نانوریزپوشانی سموم دفع آفات و کودهای شیمیایی برای مصارف کشاورزی

مینا کردحیدری[1] ، سید مهدی جعفری*[2] ، الهام اسدپور[3]

[1]دانش‌آموخته کارشناسی ارشد فناوری علوم و صنایع‌غذایی، موسسه آموزش عالی گلستان ، گرگان، ایران

[2]استاد گروه فناوری علوم و صنایع‌غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران

[3]دکتری تخصصی فناوری علوم و صنایع‌غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران

Email: jafarism@hotmail.com

چکیده

نانوریزپوشانی سموم دفع آفات کشاورزی و رهایش هدفمند آن‌ها در مکان و زمان مناسب، یکی از مباحث مهم در زمینه تولید محصولات کشاورزی فراسودمند در دهه اخیر است. از جمله مزایای این روش حفاظت آفت‌کش‌ها و افزایش پایداری آن‌ها در طول دوره انبارداری و یا هنگام کاربرد آن‌ها در شرایط محیطی، افزایش اثر کنترلی علیه آفات با رهایش کنترل شده، تدریجی و موثر آفت، کاهش اثرات جانبی برای محیط زیست، انسان و سایر موجودات غیرهدف، کاهش دوز مصرفی، جذب موثرتر و کاهش هزینه فرایند می‌باشد. تکنیک‌های نانوریزپوشانی کودهای شیمیایی و سموم آفت‌کش به چند گروه براساس عناصر اصلی سازنده نانوکپسول طبقه بندی می‌شود که عبارت‌اند از: تکنیک های نانوریزپوشانی بر پایه لیپید، پروتئین، پلی‌ساکارید، موادمتخلخل غیرآلی، خاک رس و یکسری تکنیک‌های متفاوت دیگر. لازم به ذکر است که انتخاب نوع فناوری مورد استفاده به پارامترهای مختلفی از جمله ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، اندازه ذرات، نوع آزمایش، روش تحویل، هزینه فرآیند و غیره بستگی دارد که باید به دقت مورد بررسی و اندازه‌گیری قرار گیرد.

واژگان کلیدی: تکنیک‌های نانوریزپوشانی، سموم دفع آفات‌کشاورزی، کودهای شیمیایی

مقدمه

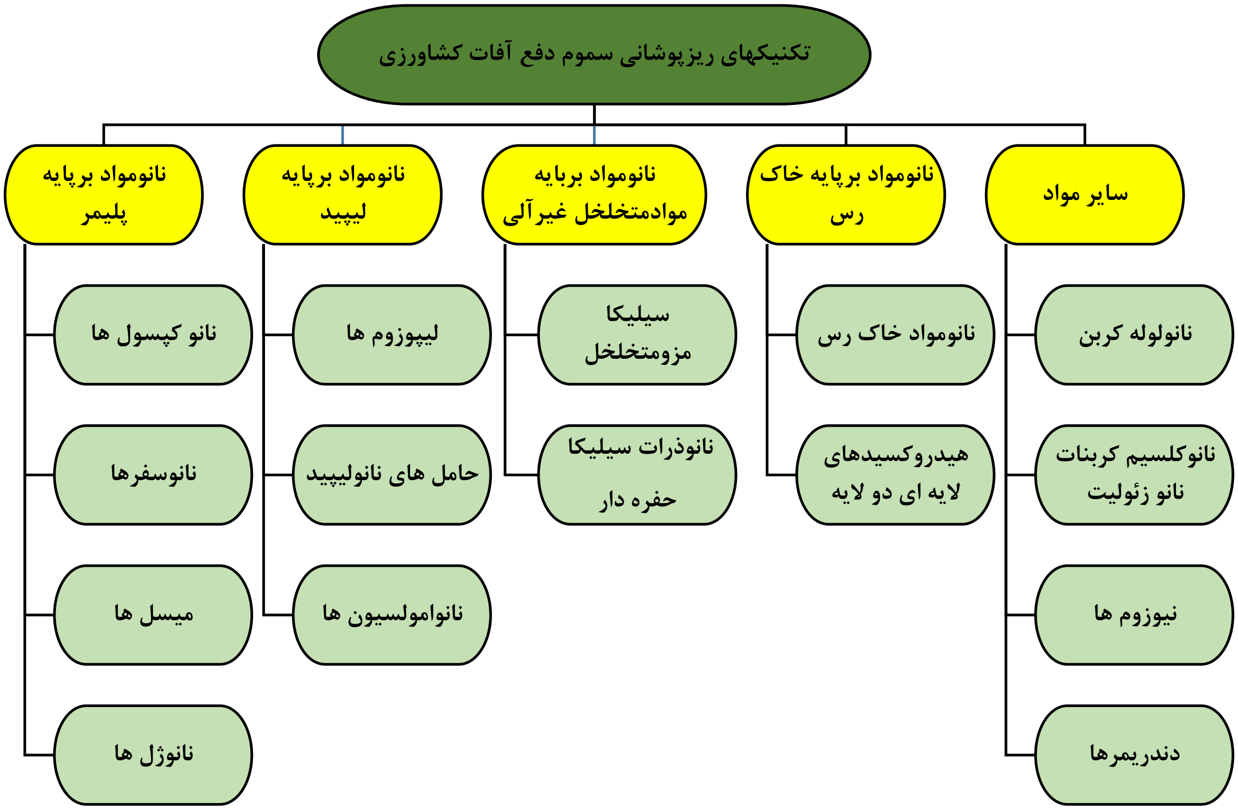
با توجه به اهمیت تکنولوژیکی سموم دفع آفات کشاورزی، و از طرفی حساسیت اکثر این مواد به عوامل محیطی و فرایندی، استفاده از راهکاری برای محافظت از آنها در سامانه‌های سموم دفع آفات و کودهای شیمیایی از چالش‌های مهم در کشاورزی می‌باشد. تکنیکی که در دهه‌های اخیر برای غلبه بر این مشکل پیشنهاد شده است، پوشش دادن این مواد حساس با استفاده از مواد دیواره‌ای است که تحت عنوان ریزپوشانی نامیده می‌شود. ریزپوشانی فرآیندی است که در آن ذرات کوچک مواد جامد، مایع یا گاز به وسیله لایه نازکی احاطه و خشک میشوند. ترکیبات دیواره می‌توانند محتویات خود را در زمان مشخص و تحت شرایط ویژه به مقدار مورد نیاز آزاد نمایند.در حوزه کشاورزی، طیف گسترده‌ای از سموم و کودهای شیمیایی را میتوان ریزپوشانی کرد. کربوهیدرات‌ها شامل نشاسته‌های هیدرولیز شده و اصلاح شده، مشتقات سلولز و سیکلودکسترین‌ها، پروتئین‌ها (پروتئین‌های آب پنیر، کازئینات‌ها و ژلاتین) و صمغها (صمغ‌عربی، آگار، سدیم آلژینات، کاراگینان) از جمله مهمترین ترکیبات تشکیل‌دهنده دیواره در مواد ریزپوشانی‌شده می‌باشند[1]. انواع دیگری از مواد نیز طی چندسال گذشته برای ساخت یک حامل موثر مانند نانو موادمعدنی، نانولوله های کربنی، طلا ، نقره و نانوذرات مبتنی بر پلیمر مورد بررسی قرار گرفته اند[2]. طیف گسترده‌ای از سیستم های انعقاد نانو ذرات وجود دارد که بیشتر آن‌ها فقط در ابعاد آزمایشگاهی تولید شده‌اند و فقط تعداد کمی از آن ها به مرحله تولید صنعتی راه یافته‌اند. از نظر علمی سیستم تحویل نانو ذراتی که در مواد غذایی و دارویی و سموم تعریف شده اند دارای اندازه ای از چند نانومتر تا کمتر از 1000 نانومتر (1میکرومتر) می‌باشند.

تکنیک‌های نانوریزپوشانی

تکنیک‌های نانوریزپوشانی برای کودهای شیمیایی و سموم دفع آفات کشاورزی در دوسال گذشته مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از جمله نانوامولسیون‌ها، حامل-های لیپیدی نانوساختار (NLCS)، نانوذرات لیپیدی جامد (SLNS)، بیوپلیمرها، میسل های ساخته شده از پروتئین ها، پلی ساکارید ها و کمپلکس های آن ها تکنیک‌هایی هستند که حامل های نانو مقیاس (-10 1000nm) را تولید می کنند. از یک دیدگاه کلاسیک، فناوری نانوریزپوشانی می تواند به دو رویکرد اصلی Top-Down (بالا به پایین) و Bottom-UP (پایین به بالا) تقسیم شود. با توجه به روش بالا به پایین اندازه ذرات در طول روند ریزپوشانی مثلا با استفاده از انواع مختلف نیروهای مکانیکی کاهش می‌یابد. برعکس، در فرایند پایین به بالا اندازه ذرات بوسیله روش هایی مانند خودآرایی[1] افزایش می یابد [3].

روش‌های نانوریزپوشانی کودهای شیمیایی و سموم آفت‌کش به پنج گروه براساس عنصر اصلی که برای ساخت نانوکپسول استفاده می شود طبقه بندی می شود که شامل تکنیک های نانوریزپو شانی بر پایه بیوپلیمر، تکنیک های مبتنی بر لیپید، تکنیک هایی مبتنی بر موادمتخلخل غیرآلی، تکنیک های مبتنی بر خاک رس و یکسری تکنیک‌های دیگر است که تدر نمودار 1 نشان داده شده است[4،5].

[1] Self-assembly



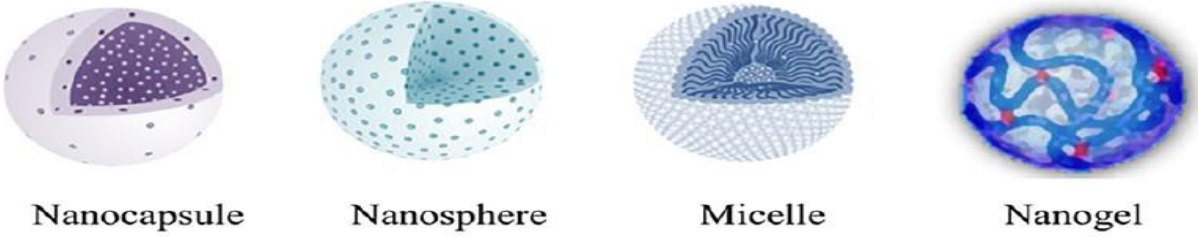
نمودار 1- انواع تکنیک‌های ریزپوشانی سموم دفع آفات کشاورزی [5،4]

1.2. تکنیک های نانوریزپوشانی بر پایه بیوپلیمر

اســـتفاده از نانومواد پلیمری برای انتقال آفت‌کش‌ها رویکرد جدیدی اســت که اخیرا بســیار مورد توجه قرار گرفته است (شــکل1). مواد پلیمری تولید شــده توسـط منابع طبیعی ساگاز با محیط و زیست تخریب‌پذیر علاوه بر اینکه هیچ‌گونه موادفرعی تخریبی تولید نمی‌کنند، از نظر قیمت هم نســبتا مناسب هستند. [6]. پلیمرهای مصنوعی و طبیعی مختلف ، ما نند پلی اتیلن گلیکول ، پلی-کاپرولاکتون ، کیتوزان ، و آلژینات ســدیم طیف گســترده ای از ســموم دفع آفات را ریزپوشانی می‌کنند.

2 . 1 . 1. نانوکپسول‌ها

نانوکپسول ها سیستم های وزیکولار هستند و از یک غشا پلیمری تشــکیل شــده‌اند که ترکیبات فعال را به عنوان یک هســـته مایع داخلی در ســـطح نانولو له محصـــور می کند [8 ، 7] ســاختار نانوکپســول ها شــامل یک هســته و پوســته می باشــد که در آن پوســته از یک غشــای پلیمری ت شکیل شده ا ست. موادفعال معمولا در مایع داخلی ه سته حل می‌شوند که این مواد می تواند شامل سموم دفع آفات و کودهای شیمیایی باشد.



