصد وزنی - حجمی (۱/۲) گرم پلی‌وینیل الکل در ۴۰ سی‌سی آب مقطر) اضافه شد تا جذب پلیمر روی سطح کربن دات آهن صورت گیرد. سپس نمونه در آون در دمای ۶۰ درجه به مدت یک روز قرار گرفت و پودر حاصل جهت مشخصه‌یابی در مراحل بعد نگه‌داری شد (۳۴).

مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده: به منظور بررسی موفقیت‌آمیز بودن سنتز نانو ذرات و ارزیابی ویژگی‌های نانو ذرات سنتز شده آزمون‌های طیف‌سنجی UV-Visible برای تعیین ناحیه طول موج جذب فوتون و نشر آن‌ها و هم چنین تعیین نوع پیوند گروه‌های عاملی استفاده شد. آنالیز فلورسنت اسپکتوفتومتری (FS) برای تأیید سنتز نانو کربن دات آهن و بارگذاری آهن روی سطح کربن دات‌ها تعیین شد. از میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM)^۱ برای تعیین توزیع اندازه ذرات و پراش پرتوی ایکس^۲ (XRD) برای آنالیز و تعیین مشخصات نانو کربن دات‌های آهن استفاده شد. میکروسکوپ الکترون روبشی^۳ (SEM) برای بررسی مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. ساختار شیمیایی و گروه‌های عامل بر روی سطح کربن دات با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز فوریه^۴ (FTIR) تأیید شد. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل اشعه ایکس پراکندگی انرژی^۵ (EDAX) برای تعیین درصد آهن‌های بارگذاری شده روی سطح

1- Transmission electron microscopy
2- X-ray diffraction
3- Scanning electron microscopy
4- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
5- Energy dispersive X-ray analysis

جدول ۱- برخی ویژگی‌های شیمیایی نمونه‌های کودی سنتز شده.

Table 1. Some chemical properties of synthesized fertilizer samples.

درصد آهن کل Total Fe (%)	شاخص شوری Salt Index	هدایت الکتریکی EC(ds/m)	pH	نمونه Sample
0	1.67	10	3.6	(Blank) CD
4.98	2.66	15.9	2.8	Fe-CD
1	0.6	3.6	2.8	Fe-CD-Coated

(Blank) CD (کربن دات بدون آهن)، Fe-CD (کربن دات آهن بدون پوشش)، Fe-CD-Coated (نانو کربن دات پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید)

(جدول ۲). بافت خاک به روش هیدرومتری، pH در نسبت ۱:۲ خاک به آب، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع، کربن آلی به وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات، نیتروژن کل به روش کج‌دال، فسفر قابل جذب به روش اولسن، پتاسیم قابل استفاده خاک با استات آمونیوم، کربنات کلسیم معادل به روش خشی‌سازی با اسید و تیترا با سود، ظرفیت تبادل کاتیونی با جانشینی کاتیون‌ها با استات سدیم، رطوبت اشباع (SP) خاک به روش وزنی، رطوبت ظرفیت زراعی (FC) با استفاده از دستگاه صفحه فشاری و عناصر کم‌مصرف با DTPA-TEA تعیین شد (۳۸).

بررسی اثر نانو کربن دات آهن سنتز شده بر فراهمی آهن در خاک: به منظور بررسی اثر نانو کربن دات آهن سنتز شده بر فراهمی آهن در خاک، خاکی با مقدار آهن کم قابل استفاده گیاه انتخاب شد. بنابراین تعدادی نمونه خاک از مناطق مختلف استان اصفهان انتخاب و پس از تعیین مقدار آهن قابل استفاده با روش لیندزی و نورول (۱۹۷۸) (۳۷)، یک خاک آهکی که دارای مشکل کمبود آهن باشد گزینش شد. نمونه خاک پس از خشک و کوبیده شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و همچنین غلظت قابل جذب عناصر مختلف خاک اندازه‌گیری شد

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک.

Table2. Selected physicochemical properties of soil used.

مقدار Value	ویژگی Property	مقدار Value	ویژگی Property	مقدار Value	ویژگی Property
12.3	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (Cmol kg ⁻¹)	14.55	فسفر قابل جذب (mg kg ⁻¹)	لوم Loam	بافت خاک Texture
38	درصد رطوبت اشباع %Sp	675	پتاسیم قابل جذب (mg kg ⁻¹)	7.5	pH
13.7	درصد رطوبت زراعی مزرعه %FC	0.62	آهن قابل جذب (mg kg ⁻¹)	0.96	هدایت الکتریکی EC(ds m ⁻¹)
		0.46	مس قابل جذب (mg kg ⁻¹)	0.46	کربن آلی %OC
		0.42	روی قابل جذب (mg kg ⁻¹)	15	کربنات کلسیم معادل %CCE
		0.82	منگنز قابل جذب (mg kg ⁻¹)	0.05	نیتروژن کل %N

ظرفیت مزرعه، در طول دوره خوابانیدن، نمونه‌ها وزن و به مقدار کافی آب مقطر به نمونه‌ها اضافه شد. پس از رسیدن رطوبت به حد مناسب، نمونه‌ها به خوبی مخلوط شده و به ظروف پلاستیکی درب‌دار مناسب (پوشانده شده با پارافیلیم) که دارای منافذ کافی برای برقراری تهویه باشند انتقال یافت. در پایان هر دوره دوره انکوباسیون، نمونه‌ای از هر تیمار (حدود ۱۰ گرم خاک مرطوب) برای تعیین قابلیت استفاده آهن خاک به روش DTPA (۳۷) برداشته شد. هم‌زمان رطوبت وزنی نمونه‌ها با خشک نمودن جرم مشخصی (۵ گرم) از نمونه در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت تعیین شد. تمام محاسبات براساس رطوبت وزنی نمونه‌ها تصحیح شد.

آزمایش انکوباسیون: به منظور بررسی اثر نانو کربن دات آهن سنتز شده بر فراهمی آهن در خاک، یک آزمایش انکوباسیونی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام شد. تیمارها شامل نانو کربن دات آهن سنتز شده بارگیری شده با آهن (بدون پوشش و با پوشش با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید)، نمونه شاهد، سولفات آهن هفت‌آبه و سکوسترین آهن در سطح ۵ میلی‌گرم آهن بر کیلوگرم خاک بودند، که در جدول ۳ آورده شده است. نمونه‌های خاک تیمار شده (۳۰۰ گرم خاک) در دمای 22 ± 1 درجه سلسیوس و رطوبت ظرفیت زراعی به مدت ۳۰ روز در انکوباتور خوابانده شدند. رطوبت نمونه‌ها به روش توزین هر ۳ روز یک بار تنظیم گردید بدین منظور برای حفظ رطوبت خاک در حد

جدول ۳- تیمارهای آزمایشی انکوباسیون.

Table 3. Incubation experimental treatments.

علامت اختصاری تیمارها Abbreviation of treatments	تیمارها Treatment	فاکتورهای آزمایشی
S0	شاهد بدون کود (Blank)	تیمار شیمی
S ₅ F	۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم سولفات آهن	
S ₅ S	۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم سکوسترین آهن	
SC ₅ C	۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم نانو کربن دات آهن پوشش‌دهی شده با پلی‌لاکتیک اسید	
S ₅ C	۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم نانو کربن دات آهن بدون پوشش	
T ₁	۳	زمان (ساعت)
T ₂	۳۶۰	
T ₃	۷۲۰	

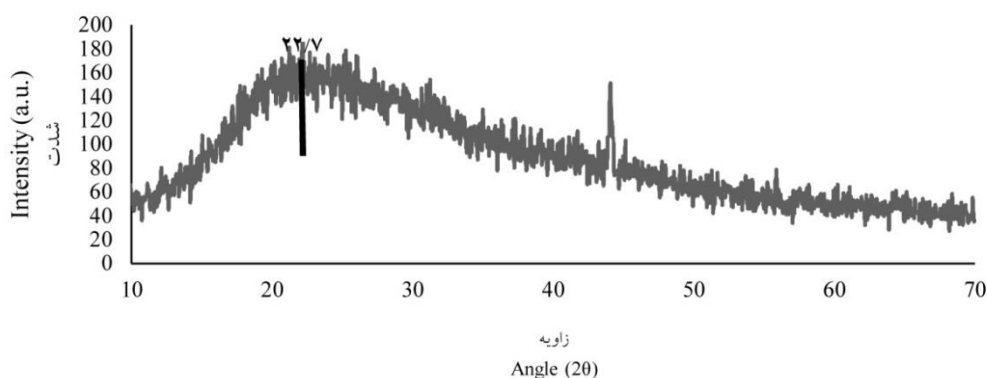
نتایج و بحث

آنالیز تعیین توزیع اندازه ذرات و پراش پرتوی ایکس (XRD): این تکنیک یک روش بسیار سریع و تحلیلی است که برای شناسایی فاز یک ماده بلوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این تکنیک یکی از

آنالیز آماری: داده‌های به دست آمده به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار و مقایسه میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد با استفاده از آزمون LSD با استفاده از نرم‌افزار SAS انجام شد.

