

## Research Article

# Synthesis of Zinc and Copper Slow-Release Nano-Fertilizers and their Impact on Availability of these Elements in Lettuce

M Jalali\*, M Ahour

Received: October 30, 2023

Accepted: May 12, 2024

Revised: April 24, 2024

Published online: June 21, 2024

1-Assistant Professor, Department of Soil Sciences and Engineering, College of Agriculture, Lorestan University, Khorramabad, Iran,

2-Ph.D Water Resources Engineering, Lorestan Science and Technology Park, Khorramabad, Iran

\*Corresponding Author, Email: [jalali.mah@lu.ac.ir](mailto:jalali.mah@lu.ac.ir)

## Abstract

### Background and Objectives

The utilization of traditional micronutrients faces certain constraints, such as the significant retention of micronutrients in the soil. This can occur due to robust adsorption reactions to clays and organic matter, or the formation of insoluble compounds in the soil. These factors greatly diminish the effectiveness of micronutrient fertilizers. The environmental concerns and limited effectiveness linked to conventional fertilizers motivate the pursuit of innovative fertilizers with delayed release and enhanced performance. A possible solution that has been explored for these issues is the utilization of slow-release fertilizers (SRFs) or controlled-release fertilizers (CRFs). These fertilizers deliver vital nutrients to plants at a slower pace compared to conventional fertilizers. The release mechanisms of these CRFs are dependent on either diffusion through their coating or gradual hydrolysis. Yet, soil characteristics like moisture level, pH, ion concentration, and temperature also play a role in influencing nutrient release through hydrolysis or diffusion. Hence, there exists a potential disparity between the speed at which micronutrients are released into the soil and the necessary pace of nutrient absorption by crops. Graphene oxide (GO) stands out as a common material for crafting slow-release fertilizers (SRFs). Given GO's strong affinity for metal ions and its role in ferrying therapeutic compounds, it's logical to envision GO being effectively employed as a transporter for plant micronutrients. In this study, we introduce an innovative approach to tackle these constraints, showcasing the utility of GO sheets as novel carriers for efficiently loading plant micronutrients. This technique finds application in creating advanced fertilizers that enable gradual and sustained release.

### Methodology

In this document, we present the creation of a novel carrier system using sheets of graphene oxide (GO). These sheets are capable of efficiently carrying plant micronutrients, allowing for a controlled and gradual release. To demonstrate this idea, we utilized zinc (Zn) and copper (Cu) as examples of micronutrients, loading them onto the GO sheets to formulate a fertilizer based on GO. We verified the chemical composition and successful loading of both nutrients onto the GO sheets using techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetric analysis.

### Findings

The prepared Zn-graphene oxide (Zn-GO) and Cu-graphene oxide (Cu-GO) fertilizers showed a biphasic dissolution behavior compared to that of commercial zinc sulfate and copper sulfate fertilizer granules, displaying desirable fast and slow micronutrient release. A visualization method and chemical analysis were



used to assess the release and diffusion of Cu and Zn in soil from GO-based fertilizers compared with commercial soluble fertilizers to demonstrate the advantages of GO carriers and show their capability to be used as a generic platform for macro- and micronutrients delivery. The results of kinetic rate of adsorption show a significant increase in adsorption of both ions at the beginning of the process (first 10 min), with slow increase after 10–20 min and reaching the maximum after 120 min. In the case of ZnSO<sub>4</sub> and Zn–GO granules, similar amounts of Zn were recovered at >9 mm from the granules, 28 and 25%, respectively. In soil with CuSO<sub>4</sub> granules, 29 % of the fertilizer Cu was recovered at >9 mm, whereas in soil with Cu–GO granules, 18 % of the fertilizer Cu was recovered in this zone. A pot trial demonstrated that Zn and Cu uptake by lettuce was higher when using GO-based fertilizers compared to that when using standard zinc or copper salts.

## Conclusion

The findings revealed that solid pellet forms of micronutrient fertilizers (Zn–GO and Cu–GO) exhibited a notable capacity for nutrient retention (over 10%). This capacity is attributed to GO's substantial surface area and numerous oxygen binding sites on its surface and edges, facilitating the binding of micronutrient ions. The carrier based on GO exhibited a two-phase nutrient release profile, enabling the supply of micronutrients through both rapid release (approximately 40% within 5 hours) and gradual sustained release. This release pattern is highly advantageous for crops, as it meets the high nutrient demands during seedling establishment and provides a slower, continuous release during later growth stages. The impressive nutrient retention and favorable release properties of GO-based carriers make them an attractive choice for loading various nutrients (both macro and micro) and their combinations. Consequently, they have the potential to serve as versatile carriers, ushering in a new era of advanced Slow-Release Fertilizers (SRFs).

**Keywords:** Carrier, Fertilizer, Graphene oxide, Micronutrients, Release

## مقاله پژوهشی

# سنتر نانوکودهای آهسته رهش روی و مس و تاثیر آنها بر فراهمی این عناصر در کاهو

محبوبه جلالی<sup>۱\*</sup>، مجتبی آهور<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۸

تاریخ انتشار آنلاین: ۱۴۰۳/۰۴/۰۱

تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۵

۱- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، خرم آباد

۲- دکتری مهندسی منابع آب، پارک علم و فناوری لرستان، خرم آباد

\*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: jalali.mah@lu.ac.ir

### چکیده

مشکلات زیست محیطی و راندمان پایین کودها، انگیزه‌ای برای تولید کودهای جدید با رهایش کندتر و عملکرد بهتر فراهم می‌کند. در این مطالعه، از نانوصفحات اکسید گرافن به عنوان حامل‌های جدید با ظرفیت زیاد برای بارگیری ریزمغذی‌های گیاهی روی و مس و کاربرد آنها برای تولید کودهای جدید با رهایش پایدار و آهسته استفاده شد. ترکیب شیمیایی و بارگذاری موفقیت‌آمیز هر دو عنصر بر روی صفحات اکسید گرافن توسط طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس تأیید شد. رهاسازی عناصر روی و مس از کودهای اکسید گرافن-روی (Zn-GO) و اکسید گرافن-مس (Cu-GO) سنتز شده در این مطالعه در مقایسه با کودهای سولفات روی و سولفات مس تجاری به مراتب سریع‌تر و آهسته‌تر بود. همچنین، گرانول‌های اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس به ترتیب تنها ۴۵ و ۴۹ درصد از مواد مغذی خود را در مقایسه با ۱۰۰ درصد گرانول‌های سولفات روی و سولفات مس در شرایط مشابه آزاد کردند. در مورد کودهای سولفات روی و اکسید گرافن-روی، مقادیر مشابهی از روی در بیش از ۹ میلی‌متر از گرانول‌ها، به ترتیب ۲۸ و ۲۵٪، به دست آمد. در خاک با سولفات مس و اکسید گرافن-مس، به ترتیب ۲۹ و ۱۸ درصد از کود مس در بیش از ۹ میلی‌متر بازیافت شد. همچنین نتایج نشان داد که جذب روی و مس توسط کاهو هنگام استفاده از کودهای اکسید گرافن در مقایسه با استفاده از نمک‌های استاندارد روی یا مس بیشتر بود.

واژه‌های کلیدی: اکسید گرافن، حامل، رهایش، کود، عناصر ریز مغذی

### مقدمه

پرمصرف و عناصر کم مصرف دست‌بندی می‌شوند. عناصر ریزمغذی در مقادیر اندک مورد نیاز گیاه هستند اما همین مقدار کم نیز برای گیاه ضروری است. از این رو، کودهای ریزمغذی سال‌هاست که برای بهبود رشد گیاهان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان عناصر کمیاب ضروری، روی نقش مهمی در حفظ سیستم ریشه،

در بیانیه جهانی غذا (۱۹۹۶) از حاصلخیزی خاک به عنوان کلید تحقق امنیت غذایی نام برده‌اند. حاصلخیزی خاک، به معنی قابلیت خاک در تهیه عناصر غذایی ضروری برای رشد گیاه است بدون آنکه غلظت عنصر غذایی در خاک به حد سمیت برسد. عناصر غذایی ضروری مورد نیاز گیاهان به دو دسته عناصر

خود جلب کرده است (گیل اوتیز و همکاران ۲۰۲۰). در حال حاضر، بیشتر تحقیقات در مورد فن آوری‌های تولید کودهای آهسته رهش به تنظیم آزادسازی نیتروژن از کودها منجر می‌شود. تعداد بسیار کمی از کودهای ریز مغذی با رهایش کنترل شده به صورت تجاری در دسترس هستند و عموماً بر پایه اکسیدهای نامحلول و مخلوط آنها با پلی فسفات‌ها هستند (گیل اوتیز و همکاران ۲۰۲۰).