شکل 1. انواع مختلف سموم دفع آفات ریزپوشانی شده بر پایه بیوپلیمرها

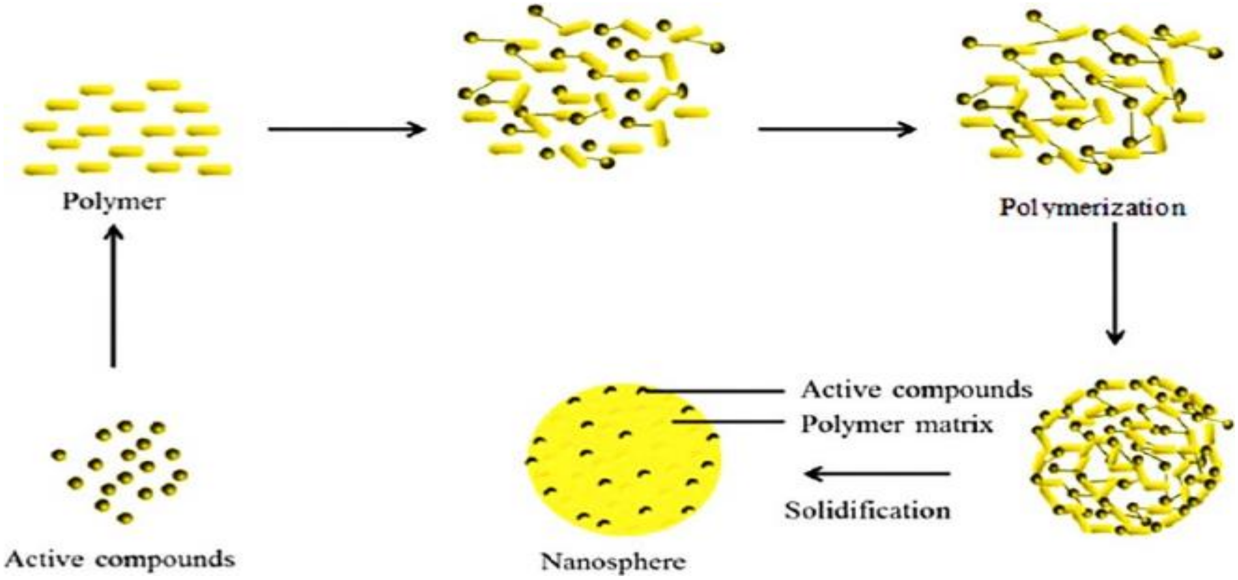
نانوکپسول های پلیمری به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند و متعاقباً ، مطالعات گسترده ای برای سنتز مؤثر آنها انجام شده است. در دسترس بودن پلیمرهای مختلف و خصوصیات ذاتی آنها به محققان گزینه ای برای سنتز نانوکپسول ها از طریق روش های مختلف داده است. نانوکپسول هادارای پیوند کووالانسی قوی هستند و در دو حالت خشک و مایع پایدارند .

2.1.2 . نانوسفرها

نانوسفرها سیستم نانوحامل فعال را تشکیل می دهند که ترکیبات فعال به طور یکنوا خت در ماتریس پلیمری قرار دارند [8،6]. اگرچه این نانوذرات می توانند با روش های سنتز نانوکپسول تولید شوند ، پلیمریزاسیون نقش مهمی در سنتز آن دارد(شکل 2).

غیره ، نقش مهمی در تشکیل میسل دارند . به دلیل ویژگیهای آمفی‌فیلیک آنها ، این مواد می توانند با نگه داشتن انتهای آبگریز به عنوان پوسته بیرونی و انتهای هیدروفوبیک به عنوان هسته ، تا میسل های کروی در یک محلول آبی تشکیل دهند [9، 10] .

در میسل معمولی در حلال آبی، سر آبدوست عناصر سازنده آن در تماس با حلال اطراف و ناحیه دم های منفرد آبگریز در مرکز میسل تشکیل توده می دهد. میسل‌ها فقط هنگامی که غلظت سورفاکتانت بیشتر از غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC)[2] و دمای سیستم بیشتر از دمای بحرانی میسل(دمای کرافت) شود تشکیل می شوند. به غلظتی که در آن میسل‌ها شروع به تشکیل شدن می‌کنند غلظت بحرانی تشکیل میسل گفته می شود.



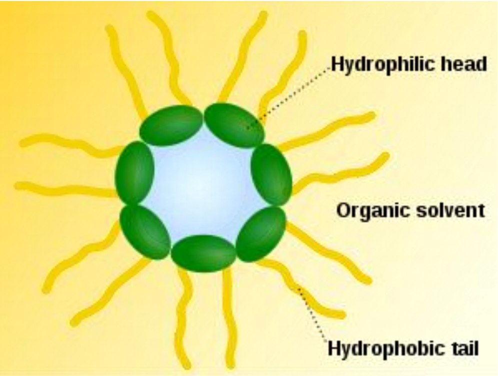
شکل2. سنتز نانوسفر حاوی سموم دفع آفات کشاورزی

3.1.2 . میسل ها

میسل‌ها تراکم مولکول‌های سورفاکتانت انتشار یافته دریک مایع کلوئیدی هستند(شکل3). فرایند تشکیل میسل بعنوان میسلاسیون شناخته می شود. این ذرات نانوحامل‌های زیست محیطی ایده آل خصوصاً برای مواد غیر محلول در آب هستند. کوپلیمرهای آمفی‌فیلیک ، پلیمرها ، سورفاکتانتها و

وقتی میسلها شروع به تشکیل شدن کردند دم آنها تشکیل یک هسته و سر یونی آنها یک پوسته بیرونی می سازد که تماس با آب را بهبود می بخشد. مزایای حامل‌های میسلی نسبت به سایر حامل‌ها، سایز کوچک در قیاس با لیپوزومها و میکروفسفرهای پلیمری می‌باشد. در مورد کوپلیمرهای

[2] critical micelle concentration



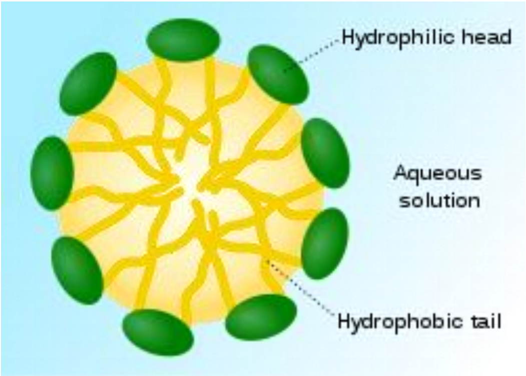
شکل 3- ساختار میسل‌ها

محلول در آب با استفاده از دو روش ، میسل تشکیل می شود. روش اول شامل روش انحلال مستقیم است که در آن کوپلیمرها به سادگی به محلول آبی بالاتر از غلظت میسل بحرانی اضافه می شوند. سموم دفع آفات آبگریز می توانند در هسته در طی فرآیند تشکیل میسل به دام بیوفتد. در روش دوم فیلم های کوپلیمرهای با سموم دفع آفات تشکیل می شوند و سپس این فیلم ها دوباره با استفاده از روشهای مختلف حل می شوند [11] .

2.1.4 . نانوژل‌ها

نانوژل‌ها پراکندگی های آبی از ذرات هیدروژل هستند که توسط شبکه های پلیمری به هم پیوسته فیزیکی یا شیمیایی در اندازه نانو تشکیل شده اند [12] . در یک سیستم تحویلی، نانوژلها پتانسیل خود را به عنوان حامل ترکیبات فعال نشان داده اند. استفاده از نانو ژل ها برای سموم دفع آفات بی سابقه است و به دلیل ظرفیت بارگیری بالا ، پایداری بالا و پاسخگویی به عوامل محیطی مانند قدرت یونی، pH و دما، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [12،13] . به گفته کابانوف و وینوگرادف[3] ، روش تهیه نانوژل به شرح زیر است [14]

الف) مونتاژ فیزیکی پلیمرها ب) پلیمریزاسیون مونومرها در یک مرحله همگن یا در یک میکرو یا نانو محیط ناهمگن



پ) اتصال متقابل از پیش ساخته پلیمرها و ت) تولید نانوذرات با کمک الگو ذرات.

2.2.تکنیک های مبتنی بر لیپید

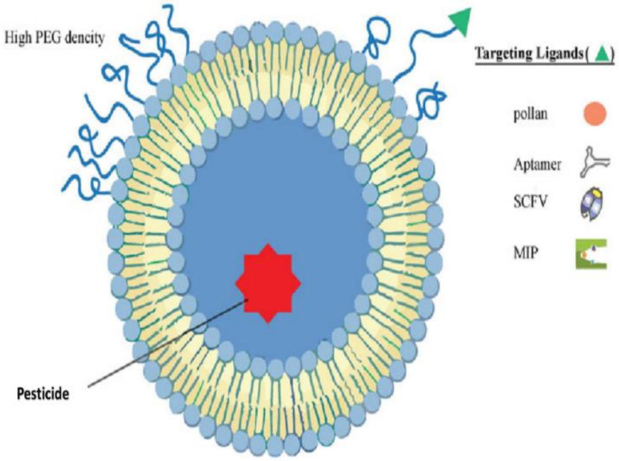
نانومواد لیپیدی از پتانسیل بالایی برای کپسوله کردن ترکیبات فعال آبگریز و لیپوفیلی برخوردار هستند. از انواع مختلف نانوذرات لیپیدی ، نانولیپوزوم‌ها، حامل-های نانولیپیدی و نانوامولسیون‌ها در حال حاضر اثربخشی خود را برای کپسوله کردن مواد فعال سموم دفع آفات نشان داده اند.

2.2.1 .لیپوزوم ها

لیپوزوم ها، حامل های متشکل از دولایه قطبی‌اند که عمدتا فسفولیپید هستند و هسته آب را احاطه کرده اند (شکل 4). به منظور تشکیل ساختار لیپوزومی ، محققان می توانند برروی خواص self-assembly لیپیدهای آمفی فیلیک در محلول های آبی تکیه کنند. نسخه نانو مقیاس لیپوزوم ها به عنوان نانو لیپوزوم نامیده می شود. اگرچه آن ها شباهت فیزیکی و شیمیایی با لیپوزوم های معمولی دارند. نانو لیپوزوم ها تمام مزایای نانو ذرات مانند سطح بالا و افزایش نفوذ بهتر را دارا هستند. لیپوزوم ها بر اساس اندازه ، لایه لایه بودن و وزیکولار بودن به انواع مختلفی شامل لیپوزوم Multilamellar و Oligolamellar تقسیم‌بندی می‌شوند [15]. لازم به توضیح می باشد که فرق لیپوزوم Multilamellar و Oligolamellar در تعداد لایه‌ها می‌باشد. در لیپوزوم‌های Multilamellar تعداد

[3] Kabanov and Vinogradov

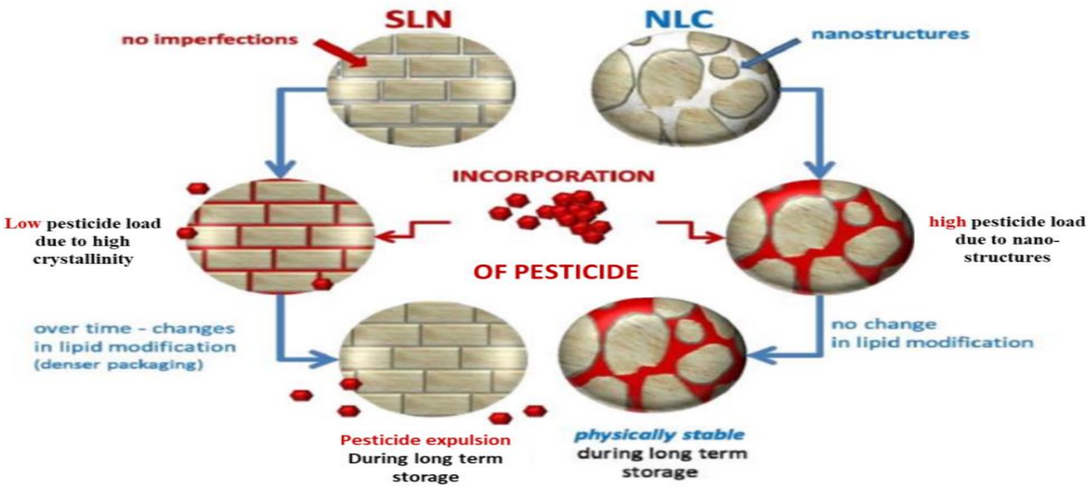
لایه‌های بیشتری دیده می‌شود. لیپوزوم‌های تک دیواره بر اساس اندازه‌شان به چهارگروه کوچک، متوسط، بزرگ و غول پیکر تق سیم‌بندی می شوند. اما لیپوزوم های MVV[4]، لیپوزوم‌های بزرگی هستند که درون آن‌ها چندین وزیکول قرار دارد [16]. برخی از روش‌های به کار رفته برای تولید لیپوزوم‌ها شامل هیدراتاسیون فیلم نازک ، تزریق حلال ، روش حذف مواد شوینده و روش فاز معکوس می‌باشد.