پیک پهن مشاهده شده در این ناحیه (ناحیه تبلور نانو کربن دات آهن) مشخصه اصلی نانو کربن دات می‌باشد که سنتز نقاط کربنی را تأیید می‌کند. نتایج آنالیز XRD نمونه نانو کربن دات آهن با نتایج پژوهش لی و همکاران (۲۰۱۹) مطابقت داشت (۳۹).

روش‌های معمول برای مطالعه ساختارهای بلوری و فاصله اتمی است. طبق شکل ۱ وضعیت تبلور نانو کربن دات‌های آهن در حدود $2\theta = 22.7$ هیچ‌گونه شواهدی بر ماهیت بلوری ندارد. بنابراین طبق نتایج حاصل از الگوی XRD نانو کربن دات‌های آهن سنتز شده دارای خاصیت آمورف می‌باشد. همچنین

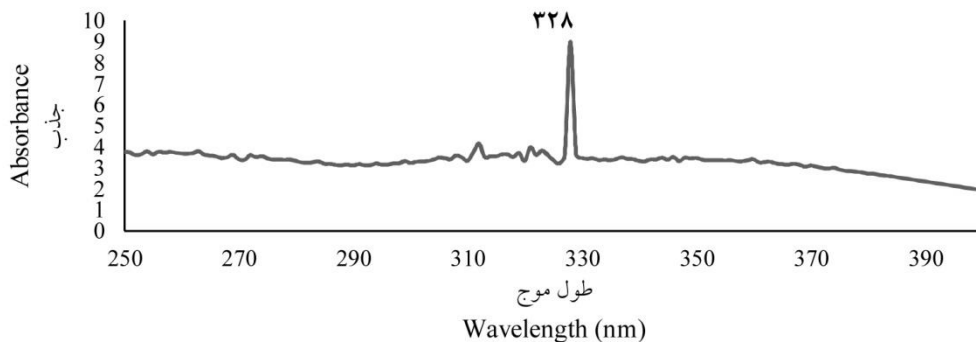


شکل ۱- نمودار مربوط به آنالیز XRD نمونه نانو کربن دات آهن (Fe-CD).

Figure 1. Diagram related to XRD analysis of iron nano carbon dot sample (Fe-CD).

نانومتر که معمولاً این ناحیه مختص جذب طول موج عنصر آهن می‌باشد و پیک جذب در این ناحیه بیانگر حضور آهن در نمونه نانو کربن دات آهن و ترکیب قدرتمند بین Fe^{2+} و Carbon Dot (CD) و بارگذاری موفق آهن روی کربن دات‌های حاصل از واکنش هیدروترمال بود (۴۰).

آنالیز طیف‌سنجی UV-Visible: طیف جذبی یکی از ویژگی‌هایی است که برای تعیین ناحیه طول موج جذب فوتون و نشر آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۴۰). بنابراین طبق شکل ۲ از این طیف می‌توان اطلاعات کمی ماده را به‌دست آورد. نانو کربن دات‌های آهن (Fe-CDs) دارای اوج جذب در ۳۲۸

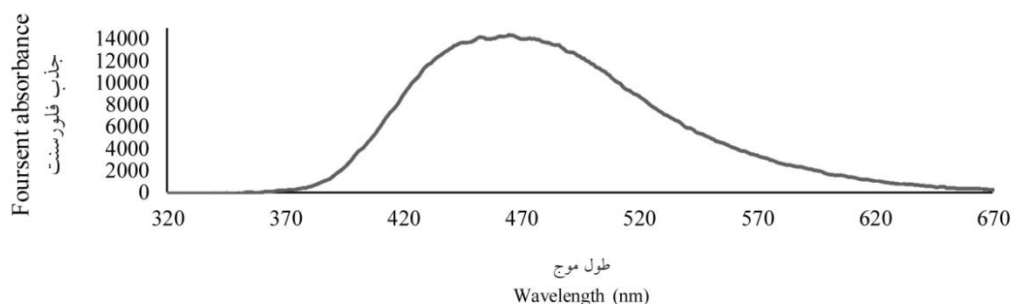


شکل ۲- نمودار مربوط به آنالیز UV-Visible نمونه نانو کربن دات آهن (Fe-CD).

Figure 2. Diagram related to UV-Visible analysis of iron nano carbon dot sample (Fe-CD).

قرار گرفت. بنابراین با توجه به شکل ۳ اوج پیک فلورسنت در ناحیه ۴۷۰ نانومتر (ناحیه جذب پیک فلورسانس عصر آهن) بود که نشان‌دهنده ادغام آهن با کربن دات‌های سنتز شده است (۴۰).

آنالیز فلورسنت اسپکتوفتومتری: فلوریمتری یکی از انواع روش‌های طیف‌سنجی است که میزان پرتوهای نشر شده از مواد را اندازه‌گیری می‌کند (۴۰). از این دستگاه برای تأیید سنتز نانو کربن دات آهن و بارگذاری آهن روی سطح کربن دات‌ها مورد استفاده

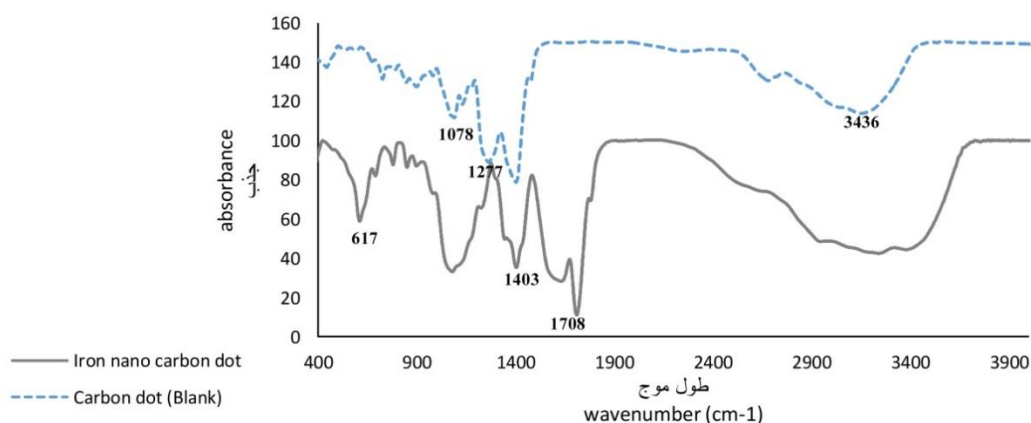


شکل ۳- نمودار مربوط به آنالیز فلورسنت اسپکتوفتومتری نمونه نانو کربن دات آهن (Fe-CD).

Figure 3. Diagram related to fluorescent spectrophotometric analysis of iron nano carbon dot sample (Fe-CD).

نشان‌دهنده پایه کربنی نانو کربن دات آهن سنتز شده می‌باشد (۴۱). ناحیه جذبی 3436 cm^{-1} و ناحیه جذبی 2688 cm^{-1} (در نمونه شاهد) مربوط به گروه عاملی هیدروکسیدی (OH) می‌باشد. همچنین ناحیه جذبی 1277 cm^{-1} در نمونه شاهد مربوط به گروه عاملی C-C می‌باشد (۴۲). حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل (-COOH) بر سطح هر دو نمونه نشان‌دهنده جذب آب و حلالیت خوب نانو کربن دات‌ها در آب می‌باشد. در واقع با ریز شدن اندازه ذرات تشکیل‌دهنده در یک جسم تعداد اتم‌های سطحی آن افزایش قابل توجهی می‌یابد. از این رو این ترکیبات قادر به جذب ملکول‌هایی هم‌چون آب هستند و می‌توانند حلالیت خوبی داشته باشند. گروه‌های عاملی کربن‌دار همانند گروه‌های کربوکسی (C=O و C=C) و همچنین گروه آلکوکسی (C-O) پایه کربنی داشتن ترکیبات نانو کربن دات را تأیید می‌کنند (۴۳).

آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز فوریه (FTIR): آنالیز FTIR یا طیف‌سنجی مادون قرمز روشی است که برای به‌دست آوردن طیف مادون قرمز جذب شده یا نشری یک ماده جامد، مایع یا گاز استفاده می‌شود. آنالیز FTIR به طور هم‌زمان داده‌هایی با وضوح طیف بالا را در ناحیه گسترده‌ای از طیف جمع‌آوری می‌کند. هدف اصلی آنالیز FTIR یا طیف‌سنجی مادون قرمز این است که مقدار جذب نور توسط یک نمونه را در هر طول موج اندازه‌گیری کند. طبق شکل ۴ در نمونه نانو کربن دات آهن، ناحیه جذبی 617 cm^{-1} مربوط به پیوند آهن با اکسیژن (Fe-O) می‌باشد که نشان‌دهنده بارگذاری موفق آهن روی کربن دات‌ها می‌باشد (۴۰). همچنین ناحیه جذبی 1078 cm^{-1} در نمونه شاهد و همچنین نمونه نانو کربن دات آهن مربوط به گروه عاملی C-H (۱۲) و همچنین ناحیه 1403 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) و ناحیه 1713 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C=O پیوند کربنی (C=C) در ناحیه 1644 cm^{-1}

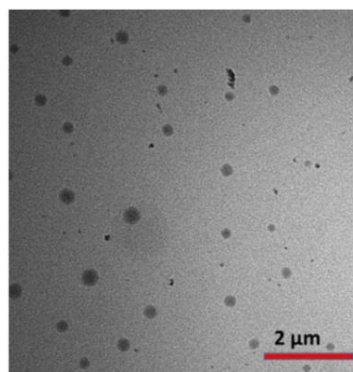
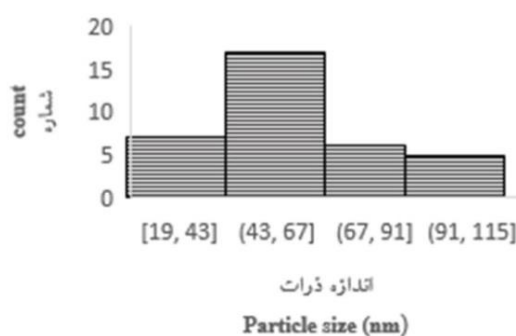


شکل ۴- نمودار مربوط به آنالیز FTIR نمونه‌های نانو کربن دات آهن (Fe-CD) و نمونه شاهد (نانو کربن دات بدون آهن).

Figure 4. Diagram related to FTIR analysis of iron nano carbon dot samples (Fe-CD) and control sample (no iron nano carbon dot).

کربن دات آهن است و هم‌چنین توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری و نمودار هیستوگرام آن رسم شد. هیستوگرام توزیع اندازه ذرات نشان داد که عمده نانو ذرات کربن دات آهن سنتز شده اندازه‌ای بین ۴۳ تا ۶۷ نانومتر دارند. بنابراین طبق این نتایج کوچک بودن اندازه نانو ذرات تأییدکننده سنتز کربن دات‌های آهن است. با توجه به این‌که ذرات نانو معمولاً اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند اندازه ذرات تأییدکننده نانو ذره بودن نمونه سنتز شده می‌باشد (۴۴).

آنالیز میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM): میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM ابزاری ویژه برای تعیین ساختار و مورفولوژی مواد است. از این میکروسکوپ‌ها جهت مطالعات ساختار کریستال‌ها، تقارن و جهت‌گیری و نقص‌های بلوری استفاده می‌شود. تصویر TEM (شکل ۵) نشان داد نمونه نانو کربن دات آهن از ذرات با ابعاد ریز ساخته شده است که به دلیل انرژی سطحی بالا در کنار یکدیگر تجمع پیدا کرده‌اند. داده‌های حاصل از میکروسکوپ الکترون انتقالی نشان‌دهنده کروی بودن ذرات نانو

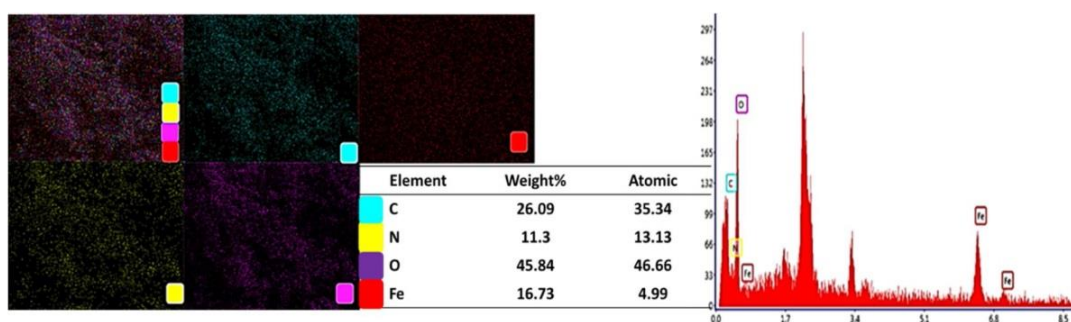


شکل ۵- آنالیز مربوط به میکروسکوپ الکترون انتقالی (TEM): تصویر نانو ذره کربن دات آهن (Fe-CD) در مقیاس ۲ میکرومتر و نمودار توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار ImageJ.

Figure 5. Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis: the image of carbon dot iron nanoparticles at a scale of 2 micrometers and the particle size distribution diagram using ImageJ software.

گروه‌های عامل موجب منفی شدن سطح کربن دات و اتصال بهتر آهن روی سطح و بارگذاری موفق آهن روی این سطح و همچنین حلالیت خوب نانوکربن دات آهن در آب است. پس از اکسیژن بیش‌ترین میزان مربوط به عنصر کربن است که حضور کربن در ترکیب تأییدکننده سنتز صحیح کربن دات و پایه کربنی ترکیب است. در نمونه سنتز شده، درصد کمی هم اختصاص به عنصر نیتروژن دارد که می‌تواند ناشی از حضور گروه‌های آمینی در اتیلن دی آمین باشد که در هنگام سنتز به همراه آب لیمو و همچنین سولفات آهن اضافه می‌شود. گروه عاملی آمینی نیز یکی از گروه‌های عاملی مهم در این زمینه است. اتیلن دی آمین علاوه بر این که خاصیت کلات‌گندگی دارد و می‌تواند موجب بارگذاری موفق آهن روی سطح کربن دات شود، به دلیل وجود جفت الکترون آزاد در ساختار خود می‌تواند فوتون بیش‌تری روی سطح جذب کند و در نتیجه طی فرایند برانگیختگی می‌تواند موجب تشدید خاصیت نورتابی نانو کربن دات‌های آهن تولید شده باشد و در نتیجه نهایتاً می‌تواند نانو کد موردنظر را ردیابی کرد (۴۵).

آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX): از آن‌جا که نورمرئی دارای طول‌موج بین ۳۸۰-۷۵۰ نانومتر است، از میکروسکوپ‌های نوری نمی‌توان برای مشاهده ساختارهای کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر استفاده کرد. از این‌رو در میکروسکوپ‌های الکترونی با بهره‌گیری از الکترون‌ها به‌عنوان منبع تشکیل تصویر امکان تصویربرداری از ساختارهای نانومتری فراهم می‌شود. به دلیل طول‌موج کم پرتو الکترونی در میکروسکوپ‌های الکترونی، بزرگنمایی، عمق میدان و قدرت تفکیک میکروسکوپ‌های الکترونی چندین برابر میکروسکوپ‌های نوری است که در این پژوهش جهت بررسی مورفولوژی و ساختار نانو کربن دات‌های سنتز شده از این میکروسکوپ استفاده شد. با توجه به شکل ۶ نتایج نشان داد که نمونه سنتز شده دارای کربن، نیتروژن و اکسیژن و همچنین آهن می‌باشد. بیش‌ترین میزان مربوط به اکسیژن و پس از آن مربوط به عنصر کربن می‌باشد. حضور اکسیژن بیانگر حضور فراوان گروه‌های عامل کربوکسیل و هیدروکسیل در نمونه سنتز شده نانو کربن دات آهن است که حضور این



شکل ۶- نتایج مربوط به نقشه EDAX عناصر موجود در نمونه سنتز شده نانو کربن دات آهن و آنالیز EDAX و توزیع عناصر روی سطح نمونه کربن دات آهن (Fe-CD).