اگرچه این فرمولاسیون ویژگی‌های خوبی برای رهایش آرام عناصر دارد، اما عمده‌ترین اشکال آنها هزینه بسیار بالای تولید آنها است. به همین دلیل استفاده آنها برای تمام کشاورزان و زمین‌های کشاورزی ممکن نیست. مکانیسم رهایش عناصر غذایی از این کودها به انتشار آنها از پوششان یا هیدرولیز آرام آنها بستگی دارد. پارامترهای خاکی مثل، رطوبت، pH، قدرت یونی و دما و ... از فاکتورهای دیگری هستند که بر رهایش عناصر غذایی از طریق هیدرولیز یا انتشار تاثیر می‌گذارند. بنابراین یک عدم تطابق بین میزان رهایش عناصر غذایی به خاک و میزان مورد نیاز گیاه وجود دارد (ترنکل و همکاران ۲۰۱۰).

یکی از نانومواد که در سال‌های اخیر توجه جامعه علمی را به خود معطوف کرده است گرافن است. گرافن یک نانو ماده جدید دو بعدی متشکل از اتمهای کربن خالص است که آن را دگر شکل یا آلوتروپ دو بعدی کربن می‌دانند (وانگ و همکاران ۲۰۱۹). یکی از مشتقات اصلی گرافن، اکسید گرافن است. اکسید گرافن، ساختاری مدرن و تک‌لایه از ماده شناخته شده اکسید گرافیت است که به دلیل هزینه پایین تولید، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسید گرافن ماده‌ای دو بعدی

در فعال کردن آنزیم‌ها و سم‌زدایی رادیکال‌های آزاد و در حفظ تحمل به عوامل استرس‌زای گیاهی دارد. کمبود روی نه تنها بر رشد محصول تاثیر می‌گذارد، بلکه برای سلامت انسان نیز حیاتی است. کمبود روی پنجمین عامل خطر اصلی برای بیماری و مرگ کودکان در کشورهای در حال توسعه است (حسن و همکاران ۲۰۱۹؛ حسن و همکاران ۲۰۲۰). مس نیز یکی دیگر از عناصر کم مصرف ضروری برای رشد و نمو گیاهان است که نقش حیاتی در متابولیسم گیاهان و کنترل بیماری‌های قارچی دارد. اگرچه نیاز گیاه به مس در مقایسه با سایر ریزمغذی‌ها نسبتاً کم است، اما پیامد کمبود مس برای گیاهان بسیار مخرب است و ممکن است منجر به عملکرد ضعیف محصول شود (شایبر و همکاران ۲۰۲۰). بیشتر کودهای عناصر ریزمغذی که در جهان مصرف می‌شوند، نمکهای محلول در آب هستند که عمدتاً شامل سولفات‌ها یا فرم-های کلاته شده آنها می‌باشند. جذب شدید عناصر ریزمغذی در خاک به دلیل جذب توسط رس‌ها و مواد آلی و یا رسوب به صورت ترکیبات نامحلول در خاک، مخصوصاً خاک‌های با pH بالا است که بطور چشمگیری اثر بخشی کودهای ریز مغذی را کاهش می‌دهد (گیل اوتیز و همکاران ۲۰۲۰).

یک راه حل برای این مشکل، استفاده از کودهای کند رها<sup>۲</sup> (آهسته رهش) یا کودهای با رهایش هدفمند<sup>۳</sup> است. کودهای کندرها با قابلیت رهاسازی آرام یا کنترل شده، محتویات غذایی خود را به تدریج و منطبق با نیاز غذایی گیاه در خاک رها می‌کنند (وجان و همکاران ۲۰۲۱). این کودها به منظور افزایش عملکرد و کیفیت محصول تولیدی، کارایی بهتر مواد کودی و بهره‌وری اقتصادی به وجود آمده‌اند. بنابراین، توسعه فناوری تولید کودهای آهسته رهش برای کنترل رهاسازی مواد مغذی از کودهای محلول در دو دهه اخیر توجه زیادی را به

<sup>3</sup> Controlled-release fertilizers

<sup>2</sup> Slow-Release Fertilizers

اختصاصی برای محصولات غذایی تولید نمود. تزریق مداوم کودهای مؤثر بر رشد گیاه با استفاده از صفحات اکسید گرافن و تعیبه برخی عناصر بر روی آن، می‌تواند منجر به کاهش قابل توجه هزینه‌های کشاورزان شده و در عین حال، سازگاری با محیط‌زیست را افزایش دهد.

در حال حاضر کودهای ریزمغذی مصرفی عموماً رهایش سریع دارند که ممکن است باعث از دست رفتن قابل توجه مواد مغذی و در نتیجه کاهش کارایی آنها و افزایش هزینه تولید محصول شود. در این مطالعه، یک مفهوم جدید برای پرداختن به این محدودیت‌ها ارائه شده است و استفاده از نانوصفحات اکسید گرافن به عنوان حامل‌های جدید برای بارگیری با ظرفیت زیاد ریزمغذی-های گیاهی و کاربرد آنها برای کودهای پیشرفته با رهش پایدار و آهسته نشان داده شده است. این ایده بر اساس ویژگی‌های منحصر به فرد اکسید گرافن است، داشتن سطح بسیار بزرگ و چگالی بالای گروه‌های عاملی اکسیژن بر روی سطح که می‌تواند برهمکنش الکترواستاتیکی و میل ترکیبی را برای اتصال و بارگذاری یون‌های فلزی مورد استفاده به عنوان ریز مغذی‌ها فراهم کند. در این مطالعه، عملکرد این کودهای ریز مغذی جدید مبتنی بر گرافن با ارزیابی ظرفیت بارگیری و عملکرد آزادسازی آنها در محلول و خاک و در دسترس بودن آنها برای گیاه بررسی شد.

#### مواد و روش‌ها

##### سنتز اکسید گرافن

در این مطالعه از روش اصلاح شده هامر برای سنتز ورقه‌های اکسید گرافن به طور مستقیم از تکه‌های گرافیت استفاده شد (ترن و همکاران ۲۰۱۴؛ کبیری و همکاران ۲۰۱۶). به طور خلاصه، مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید فسفریک به نسبت ۴۰:۳۶۰ میلی‌لیتر

است که به صورت تک لایه، با ساختار شش ضلعی و کریستالی ساخته شده است و بر روی صفحاتش، گروه های اکسیژنی وجود دارد. این ماده به دلیل وجود گروه های اکسیژنی و به هم ریختن ساختار اصلی گرافنی، از خواص اصلی گرافن مانند رسانایی الکتریکی - حرارتی خوبی برخوردار نیست ولی به دلیل وجود گروه های اکسیژنی، توانایی برهم کنشی بهتری با مواد دارد و این امکان را می دهد تا بین صفحات و پلیمرها یا مواد دیگر پیوند های کووالانسی تشکیل شود. این ماده همچنین از زیست سازگاری بسیار بالایی برخوردار است (وانگ و همکاران ۲۰۱۹).