شکل4- ساختار لیپوزوم

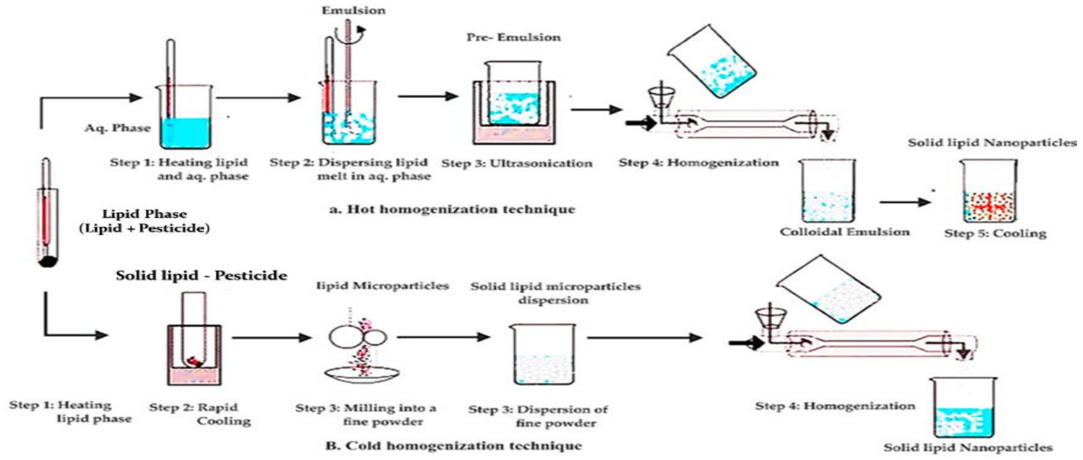
2.2.2. حامل‌های نانولیپید

نانو ذرات لیپیدی در دو فرمولاسیون نانو ذرات جامد(SLN)[5] و فرم جدید تر آن با نام حامل های لیپیدی نانو ساختار (NLC)[6] تهیه می شود(شکل5) . در نانو ذرات لیپیدی جامد، فقط یک فرم از لیپید(لیپیدجامد) در ساختار وجود دارد. در مقابل حامل لیپیدی نانو ساختار، در حقیقت نانو ذره لیپیدی جامد اصلاح شده ای است که از ترکیب یک لیپید جامد و یک لیپید مایع تشکیل شده است. حامل های لیپیدی نانو ساختار به منظور غلبه بر برخی محدودیت های نانو ذرات لیپیدی جامد توسعه یافته است. میزان کم بارگیری مواد درون یک ساختار جامد و دفع سموم دفع آفات در حین ذخیره سازی، تمایل بالای ساختار به ژل شدن در طی فرایند تولید، برخی از محدودیت های نانوذرات لیپیدی جامد است که در فرم جدید حامل های لیپیدی نانوساختار برطرف شده است. استفاده همزمان از هر دو فرم لیپیدی (جامد و مایع) امکان ایجاد فضای خالی و تغییر ساختاری بیشتری را فراهم می‌کند در نتیجه فضای بیشتری را برای جایگیری مواد فراهم ساخته است. غلظت امولسیون کننده به طور قابل ملاحظه‌ای بر اندازه نانوذرات لیپیدی جامد موثر است. اندازه‌ی کوچکتر ذرات وقتی دیده می‌شود



شکل5- نحوه عملکرد حامل‌های نانو لیپید

[4] Multivesicular Vesicles
[5] Solid lipid nanoparticles
[6] Nano-structured Lipid Carrier



شکل6- نحوه فرایند هموژن کردن داغ و سرد

که نسبت امولسیون کننده به لیپید بالاتر باشد. باکاهش غلظت امول سیون کننده در طول زمان نگهداری، اندازه ذرات افزایش می‌یابد [17].

2.2.3 .نانوامولسیون‌ها

امولسیون‌ها شامل قطرات آب کوچکی هستند که در داخل قطرات روغن بزرگتر موجود است و بالعکس، که به خودی خود ممکن است به صورت قطرات درون یک فاز پیوسته مایع پراکنده شود. نانو امولسیون‌ها دارای مزایای بالقوه خاصی نسبت به ماکرو و میکروامولسیون‌ها برای کاربردهای مختلف هستند [18]. و نشان داده است که زیست دسترسی برخی از انواع مواد لیپوفیلیک درون آن ها افزایش می‌یابد [19].

کپسوله شدن از طریق نانوامولسیون ها و حامل های نانولیپید از طرق مختلفی انجام می شود که شامل روش‌های زیر می باشد:

الف) هموژن کردن داغ

دراین روش عامل فعال که در اینجا سموم و کودهای شیمیایی هستند توسط یک امولسیفایر با همزن در یک لیپید مذاب مخلوط و پراکنده می‌شود(شکل6).

امولسیون حاصل در معرض فشار بالا در بالای نقطه ذوب لیپید قرار می گیرد تا نانو امولسیون روغن داغ در آب حاصل شود ، که در دمای پایین به حالت جامد درمی‌آید.دماهای بالاتر موجب کاهش اندازه ذرات به علت کاهش گرانروی می‌گردد. ممکن است دمای بالا موجب تخریب لیپید شود. این روش بیشتر برای ترکیبات بسیار چربی-دوست و مقاوم به حرارت مورد استفاده قرار می‌گیرد [20].

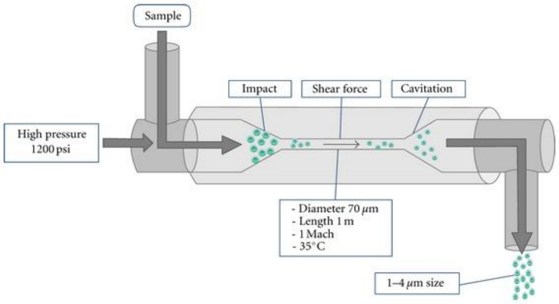
ب) هموژن کردن سرد

این فرایند برای غلبه بر مشکلات استفاده از دمای بالا است. در این روش ، ماده فعال یا آگروشیمیایی در لیپیدهای مذاب پراکنده می شود و لیپید بارگذاری شده با ماده فعال با استفاده از نیتروژن مایع یا یخ خشک جامد می شود. چربی های جامد شده برای تولید ذرات (100-50µm) ذوب می شوند(شکل6). کاربرد این روش اغلب برای ترکیبات حساس به حرارت آبدوست و چربی دوست است [21، 22].

پ) هموژن کردن در فشار بالا

با استفاده از این روش، امولسیون مورد نظر را تحت تأثیر فشار زیاد برشی (2000–100 bar) تحت یک حفره باریک (حدود چند میکرومتر) قرار می گیرد. مایع با سرعت بالا

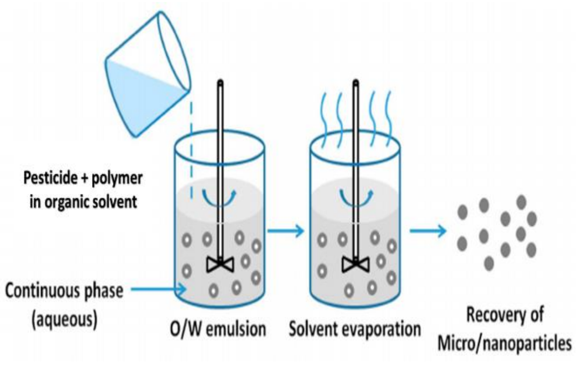
(1000km/h) و در فاصله‌ای کم شتاب می‌گیرد(شکل7). همین عوامل باعث کاهش اندازه ذرات به مقادیر نانو می شود. مزایای این روش شامل هزینه کمتر و قابلیت اجرا در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد و معایب آن شامل امکان تخریب مولکول زیستی ، تنوع اندازه ذرات ایجاد شده و مصرف انرژی می‌باشد [23].



شکل7- نحوه فرایند هموزن کردن در فشار بالا

ت) تبخیرحلال و امولسیون سازی

در این روش ، لیپیدها و اجزای فعال / آگرو شیمیایی در یک ماده آلی غیر قابل امتزاج با آب (مانند سیکلوهگزان) حل می شوند. حلال و محلول امولسیون شده در محلول آبی با کمک هموژنایزر امولسیفیه می‌شود(emulsified). حلال آلی بو سیله تبخیر امولسیون در اواپراتور دوار در دمای 50-60 درجه سانتیگراد حذف می شود و نانو ذرات با ر سوب چربی در فاز آبی ایجاد می‌شوند(شکل8). از مزایای این روش

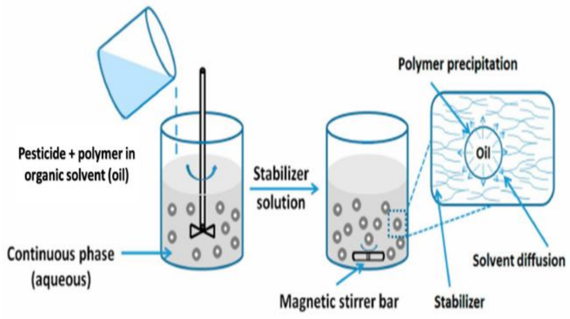


شکل8- نحوه فرایند تبخیر حلال و امولسیون سازی

می‌توان به صرفه اقتصادی و اینکه فرایند به شکل متوالی قابل انجام است اشاره کرد. معایب شکل8- نحوه فرایند تبخیر حلال و امولسیون سازی‌این روش شامل نیازمندی به انرژی، تنوع اندازه ذرات ایجاد شده و احتمال تخریب مولکول زیستی می‌باشد [24، 25].

ث) انتشارحلال همراه با امولسیون سازی

در این تکنیک ، حلال و آب قبل از انحلال چربی و مؤلفه فعال / آگروشیمیایی در حلال اشباع شده با آب اشباع شده و سپس هم زدن برای به دست آوردن امولسیون W / O انجام می شود(شکل9). سرانجام آب (1: 5 تا 1: 10) اضافه شده است که فاز مداوم باعث انتشار حلال می شود و در نتیجه لیپیدها را در نانوذرات جمع می کنند [26، 27].