Figure 6. The results related to the EDAX map of the elements in the synthesized iron carbon dot nano sample and EDAX analysis and the distribution of elements on the surface of the iron carbon dot sample (Fe-CD).

نتایج حاصل از این آنالیز می‌تواند بیانگر آبدوست بودن و حلالیت خوب ذرات نانو کربن دات آهن در آب باشد. شاخص پراکندگی (PDI) نیز اندازه‌گیری شد که با توجه به این که PDI در ناحیه ۰/۲ تا ۰/۵ است که طبق نتایج لورکه و همکاران (۲۰۰۸) نانو ذره سنتز شده دارای توزیع اندازه گسترده‌ای می‌باشند (۴۶). نتایج حاصل از توزیع بار سطحی نمونه نانو کربن دات آهن نشان داد پتانسیل زتا منفی در نانو کربن دات آهن بیانگر حضور گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشد حضور این گروه‌های عاملی در سطح نانو کربن دات آهن منجر به حلالیت خوب این ذره در آب و همچنین اتصال مؤثر آهن روی سطح کربن دات است (۴۷).

آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و پتانسیل زتا: روش DLS غالباً برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات درون مایع استفاده می‌شود. در این روش پس از برهمکنش نور لیزر با ذره، پراکندگی و تغییرات شدت نور بر حسب حرکات پرخشی ذرات، ارزیابی شده و بر اساس آن توزیع ابعاد ذرات محاسبه می‌گردد هم‌چنین جهت بررسی پایداری پراکندگی ذرات از پتانسیل زتا استفاده می‌شود. طبق جدول ۴ قطر ذرات نانو کربن دات آهن حدود ۲۷۰ نانومتر می‌باشد که در واقع در روش DLS قطر هیدرو دینامیکی ذرات اندازه‌گیری می‌شود به همین دلیل همواره اندازه ذراتی که در DLS گزارش می‌شود بزرگ‌تر از اندازه حقیقی ذره که با TEM اندازه‌گیری می‌شود، می‌باشد. بنابراین

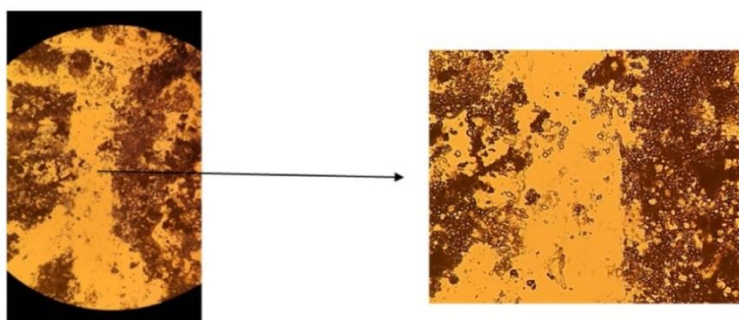
جدول ۴- داده‌های مربوط به آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و پتانسیل زتا نمونه نانو کربن دات آهن (Fe-CD).

Table 4. Data related to dynamic light scattering (DLS) analysis and zeta potential of Fe-CD nano carbon samples.

نانو کربن دات آهن (Fe-CD) Nano carbon dot iron (Fe-CD)	
270.43±0.3	قطر ذره نانو (nm) Nano particle diameter (nm)
-4±0.26	پتانسیل زتا (ζ) zeta potential (ζ)
0.29	شاخص پراکندگی (PDI) Dispersion Index

سنتز شده می‌باشد. بنابراین جهت بررسی دقیق‌تر مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه‌های پوشش‌دار شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد.

مشخصه‌یابی نمونه پوشش‌دهی شده با پلی‌لاکتیک اسید و بررسی میکروسکوپی: طبق شکل ۷ تشکیل گرانول‌ها که با میکروسکوپ نوری مدل Nikon Eclipse 50i تشخیص داده شد نشان‌دهنده پوشش‌دار شدن نمونه نانو کود کربن دات آهن

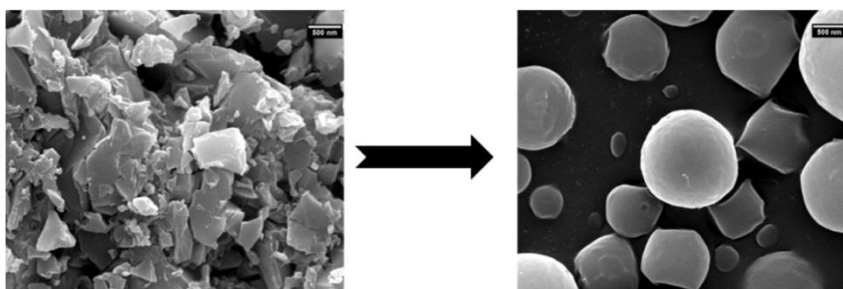


شکل ۷- نمونه پوشش دار شده نانو کربن دات آهن با پلی لاکتیک اسید (PLA) زیر میکروسکوپ با بزرگنمایی $\times 40$.

Figure 7. Nano carbon dot iron coated sample with poly lactic acid (PLA) under the microscope with $\times 40$ magnification.

تأییدکننده پوشش دار شدن نمونه نانو کود کربن دات آهن سنتز شده با پلیمر طبیعی پلی لاکتیک اسید می باشد.

طبق شکل ۸ نمونه پوشش دهی شده قبل از این که پوشش دار شود به صورت توده ای بوده اما پس از پوشش دهی حالت گرانول پیدا کرده است. این مطلب

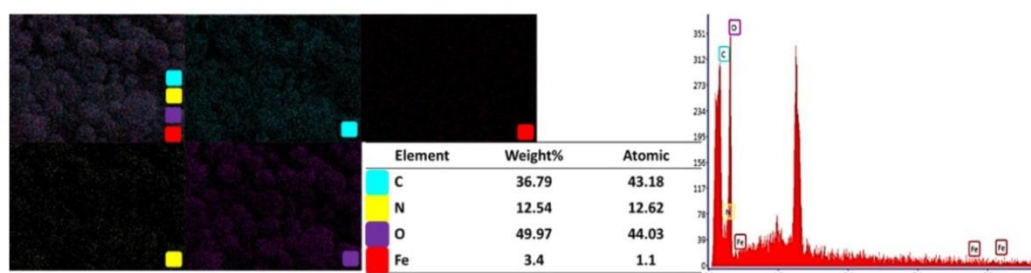


شکل ۸- تصویر حاصل از آنالیز FESEM نمونه بدون پوشش کربن دات آهن و نمونه پوشش دهی شده (Fe-CD-Coated) در مقیاس ۵۰۰ نانومتر.

Figure 8. Image from FESEM analysis of uncoated iron carbon dot sample and coated sample (Fe-CD-Coated) at 500 nm scale.

پوشش دهی شده در آب باشد و به خوبی عنصر آهن پوشش دهی شده را در طی فرایند رشد گیاه آزاد کند و آهن مورد نیاز گیاه را در طی فصل رشد گیاه تامین کند. هم چنین با توجه به ساختار پلی لاکتیک اسید به طور طبیعی در ساختار این نوع پلیمر گروه های عاملی اکسیژن و کربنی فراوان است بنابراین حضور این گروه های عاملی در ساختار نمونه پوشش دهی شده موجب انسجام بهتر پلیمر و پوشش دهی مؤثر نمونه کودی نانو کربن دات آهن می باشد (۲۰).

آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) نمونه پوشش دار شده: طبق نتایج به دست آمده در شکل ۹ نمونه پوشش دهی شده نانو کربن دات آهن با پلیمر پلی لاکتیک اسید (PLA) از عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و آهن تشکیل شده است طبق نتایج موجود در جدول توزیع عناصر بیشترین درصد عناصر به اکسیژن و پس از آن به کربن تعلق دارد. حضور این عناصر می تواند ناشی از وجود برخی از عناصر از جمله گروه های کربوکسیل باشد که این گروه می تواند موجب حلالیت خوب نمونه

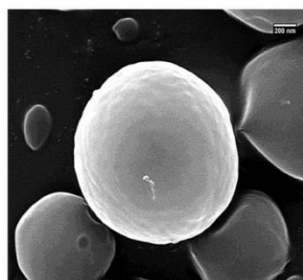
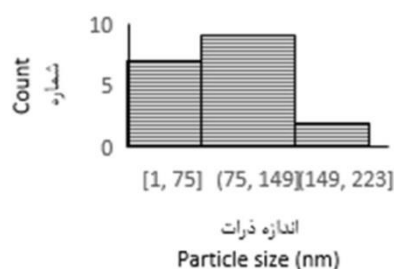


شکل ۹- نتایج مربوط به نقشه EDAX عناصر موجود در نمونه پوشش‌دار شده و توزیع عناصر روی سطح نمونه پوشش‌دهی شده.

Figure 9. The results of the EDAX map of the elements in the coated sample and EDAX analysis and distribution of elements on the surface of the coated sample.

ذرات پوشش‌دهی شده بیش‌تر اندازه‌ای در ناحیه ۷۵ تا ۱۴۹ نانومتر دارند. بزرگ بودن ذرات نسبت به نمونه بدون پوشش بیانگر پوشش موفق نمونه با پلیمر طبیعی پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد.

شکل ۱۰ تصویر حاصل از آنالیز FESEM نشانگر کروی بودن و پوشش‌دهی خوب نانو کربن دات آهن سنتز شده می‌باشد و ذرات پوشش‌دهی شده با نرم‌افزار Image J تعیین اندازه شدند و نمودار هیستوگرام آن رسم شد که طبق نمودار (شکل ۱۰)



شکل ۱۰- تصویر FESEM از نمونه پوشش‌دهی شده نانو کربن دات آهن و نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات نمونه پوشش‌دهی شده.

Figure 10. FESEM image of the iron nano carbon dot coated sample, b) Histogram diagram of particle size distribution of the coated sample.

بزرگ‌تر است. شاخص پراکندگی نیز هم‌چون نمونه بدون پوشش در ناحیه ۰/۲ تا ۰/۵ می‌باشد که نشان‌دهنده گستردگی توزیع اندازه ذرات است (۴۶). پتانسیل زتا در نمونه پوشش‌دهی شده برابر ۸/۵۳- است که منفی بودن سطح پلیمر را نشان می‌دهد که نسبت به نمونه بدون پوشش به دلیل فراوانی گروه‌های عاملی کربوکسیل و اکسیژن منفی‌تر است و موجب اتصال خوب پوشش پلیمری روی عنصر آهن شده و عمل پوشش‌دهی بهتر انجام می‌شود.

آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و پتانسیل زتا نمونه پوشش‌دهی شده: طبق جدول ۵ قطر ذره نانو پوشش‌دهی شده ۳۲۷ نانومتر می‌باشد که نسبت به نمونه بدون پوشش بزرگ‌تر است و در واقع قطر هیدرودینامیکی ذره را نشان می‌دهد که بزرگ بودن قطر نمونه پوشش‌دهی شده نسبت به نمونه بدون پوشش بیانگر حضور گروه‌های آبدوست هم‌چون کربوکسیل است که می‌تواند آب بیش‌تری جذب کند و بنابراین اندازه آن نسبت حالت بدون پوشش

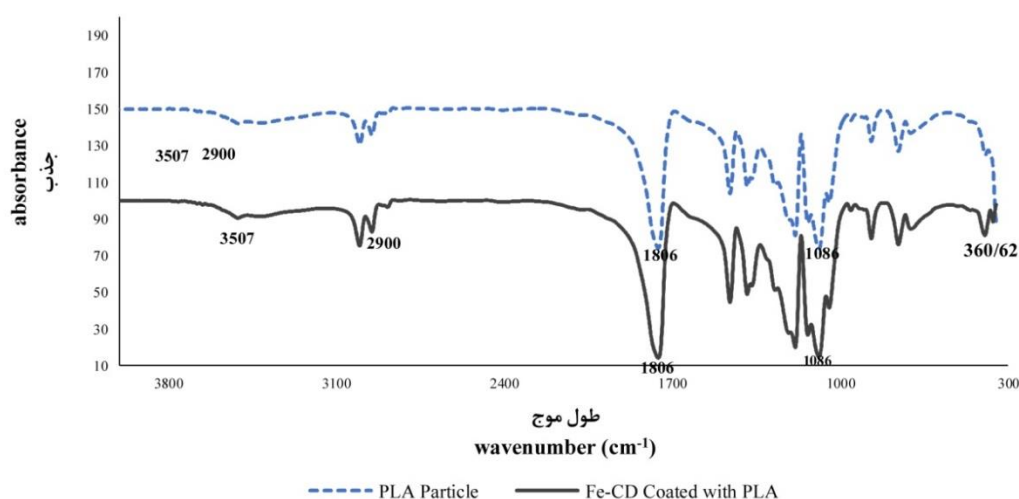
جدول ۵- داده‌های مربوط به آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS) و پتانسیل زتا نمونه زتا نمونه نانو کربن دات آهن پوشش‌دهی شده (Fe-CD-Coated).

Table 5. Data related to Dynamic Light Scattering (DLS) analysis and zeta potential of coated iron nano carbon dot sample (Fe-CD-Coated).

نانو کربن دات آهن پوشش‌دهی شده (Fe-CD-Coated)	
327.35 ± 0.3	قطر ذره نانو (nm) Nano particle diameter (nm)
-8.53 ± 0.2	پتانسیل زتا (ζ) zeta potential (ζ)
0.27	شاخص پراکندگی (PDI) Dispersion Index

گروه عاملی C=O و ناحیه ۱۰۸۶ مربوط به گروه C-O می‌باشد (۱۰). با توجه به شکل ۴ دو نمودار همپوشانی داشته که نشان‌دهنده پوشش‌دار شدن ذرات نانو کربن دات آهن به وسیله پلی‌لاکتیک اسید است و تنها تفاوت دو شکل در ناحیه جذبی ۳۶۹ می‌باشد که نشان‌دهنده پیوندهای واندر والس اکسیژن با گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح نانو کربن دات‌های آهن است (۴۸).

آنالیز FTIR مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید و نمونه پلی‌لاکتیک اسید فاقد آهن: شکل ۱۱ نتایج آزمون ذرات پلی‌لاکتیک اسید بدون حضور نانو ذرات کربن دات آهن (نمونه شاهد) و نمونه پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید را نشان می‌دهد که ناحیه جذبی 3507 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی O-H می‌باشد. $2900-2800 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی C-H و ناحیه جذبی ۱۷۵۶ مربوط به



شکل ۱۱- نمودار مربوط به آنالیز FTIR نمونه‌های پوشش‌دهی شده کربن دات آهن با PLA و نمونه شاهد (ذرات نانو پلی‌لاکتیک اسید بدون آهن).

Figure 11. Chart related to FTIR analysis of iron carbon dot coated samples with PLA and control sample (polylactic acid nanoparticles without iron).

انکوباسیون یک ماهه در سه بازه زمانی ۳، ۳۶۰ و ۷۲۰ ساعت در جدول‌های ۶ و ۷ ارائه شده است. اثر نانو کربن دات آهن سنتز شده بر فراهمی آهن در خاک: نتایج تجزیه واریانس و مقایسه میانگین‌های غلظت آهن قابل عصاره‌گیری با DTPA در طول

جدول ۶- تجزیه واریانس اثر تیمارها بر آهن قابل عصاره‌گیری با DTPA.

Table 6. Variance analysis of treatment effect based on DTPA extraction.

منابع تغییرات	درجه آزادی	غلظت آهن (mg kg^{-1})
کاربرد خاکی	4	38.53**
زمان انکوباسیون	2	42.25**
کاربرد خاکی × زمان انکوباسیون	8	3.5**
خطا	36	

** نشان‌دهنده معنی‌دار بودن در سطح احتمال ۱ درصد است

** indicate significant at 1 probability levels respectively

جدول ۷- مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای نانو کربن دات آهن بر آهن قابل عصاره‌گیری با DTPA.