در واقع وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن متنوع در سطح و لبه‌های ورقه‌های اکسید گرافن باعث شده که این ماده بتواند یک حامل خوب برای مولکول‌های مختلف باشد. همچنین طبیعت آبدوست بودن اکسید گرافن به این ماده این توانایی را می‌دهد که واکنش‌های خیلی قوی با مواد میزبان برقرار کند. بدلیل سطح ویژه بالا و ساختار دو بعدی اکسید گرافن، این ماده یک ترکیب بسیار خوبی برای بارگذاری عناصر است (باتاچاریا و همکاران ۲۰۲۳). آزمایش‌های انجام‌گرفته بر روی حامل‌های مبتنی بر اکسید گرافن، با استفاده از عناصر روی و مس که هر دو از مواد مغذی به شمار می‌آیند، نشان می‌دهد که بهره‌وری کودهای حاصل تا حد زیادی افزایش یافته است. به عنوان مثال ظرفیت جذب مس ( $Cu^{+2}$ )، روی ( $Zn^{+2}$ )، کادمیم ( $Cd^{+2}$ ) و سرب ( $Pb^{+2}$ ) بوسیله اکسید گرافن (به ترتیب برابر ۲۹۴، ۳۵۴، ۵۳۰ و ۱۱۱۹ میلی‌گرم بر گرم) ده‌ها بار بیشتر از کربن فعال است (مددرنگ و همکاران ۲۰۱۲؛ کبیری و همکاران ۲۰۱۶؛ ژائو و همکاران ۲۰۱۱). در واقع با بارگذاری مواد غذایی ضروری برای رشد و نگهداری گیاهان بر روی صفحات اکسید گرافن، ممکن است بتوان کودهایی

۱۰۰ میلی‌لیتر محلول روی یا مس (۲۰ میلی‌گرم در لیتر) در آب مقطر در دمای اتاق انجام شد و در شیکر مخلوط شدند. تأثیر pH بر جذب روی و مس در محدوده pH بین ۳-۸ ارزیابی شد. مقادیر pH محلول‌ها با اسید سولفوریک یا هیدروکسید آمونیوم تنظیم شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۶۰ دقیقه تکان داده شدند و قبل از تجزیه و تحلیل با ICP-OES از طریق کاغذ صافی صاف شدند (کبیری و همکاران ۲۰۱۶).

سینتیک جذب در pH ۴/۵ و ۶ مورد آزمایش قرار گرفت. محلول‌های با غلظت مس یا روی ۲۰ میلی‌گرم در لیتر با جاذب اکسید گرافن (۵ میلی‌گرم) برای زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیدند. سوسپانسیون‌ها با کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر پس از زمان تماس مشخص شده صاف شدند. غلظت یون های مس یا روی (qt) بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب در زمان t با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$qt = \frac{(C_0 - Ct) \cdot V}{M} \quad [1]$$

$C_0$  = غلظت اولیه محلول،  $Ct$  = غلظت در زمان t،  $V$  = حجم محلول بر حسب لیتر،  $M$  = جرم ترکیب استفاده شده بر حسب گرم

تعلیق‌های اکسید گرافن بارگذاری شده به مدت ۳۰ دقیقه (۴۲۰۰ دور در دقیقه) سانتریفیوژ شدند. رسوبات ته لوله‌ها جمع‌آوری و در آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شب نیمه خشک شدند. غلظت‌های روی و مس اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن- مس بر اساس مطالعات میلانی و همکاران ۲۰۱۲ اندازه‌گیری شد (میلانی و همکاران ۲۰۱۲). مطالعه سینتیک انحلال کودهای اکسید گرافن- روی (Zn-GO) و اکسید گرافن- مس (Cu-GO)

به مخلوطی از گرافیت (پودر گرافیت از شرکت مرک- سیگما) و پرمنگنات پتاسیم (گرافیت/ پرمنگنات پتاسیم) (۱۸:۳ گرم) اضافه شد و پس از مخلوط شدن در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شب نگهداری شد. سپس مخلوط تا رسیدن به دمای اتاق خنک شد و به همراه ۳ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن روی یخ ریخته شد. اکسید گرافن قهوه‌ای سنتز شده به مدت ۲ ساعت سانتریفیوژ مدل HS 18500 R شد و پس از آن مایع رویی خارج شد. سپس اکسید گرافن چندین بار با ۲۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۳۰ درصد و دو بار با ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول (به مدت ۲ ساعت) شسته شد. سپس رسوبات به مدت یک شب در دمای اتاق با خلاء خشک شدند تا محصول قهوه‌ای رنگی به دست آید که این فراورده همان اکسید گرافن است.

### آزمایشات جذب

آزمایش‌های جذبی به صورت جداگانه برای روی ( $Zn^{+2}$ ) و مس ( $Cu^{+2}$ ) برای بررسی تأثیر زمان تماس و pH بر جذب یون‌های فلزی بر روی صفحات اکسید گرافن انجام شد. آزمایش‌ها با استفاده از فلاسک‌های مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری با ۵ میلی‌گرم جاذب (اکسید گرافن) و

### بارگذاری مس و روی روی ورقه‌های اکسید گرافن

برای تهیه کودهای اکسید گرافن با مس (Cu-GO) و روی (Zn-GO) از نمک‌های سولفات مس<sup>۴</sup> و سولفات روی<sup>۵</sup> استفاده شد. یک میلی‌مولار یون مس و روی به یک لیتر محلول اکسید گرافن (یک میلی‌گرم در لیتر) اضافه شد. pH محلول اکسید گرافن برای جذب در ۴/۵ برای مس و در pH برابر ۶ برای روی ثابت شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۶۰ دقیقه برای بارگذاری مس و ۱۲۰ دقیقه برای بارگذاری روی با شیکر مخلوط شدند.

<sup>5</sup> ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O

<sup>4</sup> CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O

مرتبه اول و دوم هستند. با ترکیب معادله ۲ با شرایط مرزی ( $q_t = 0$  at  $t = 0$ )، معادله های ۳ و ۴ به ترتیب برای  $n=1$  و  $n=2$  بدست می آید.

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2.303} t \quad [۳]$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad [۴]$$

### بررسی انتشار روی و مس

انتشار ریزمغذی‌ها در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ مورد بررسی قرار گرفت (دگریس و همکاران ۲۰۱۵). ظروف پتری (قطر ۵/۵ سانتی‌متر و ارتفاع یک سانتی‌متر) با خاک مرطوب پر شدند و بعد از پوشاندن درب آنها، با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند. مشخصات خاک مورد استفاده در این مرحله در جدول ۱ نشان داده شده است. همه گرانول‌های کودهای مورد بررسی شامل سولفات روی، سولفات آهن، اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن- مس در وسط یک ظرف پتری با همان سرعت (۱۰ میلی‌گرم در هر ظرف پتری) حدود ۴ میلی‌متر زیر سطح خاک قرار داده شدند. برای هر ترکیب کودی این کار در سه تکرار انجام شد. سپس ظروف پتری برای جلوگیری از هدر رفتن آب از خاک در یک کیسه پلاستیکی قرار داده شدند و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انکوبه شدند. انتشار ریزمغذی‌ها در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ با استفاده از کاغذ صافی آغشته به کربنات کلسیم به عنوان مرجع بررسی شد.

در این مطالعه از پشم شیشه به عنوان محیط متخلخل استفاده شد. سینتیک انحلال برای کودهای اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن- مس و همچنین برای کودهای سولفات روی و سولفات مس به عنوان مرجع ارزیابی شد. کودهای با مقدار کل مس یا روی ۵۰ میلی‌گرم در هر ستون پلی‌پروپیلن (۱۵۰ میلی‌متر  $\times$  ۱۵ میلی‌متر) قرار داده شد، سپس با پشم شیشه‌ای که با اسید شسته شده بود، پر شد و سپس محلول کلرید کلسیم (۱۰ میلی‌مولار و pH برابر ۶) از پایین آن وارد شد. با استفاده از یک پمپ پرستالتیک با سرعت جریان ثابت (۱۰ میلی‌لیتر در ساعت) و جمع‌آوری نمونه به مدت ۷۲ ساعت برای اندازه‌گیری توسط ICP-OES انجام شد. به منظور بررسی مکانیسم کنترلی فرآیندهای جذب مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی، از مدل‌های نظری مختلفی مانند سینتیک شبه مرتبه اول و شبه درجه دوم برای داده‌های تجربی استفاده شد. نکته مهم این است که ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب تأثیر زیادی بر روی سینتیک جذب و مکانیسم جذب دارد (یانگ و همکاران ۲۰۱۰). مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه درجه دوم تجربی را می‌توان با معادله (۲) برای توان‌های واکنش  $n=1$  و  $n=2$  بیان کرد (یو و همکاران ۲۰۱۲).

$$dq_t / dt = k (q_e - q_t)^n \quad [۲]$$

در این معادله  $q_t$  مقدار یون جذب شده در هر گرم جاذب در زمان  $t$ ،  $q_e$  مقدار یون جذب شده در هر گرم جاذب در زمان تعادل،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت سرعت

جدول ۱- خواص فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده برای آزمایش انتشار خاک (اسپارکس ۱۹۹۶).