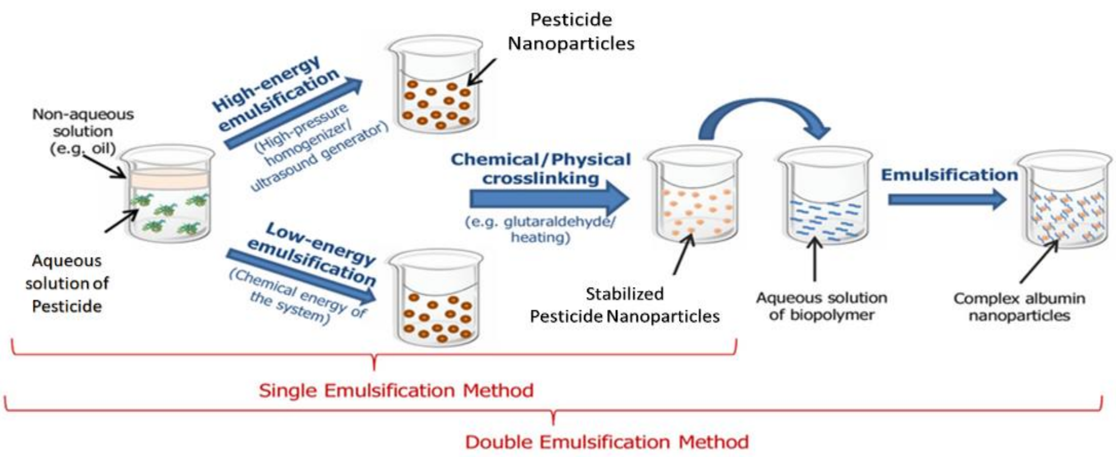
شکل9- نحوه انتشار حلال همراه با امولسیون سازی

ج) روش تهیه بر اساس میکروامولسیون

این روش بر پایه رقیق‌سازی میکروامولسیون‌ها استوار است. فاز لیپیدی با دمای 65- 70 °C به داخل فاز آبی با همان دما و در حال همزدن با همزن مغناطیسی، اضافه می‌شود تا امولسیون اولیه تشکیل شود. کو-سورفاکتانت و سورفاکتانت ، قبل از بالارفتن دمای چربی مذاب ، به آرامی اضافه شده و هم زده می شوند. سپس امولسیون داغ مجددا به محیط آبی با دمای حدود 2-0 °C اضافه می‌شود. این روش اغلب برای ترکیبات چربی دوست به کار می‌رود. مزایای این روش شامل کاهش انرژی مکانیکی مصرفی و پایداری امولسیون نهایی می‌باشد. از معایب این روش هم می‌توان به دشواری فرموله کردن و کاهش غلظت لیپید به علت رقیق‌سازی اشاره کرد [28، 29].

چ) روش دیسپرسیون مذاب

در این تکنیک، مؤلفه فعال / آگروشیمیایی و لیپید جامد در حضور یک حلال آلی که فاز روغن را تشکیل می دهد ذوب می شوند. فاز روغن به مدت چند ساعت با مقادیر کمی از فاز



شکل10- نحوه فرایند تشکیل امولسیون دوگانه

آب متعادل شده با گرما ترکیب شده و در نهایت نانوذرات پس از خنک شدن امولسیون به دست می آیند [30].

ح) استفاده از انرژی فراصوت

برای ایجاد ذراتی با اندازه کوچکتر می‌توان از ترکیب هموژنایزر و انرژی فراصوت استفاده کرد. در هنگام اختلاط فاز لیپیدی با فاز مایی از هردو انرژی هموژنایزر و فراصوت استفاده می‌شود. در این روش، پراکندگی هسته مذاب و فسفولیپیدها در یک محیط آبی با دمای بالا از طریق اولتراسونیک صورت می گیرد. معایب این روش شامل احتمال آلودگی فلزی و احتمال افزایش اندازه ذرات بر اثر گذشت زمان می‌باشد و مزایای آن کاهش انرژی هر سیستم و امکان استفاده در مقیاس آزمایشگاهی است [31]

خ) روش تزریق حلال

در این تکنیک، چربی ها و مواد شیمیایی آلی در یک حلال با آب قابل انحلال حل می شوند یا مخلوط حلال قابل پخش در آب و به سرعت در یک فاز آبی از سورفاکتانت‌ها تزریق می شود [32].

د)روش امولسیون دوگانه

در این روش(شکل10) ، یک ترکیب فعال زیستی آبی با لیپید مذاب مخلوط می شود تا امولسیون اولیه تشکیل شود ، با افزودن پایدارکننده که در یک فاز آبی حاوی امولسیفایر آبگریز پراکنده شده است، تثبیت می شود که با ادامه همزدن امولسیون ثانویه به دست می‌آید [33].

3.2 تکنیک‌هایی مبتنی بر موادمتخلخل غیرآلی

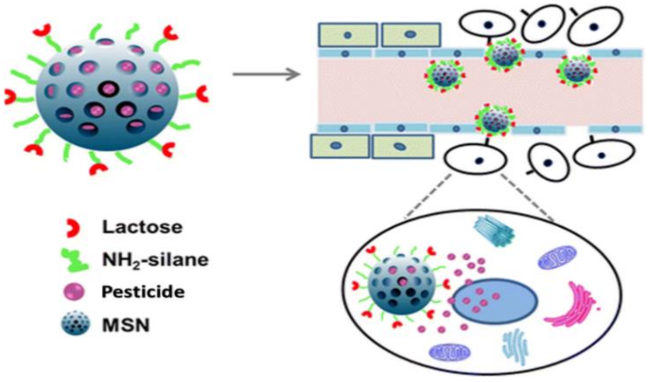
در سالهای اخیرنانومواد متخلخل معدنی با مورفولوژی جالب به دلیل کاربرد بالقوه آنها در طیف گسترده ای از کاربردهای صنعتی و بیولوژیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [34]. در مقایسه با مواد نانو کپسوله شده پلیمری (نانومواد آلی) ، نانومواد معدنی، ذرات کپسول کننده ای زیست سازگار و جایگزین پایدار برای انتشار کنترل شده استفاده شده هستند [35]. دراین میان نانوذرات سیلیکا جزو بهترین مواد برای ریزپوشانی سموم دفع افات می باشد. این گروه به دو بخش نانوذرات سیلیکا مزومتخلخل (MSN)[7] (شکل11) و نانوذرات سیلیکا حفره دار (MSNs یا HANs) (شکل12) تقسیم بندی می شوند.

سموم دفع آفات توسط MSNs یاHSN بدون ایجاد هرگونه اتصال غیر کووالانسی بین ترکیبات فعال و نانوذرات سیلیس (SiO_2) محصور می شوند. این فرایند شامل جذب ترکیبات فعال در مزوپورهای نانوذرات سیلیس است. برای تحویل سموم دفع آفات بخشی از این روند ، ترکیب سیلیس متخلخل مورد نیاز است. برای سنتز MSN ها ،

[7] Mesoporous silica nanoparticles

سورفکتانت آمفیفیلی ساختار ا صلی آن را ایجاد می کند و تراکم SiO2 صـــورت می گیرد. عوا مل مختلفی از قبیل میزان مواد تشـــکیل دهنده و نســـبت آن-ها به طور قابل توجهی اندازه منافذ ، اندازه ذرات را تحت تأثیر قرار می‌دهد ، مورفولوژی ها و میزان بارگذاری ســـموم دفع آفات به طور کلی با توجه به خصوصیات ساختاری MSN متفاوت است.

مواد مزوپور به دلیل خواص منحصـــر به فردی همچون، گسترده بودن نسبت سطح به حجم، اندازه ذرات قابل کنترل و همچنین زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری بسیار خوب به عنوان حامل دارو مورد اسـتفاده قرار میگیرند. اندازه ذرات مزوپروس بین 2-50 nm اســـت [36]. در تهیه نانوذرات ســـیلیکا، از انواع مختلفی پیش ماده با توجه به سختی یا انعطافپذیری، چربیدو ست یا آبدو ست بودن آن و میزان چگالی مراکز فعال کاتالیزوری روی ســـطح، میتوان استفاده کرد [37].

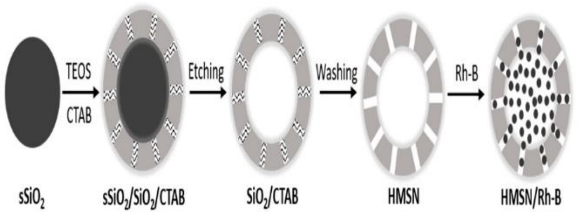


شکل 11- نانوذرات سیلیکا مزومتخلخل

ازجمله خصوصیات نانوذرات سیلیس مزوپور میتوان به موارد زیر اشاره کرد :

- نسبت سطح به حجم بسیار مناسب که پتانسیل بسیار زیادی برای جذب مواد دارویی و بارگذاری در حفرات نانو ذره ایجاد میکند [38].
- چگالی نسبتا یکنواخت و قابل کنترل اندازه حفرات، برای بارگذاری و رهاسازی کنترل شده دارو [39].
- سهولت در اصلاح سطح برای رهاسازی کنترلی و هدفمند دارو [40].
- زیست سازگاری [41].
- قابلیت به همراه داشتن ترکیبات مغناطیسی و یا ترکیبات فلورسنت برای دارورسانی و تصویربرداری، [42، 43].
- سطح تماس بسیار بالا ($< 700g^{2}\ m^{-1}$) [44].

MCM های ساخته شده با حفرات هگزاگونال تحت عنوان کلی MCM-41 مهمترین عضـــو این خانواده محســـوب می‌شوند. تهیه این ساختارها با استفاده از بلور مایع به عنوان عامل تعیین کننده ســـاختار صـــورت می‌پذیرد . با افزودن شکل دهنده هایی مانند (C16H33(CH3)3)NOH/Cl) به محلول بازی ســـیلیکات ســـدیم، ترکیب ژل مانندی تولید می‌شود. این ترکیب با آب مخلوط شده و حدود 144 ساعت در دمای 100°C قرار داده میشود. بِک و همکارانش دریافتند که برای شکل‌گیری مولکول‌های شکل‌دهنده به صورت بلور مایع (به عنوان یک قالب) ســـاختار ســـیلیکایی تشـــکیل میشـــود [45]. دو روش کلی برای تهیه نانوذرات ســـیلیس مزوپور وجود دارد که شامل روش سُل-ژل و روش پیوندزنی می‌باشد. در روش سُل-ژل ابتدا مقدار کاملا مشخص و دقیق از یک عامل مؤثر ســـطح را که عامل تعیین کننده ســـاختار نهایی ســـیلیکای نانو ســـاختار اســـت، در مقداری مشـــخص از حلال مناســـب که اغلب آب یا مخلوطی از آب و الکل اســـت، حل میکنند تا ســـاختار بلورمایع تشـــکیل شـــود. ســـپس Si(OR)4 و R'Si(OR)3 را با نسبت‌های کاملا مشخص و دقیق به‌طور همزمان به محلول در حال هم زدن اضـــافه می‌کنند. پس از گذ شت مدت‌زمانی مخلوط واکنش را صاف کرده و ماده جامد حاصـل را در حلال مناسبی (اغلب اتانول یا متانول) تحت باز روانی شستشو می‌دهند و به این طریق عامل مؤثر سطح از ماده جامد خارج میگردد [46].در روش پیوندزنی ابتدا مزو حفره ساخته شده و سپس در مرحله بعد، آلکیل تری آلکوکسی سیلان (R'Si(OR)) در شرایط باز روانی حلال منا سب در داخل حفرات کانال ها قرار میگیرد . ســـادگی و راحت بودن ســـاخت، از مزایای این روش و عدم یکنواختی و مقدار کم گروه‌های آلی درون کانال ها از معایب آن است [46].