Table 7. Mean comparison of the effect of iron nano carbon dot treatments on iron (mg kg^{-1}) extractable with DTPA.

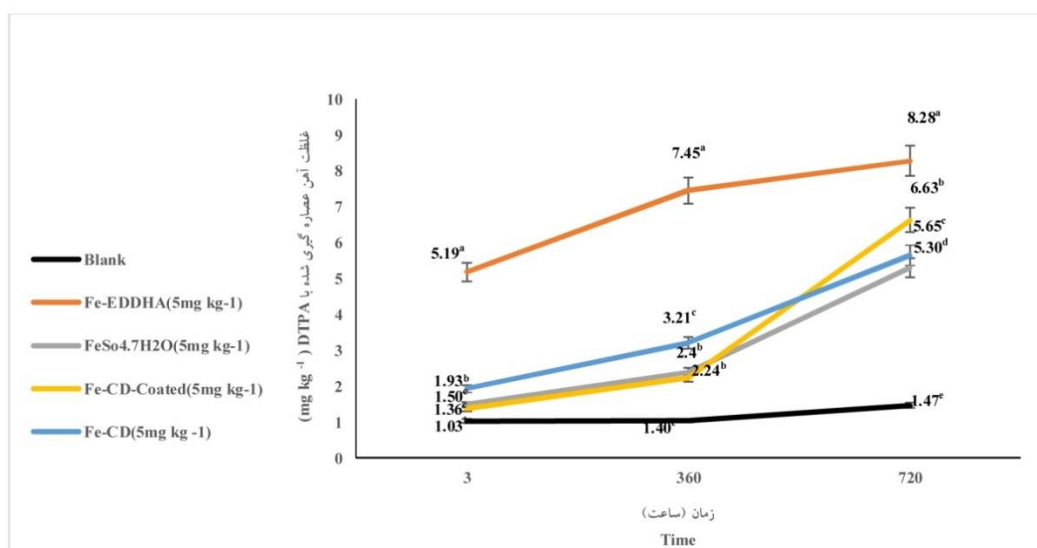
غلظت آهن Iron concentration (mg kg^{-1})	کاربرد خاکی Soil application	علامت اختصاری تیمارها Abbreviation of treatments	زمان انکوباسیون
1.03 ⁱ	Blank	S ₀ T ₁	۳ ساعت (T ₁)
1.93 ^g	Fe-CD (5 mg kg^{-1})	S ₅ CT ₁	
1.38 ^h	Fe-CD-Coated (5 mg kg^{-1})	SC ₅ CT ₁	
1.50 ^h	Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O (5 mg kg^{-1})	S ₅ FT ₁	
5.19 ^e	Fe-EDDHA (5 mg kg^{-1})	S ₅ ST ₁	
1.38 ^h	Blank	S ₀ T ₂	۳۶۰ ساعت (T ₂)
2.21 ^{fg}	Fe-CD (5 mg kg^{-1})	S ₅ CT ₂	
2.24 ^{fg}	Fe-CD-Coated (5 mg kg^{-1})	SC ₅ CT ₂	
2.40 ^f	Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O (5 mg kg^{-1})	S ₅ FT ₂	
7.45 ^b	Fe-EDDHA (5 mg kg^{-1})	S ₅ ST ₂	
1.47 ^h	Blank	S ₀ T ₃	۷۲۰ ساعت (T ₃)
5.65 ^d	Fe-CD (5 mg kg^{-1})	S ₅ CT ₃	
6.63 ^c	Fe-CD-Coated (5 mg kg^{-1})	SC ₅ CT ₃	
5.30 ^e	Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O (5 mg kg^{-1})	S ₅ FT ₃	
8.28 ^a	Fe-EDDHA (5 mg kg^{-1})	S ₅ ST ₃	

Blank (فاقد کود آهن)، FeSO₄.7H₂O (سولفات آهن هفت آبه)، FeEDDH (سکوسترین آهن)، Fe-CD (کربن دات آهن بدون پوشش)، Fe-CD-Coated (نانوکربن دات پوشش‌دهی شده با پلی‌لاکتیک اسید). Soil application Seq: SS, Soil application Fe Sulfate: SF. Soil application Carbon Dot Coated: SCC, Soil application Carbon Dot: SC. حروف لاتین غیرمشابه در هر ستون بیانگر تفاوت معنی‌دار است (آزمون چنددامنه‌ای دانکن، $P \leq 0.05$)

Values labeled with different letters are significantly different ($P \leq 0.05$) according to the Duncan's multiple range test

تیمارها افزایش مقدار آهن با سرعت کم‌تری صورت گرفته بود که یکی از دلایل آن می‌تواند تشکیل کمپلکس‌های نامحلول آهن با مواد آلی موجود در ترکیبات آلی و همچنین جذب اختصاصی آهن بر روی محل‌های جذبی این ترکیبات باشد (۴۹) در ترکیبات پوشش‌دهی شده وجود پوشش، ذرات را از تجزیه میکروبی و همچنین تثبیت شدن توسط خاک حفظ می‌کند و به آرامی آهن را آزاد می‌کند و این امر موجب رهاسازی آهسته آهن در طول فصل رشد گیاه و دسترسی گیاه به عنصر آهن در طول رشد می‌شود. کودهای پوشش‌دهی شده مواد مغذی را به شیوه‌ای کنترل شده با تاخیر آزاد می‌کند که با نیازهای متوالی گیاهان به مواد مغذی مطابقت دارد. بنابراین، این کودها راندمان استفاده از مواد مغذی افزایش داده و بازدهی افزایش یافته را بدون از دست دادن مواد مغذی فراهم می‌کند (۵۰) نتایج مطالعات زو و همکاران (۲۰۱۸) نشان داد که کود آهسته رهش آهن سنتز شده با پوشش پلیمر کلاژن-g-پلی (اکریلیک اسید-کو-۲-اکریلامیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید) آهن را نسبت به نمونه بدون پوشش آهسته تر آزاد می‌کند و علاوه بر خاصیت کند رها بودن ظرفیت جذب و نگه‌داری آب و پایداری حرارتی بالایی را نسبت به کود بدون پوشش داشت (۵۱). با توجه به این‌که نمونه ذرات آهن با پیوند کووالانسی روی ذرات کربن (گروه‌های عاملی کربوکسیل موجود آب‌لیمو که به‌عنوان پایه کربن سنتز نمونه‌های نانوکربن دات استفاده شد) به‌صورت کلات در آمده‌اند می‌تواند موجب افزایش قابلیت جذب آهن در خاک و در نتیجه افزایش آهن قابل عصاره‌گیری با DTPA در خاک شود (۵۲).

با توجه به نتایج تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۶)، اثرات اصلی زمان انکوباسیون، کاربرد خاکی و اثرات متقابل زمان انکوباسیون در کاربرد خاکی کودها بر غلظت آهن قابل عصاره‌گیری بر DTPA در سطح ۱ درصد معنی‌دار بودند. با توجه به جدول ۷ و همچنین شکل ۱۲ که روند تغییرات آهن قابل‌استخراج با DTPA در سه دوره زمانی ۳ ساعت، ۳۶۰ ساعت (۱۵ روز) و ۷۲۰ ساعت (۳۰ روز) در غلظت‌های $5 \text{ mg Fe kg}^{-1} \text{ soil}$ تیمارها را نشان می‌دهد، تیمارهای آزمایشی در طول دوره ۳۰ روزه سبب افزایش غلظت آهن قابل استخراج با DTPA شدند. بیش‌ترین غلظت آهن در زمان ۳۰ روز انکوباسیون مربوط به تیمار سکوسترین آهن ($8/28 \text{ mg kg}^{-1}$) و کم‌ترین غلظت مربوط به تیمار شاهد بود. مقدار آهن در تیمار سکوسترین از $5/19 \text{ mg Fe kg}^{-1} \text{ soil}$ در زمان ۳ ساعت به $8/28 \text{ mg Fe kg}^{-1} \text{ soil}$ در زمان ۷۲۰ ساعت رسیده است که بیانگر افزایش حدود ۶۰ درصدی در مقدار آهن قابل استخراج با DTPA است. در حالی‌که تیمار نانو کربن دات آهن پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی‌لاکتیک اسید پس از گذشت ۷۲۰ ساعت از $1/26 \text{ mg Fe kg}^{-1} \text{ soil}$ به $6/63 \text{ mg Fe kg}^{-1} \text{ soil}$ رسیده است و حدود ۴۲۵ درصد نسبت به ۳ ساعت اول انکوباسیون افزایش داشته است. این امر می‌تواند به دلیل پیوند بین آهن و پوشش نانوکربن دات باشد که از رهاسازی سریع آهن در ساعات اولیه و رسوب آهن در خاک جلوگیری می‌کند. همچنین این افزایش احتمالاً به علت پوشش‌دار شدن نانوذرات آهن است که با گذشت زمان و با از بین رفتن پوشش پلیمری پلی‌لاکتیک اسید به آرامی آزاد شده و نسبت به سایر تیمارها بیش‌ترین مقدار را داشته است و در سایر



شکل ۱۲- تغییرات تیمارهای آزمایشی با غلظت ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در دوره ۳۰ روزه آنکوباسیون.