پارامتر	بافت خاک	pH	کربن آلی (%)	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	آلومینیوم (mg kg <sup>-1</sup> )	آهن (mg kg <sup>-1</sup> )	روی (mg kg <sup>-1</sup> )
مقدار	لوم شنی	۵/۸	۲/۱	۷/۶	۴۲۶	۵۹۸	۱۴/۸

## اندازه گیری pH خاک و غلظت روی و مس در خاک

در پایان دوره انکوباسیون ۲۸ روزه، pH خاک و غلظت کل روی و مس قابل استخراج با کلرید کلسیم و کل روی و مس در خاک‌های انکوباتور شده توسط ICP-OES مدل ۵۱۱۰ ساخت شرکت آجیلنت برای دو برش خاک متحدالمرکز (۰-۹ میلی متر و < ۹ میلی متر) از نقطه مصرف کود تعیین شد (دگریس و همکاران ۲۰۱۵). کشت گیاه برای این آزمایش گلدانی (گلدان‌های ۶ کیلوگرمی)، یک خاک کشاورزی دارای کمبود روی و مس انتخاب شد. نمونه خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) در هوا خشک شد و از الک ۲ میلی‌متر رد شد (جدول ۲) و سپس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک بر اساس روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند. غلظت نیتروژن با روش کج‌دال

(برمنز و مالوینی، ۱۹۸۲)، بافت خاک به روش هیدرومتر (جی و همکاران، ۱۹۸۶)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی به وسیله اسیدکلریدریک (لوپرت و سوارز ۱۹۹۶)، پتاسیم به وسیله عصاره گیری با استات آمونیوم (نادزن و همکاران، ۱۹۸۲)، Ph با استفاده از دستگاه pH متر مدل Metrohm 620 (هالیسچاک ۲۰۰۶)، عناصر کم‌مصرف کاتیونی روی و مس به روش عصاره‌گیری با DTPA (لیندزی و نورول ۱۹۷۸) و غلظت آمونیوم، کلسیم، منیزیم و سدیم با روش اسپارکس ۱۹۹۶ اندازه‌گیری شد. این مطالعه در قالب طرح بلوک کاملاً تصادفی با ۶ تیمار کودی (شاهد-روی، شاهد-مس، سولفات روی، سولفات مس، اکسید گرافن-مس و اکسید گرافن-روی و ۵ تکرار انجام شد.

## جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک انتخاب شده برای کشت گیاه.

پارامتر	بافت خاک	pH	کربنات کلسیم (%)	غلظت کل نیتروژن (%)	شن (%)	رس (%)
مقدار	لومی رسی	۸	۳۲	۰/۰۸	۴۵	۳۵
پارامتر	سیلت (%)	آمونیم (mg kg <sup>-1</sup> )	کلسیم (mg kg <sup>-1</sup> )	منیزیم (mg kg <sup>-1</sup> )	سدیم (mg kg <sup>-1</sup> )	پتاسیم (mg kg <sup>-1</sup> )
مقدار	۲۰	۲/۱	۳/۴	۰/۸۴	۰/۲۱	۰/۱۸
پارامتر	مس (mg kg <sup>-1</sup> )	روی (mg kg <sup>-1</sup> )				
مقدار	۱/۰۲	۰/۹۴				

کیلوگرم در کیلوگرم مولیدن به صورت مولیدات آمونیوم و ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم آهن به صورت سیترات آهن. علاوه بر این، مس (۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) به صورت سولفات مس به تیمار کنترل - روی، اکسید گرافن-روی و تیمار سولفات روی اضافه شد و ۴ میلی‌گرم در کیلوگرم روی به صورت سولفات روی به تیمار کنترل - مس، اکسید گرافن-مس و سولفات مس اضافه شد. پس از تیمار خاک با ماده مغذی پایه مایع، ۸ بذر کاهو در عمق ۵-۱۰ میلی‌متر کاشته شد و دانه‌های کود

یک محلول غذایی پایه به به شرح زیر به هر گلدان اضافه شد: ۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم فسفر به صورت مونوآمونیم فسفات، ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم پتاسیم به صورت کلرید پتاسیم، ۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم کلسیم به صورت نترات کلسیم. ۱۰ میلی‌گرم در کیلوگرم منیزیم به صورت نترات منیزیم، ۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم گوگرد به صورت سولفات آمونیوم، ۳ میلی‌گرم در کیلوگرم بور به صورت اسید بوریک، ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم منگنز به صورت کلرید منگنز، یک میلی‌گرم در



نمودار کالیبراسیون تهیه می‌شود. نرم‌افزار دستگاه سپس اطلاعات حاصل از اندازه‌گیری‌ها را تحلیل کرده و غلظت فلزات در نمونه را محاسبه می‌کند.

### مشخصات و تجزیه و تحلیل آماری

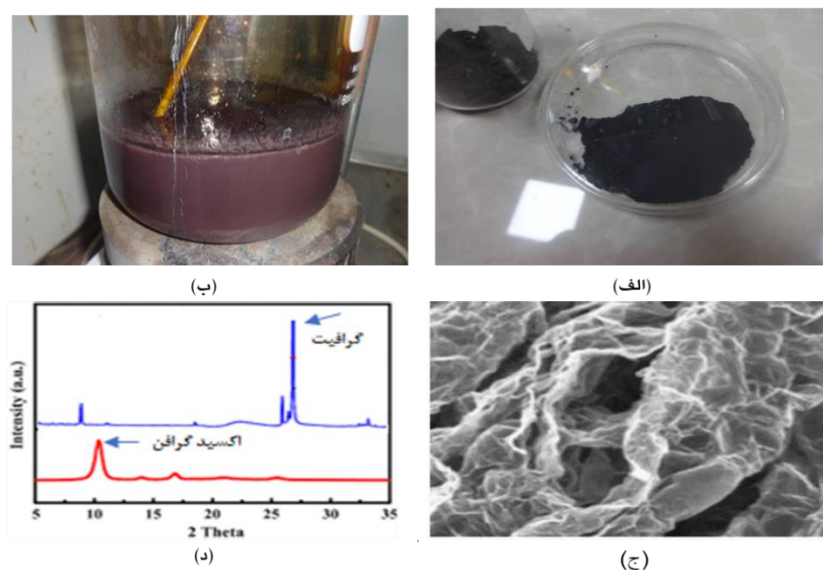
برای بررسی ویژگی‌های اکسید گرافن سنتزی، تصاویر TEM و XRD از نمونه سنتزی گرفته شد. طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Nicolet) (FTIR<sup>6</sup>) (6700 Thermo Fisher) برای آنالیز ورقه‌های اکسید گرافن استفاده شد. برای مطالعه در مورد ترکیب شیمیایی کودهای سنتز شده و برای بررسی ماهیت پیوندهای شیمیایی بین یون‌های فلزی و صفحات اکسید گرافن خصوصیات XPS انجام شد. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام شد. مقایسه چندگانه میانگین‌ها با استفاده از آزمون LSD انجام شد که ANOVA تفاوت معنی‌داری را نشان داد. سطح معنی‌داری  $p \leq 0.05$  بود.

### نتایج و بحث

نمونه‌ای از نانو صفحات اکسید گرافن سنتز شده در آزمایشگاه در شکل ۱ (الف و ب) نشان داده شده است.