شکل12- نانوذرات سیلیکا حفره دار

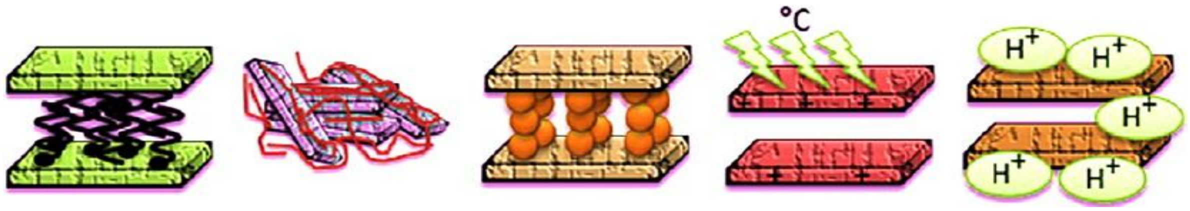
4.2 تکنیک‌های مبتنی بر خاک رس

نانورس‌ها به عنوان موادی با دوام و اقتصادی در نظر گرفته می شوند و شرایط خوبی برای توسعه نانوذرات و کاربردهای آنها فراهم می‌کنند. ذرات نانو اگر بـه مقـدار کـم در خـاک باشـند، بـه دلیـل داشـتن ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه بالا، بارهای سطحی و گـاهی تخلخل نانو، ویژگیهای مهندسی و رفتار فیزیکی-شـیمیایی خـاک را به میزان قابل توجهی تحت تأثیر قرار میدهند [47].

نانورس دارای پایه معدنی است و میتوانـد باعـث بهبـود برخـی خـواص خاک گردد. علاوه بر این‌ها در ساختار پلیمرها نیز نانو ذرات رس نقش مهمی را ایفـا مـیکنـد. بـرای نـانو ذرات رس خـواص و کاربردهـای بیشتری را نیز میتوان بیان کرد.

2.4.1. نانو مواد خاک رس

نانورس‌ها (شکل13) آلومینوسیلیکات‌هایی با ساختار لایه‌ای هستند. کائولینیت، بنتونیت و مونت موریلونیت مثال‌هایی از



شکل13- قالب‌های مختلف نانوذره خاک رس

این مواد هستند. نانوذرات رس به شکل صفحه‌ای به ضخامت 1نانومتر و طول 70تا 1000 نانومتر هستند. نانوذرات رس ویژگی‌های منحصر به فردی دارند . اضافه کردن مقدار کمی از نانو رس میتواند روی خواص پوشش تاثیر زیادی داشته باشد. به دلیل کوچک بودن ذرات نانو رس، اضافه کردن این ماده شفافیت پوشش‌ها را از بین نمی‌برد. این نانوذره معمولا در قالب نانو کامپوز یت های خاک رس با ماتریس های گوناگون، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

2.4.2. هیدروکسیدهای لایه‌ای دو لایه

هیدروکسیدهای لایه‌ای با علامت اختصاری (LDH) نشان داده می‌شوند. این ساختارها دارای ویژگی تبادل‌کننده آنیون هستند(شکل14). از لحاظ تئوری، محدودیتی برای نوع آنیونی که بین دولایه قرار می‌گیرد وجود ندارد. عناصر زیادی وجود دارند که می‌توانند میان دولایه قرار بگیرند. حتی مولکول های طبیعی هم می‌توانند به این گروه از آنیون ها اضافه شوند و این امر موجب بالا بردن تعداد ترکیبات بین لایه‌ای می شود. روش‌های سنتز LDHها شامل همرسوبی، روش اوره، بازسازی ساختمان، سل‌ژل، هیدروترمال، مایکروویو و اولتراسوند می‌باشد. چندین روش برای وارد کردن یک پلیمر داخل LDH وجود دارد: [48].

الف) افزایش مونومر و متعاقب آن پلیمریزاسیون

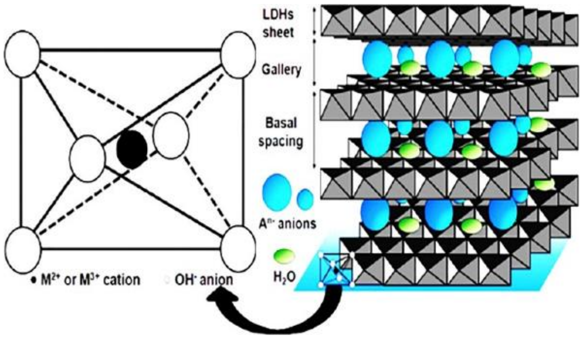
ب) افزایش مستقیم زنجیره وسیعی از پلیمر با استفاده از واکنش های تبادلی یا با استفاده از یک کمک رسوب دهنده

پ) تغییرشکل موادمیزبان داخل یک پراکندگی کلوئیدی و به دنبال آن انباشته سازی مجدد در حضور پلیمر

ث) بازسازی ساختمان LDH در حضور پلیمر

5.2.تکنیک‌های متفاوت دیگر

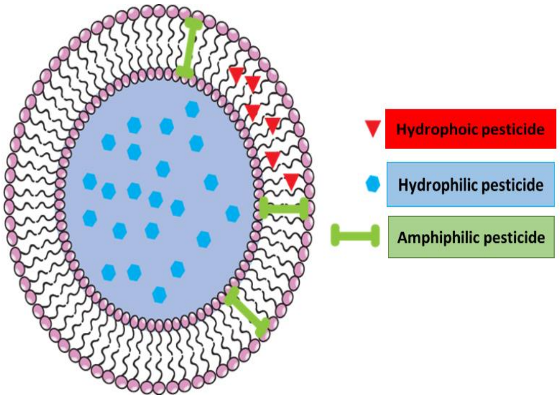
علاوه بر نانوذرات فوق، ســایر نانومواد این امکان را دارند که حامل‌های موثری برای سموم دفع آفات با شند. برخی از این نانو مواد شـــامل نیوزوم ها، د ندریمر ها، نانولو له کربنی و موادمتخلخل معدنی مانند نانوزئولیت و نانوکلســـیم‌کربنات می‌باشد.



شکل14- ساختار هیدروکسیدهای لایه‌ای دولایه

1.5.2. نیوزوم ها

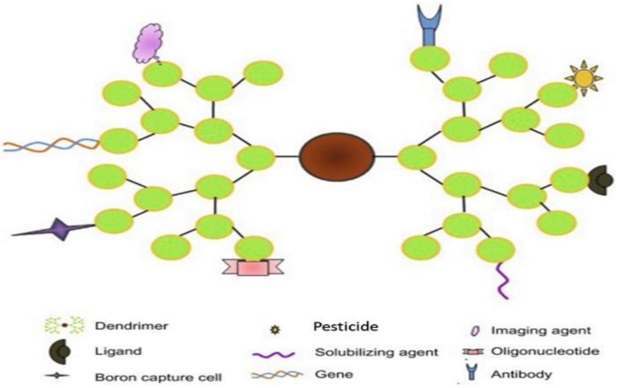
نیوزوم ها نانوحامل‌های وزیکولار خود مونتاژ شده هستند(شکل15) که با هیدراتاسیون سورفاکتانت های مصنوعی و مقادیر مناسب کلسترول یا سایر مولکول های آمفیفیلیک تولید می شوند و حامل های مناسبی برای مواد هیدروفیل (بین دو لایه) مواد آگروشیمیایی لیپوفیلیک (داخل لایه باز) هستند و قادر به تحویل آنها در محل هدف هستند [49].



شکل15- ساختار نیوزوم

2.5.2. دندریمرها

دندریمرها ماکرومولکول‌های سنتزی و شاخه‌داری هستند که ساختاری شبیه درخت با اندازه و شکل مشخص دارند.(شکل16)



شکل16- ساختار دندریمر

این ســـاختارها تک‌پخش (monodispersed) بوده و می‌توان ســـطح آنها را با کمک واکنش‌های شـــیمیایی و یا تداخلات فیزیکی به‌راحتی تغییر داد و مولکول های دارو را چه به صورت کمپلکس شدن با ساختار و چه کپسوله کردن درون ساختار، با دندریمر همراه نمود [50].

دندریمرها به دو روش واگرا و همگرا تهیه می شوند. در روش واگرا دندریمرها از هسته مولکول چندعاملی به سمت اطراف رشـد می‌کنند. هســته مولکول با مولکول‌های مونومر واکنش داده و اولین نســـل دندریمر را تولید می‌کند. در مرحله بعد این سطح جدید مولکول است که برای واکنش با مونومرهای بیشـــتر فعال می‌شـــود. روش واگرا برای تولید مقادیر زیاد دندریمر مناسب است ولی مشکلاتی مثل واکنش‌های جانبی و واکنش‌های کامل نشـــده که منجر به نقص در ســـاختار می‌شود را در پی خواهد داشت. برای جلوگیری از واکنش‌های جانبی و برای مجبور کردن واکنش به کامل شـــدن، مقادیر ز یادی از واکنش ده نده ها مورد ن یازا ند. که این خود مشـکلاتی را در زمینه خالص‌سـازی محصـولات نهایی ایجاد می‌کند. روش هگرا به عنوان پاسـخی به ضـعف‌های سـنتز واگرا توســـعه پیدا کرد [51]. در روش همگرا دندریمر به صـــورت مرحله‌ای و از گروه های انتهایی به ســـمت درون ساخته می شود. وقتی از شعاب‌های دندرون‌ها به اندازه کافی بزرگ شوند، خالص‌سازی محصول موردنظر نسبتا آسان است

و وقوع نقص در ساختار نهایی به کمترین حد ممکن می‌رسد اما روش همگرا اجازه تشکیل تعداد زیاد را نمی‌دهد چون در رهایش آسان و ایمن باشند که از استفاده مجدد آنها جلوگیری نماید [52].

جدول1- آماده‌سازی و ویژگی‌های کودهای نانوریزپوشانی شده

کود	میزبان	اندازه ذرات	هدف	نتیجه	منابع
NPK	سولفور	100nm	کنترل رهایش کود	رهایش هدفمند اوره و فسفات	[62]
NPK	کیتوزان	78nm	کنترل رهایش کود	پایداری بالاتر با افزودن نیتروزن و پتاسیم نسبت به فسفر	[58]
Bacillus.(PG01)	PBSU-g-AA / نشاسته	6.3- 4µm	کنترل رهایش کود	کنترل رهایش کود باکتریایی	[63]
Raoultella planticola	سدیم بنتونیت و آلژینات	1.39- 0.95 mm	کاهش آهسته کود میکروبی	انتشار کنترل شده و پایدار	[64]
KON3	اکسید گرافن	10µm	رهایش آهسته کود	نشانگر رهایش آهسته	[55]

واکنش بین دندرون‌ها و هسته مولکول ممانعت‌های فضایی رخ می‌دهد. دندریمرها پس از تشکیل شامل هسته مرکزی، انشعاب و حفرات درونی هستند.