Figure 12. Changes in experimental treatments with a concentration of 5 mg kg⁻¹ in the 30-day incubation period.

Blank (شاهد بدون کود)، Fe-EDDHA (سکوسترین آهن)، FeSO₄·7H₂O (سولفات آهن هفت آبه)، Fe-CD-Coated (نانو کربن دات آهن پوشش دهی شده با پلیمر پلی لاکتیک اسید)، Fe-CD (نانو کربن دات آهن بدون پوشش)

نمونه پوشش‌دهی به خوبی آهن را با گذشت زمان آزاد کرده و منجر به افزایش آهن قابل استخراج با DTPA شده است. با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان استنباط کرد که نمونه‌های نانو کربن دات آهن سنتز شده می‌توانند جایگزین مناسبی برای کودهای معمول هم‌چون سکوسترین آهن که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند، باشند. کود آهن سنتز شده پوشش‌دهی شده با پلیمر طبیعی پلی لاکتیک اسید به دلیل زیست‌تخریب‌پذیر بودن و این‌که از نظر زیست‌محیطی مشکلی ایجاد نمی‌کند و از طرفی می‌تواند در طول رشد گیاه، آهن مورد نیاز گیاه را فراهم کند نسبت به سایر تیمارها کارایی بالاتری نشان داد و می‌تواند پس از بررسی‌های بیش‌تر در گلخانه و مزرعه جهت مصارف کشاورزی توصیه گردد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج این مطالعه نشان داد در طول دوره یک ماهه آنکوباسیون در نمونه نانو کربن دات‌های پوشش‌دهی شده پلیمر پلی لاکتیک اسید با میزان آهن ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم نسبت به تیمارهای بدون پوشش و هم‌چنین سولفات آهن و سکوسترین، آهن قابل‌استخراج با DTPA پس از ۷۲۰ ساعت بیش‌ترین درصد افزایش آهن قابل استفاده را نسبت به ۳ ساعت اولیه داشت. با توجه به این‌که تیمارهای پوشش‌دهی شده با پلیمر پلی لاکتیک اسید ترکیباتی آبدوست هستند در مجاورت آب پوشش پلیمری را به طور آهسته از دست داده و آهن موجود را آزاد می‌کنند می‌تواند در طول فصل رشد گیاه آهن مورد نیاز را تامین کرده و در اختیار گیاه قرار دهند. نتایج بررسی روند تغییرات با زمان هم بیانگر این یافته است که

منابع

1. Raun, W. R., JoKhodakovskaya, M., Dervishi, E., Mahmood, M., Xu, Y., Li, Z., Watanabe, F., & Biris, A. S. (2009). Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. *ACS Nano*, 3, 3221-3227. doi:10.1021/nm302965w.
2. Chinnamuthu, C. R., & Boopathi, P. M. (2009). Nano technology and agroecosystem. *Madras Agricultural Journal*, 96, 17-31. doi.org/10.4172/2325-9655.1000101.
3. Scott, N., & Chen, H. (2003). Nanoscale science and engineering for agriculture and food systems, A Report Submitted to Cooperative State Research, Education, and Extension Service the USDA National Planning Workshop November 18-19, 2002 Washington, DCCornell University. doi.org/10.1089/ind.2012.1549.
4. Kale, S. N., Mona, J., Dhobale, S., Thite, T., & Laware, S. L. (2011). Intramolecular and intermolecular crosslinked polyvinyl alcohol-borate complexes for the sustained release of fertilizers and enzymes. *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 2450-2457. doi.org/ 10.1002/app.33776.
5. Fleischer, A., Neill, M. A., & Ehwald, R. (1999). The pore size of non-graminaceous plant cell wall is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II. *Plant Physiology*, 121, 829-838. doi.org/ 10.1104/pp.121.3.829.
6. Carpita, N., Sabulase, D., Montezinos, D., & Delmer, D.P. (1979). Determination of the pore size of cell.walls of living plant cells. *Science*, 205, 144-147. doi: 10.1126/science.205.4411.1144.
7. Fernandez, V., & Eichert, T. (2009). Uptake of hydrophilic solutes through plant leaves: current state of knowledge and perspectives of foliar fertilization. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 28, 36-68. doi.org/10.1080/ 0735268090 2743069.
8. Chu, K., Lee, S., Chang, C., & Liu, L. (2019). Recent Progress of Carbon Dot Precursors and Photocatalysis Applications. *Polymers*, 11 (4), 1-31. doi.org/10.1080/07352680902743069.
9. Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W.A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12736-12737. doi.org/10.1021/ja040082h.
10. Wang, H., Zhang, M., Song, Y., Li, H., Huang, H., Shao, M., Liu, Y., & Kang, Z. (2018). Carbon dots promote the growth and photosynthesis of mung bean sprouts. *Carbon*, 136 (94), 1-34. doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.051.
11. Liu, Y., Shen, Y. T., Sun, L. T., Li, J. C., Liu, C., Ren, W. C., Li, F., Gao, L. B., Chen, J., Liu, F. C., Sun, Y. Y., Tang, N. J., Cheng, H. M. D., & U, Y. W. (2016). Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes. *Nature Communications*, 7, 1-9. doi:10.1038/ncomms10921.
12. Khodakovskaya, M., Kim, B. S., Kim, J. N., Alimohammadi Dervishi, M. E., Mustafa, T., & Cernigla, C. E. (2013). Carbon nanotubes as plant growth regulators: effects on tomato growth, reproductive system, and soil microbial community. *Small*, 9, 115-123. doi:10.1002/smll.201201225.
13. Lu, C. M., Zhang, C. Y., Wen, J. Q., Wu, G. R., & Tao, M. X. (2002). Research on the effect of nanometer materials on germination and growth enhancement of glycine max and its mechanism. *Soybean Science*, 21, 68-172. doi: 10.4236/oje.2021.114022.
14. Canas, J. E., Long, M., Nations, S., Vadan, R., Dai, L., Luo, M., Ambikapathi, R., Lee, E. H., & Olszyk, D. (2008). Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1922-1931. doi: 10.1897/08-117.1.
15. Yang, F., Hong, F., You, W., Chao, L., Gao, F., Wu, C., & Yang, P. (2006). Influence of nano-anatase TiO₂ on the nitrogen metabolism of growing spinach. *Biological Trace Element Research*, 110, 179-190. doi: 101385/BTER: 110: 2: 179.