(اکسید گرافن-مس، سولفات مس، اکسید گرافن-روی و سولفات روی) در وسط گلدان‌ها در عمق ۱۰ سانتی‌متری به میزان ۱۰ میلی‌گرم روی در کیلوگرم یا ۵ میلی‌گرم مس در کیلوگرم استفاده شد. تعداد بوته‌ها پس از یک هفته به چهار بوته کاهش یافت و مشابه‌ترین گیاهان در هر گلدان نگهداری شد. از دانه‌های پلی اتیلن برای پوشاندن سطح خاک برای کاهش تبخیر آب از خاک استفاده شد. گیاهان به مدت ۶ هفته در یک اتاقک با محیط ثابت نگهداری شدند. گیاهان بعد از ۶ هفته برداشت شدند. جذب روی و مس توسط گیاهان با استفاده از ICP-OES مدل ۵۱۱۰ ساخت شرکت آجیلنت اندازه‌گیری شد. در آزمایشگاه، تعیین و اندازه‌گیری غلظت فلزات مس و روی با استفاده از دستگاه ICP-OES به صورت زیر انجام می‌شود. ابتدا، نمونه‌های مایع حاوی فلزات مس و روی آماده می‌شوند و به شکلی که بتوانند به راحتی به دستگاه وارد شوند تهیه می‌گردند. سپس، این نمونه‌ها به دستگاه ICP-OES منتقل می‌شوند و درون پلاسما با دمای بالا قرار می‌گیرند. در حالی که اتم‌های فلزات یونیزه می‌شوند، نورهای خاصی انتشار پیدا می‌کنند. این نورها توسط سیستم اپتیکی به دتکتورها هدایت می‌شوند و شدت آنها اندازه‌گیری می‌شود. با استفاده از استانداردهای کالیبراسیون با غلظت‌های معلوم، یک

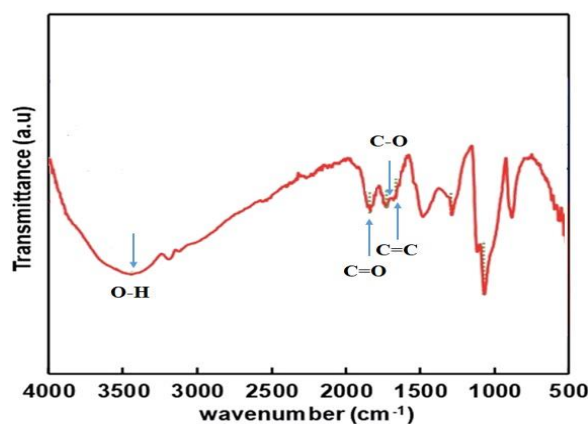
<sup>6</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۱- ویژگی‌های اکسید گرافن استفاده شده به عنوان حامل عناصر ریز مغذی: الف و ب) نمونه ای از نانو صفحات اکسید گرافن سنتز شده در آزمایشگاه ج) تصویر TEM و د) XRD گرافیت و اکسید گرافن.

اتم‌های کربن است. این پیک فشرده در الگوی XRD صفحات اکسید گرافن ناپدید می‌شود و با یک قله گسترده و ضعیف در  $2\theta = 9.9^\circ$  که مشخصه اکسید گرافن است جایگزین می‌شود. طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن را در سطح اکسید گرافن تأیید کردند (شکل ۲).

تصویر TEM از اکسید گرافن استفاده شده به عنوان حامل برای ریز مغذی‌ها هم در شکل ۱ ج نشان داده شده است. بررسی خصوصیات بیشتر با استفاده از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد (شکل ۱ د) که پیک اصلی  $2\theta$  گرافیت را در  $26.6^\circ$  نشان داد که مربوط به فاصله بین لایه ای (۰۰۲) لایه‌های شش ضلعی

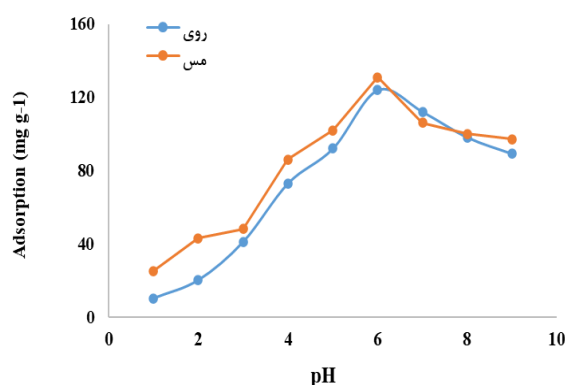


شکل ۲- طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن را در سطح اکسید گرافن تأیید می‌کند. باند وسیع بین ۲۵۰۰-۳۵۰۰ بر سانتیمتر ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل به دلیل وجود آب درون لایه‌ای و گروه‌های هیدروکسیل ساختاری (-COOH و -COH) اکسید گرافن است (سیتکو و همکاران ۲۰۱۳). نواریها در ۱۷۴۰-۱۷۱۰ بر سانتی

متر با ارتعاش کششی پیوند  $C=O$  مرتبط هستند و نوار در  $1650$  بر سانتی متر را می توان به ارتعاشات ساختمانی  $C=C$  حوزه گرافیتی غیر اکسیده اختصاص داد و  $1590$  بر سانتی متر مربوط می شود به کشش پیوندهای  $C=C$ ، و نوارهای  $1240$  و  $1250$  بر سانتی متر با  $C-O$  مرتبط هستند (کبیری و همکاران ۲۰۱۶).

همچنین خواص سطحی ورقه های اکسید گرافن تأثیر می گذارد. این کار برای تعیین ظرفیت جذب روی و مس در صفحات اکسید گرافن و جلوگیری از رسوب اکسید یا هیدروکسید آنها است. شکل ۳ نشان می دهد که جذب هر دو یون مس و روی به تدریج از pH بین ۳ تا ۶ افزایش یافته و سپس کاهش می یابد.

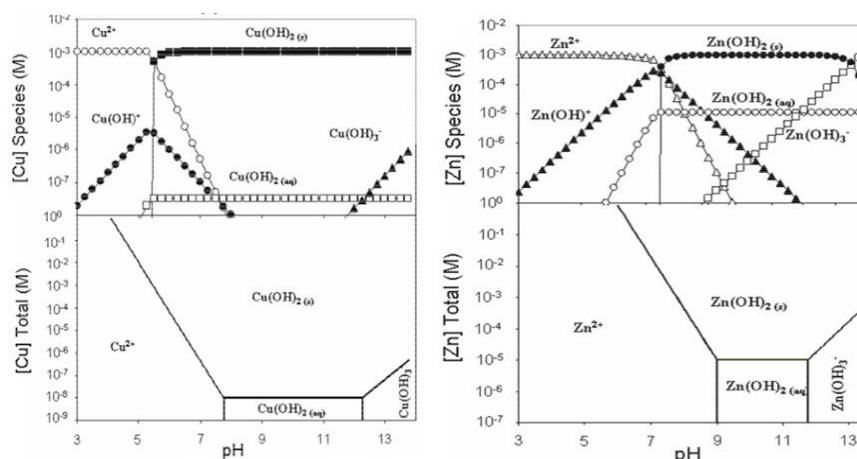
برای تایید قابلیت اکسید گرافن به عنوان یک حامل برای ریزمغذی های مختلف، یک سری آزمایش های جذبی انجام شد که در آن ظرفیت جذب اکسید گرافن برای مس و روی تعیین شد. تأثیر pH بر جذب این یون های فلزی در سطح اکسید گرافن در ابتدا مورد بررسی قرار گرفت، زیرا pH بر روی گونه های مختلف این یون های فلزی و



شکل ۳- اثر pH بر جذب روی و مس (۲۰ میلی گرم بر لیتر) روی صفحات اکسید گرافن (۵ میلی گرم).

معنی که در مقادیر  $pH > 3/9$ ، اکسید گرافن دارای بار منفی است و بنابراین برهمکنش های الکترواستاتیکی یون های فلزی با بار مثبت و سطح منفی ورقه های اکسید گرافن قوی تر می شود (ژائو و همکاران ۲۰۱۱؛ ژائو و همکاران ۲۰۱۲).

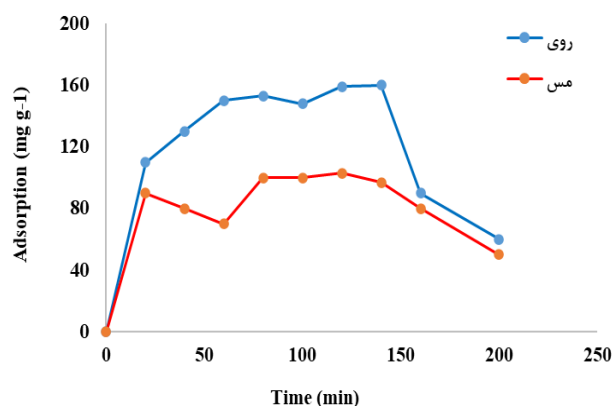
در غلظت کم مس در محدوده pH بین ۳ تا ۷/۵، یون مس گونه غالب مس است. در حالی که پیش بینی می شود که هیدروکسید مس ( $Cu(OH)_2$ ) گونه غالب در مقادیر pH بالاتر تا ۱۲/۳ باشد (آلبرجت و همکاران ۲۰۱۱) (شکل ۴). علاوه بر این، مقدار  $pH_{pzc}$  (نقطه بار صفر) اکسید گرافن ۳/۸ - ۳/۹ گزارش شده است، به این



شکل ۴- گونه‌بندی مس و روی به عنوان تابعی از pH (آلبرجت و همکاران ۲۰۱۱).