3.انواع سموم دفع آفات نانوریزپوشانی شده

فناوری نانو نقش مهمی را در بهبود روش‌های مدیریت محصول ایفا میکند. مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی ، به طور رایج با اسپری کردن و یا پراکندن به کار برده میشوند .معمولاً غلظت بسیار کمی از مواد شیمیایی، که بسیار کمتر از حداقل غلظت مورد نیاز گیاه است، به مکان هدف میر سد که نا شی از م شکلاتی مانند ن شت مواد شیمیایی به خارج از گیاه، تخریب به واسطه‌ی فتولیز، هیدرولیز و تخریب میکروبی است. از این رو برای داشتن کنترلی مؤثر، تکرار پذیری ضروری است که ممکن است، منجر به اثرات ناخواسته‌ای همچون آلودگی آب و خاک، مقاومت انواع آفات و قارچها وعلفهای هرز و صدمه به گیاه زراعی گردد. در چنین مواردی، مواد شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند که شامل تمام خواص مورد نیاز همچون غلظت مؤثر، حلالیت بالا، پایداری و اثر بخشی، آزادسازی کنترل شده با زمان در پاسخ به محرکهای خاص، افزایش فعالیتهای هدفمند شده و خطرات کمتر برای محیط زیست با سازوکار که به طور منا سب عامل‌دار شده‌اند، امکان آزاد سازی آرام و کنترل شده‌ی عناصر فعال را برای رسیدن به هدف میدهند. نانوکپسوله کردن مواد شیمیایی با استفاده از مواد تخریب پذیر زیستی، عنا صر فعال را به طور سالم و بیخطر متمرکز کرده تا به راحتی به وسیله‌ی گیاه، مورد استفاده قرار گیرند [54].

ازین رو با کمک فناوری نانو، مواد مختلفی از قبیل کودها نانوریزپوشانی شده، سموم دفع آفات ریزپوشانی شده، قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌های نانوریزپوشانی شده ساخته شدند [53].

3 . 1. کودهای نانوریزپوشانی شده

برخی محققان انواع مختلفی از کودها را برای کارآیی بالاتر و استفاده از آنها برای تاخیر در انتشار در نظر گرفتند (جدول 1).کپسوله شدن KNO3 در فیلمهای اکسید گرافن باعث کندی آن ترشح کود شد[55]. با استفاده از نانوکودها

جدول2- آماده‌سازی و ویژگی‌های سموم دفع آفات نانوریزپوشانی شده

سموم	میزبان	اندازه ذرات	هدف	نتیجه	منابع
Avermectin	نانوذرات سیلیکا حفره دار	15nm	UV- shielding	محافظت در برابر اشعه فرابنفش	[65]
Imidacloprid	دندریمر پلی (سیتریک) و پلی(اتیلن گلایکول)	20-10nm	Glyphodes pyloalis	کاهش دوز مصرفی سموم دفع آفات	[66]
Imidacloprid	پلی اتیلن گلایکول	—	Culex quinquefasciatus	به دلیل انتشار کنترل شده نانوذرات، فرم های محصور شده سمی تر هستند	[67]
Temephos	پلی اتیلن گلایکول	129.5nm	Culex quinquefasciatus	به دلیل انتشار کنترل شده نانوذرات، فرم های محصور شده سمی تر هستند	[67]
Copper selenide	اکسید گرافن	20nm	Pieris rapae	مقاومت در برابر رانش با انتشار هدفمند برای مرگ و میر لاور افزایش یافته است	[68]
Azidobenzaldehyde	کربوکسی متیل کیتوزان	98.6nm	Armyworm larvae	فعالیت بهتر حشره کش نانوکپسول شده	[69]
Pulegone	گل آفتابگردان و توئین 80	-0.62 548.7nm	Sitophilus oryzae and Tribolium castaneum	فعالیت زیستی قدرتمندتر نانوامولسیون	[70]
Azadirachta indica oil	توئین 20	31.03nm	Culex quinquefasciatus	خواص کشنده لارو موثر	[71]
Deltamethrin	کیتوزان- پوشش موم زنبور عسل	244.8 <nm	Photodegradation	محافظت از deltamethrin در برابر تجزیه نوری	[72]
Silver	آسپرژیلوس فلاووس	50nm	S.aureus, B.subtilis	خواص ضد میکروبی موثر	[73]
Zinc oxide	ژل آلوئه ورا	60-45nm	E.coli, K.pneumoniae, p.a	فعالیت در برابر فیتوپاتوژن های باکتریایی مقاوم	[74]

می‌توان به دستاوردهای شگرفی مانند کارآیی بالا، سازگاری با محیط زیست، رسانش هدفمند، رهاسازی کنترل‌شده هوشمند، و کاهش مصرف کودهای شیمیاییای نائل آمد که ممکن است موجب بروز آلودگی در محیط‌های آبی، خاکی و همچنین در محصولات غذایی و زراعی شوند. به‌دلیل اینکه نانوکودها دارای فرمولاسیون بهینه‌شده هستند، امکان استفاده گسترده از آن‌ها در تولید محصولات زراعی فراهم است. محصـــولات بر پایه نانوکود کلاته آهـــن و روی دارای بسته‌بندی های گوناگونی می‌باشند و به صورت پودری وجود دارند و از قابلیت انحلال بالایی در آب برخوردار هستند. عمدتـــا از این کودهـــا به سه روش مختلـــف در باغات و مزارع استفاده میشود به صورت محلول‌پاشی به همراه آب آبیاری به صورت مخلوط با ســـایر کودها و به صورت چالکود. اســـتفاده از نانوکودهای کلاته[8] موجب میشود تا میزان مصرف

[8] واژه« کلاته »از کلمه یونانی« چنگ »گرفته شده‌است .کلاته‌های فلزی ترکیبی از پیوند یونی فلزی بر روی یک مولکول آلی (لیگاند)هستند.

کود تا حد چشمگیری کاهش یابد به طوریکه در زمینی به مساحت یک هکتار تنها به ۱تا ۵/۱کیلوگرم از این نانوکودها نیاز است. نانو شـــدن این قبیل کودها و افزایش سطح ویژه، اثرگذاری آنها در فراهم نمودن عناصر غذایی برای گیاه افزایش یافته و به موجب آن رشد و توسعه گیاه و عملکرد محصول افزایش میابد.(AA-co NaAA) /PEG توسط گانگولی و داس سنتز شدند[56]. از nanophyllosilicate به عنوان حامل آب و تقویت کننده برای انتشار کنترل شده KNO3 استفاده شد. انتشار مولکول KNO3 از هیدروژل تحت نیروی محرک گرادیان غلظت اتفاق می افتد. گرانولهای کود NPK در یک پوشش

نسبت به کلرید پتاسیم و اوره ، پایداری سیستم تعلیق کلوئیدی برای ازت و پتاسیم نسبت به فسفر همچنان بالاتر است. فیلم های پلیمری تخریب پذیر متشکل از نشاسته / پلی وینیل الکل برای پوشش کودهای محلول توسط هان و همکاران تولید شد [59] . فیلم ها با فرمالدئید هم ترکیب شدند. جذب آب ، نفوذ پذیری آب و نفوذپذیری NH4 از فیلم ها با افزایش محتوای الکل پلی وینیل افزایش یافته است. فرمالدئید گروههای آبگریزی را کاهش می دهد که احتمالاً به دلیل پیوند بین مولکولی و درون مولکولی گروههای OH بین نشاسته و پلی وینیل الکل است که منجر به کاهش جذب و نفوذپذیری فیلمها با افزایش محتوای فرمالدئید فراتر از ۱۰٪ می شود [60].

جدول3- آماده‌سازی و ویژگی‌های قارچ‌کش‌های نانوریزپوشانی شده

قارچ کش	میزبان	اندازه ذرات	هدف	نتیجه	منابع
Tebucanazole/ chlorothalonil	پلی‌وینیل‌پیریدین و پلی‌وینیل‌پیریدین کواستیرن	250-100nm	Gloeophyllum trabum	کنترل رهایش و مقاومت بالا در برابر قارچ ها	[75]
Copper (II)	هیدروکسی اپاتیت	—	Plasmopara viticola	کنترل کارامد پلاسماپارا ویتیکولا	[76]
Zinc oxide	ژل آلوئه‌ورا	60-45nm	A. alternata and F. oxysporum	فعالیت دربرابر فیتوپاتوژن های قارچی مقاوم	[74]
Silver	آسپرژیلوس فلاووس	50nm	A. niger and .Trichoderma spp	خاصیت ضدقارچی موثر	[73]

پلی سولفون قرار گرفتند که باعث کاهش سرعت آزادسازی کود شد[57]. محلول پلیمری یا خالص N,N dimethylformamide روی گرانولهای کود با روکش ظاهری پوشانده شده اسپری شد. پاشش منجر به افزایش لایه های پلیمری با ساختار جمع و جور تر ، تخلخل کمتر و کاهش میزان رهاسازی کود شد. کیتوزان برای ریزپوشانی ازت ، فسفر و پتاسیم با استفاده از پلیمریزاسیون اسید متاکریلیک برای تولید کود کنترل شده با NPK استفاده شد[58].

نانوذرات کیتوزان به طور الکترواستاتیک با N، P و K تعامل دارند. از این رو، با توجه به بار آنیونی بیشتر کلسیم فسفات

2.3. سموم دفع آفات ریزپوشانی شده

با گذشـــت ســالها،انواع مختلف ســموم دفع آفات با موفقیت فرموله شـــده و در برابر انواع آفات مورد آزمایش قرار گرفته است(جدول2). به عنوان مثال سوسپانسیون نانوذرات شامل یک عنصر آلی فعال آفت کش، به وسیله کروک و همکاران اختراع و به ثبت رسیده است . در این اختراع ماده مؤثر آفت کش‌ها به صورت تدریجی رهایش یافته و این رهایش دارای مزایایی مانند : مقرون به صرفه بودن، ایمنی محیط زیست و جلوگیری از استفاده بیش از حد از آفتکشها و شسته

جدول4- آماده سازی و ویژگی‌های نانوعلف‌کش‌ها

علف کش	میزبان	اندازه ذرات	هدف	غیرهدف	نتیجه	منابع
Atrazine	پلی(اپسیلون- کاپرالاکتون)	483.1nm	Brassica sp	Zea mays	اثر بخشی بیشتر و سمیت ژنتیکی کمتر	[77]
Paraquat	کیتوزان/ تری‌پلی-فسفات	420nm	Brassica sp	Zea mays	کاهش سمیت	[78]
Dichlor3,4 ophenoxya cetate	روی- آلومینیوم 3و4-دی‌کلروفنوکسی- استات	18.7-8.9Å	___	___	خاصیت انتشار کنترل شده در محیط های مختلف آبی (فسفات>کربنات> سولفات> کلرید)	[79]
Dichlor2,4 ophenoxya cetate	نشاسته/ بستر سدیم‌آلژینات	16.80µm	___	___	انتشار آهسته علف کش	[80]
Satureja hortensis essential oil	توئین 80 (امولسیون روغن در آب)	130nm<	Amaranthus retroflexus and chenopodium album	___	سمیت بالا از طریق تداخل در جوانه زنی، رشد و فرایندهای فیزیولوژیکی علف های هرز	[81]

شدن خاک به آبراهه‌ها، کاهش خطر گیاهسوزی و سمیت به انسان است. حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، کنه‌کش-ها، قارچ‌کش‌ها، شته‌کش‌ها، جونده‌کش‌ها و غیره با این روش فرموله شده‌اند. این فرمولاسیون پایدار بوده و باعث بهبود قدرت پراکنش سم به همراه حفاظت مؤثر محصول میگردد که بیشتر برای کنترل آفات و بیماری‌های محصولات زراعی کاربرد دارد. در این فرمولاسیون ذرات پایدار متبلور نمیشوند و رسوب نمیکنند. پودر نانوذرات نیز ثبت اختراع دیگری است که برای حل کردن سموم نامحلول در آب به کار می‌رود . در این اختراع نانوذرات از نانوامولسیون روغن در آب و با روش حذف حلال تهیه شده و اندازه قطرات ذرات در حدود 300 نانومتر و یا کمتر گزارش شده است. این نانوامولسیون برای بارگذاری آفتکشهای غیرقابل حل در آب مانند لامبدا-سی هالوترین و نوالورون در برنامه مدیریتی آفات قابل استفاده است . اختراع یک آفتکش با پوشش نانوذرات اکسید فلزی و یک فیلتر محافظ در برابر امواج ماورای بنفش برای کنترل حشرات مضر، قارچهای بیماریزا توصیه شده است. همچنین، حشره‌کش‌های پیرتروئیدی را میتوان در این فرمولاسیون بارگذاری کرد [60].