16. Hong, F., Zhou, J., Liu, C., Yang, F., Wu, C., Zheng, L., & Yang, P. (2005). Effect of nano-TiO₂ on photochemical reaction of chloroplasts of spinach. *Biological Trace Element Research*, 105, 269-279. doi:10.1385/BTER: 105:1-3:269.
17. Mahajan, P., Dhoke, S. K., & Khanna, A. S. (2011). Effect of nano-ZnO particle suspension on growth of mung (*Vigna radiata*) and Gram (*Cicerarietinum*) seedlings using plant agar method. *Journal of Nanotechnology*, doi:10.1155/2011/ 696535.
18. Mikkelsen, R. L. (1995). Using hydrophilic polymers to improve uptake of manganese fertilizers by soybeans. *Fertilizer Research*, 41, 87-92. doi: 10.1007/bf00750749.
19. Mikkelsen, R. L. (1994). Using hydrophilic polymers to control nutrient release. *Fertilizer Research*, 38, 53-59. doi:10.1007/bf00750749.
20. Raiesi, T., Mamani, L., Chorom, M., & Moezzi, A. (2022). Improved iron use efficiency in tomato using organically coated iron oxide nanoparticles as efficient bioavailable Fe sources. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. doi.org/10.1186/ s40538-022-00318-y.
21. Marschner, H. (1995). Mineral Nutrition of Higher Plants Academic Press. London. 649p.
22. Briat, J.F., Dubos, C., & Gaymard, F. (2015). Iron nutrition, biomass production, and plant product quality. *Trends in Plant Science*, 20 (1), 33-40. doi.org/10.1016/j.tplants.2014.07.005.
23. Malakouti, M. J., Karimian, N. A., & Keshavarz, P. (2006). Diagnosis and recommendation integrated system for balanced fertilization. Tarbiat Modarres University press.
24. Mortvedt, J. J. (1986). Iron sources and management practices for correcting iron chlorosis problems. *Journal of Plant nutrition*, 6, 674-961. doi:10.1080/ 01904168609363496.
25. Mazaherinia, S., Astarayi, A. R., Fatut, A., & Manshi, A. (2010). Effect of iron oxide (nano and normal) with granular sulfur compost on Fe concentrations and growth of wheat plants Attila. *Farming Research of Iran*, 8 (5), 855-861.
26. Ghafari, H., & Razmjoo, J. (2018). Response of durum wheat to foliar application of varied sources and rates of iron fertilizers. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 17, 321-331. hdl.handle.net/ 123456789/ 4230.
27. Peyvandi, M., Parande, H., & Mirza, M. (2011). Comparison of nano Fe chelate with Fe chelate effect on growth parameters and antioxidant enzymes activity of *Ocimum basilicum*. *New Cellular and Molecular Biotechnology Journal*, 4, 89-99. ncmbjpiu.ir/article-1-53-en.html.
28. Saleem, I., Maqsood, M., Rehman, A., Ur, M. Z., Aziz, T., Bhatti, I. A., & Ali, S. (2021). Potassium ferrite nanoparticles on DAP to formulate slow release fertilizer with auxiliary nutrients. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 215, 112148. doi:10.1016/j.ecoenv.2021.112148.
29. Tadesse, A., Hago, M., Roma Devi, D., Basavaiah, K., & Belachew, N. (2020). Fluorescent-Nitrogen- Doped Carbon Quantum Dots Derived from Citrus Lemon Juice: Green Synthesis, Mercury (II) Ion Sensing, and Live Cell Imaging. *ACS Omega*, 5 (8), 3889-3898. doi.org/ 10.1021/acsomega.9b03175.
30. Pakkath, S., Chetty, S., Selvarasu, P., Murugan, A., Kumar, Y., Periyasamy, L., Santhakumar, M., Sadras, S., & Santhakumar, K. (2018). Transition Metal Ion (Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺)-Doped Carbon Dots Synthesized via Microwave-Assisted Pyrolysis: A Potential Nanoprobe for Magneto-fluorescent Dual-Modality Bioimaging. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 4 (7), 2582-2596. doi.org/ 10.1021/acsbomaterials.7b00943.
31. Farrington, D. W., Lunt, J., & Blackburn, R. S. (2005). Poly (lactic acid) Fibres, Biodegradable and Sustainable Fibres, CRC, England. Chap 6, 30. doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.040.

32. Harada, M., Ohya, T., Iida, K., Hayashi, H., Hirano, & Kand Fukuda, H. (2007). Increased impact strength of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylenes succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent. *Journal of Polymer Science*, 106, 1813-1820. doi.org/ 10.1002/app.26717.
33. Lassalle, V., & Ferreira, M. L. (2007). PLA Nano- and Microparticles for Drug Delivery: An Overview of the Methods of Preparation. *Macromolecular Bioscience*, 7, 767-783. doi.org/10.1002/ mabi.200700022.
34. Hong, R., Pan, T., Qian, J., & Li, H. (2006). Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 119, 71-81. doi.org/10.1016/j.cej.2006.03.003.
35. Olsen, S. R., & Sommers, L. E. (1982). P. 403-430. In: A. L. Page (Ed.). *Methods of soil Analysis, Agron. No. 9, Part 2: Chemical and microbiological properties*. American Society. Agronomy. Madison WI, USA.
36. Lateef, A., Nazir, R., Jamil, N., Alam, S., Shah, R., Naeem Khan, M., Saleem, M., & Rehman, S. (2019). Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nano-composite. A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 11, 1532-2215. doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100212.
37. Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42 (3), 421-428. doi.org/10.2136/sssaj1978.
38. Sparks, D. L. (1996). *Methods of soil analysis* Madison: SSSA, ASA Publishing Takahashi, F., Mizoguchi, T., Yoshida, R., Ichimura, Kand Shinozaki, KF2011 Calmodulin-dependent activation of MAP kinase for ROS homeostasis in Arabidopsis. *Molecular Cell*. 41, 649-660.
39. Li, J., Ma, S. H., Xiao, X., & Zhao, D. (2019). The One-Step Preparation of Green-Emissioned Carbon Dots through Hydrothermal Route and Its Application. *Journal of Nanomaterials*, 1-10. doi.org/10.1155/2019/8628354.
40. Huang, Q., Liu, Y., Zheng, L., Wu, L., Zhou, Chen, J., Chen, W., & Zhao, H. (2019). Biocompatible iron(II)-doped carbon dots as T1-weighted magnetic resonance contrast agents and fluorescence imaging probes. *Microchimica Acta*, 7, 767-783. doi: 10.1007/s00604-019-3593-4.
41. Tripathi, S., Sonkar, S. K., & Sarkar, S. (2011). Growth stimulation of gram (Cicer arietinum) plant by water soluble carbon nanotubes. *Nanoscale*, 3 (3), 1176-1181. doi: 10.1039/C0NR00722F.
42. Wang, L., Li, W., Wu, B., Li, Z. P., & DWu, M. (2016). Facile synthesis of fluorescent graphene quantum dots from coffee grounds for bioimaging and sensing. *Chemical Engineering Journal*, 300, 75-82. doi.org/10.1016/ j.cej.2016.04.123.
43. Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., Haddad, R. E., Fan, H., & Sun, Z. (2013). Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Scientific Reports*, 4 (1), 1-11. doi: 10.1038/srep05294.
44. Joseph, T., & Morrison, M. (2006). *Nanotechnology in agriculture and food*. Institute of Nanotechnology. 84, 1-13. ISBN, 978, 3030-31938-0.
45. Zhu, Sh., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., & Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. *Nano Research*, 8 (2), 355-81. doi: 10.1007/s12274-014-0644-3.
46. Lohrke, J., Briel, A., & Mäder, K. (2008). Characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles by asymmetrical flow-field-flow-fractionation. *Nanomedicine*, 3, 437-452. doi.org/10.2217/ 17435889.3.4.437.
47. Chung, S., & Zhang, M. (2021). Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dot – Iron Oxide Nanoparticles for Fluorescence Imaging and Therapy.

- Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 1-12. [doi.org/ 10.3389/fbioe.2021.711534](https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.711534).
48. Swarnkar, R. K., Singh, S. C., & Gopal, R. (2011). Effect of aging on copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water structural and optical characterizations. *Bulletin of Materials Science*, 34 (7), 1363-1369. [doi:10.1007/s12034-011-0329-4](https://doi.org/10.1007/s12034-011-0329-4).
49. Adriano, D. C. (2001). Trace Elements in the Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Heavy Metals. 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 867p.
50. Azeem, B., Kushaari, K., Man, Z. B., Basit, A., & Hanh, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer, *Journal of Controlled Release*. 181, 11-21, doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020.
51. Xu, Sh., Li, X., Wang, Y., Hu, Z., & Wang, R. (2018). Characterization of slow-release collagen-g-poly(acrylic acid-co- 2- acrylamido- 2-methyl-1-propane sulfonic acid)-iron(III) superabsorbent. polymer containing fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47178-47188. doi.org/10.1002/app.47178.
52. Khadem, A., Gholchin, A., Shafiee, S., & Zare, A. (2014). Effect of manures and sulfure on nutrients uptake of corn. *Applied Field Crop Research*. 103, 1-10. [doi.10.22092/aj.2014.101198](https://doi.org/10.22092/aj.2014.101198).