همکاران ۲۰۱۳). کاهش جزئی جذب روی در pH بین ۷ تا ۸ را می‌توان با تشکیل  $Zn(OH)_2$  که در محلول رسوب می‌کند توضیح داد. علاوه بر این، در مقادیر pH بالا، گونه غالب روی  $Zn(OH)_3^-$  است، که جذب آن در اکسید گرافن با بار منفی دشوار است (سیتکو و همکاران ۲۰۱۳). این نتایج برای جذب روی و مس بر روی صفحات اکسید گرافن با مطالعات قبلی انجام شده مطابقت دارد (ژائو و همکاران ۲۰۱۱؛ سیتکو و همکاران ۲۰۱۳). سینتیک جذب برای این دو یون فلزی بر روی صفحات اکسید گرافن با استفاده از شرایط pH بهینه (pH = 6) برای روی و ۴/۵ (pH = ۳) تعیین شد (لیم و همکاران ۲۰۱۵) و در شکل ۵ نشان داده شده است.

در بالاتر، تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید مس ( $CuOH^+$ ) در محلول اتفاق می‌افتد. از این رو، جذب مس به دلیل بار مثبت کمتر و جاذبه الکترواستاتیکی هیدروکسید مس در مقایسه با یون مس کاهش می‌یابد (سیتکو و همکاران ۲۰۱۳؛ آلبرجت و همکاران ۲۰۱۱). در مورد روی، جذب شدیدتر از pH = ۳ به ۶ افزایش می‌یابد، زیرا گونه غالب روی در محدوده pH = ۳-۶، یون روی  $Zn^{+2}$  است و افزایش بار منفی بر روی صفحات اکسید گرافن با افزایش pH اتفاق افتاده که همین موضوع منجر به قوی‌تر شدن می‌شود. جذب کم یون روی در صفحات اکسید گرافن در pH = ۳ می‌تواند به دلیل رقابت بین  $H^+$  و یون روی برای مکان‌های جذب مشابه باشد (سیتکو و



شکل ۵- سینتیک جذب روی و مس در pH برابر ۶ و ۴/۵ برای روی و مس به ترتیب با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برای هر دو روی و مس.

۱۳۳ و ۷۳ میلی گرم در گرم برای یون روی و مس). مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم ارائه شده نیز ارزش ضرایب همبستگی (مقادیر  $R^2$ ) بیشتری را در مقایسه با مدل‌های شبه مرتبه اول نشان دادند. این موضوع نشان می‌دهد که جذب یون‌های روی و مس با جذب شیمیایی و اتصال قوی این یون‌ها به گروه‌های عاملی اکسیژن روی سطح صفحات اکسید گرافن کنترل می‌شود (جدول ۳). می‌توان نتیجه گرفت که ظرفیت جذب اکسید گرافن به طور مستقیم با تعداد مکان‌های فعال موجود در سطح اکسید گرافن مرتبط است (یانگ و همکاران ۲۰۱۰).

نتایج نشان‌دهنده افزایش قابل‌توجهی در جذب یون‌ها در آغاز فرآیند (۱۰ دقیقه اول)، با افزایش آهسته بعد از ۲۰-۱۰ دقیقه و رسیدن به حداکثر پس از ۱۳۰ دقیقه است. مقدار یون جذب شده در هر گرم اکسید گرافن ( $q_e$ ) در حالت تعادل تعیین شده از داده‌های تجربی به ترتیب ۱۳۷ و ۹۳ میلی‌گرم در گرم برای یون روی و یون مس بود. هر دو مدل جنبشی جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای مطالعه سینتیک فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر تجربی  $q_e$  نزدیک به مقادیر  $q_e$  محاسبه شده از معادله شبه مرتبه دوم بود (به ترتیب

جدول ۳. پارامترهای سینتیکی معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب یون روی و مس بر روی اکسید گرافن.

سینتیک شبه مرتبه دوم			سینتیک شبه مرتبه اول			
R	$k_2$	$q_e$ (میلی گرم بر گرم)	R	$k_1$ (1/min)	$q_e$ (میلی گرم بر گرم)	
۰/۹۸۸	۰/۰۰۱۸	۱۳۳	۰/۷۲۵	۰/۰۳	۷۲/۱	روی
۰/۹۶۳	۰/۰۰۲	۷۳	۰/۸۰۴	۰/۰۴۶	۴۰	مس

(روی = ۴/۱۸٪ و مس = ۵/۹٪) بر روی صفحات اکسید گرافن است (جدول ۴).

نتایج نشان داد که ظهور پیک‌های روی ( $Zn3s/3p$ ) و مس ( $Cu3s$ ) در طیف‌های پیمایشی اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن- مس، تایید کننده حضور یون‌های فلزی

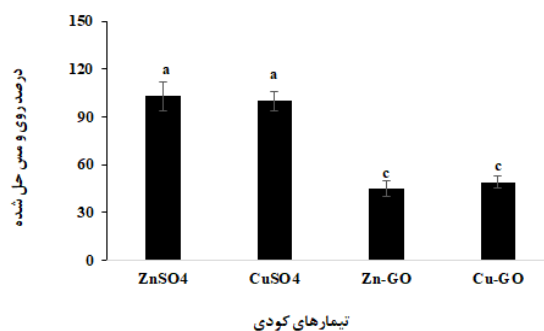
جدول ۴- درصد غلظت عنصری برای ترکیبات اکسید گرافن، اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن - مس از اسکن‌های بررسی XPS

عنصر	موقعیت	ترکیب اتمی		
	اکسید گرافن- روی	اکسید گرافن- مس	اکسید گرافن	اکسید گرافن - مس
C 1s	۲۵۷/۷	۲۵۷/۱	۶۱/۷	۵۴/۸
O 1s	۴۹۵/۸	۴۹۵/۸	۳۰/۶	۳۲/۵
S 2p	۱۵۳/۲	۱۵۳/۲	۰/۵۸	۱/۵۴
Zn 3s/3p	-	۱۲۶/۴ / ۸۴/۶	-	۴/۱۸
Cu 3s	-	۱۱۹/۸ / ۷۲/۵	-	-

کودهای تجاری، یک سری آزمایش برای تعیین حلالیت در آب، انحلال و سرعت انتشار آنها انجام شد. نتایج

برای ارزیابی رهاسازی عناصر غذایی از کودهای اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن- مس در مقایسه با

داده شده است. نتایج نشان داد که گرانول‌های اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس به ترتیب تنها ۴۵ و ۴۹ درصد از مواد مغذی خود را در مقایسه با ۱۰۰ درصد گرانول‌های سولفات روی و سولفات مس در شرایط مشابه آزاد کردند.

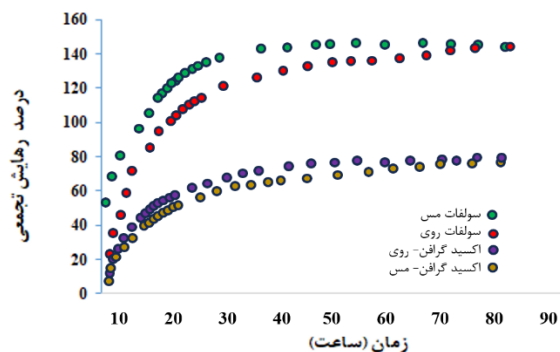


شکل ۶- میزان رهائش روی و مس از کودهای سولفات روی، سولفات مس، اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس در آب.

آزادسازی اولیه سریع عناصر غذایی در ۵ ساعت اول احتمالاً مربوط به آزاد شدن نمک‌های فلزی است که به طور فیزیکی جذب شده‌اند یا یون‌های فلزی چسبیده به سطح صفحات اکسید گرافن. در مورد کودهای سولفات روی و سولفات مس، تقریباً تمام روی و مس در ۲۰ ساعت آزاد شدند، این در حالی است که سرعت آزادسازی این عناصر در کودهای اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس بسیار آهسته تر است بطوریکه ۵۵٪ آن پس از ۷۲ ساعت رها می‌شود.