3.3 قارچ‌کش‌های نانوریزپوشانی شده

قارچ ها در فساد و عفونت مواد غذایی و محصولات کشاورزی و منجر به خ سارات سنگین در تولید و بازاریابی مح صولات کشاورزی می شود. قارچ کش ها مدتهاست که در شیوه های ک شاورزی برای کاهش تهاجم قارچی مورد ا ستفاده قرار می گیرند. با این حال، در دوران مدرن ، روش های سابق به تدریج و به طور پیوسته با استفاده از نانوقارچ کش های کارآمد و اقتصادی تر جایگزین می شود (جدول 3). نانوذرات به عنوان سامانه حامل قارچ‌کش‌ها میتوانند باعث بهبود رهایش این ترکیبات شیمیایی و

افزایش کارایی و بهره‌وری آن‌ها گردند. نانوذرات با استفاده از پلیمر پلی وینیل پیریدین و پلی وینیل کواستیرن[9] ساخته شده و به وسیله قارچ‌کش‌های تبوکونازول و کلروتالونیل بارگذاری شدند. این نانوذرات برای کنترل قارچ‌های بیماریزای چوب کاج زرد و توس مؤثر بوده و مورد استفاده قرار گرفتند. در پژوهش دیگری نانوکپسول‌هایی تولید شده و به وسیله داروی ضدقارچ آمفوتریسین B بارگذاری شد. این نانوکپسول‌ها باعث افزایش حلالیت آنتی‌بیوتیک آمفوتریسین و حفاظت از آن در برابر عوامل نامساعد زیست‌محیطی گردید. گزارش شده است که این فرمولاسیون قادر به کنترل طیف وسیعی از قارچهای بیماریزای گیاهی است [60].

4.3. علف‌کش‌های نانوریزپوشانی شده

انواع مختلفی از علف‌کش های نانوریزپوشانی شده طی سالهای اخیر با موفقیت تدوین و آزمایش شده اند (جدول 4). نانو علف‌کش‌ها با داشتن خصوصیاتی مانند غلظت مؤثر، زمان انتشار کنترل شده در پاسخ به محرکهای خاص، افزایش فعالیت در سایت هدف و سمیت کمتر برای اکو سیستم میتوانند جایگزین مناسبی برای مواد شیمیایی باشند و از بروز معضلات و چالشهای ناشی از مصرف علفکش ها در مدیریت علفهای هرز جلوگیری نمایند. همچنین نانوذرات بارگذاری شده با علف‌کش‌ها باعث کاهش خطرات ناشی از گیاه‌سوزی در محصولات کشاورزی شده و، نفوذ علف‌کش از طریق کوتیکول و بافت های گیاهی را افزایش داده است. برخی از علف‌کش‌های سولفونیل اوره برای کنترل گیاه انگلی گل جالیز از طریق خاک مورد مصرف قرار می‌گیرند، اما برای کنترل مؤثر این علف‌هرز، نیاز به چند بار استفاده در طول فصل رشد دارند [60].

در این حالت علف‌کش های نانوکپسولی می توانند به آرامی و در طول فصل محصول، تدریجاً به خاک رها گردند و در نتیجه کنترل مطلوبتر و مصرف کمتری از علف‌کش را داشته باشند. از سوی دیگر، نانوکپسولها را می توان به نوعی طراحی کرد که بتواند از طریق برگ یا پوست گیاه به درون آن انتقال یابد. لیپوزوم‌ها و وزیکول‌های لیپیدی می‌توانند به راحتی از برگ عبور کنند. همچنین امکان تغییر ویژگی های سطحی نانوکپسول ها نیز وجود دارد تا بتوان از این ذرات برای هدف مورد نظر به طور مطلوبی بهره برد. برای مثال سورفکتانتها می‌توانند مستقیماً به پوسته نازک نانو کپسولی متصل شده و باعث نفوذ بهتر از طریق پوست شوند [61].

به عنوان مثال می توان گلیفوسیت و ایمیدازولینون و سولفونیل اوره‌ها را به طور مجزا در یک پوسته پلیمری کپسوله کرد و از طریق برگ به داخل گیاه انتقال داد، ضمن اینکه برای نفوذ بهتر می توان از سورفکتانت‌ها نیز بهره جست. لذا امکان بکارگیری همزمان سه نوع علفکش با دو نوع سازوکار عملکردی مختلف میسرخواهد بود علاوه بر اینکه از رسوب و ته نشینی در خاک نیز جلوگیری می شود. محرک‌های رویش را نیز می توان برای جلوگیری از تجزیه شدن، در قالب نانو کپسول به خاک منتقل نمود. متابولیت‌های طبیعی مانند مایکوتوکسین نیز می تواند به شکل نانوکپسولی به کار گرفته شود. بعلاوه، نانوکپسول‌ها را می توان به درون ریزوسفر منتقل نمود تا سیگنال های شیمیایی آزاد شده به وسیله‌ی میزبان را جذب کند. برای مثال نانوکپسول ها با جذب سیگنال محرک رویش از میزبان مانع از آغاز فرایندهای ویژه در چرخه گیاه انگلی می شوند [72].

12. نتیجه‌گیری

افزایش روزافزون جمعیت جهانی و کوچک شدن زمین های کشاورزی ، فشار بیشتری را بر کشاورزان برای تأمین نیازهای غذایی وارد کرده است. به این ترتیب ، استفاده از کودهای شیمیایی ، سموم دفع آفات و سایر مواد زراعی در سرا سر جهان به طور چشمگیری افزایش یافته است. با این حال، به

[9] Polyvinylpyridine-co-styrene

خوبی مشخص شده است که بیش از 90درصد مواد آلی و شیمیایی که به عنوان سم مورد استفاده قرار می‌گیرد طی مراحل پاشش از بین می روند. با دستاوردهای فناوری نانو در زمینه‌های مختلف بخصوص کاوش آن در زمینه کشاورزی، انتظار میرود پایداری و اثربخشی سموم و کودهای شیمیایی ارتقا یابد. از جمله تولید نانو ذرات کشاورزی با فناوری نانو که شامل محصور کردن ماده فعال در ماده حامل مناسب برای رهاسازی کنترل شده و تحویل هدفمند نانو عناصر فعال می‌شود. با این حال ، فناوری نانو در بخش کشاورزی هنوز در مرحله توسعه خود قرار دارد و در عین حال فناوری نانو پتانسیل بسیار خوبی برای تولید ترکیب شیمیایی با کارآیی مورد نظر دارد و از این طریق باعث افزایش بهره وری گیاه می شود.

منابع

1. Jafari, S. M., Assadpoor, E., He, Y., & Bhandari, B. (2008). Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. Drying Technology, 26(7), 816-835

2. Neves, M. A., Hashemi, J., & Prentice, C. (2015). Development of novel bioactives delivery systems by micro/nanotechnology. Current Opinion in Food Science, 1, 712.

3. Jafari, S. M. (Ed.). (2017), "Nanoencapsulation of food bioactive ingredients: principles and applications". Academic Press.

4. Wani, Touseef Ahmed, et al. "Nanoencapsulation of Agrochemicals, Fertilizers, and Pesticides for Improved Plant Production." Advances in Phytonanotechnology. Academic Press, 2019. 279-298.

5. Nuruzzaman, M. D., Rahman, M. M., Liu, Y., & Naidu, R. (2016). Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: a new window for safe application. Journal of agricultural and food chemistry, 64(7), 1447-1483.

6. Perlatti, B., de Souza Bergo, P. L., Fernandes, J. B., & Forim, M. R. (2013). Polymeric nanoparticle-based insecticides: a controlled release purpose for agrochemicals. In Insecticides-Development of safer and more effective technologies. IntechOpen.

7. Mora-Huertas, C. E.; Fessi, H.; Elaissari, A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. Int. J. Pharm. 2010, 385, 113-142

8. Ezhilarasi, P . N .; Karthik, P.; Chhanwal, N .; Anandharamakrishnan, C. Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: a review. Food Bioprocess Technol. 2013, 6, 628-647.

9. Zhang, J.; Li, M.; Fan, T.; Xu, Q.; Wu, Y.; Chen, C.; Huang, Q. Construction of novel amphiphilic chitosan copolymer nanoparticles for chlorpyrifos delivery. J. Polym. Res. 2013, 20, 1-11

10. Trivedi, R.; Kompella, U. B. Nanomicellar formulations for sustained drug delivery: strategies and underlying principles. Nanomedicine 2010, 5, 485-505.

11. ne 2010, 5, 485-505. (54) Letchford, K.; Burt, H. A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2007, 65, 259-269

12. Kabanov, A. V.; Vinogradov, S. V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities. Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 5418-5429

13. Soni, G.; Yadav, K. S. Nanogels as potential nanomedicine carrier for treatment of cancer: a mini review of the state of the art. Saudi Pharm. J. 2014, DOI: 10.1016/j.jsps.2014.04.001.

14. Feng, B.-H.; Peng, L.-F. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan carrying ricinoleic functions as an emulsifier for azadirachtin. Carbohydr. Polym. 2012, 88, 576-582.

15. Zawada, Z., Michnik, A., Drzazga, Z., 2002. Liposomes with a double bilayer—a study on stability. Cell. Mol. Biol. Lett. 7, 305

16. Christensen, D., et al., Cationic liposomes as vaccine adjuvants. Expert Review of Vaccines, 2011. 10(4): p. 513-521

17. Katouzian, I., Esfanjani, A.F., Jafari, S.M., Akhavan, S., 2017. Formulation and application of a new generation of lipid nano–carriers for the food bioactive ingredients. Trends Food Sci. Technol. 68, 14–25.

18. McClements, D.J., Rao, J., 2011. Food–grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 51, 285–330

19. Acosta, E., 2009. Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 14, 3–15.

20. Radtke, M., Müller, R.H., 2001. Nanostructured lipid drug carriers. New Drugs 2,48–52

21. Mehnert, W., Mäder, K., 2001. Solid lipid nanoparticles: production, characterization and applications. Adv. Drug Deliv. Rev. 47, 165–196.

22. Weiss, J., Decker, E.A., McClements, D.J., Kristbergsson, K., Helgason, T., Awad, T., 2008. Solid lipid nanoparticles as delivery systems for bioactive food components. Food Biophys. 3, 146–154.

23. Liedtke, S., Wissing, S., Müller, R., Mäder, K., 2000. Influence of high pressure homogenisation equipment on nanodispersions characteristics. Int. J. Pharm. 196, 183–185.

24. Sjöström, B., Bergenståhl, B., 1992. Preparation of submicron drug particles in lecithin—stabilized o/w emulsions I. Model studies of the precipitation of cholesteryl acetate. Int. J. Pharm. 88, 53–62

25. Wissing, S., Kayser, O., Müller, R., 2004. Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery. Adv. Drug Deliv. Rev. 56, 1257–1272

26. Hu, F., Yuan, H., Zhang, H., Fang, M., 2002. Preparation of solid lipid nanoparticles with clobetasol propionate by a novel solvent diffusion method in aqueous system and physicochemical characterization. Int. J. Pharm. 239,121–128.

27. Trotta, M., Debernardi, F., Caputo, O., 2003. Preparation of solid lipid nanoparticles by a solvent emulsification– diffusion technique. Int. J. Pharm. 257, 153–160

28 .Joshi, M., Pathak, S., Sharma, S., Patravale, V., 2008. Design and in vivo pharmacodynamic evaluation of nanostructured lipid carriers for parenteral delivery of artemether: nanoject. Int. J. Pharm. 364, 119–126.

29. Pardeike, J., Hommoss, A., Müller, R.H., 2009. Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products. Int. J. Pharm. 366, 170–184.