حلالیت کودهای سنتز شده در آب در مقایسه با انواع تجاری آنها، روش و سرعت رهاسازی آنها در خاک، نتایج حلالیت گرانول‌های کودی اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس در مقایسه با گرانول‌های کودی سولفات مس و سولفات روی در آب در شکل ۶ نشان

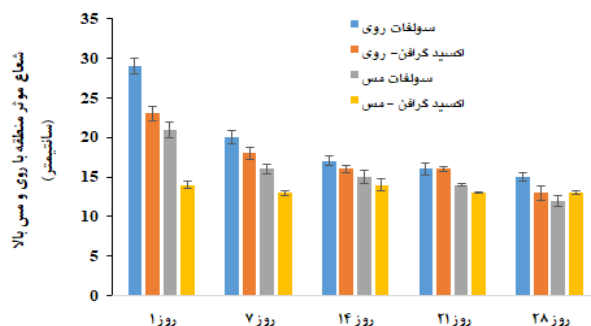
شکل ۷، میزان رهاسازی یون روی و مس را در اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس در مقایسه با کودهای تجاری آنها یعنی سولفات روی و سولفات مس نشان می‌دهد. انتشار برای هر دو سیستم یک رفتار دو فازی متشکل از انتشار اولیه سریع به مدت ۵ ساعت و به دنبال آن یک رهاسازی آهسته که بیش از ۷۲ ساعت طول می‌کشد را نشان داد. با این حال، در طول این انتشار اولیه سریع، تنها ۳۰٪ از یون‌های روی و مس از حامل-های اکسید گرافن در مقایسه با ۷۵-۸۰٪ آزاد شده از گرانول‌های سولفات روی و سولفات مس آزاد شدند.



شکل ۷- مطالعه رهائش روی از سولفات روی و اکسید گرافن-روی و مس از سولفات مس و اکسید گرافن-مس.

است. توزیع یون مس و روی برای همه فرمولاسیون‌ها از روز ۱ تا ۲۸ مورد بررسی قرار گرفت. انتشار روی و مس در ابتدا زمانی که به عنوان سولفات مس و سولفات روی اضافه شد در مقایسه با زمانی که به عنوان اکسید گرافن- روی و اکسید - گرافن- مس اضافه شد بیشتر بود ( $P < 0.05$ ) (شکل ۸).

انتشار و انتقال یون‌های روی و مس آزاد شده از دانه‌های اکسید گرافن- روی و اکسید گرافن- مس تهیه شده در خاک طی ۲۸ روز با استفاده از روش تجسم مورد بررسی قرار گرفت (دگریس و همکاران ۲۰۱۵). این تکنیک از شرایط واقعی در خاک الگوبرداری می‌کند و برای بررسی میزان انتشار و توزیع ریز مغذی‌ها در خاک و در دسترس بودن بالقوه آنها برای گیاهان طراحی شده



شکل ۸- شعاع منطقه با روی و مس بالا.

با انتشار روی از کودهای حاوی روی به دلیل تحرک کمتر مس در خاک در مقایسه با روی است. نتایج تجزیه شیمیایی خاک در جدول ۵ ارائه شده است.

برای همه اجزاء، شعاع ناحیه انتشار بین روز ۱ و روز ۷ کاهش یافت که می‌توان آن را با جذب مداوم مس و روی در خاک اطراف دانه‌های کود توضیح داد. علاوه بر این، انتشار کمتر مس از مواد حاوی مس در مقایسه

جدول ۵- نتایج تجزیه و تحلیل شیمیایی بر روی نمونه خاک اطراف محل‌های کاربرد کود در ۲۸ روز پس از افزودن کودهای روی و مس (این نتایج در ۱۰ میلی‌گرم روی (سولفات روی و اکسید گرافن- روی) و ۱۰ میلی‌گرم مس (سولفات مس و اکسید گرافن- مس)، pH و غلظت محلول روی و مس در یک میلی مولار عصاره کلرید کلسیم از بخش‌های مختلف خاک و درصد روی و مس اضافه شده در کمتر از ۹ میلی‌متر از گرانول‌ها اندازه‌گیری شد).

کود	pH		غلظت محلول روی یا مس (میکروگرم بر لیتر)		درصد فلز اضافه شده (روی یا مس)	
	>9 mm	<9 mm	>9 mm	<9 mm	>9 mm	<9 mm
سولفات روی	۶/۴۲	۶/۵۵	۲۰۶۷	۲۸۹	۲۸	۷۰
اکسید گرافن - روی	۶/۳۳	۶/۶۲	۴۱۹۹	۵۷۰	۲۵	۷۱
سولفات مس	۶/۴۰	۶/۰۸	۲۲۰۹	۳۳۱	۲۹	۶۸
اکسید گرافن- مس	۶/۴۰	۶/۲۰	۲۳۹۵	۱۴۸	۱۸	۸۲

سولفات مس، ۲۹ درصد از کود مس در بیش از ۹ میلی-متر بازیافت شد، در حالی که در خاک با کاربرد کود

در مورد کودهای سولفات روی و اکسید گرافن - روی، مقادیر مشابهی از روی در بیش از ۹ میلی‌متر از گرانول‌ها، به ترتیب ۲۸ و ۲۵٪، به دست آمد. در خاک با

هوایی نیز داده‌ها نشان داد که بیشترین وزن خشک مربوط به تیمار اکسید گرافن-روی بود. در مورد تیمار مس نیز نتایج نشان داد که تفاوت معنی داری در وزن تر اندام هوایی در تیمارهای کنترل، اکسید گرافن-مس و سولفات مس وجود نداشت. اما در مورد وزن خشک اندام هوایی، بیشترین میزان متعلق به تیمار اکسید گرافن-مس و کمترین مربوط به تیمار شاهد بود.

اکسید گرافن-مس، ۱۸٪ از کود مس در این منطقه بازیافت شد.

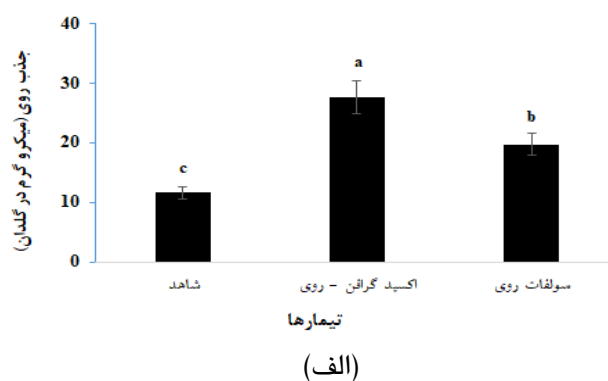
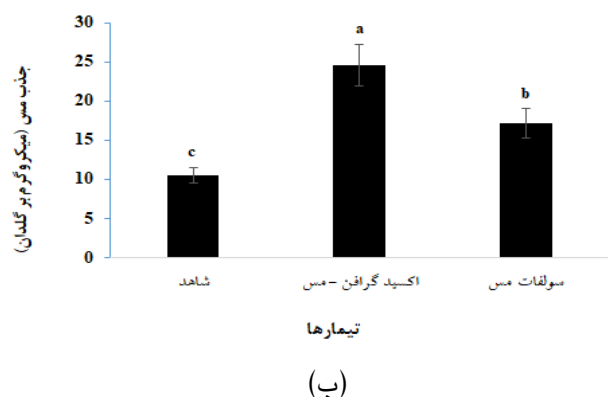
در نهایت، کارایی کودهای اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس برای بهبود عملکرد و غلظت روی یا مس کاهو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که وزن تر اندام هوایی در تیمار اکسید گرافن-روی و سولفات روی بیشتر از شاهد بود ولی تفاوت معنی داری با یکدیگر نداشتند (جدول ۶). در مورد وزن خشک اندام

جدول ۶- تاثیر کودهای مختلف بر وزن تر و خشک اندام هوایی.