30. Reithmeier, H., Herrmann, J., Göpferich, A., 2001. Lipid microparticles as a parenteral controlled release device for peptides. J. Control. Release 73, 339–350.

31. Puglia, C., Blasi, P., Rizza, L., Schoubben, A., Bonina, F., Rossi, C., Ricci, M., 2008. Lipid nanoparticles for prolonged topical delivery: an in vitro and in vivo investigation. Int. J. Pharm. 357, 295–304.

32. Schubert, M., Müller-Goymann, C., 2003. Solvent injection as a new approach for manufacturing lipid nanoparticles– evaluation of the method and process parameters. Eur. J. Pharm. Biopharm. 55, 125–131.

33. Garcıa-Fuentes, M., Torres, D., Alonso, M., 2003. Design of lipid nanoparticles for the oral delivery of hydrophilic macromolecules. Colloids Surf. B: Biointerfaces 27, 159–168.

34. Wen, J.; Kim, G. J. A.; Leong, K. W. Poly(D-lactide-co-ethyl ethylene phosphate)s as new

Properties," Advanced Functional Materials, vol. 21, pp. 1850-1862, 2011

43. J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Yu, et al" ,.Multifunctional uniform nanoparticles composed of a magnetite nanocrystal core and a mesoporous silica shell for magnetic resonance and fluorescence imaging and for drug delivery," Angewandte Chemie International Edition, vol. 47, pp. 8438-8441, 2008

44. M. Vallet-Regi, J. Pérez-Pariente, I. Izquierdo-Barba, and A. Salinas, "Compositional variations in the calcium phosphate layer growth on gel glasses soaked in a simulated body fluid," Chemistry of materials, vol. 12, pp. 3770-3775, 2000

.45. J. Beck, J. Vartuli, W. J. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, et al., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," Journal of the American Chemical Society, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992

46. C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, and D. Zhao, "Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers," Chemical Communications, pp. 2726-2727, 2001

47. Mohammadi, M., and M. R. Niazian. 2013. Investigation of nano-clay effect on geotechnical properties of Rasht clay. Advances in Science and Technology Research Journal 3 (3): 37-46

48. Sun, L., & Hu, C. (2011). Facile synthesis via a solvothermal route and characterization of Mg–Al layered double hydroxide (LDH) 3D micro–nano structures. Materials Research Bulletin, 46(11), 1922-1927

49. Marianecci, C., Di Marzio, L., Rinaldi, F., Celia, C., Paolino, D., Alhaique, F., Esposito, S., Carafa, M., 2014. Niosomes from 80s to present: the state of the art. Adv. Colloid Interf. Sci. 205, 187–206

drug carriers. J. Controlled Release 2003, 92, 39-48.

35. Radin, S.; El-Bassyouni, G.; Vresilovic, E. J.; Schepers, E.; Ducheyne, P. In vivo tissue response to resorbable silica xerogels as controlled-release materials. Biomaterials 2005, 26, 1043-1052

36. E. DeOliveira, C. R. Neri, O. A. Serra, and A. G. Prado, "Antenna effect in highly luminescent Eu3+ anchored in hexagonal mesoporous silica," Chemistry of Materials, vol. 19,pp. 5437-5442, 200737.

37. S. Polarz and B. Smarsly, "Nanoporous materials," Journal of nanoscience and nanotechnology, vol. 2, pp. 581-612, 2002

38. Y. Hu, J. Wang, Z. Zhi, T. Jiang, and S. Wang, "Facile synthesis of 3D cubic mesoporous silica microspheres with a controllable pore size and their application for improved delivery of a water-insoluble drug," Journal of colloid and interface science, vol. 363, pp. 410-417, 2011

39. Y. Hu, Z. Zhi, Q. Zhao, C. Wu, P. Zhao, H. Jiang, et al., "3D cubic mesoporous silica microsphere as a carrier for poorly soluble drug carvedilol," Microporous and Mesoporous Materials, vol. 147, pp. 94-101, 2012

40. P. Nadrah, F. Porta, O. Planinšek, A. Kros, and M. Gaberšček, "Poly (propylene imine) dendrimer caps on mesoporous silica nanoparticles for redox-responsive release: smaller is better," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 15, pp. 10740-10748, 2013

41. M. Colilla, M. Manzano, I. Iz ierdo- arba, M. a. Vallet-Reg , C. d. oissi re, and C. Sanchez, "Advanced drug delivery vectors with tailored surface properties made of mesoporous binary oxides submicronic spheres," Chemistry of Materials, vol. 22, pp. 1821-1830, 2009

42. H. Wu, S. Zhang, J. Zhang, G. Liu, J. Shi, L. Zhang, et al., "A Hollow-Core, Magnetic ,and Mesoporous Double-Shell Nanostructure: In Situ Decomposition/Reduction Synthesis, Bioimaging, and Drug-Delivery

61. Perez-de-Luque, A and Rubiales, D. 2009. Nanotechnology for parasitic plant control. Pest Manage Sci. 65: 540- 545

62. Wilson, M.A., Tran, N.H., Milev, A.S., Kannangara, G.S.K., Volk, H., Lu, G.Q.M., 2008. Nanomaterials in soils. Geoderma 146, 291–302

63. Wu, C.S., 2008. Controlled release evaluation of bacterial fertilizer using polymer composites as matrix Chin–san.J. Control. Release 132, 42–48.

64. He, Y., Wu, Z., Tu, L., Han, Y., Zhang, G., Li, C., 2015. Encapsulation and characterization of slow–release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. Appl. Clay Sci. 109–110, 68–75.

65. Li, Z.Z., Chen, J.F., Liu, F., Liu, A.Q., Wang, Q., Sun, H.Y., Wen, L.X., 2007. Study of UV–shielding properties of novel porous hollow silica nanoparticle carriers for avermectin. Pest Manag. Sci. 63, 241–246

66. Memarizadeh, N., Ghadamyari, M., Adeli, M., Talebi, K., 2014. Preparation, characterization and efficiency of nanoencapsulated imidacloprid under laboratory conditions. Ecotoxicol. Environ. Saf. 107, 77–83. Ha

67. Bhan, S., Mohan, L., Srivastava, C.N., 2014. Relative larvicidal potentiality of nano–encapsulated Temephos and Imidacloprid against Culex quinquefasciatus. J. Asia Pac. Entomol. 17, 787–791.

68. Sharma, S., Singh, S., Ganguli, A.K., Shanmugam, V., 2017. Anti–drift nano–stickers made of graphene oxide for targeted pesticide delivery and crop pest control. Carbon 115, 781–790

69. Sun, C., Shu, K., Wang, W., Ye, Z., Liu, T., Gao, Y., Zheng, H., He, G., Yin, Y., 2014. Encapsulation and controlled release of hydrophilic pesticide in shell cross–linked nanocapsules containing aqueous core. Int. J. Pharm. 463,108–114.

50. Kesharwani, P., Jain, K., Jain, N.K., 2014. Dendrimer as nanocarrier for drug delivery. Prog. Polym. Sci. 39, 268–307

51.Hawker, C.J., Frechet, J.M.J., 1990. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. J. Am. Chem. Soc. 112, 7638–7647.

52. Green, J.M. Beestman, G.B. 2007. Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. Crop Prot. 26 :320–327.

53. Perez-de-Luque, A and Rubiales, D. 2009. Nanotechnology for parasitic plant control. Pest Manage Sci. 65: 540- 545.

54. Nair, R. Varghese, S.H. Nair, B.G. Maekawa, T. Yoshida, Y and Sakthi Kumar, D. 2010. Nanoparticulate material delivery to plants. Plant Sci. 179 :154–163

55. Zhang, M., Gao, B., Chen, J., Li, Y., Creamer, A.E., Chen, H., 2014. Slow–release fertilizer encapsulated by graphene oxide films. Chem. Eng. J. 255, 107–113.

56.Ganguly, S., Das, N.C., 2017.Water uptake kinetics and control release of agrochemical fertilizers from nanoclay– assisted semi–interpenetrating sodium acrylate–based hydrogel. Polym.-Plast. Technol. Eng. 56, 744–761.

57. Tomaszewska, M., Jarosiewicz, A., 2006. Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using a spraying method. Desalination 198, 346–352.

58. Corradini, E., Moura, M.R., Mattoso, L.H.C., 2010. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. Express Polym Lett 4, 509–515

59. Han, X., Chen, S., Hu, X., 2009. Controlled–release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. Desalination 240, 21–26.

60. Joel, D.M. Hershenhorn, J. Eizenberg, H. Aly, R. Ejeta, G. Rich, P.J. et al. 2007. Biology and management of weedy root parasites. Hort Rev. 33:267–349.

2014. Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquatherbicide: an environmentally safer alternative for weed control. J. Hazard. Mater. 278, 163–171

79. Ghazali, S.A.I.S.M., Hussein, M.Z., Sarijo, S.H., 2013. 3,4–Dichlorophenoxyacetate interleaved into anionic clay for controlled release formulation of a new environmentally friendly agrochemical. Nanoscale Res. Lett. 8, 362

80. Riyajan, R.A., 2017. Physical property testing of a novel hybrid natural rubber–graft–cassava starch/sodium alginate bead for encapsulating herbicide. Polym. Test. 58, 300–307

81. Hazrati, H., Saharkhiz, M.J., Niakousari, M., Moein, M., 2017. Natural herbicide activity of Satureja hortensis L. essential oil nanoemulsion on the seed germination and morphophysiological features of two important weed species. Ecotoxicol. Environ. Saf. 142, 423–430

70. Golden, G., Quinn, E., Shaaya, E., Kostyukovsky, M., Poverenov, E., 2018. Coarse and nano emulsions for effective delivery of the natural pest control agent pulegone for stored grain protection. Pest Manag. Sci. 74, 820–827

71. Anjali, C.H., Sharma, Y., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N., 2012. Neem oil (Azadirachta indica) nanoemulsion—a potent larvicidal agent against Culex quinquefasciatus. Pest Manag. Sci. 68, 158–163.

72. Nguyen, H.M., Hwang, I.C., Park, J.W., Park, H.J., 2012. Photoprotection for deltamethrin using chitosan–coated beeswax solid lipid nanoparticles. Pest Manag. Sci. 68, 1062–1068

73. Fatima, F., Verma, S.R., Pathak, N., Bajpai, P. 2016. Extracellular mycosynthesis of silver nanoparticles and their microbicidal activity. J. Global Antimicrob. Resist. 7, 88–92

74. Yadav, H.J.A., Eraiah, B., Nagabhushana, H., Prasad, B.D., Basavaraj, R.B., Sateesh, M.K., Begum, J.P.S., Darshan, G.P., Vijayakumar, G.R., 2018. Broad spectral inhibitory effects of pale green zinc oxide nanophosphor on bacterial and fungal pathogens. Arab. J. Chem. 11, 324–342

75. Liu, Y., Yan, I., Heiden, P., Laks, P., 2001. Use of nanoparticles for controlled release of biocides in solid wood. J. Appl. Polym. Sci. 79, 458–465

76. Battiston, E., Salvatici, M.C., Lavacchi, A., Gatti, A., Di Marco, S., Mugnai, L., 2018. Functionalization of a nanostructured hydroxyapatite with copper(II) compounds as pesticide: in situ TEM and ESEM observations of treated Vitis vinifera L. leaves. Pest Manag. https://doi.org/10.1002/ps.4892.

77. Pereira, A.E.S., Grillo, R., Mello, N.F.S., Rosa, A.H., Fraceto, L.F., 2014. Application of poly(epsilon–caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. J. Hazard. Mater. 268, 207–215.

78. Grillo, R., Pereira, A.E.S., Nishisaka, C.S., de Lima, R., Oehlke, K., Greiner, R., Fraceto, L.F.,