تیمار	وزن تر اندام هوایی	وزن خشک اندام هوایی	تیمار	وزن تر اندام هوایی	وزن خشک اندام هوایی
شاهد	۹۰ ± ۴/۴ <sup>c</sup>	۶/۴ ± ۰/۵ <sup>c</sup>	شاهد	۱۳۶ ± ۳/۸ <sup>ab</sup>	۷/۱ ± ۰/۴ <sup>c</sup>
اکسید گرافن-روی	۱۴۹ ± ۶/۴ <sup>a</sup>	۸/۳ ± ۰/۷ <sup>a</sup>	اکسید گرافن-مس	۱۶۰ ± ۷/۴ <sup>a</sup>	۹/۵ ± ۰/۷ <sup>a</sup>
سولفات روی	۱۳۴ ± ۹/۱ <sup>ab</sup>	۷/۱ ± ۰/۶ <sup>b</sup>	سولفات مس	۱۴۹ ± ۸/۳ <sup>a</sup>	۸/۲ ± ۰/۵ <sup>b</sup>

نشان دادند ( $P < 0.05$ ) (شکل ۹ الف). جذب مس برای کود اکسید گرافن-مس نیز افزایش معنی داری در مقایسه با استفاده از سولفات مس و شاهد نشان داد (شکل ۹ ب).

با توجه به جذب مواد مغذی، گیاهان تیمار شده با کود اکسید گرافن-روی نسبت به گیاهان تیمار شده با سولفات روی و شاهد، جذب مواد مغذی بیشتری را



شکل ۹- تاثیر کودهای مختلف بر میزان جذب روی و مس.

### نتیجه گیری کلی

اکسید گرافن-روی و اکسید گرافن-مس که به صورت جامد تهیه شده‌اند، ظرفیت بالای بارگذاری مواد مغذی را نشان دادند (بیش از ۱۰٪)، که این امر با سطح بالای گرافن اکسید و چگالی بالای جایگاه‌های متصل به

در این مطالعه، از ورقه‌های اکسید گرافن به عنوان یک حامل جدید برای مواد مغذی استفاده شد و نتایج نشان داد که به آزادسازی آهسته و تحویل پایدار عناصر ریزمغذی مانند روی و مس منجر می‌شود. کودهای



گرافن آن‌ها را به عنوان مواد مورد علاقه برای بارگذاری هر نوع مواد مغذی (ماکرو، میکرو و ترکیبات آن‌ها) تبدیل کرده و بنابراین می‌توانند به عنوان حامل‌های عمومی برای ایجاد نسل جدیدی از کودهای مغذی کننده پایدار استفاده شوند. با توجه به اینکه قیمت گرافن اکسید تجاری تولید شده احتمالاً در آینده نزدیک به طور قابل توجهی کاهش خواهد یافت، امید بسیاری وجود دارد که تولید صنعتی این کودهای گرافن مبتنی بر عملکرد بالا به مرور زمان از نظر اقتصادی مقرون به صرفه شود.

اکسیژن در سطح و لبه گرافن اکسید مرتبط است. حامل مبتنی بر اکسید گرافن ویژگی‌های آزادسازی مغذی دوفازی داشته و قابلیت تأمین روی و مس را در هر دو حالت آزادسازی سریع (تقریباً ۴۰٪ به مدت ۵ ساعت) و آزادسازی پایدار و آهسته دارد. این الگوی آزادسازی برای محصولات مغذی که برای استقرار نهال‌ها نیاز به بارگذاری مواد مغذی بالا دارند و در مراحل بعدی رشد محصولات که نیاز به آزادسازی کند و پایدار عناصر غذایی دارند، بسیار مطلوب و مفید است. بارگذاری معنی‌دار و اجرای مطلوب حامل‌های مبتنی بر اکسید

#### منابع مورد استفاده

- Albrecht TWJ, Addai-Mensah J and Fornasiero D, 2011. Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution. Pp. 2100–2110. In: Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia.
- Bhattacharya N, Kochar M, Himadri B, Yang W and Cahill D, 2023. Biologically synthesized and indole acetic acid-loaded graphene as biostimulants for maize growth enhancement. *ACS Agricultural Science & Technology*3(5):432-444.
- Bremmer JM and Mulvaney, CS, 1982. Total nitrogen. Pp. 595-624. In: Page AL, Miller RH and Keeney DR. (Ed.), *Method of Soil Analysis. Part II. Agron. Monograph 9*, ASA and SSSA, Madison, WI. USA.
- Degryse F, Baird R and McLaughlin M, 2015. Diffusion and solubility control of fertilizer-applied zinc: chemical assessment and visualization. *Plant and Soil* 386: 195-204.
- Gee GW and Bauder JW, 1986. Particle size analysis. Pp. 383 -411. In: Klute A, (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1, Physical and Mineralogical Methods. 2nd Ed.*, ASA, Madison, WI. USA.
- Gil-Ortiz R, Naranjo MÁ, Ruiz-Navarro A, Atores S, García C, Zotarelli L, San Bautista A and Vicente O, 2020. Enhanced agronomic efficiency using a new controlled-released, polymeric-coated nitrogen fertilizer in rice. *Plants*9:1183.
- Hassan MU, Chattha MU, Ullah A, Khan I, Qadeer A, Aamer M, Khan AU, Nadeem F and Khan TA, 2019. Agronomic biofortification to improve productivity and grain Zn concentration of bread wheat. *International Journal of Agriculture and Biology*21:615-620.
- Hassan MU, Aamer M, Chattha MU, Haiying T, Shahzad B, Barbanti L, Nawaz M, Rasheed A, Afzal A and Liu Y, 2020. The critical role of zinc in plants facing the drought stress. *Agriculture*10(9):396.
- Haluschak P, 2006. *Laboratory methods of soil analysis. Canada-Manitoba Soil Survey*, 3-133 .
- Kabiri S, Tran DNH, Cole MA and Losic D, 2016. Functionalized three-dimensional (3D) graphene composite for high efficiency removal of mercury. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2: 390-402.
- Lim SF and Lee A, 2015. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 10144–10158.
- Loeppert RH and Suarez DL, 1996. Carbonate and gypsum. Pp. 437- 474. In: Sparks DL, (eds). *Methods of Soil Analysis. Part 3. 3rd ed.* Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.

Knudsen D, Peterson G A and Pratt PF, 1982. Lithium, sodium, and potassium. Pp. 225-246. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.

Madarang CJ, Kim HY, Gao G, Wang N, Zhu J, Feng H, Gorring M, Kasner ML, and Hou S, 2012. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. ACS Applied Materials & Interfaces 4:1186- 1193.

Milani N, McLaughlin MJ, Stacey SP, Kirby JK, Hettiarachchi GM, Beak DG and Cornelis G, 2012. Dissolution kinetics of macronutrient fertilizers coated with manufactured zinc oxide nanoparticles. Journal of Agricultural and Food Chemistry 60: 3991-3998.

Sparks DL, 1996. Methods of Soil Analysis (SSSA, ASA Publishing: Madison), Madison, Wisconsin, USA.

Shabbir Z, Sardar A, Shabbir A, Abbas G, Shamshad S, Khalid S, Murtaza G, Dumat C and Shahid M, 2020. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. Chemosphere 259:127436.

Sitko R, Turek E, Zawisza B, Malicka E, Talik E, Heimann J, Gagor A, Feist B and Wrzalik R, 2013. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. Dalton Transactions 42: 5682-5689.

Tran DNH, Kabiri S and Losic D, 2014. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. Carbon 76:193-202.

Trenkel ME, 2010. Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. IFA, International Fertilizer Industry Association; Berlin, Germany.

Vejan P, Khadiran T, Abdullah R and Ahmad N, 2021. Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. Journal of Controlled Release 339: 321-334.

Wang X, Liu C, Li H, Zhang H, Ma R, Zhang Q, Yang F, Liao Y, Yuan W and Chen F, 2019. Metabonomics-assisted label-free quantitative proteomic and transcriptomic analysis reveals novel insights into the antifungal effect of graphene oxide for controlling *Fusarium graminearum*. Environmental Science: Nano 6: 3401–3421.

Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice Jr and Ruoff RS, 2009. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. Carbon 47: 145-153.

Yu Y, Addai-Mensah J and Losic D, 2012. Functionalized diatom silica microparticles for removal of mercury ions. Science and Technology of Advanced Materials 13: 015008.

Zhao G, Ren X, Gao X, Tan X, Li J, Chen C, Huang Y and Wang X, 2011. Removal of Pb(ii) ions from aqueous solutions on fewlayered graphene oxide nanosheets. Dalton Transactions 40:10945– 10952.

Zhao G, Wen T, Yang X, Yang S, Liao J, Hu J, Shao D and Wang X, 2012. Preconcentration of U(vi) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. Dalton Transactions 41: 6182–6188.