

سنتز کود NPK بر پایه نیتروسولوز حاصل از کاغذ باطله و بررسی ویژگی‌های رهایش عناصر در pHهای مختلف

فریدین قاسمی پیرانلو^{۱*}، فاطمه کاوسی^۲، مینا قهاری^۳، ندا خانی^۴

۱. گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه علوم تحقیقات و فناوری آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۴. گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

*مسئول مکاتبه، رایانامه: research.fzk@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۰۸

DOI: [10.30470/jsp.2026.2067055.1014](https://doi.org/10.30470/jsp.2026.2067055.1014)

چکیده

استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی منجر به تخریب محیط زیست، کاهش حاصلخیزی خاک و برهم خوردن تعادل اکولوژیکی می‌شود. علاوه بر این، سوءمدیریت در مصرف کودهای شیمیایی برای تولید محصولات کشاورزی، افزون بر تحمیل هزینه‌های اقتصادی به کشاورزان، به دلیل ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی، تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌ها محسوب می‌شود. در این راستا، استفاده از منابع لیگنوسلولوزی تجدیدپذیر به عنوان بستر تولید کودهای پایدار مورد توجه قرار گرفته است و کاغذهای باطله به عنوان یک منبع فراوان و ارزان لیگنوسلولوزی، گزینه‌ای مناسب برای توسعه کودهای هوشمند و سازگار با محیط زیست به شمار می‌روند. در مطالعه حاضر، از نیتروسولوز مشتق شده از روزنامه‌های باطله برای سنتز کود NPK استفاده شد. به منظور تهیه کود NPK، کاغذ باطله در مخلوط واکنش اسید نیتریک تیمار شد و پیش از مرحله خنثی‌سازی، اسید فسفریک رقیق برای تأمین فسفر به محیط افزوده گردید. سپس برای خنثی‌سازی و تثبیت محصول نهایی جهت استفاده به عنوان کود، از KOH استفاده شد. مشخصه‌یابی ساختاری و حرارتی محصول با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) انجام گرفت. همچنین مقدار عناصر نیتروژن (N)، فسفر (P) و پتاسیم (K) در کود سنتز شده اندازه‌گیری شد. نتایج آنالیزها نشان داد که ساختار سلولوزی اصلاح شده حاوی عناصر نیتروژن، فسفر و پتاسیم بوده و سنتز موفق کود NPK بر پایه کاغذ باطله انجام شده است. علاوه بر این، رفتار تورم، حلالیت و آزادسازی مواد مغذی در محدوده (pH=2-12) مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که نمونه‌های اصلاح شده در محیط آبی نسبت به کاغذهای اولیه تورم و حلالیت بیشتری از خود نشان دادند، در حالی که کاغذهای اولیه کاهش وزن یا حلالیت قابل توجهی نداشتند. همچنین، میزان کاهش وزن و آزادسازی عناصر NPK در pHهای قلیایی بیشتر از محیط‌های اسیدی بود که این امر به بار منفی زنجیره‌های سلولوزی و افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی نسبت داده شد. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که کاغذهای باطله سلولوزی می‌توانند به عنوان یک بستر مناسب برای سنتز کودهای NPK با رهش کنترل شده مورد استفاده قرار گیرند و رویکردی پایدار برای مدیریت پسماندهای کاغذی و کاهش وابستگی به کودهای شیمیایی متداول فراهم آورند.

واژه‌های کلیدی: پتاسیم، سنتز کاغذ، فسفر، نیتروژن، pH

Synthesis of NPK fertilizer based on nitrocellulose from waste paper and investigation of element release characteristics at different pHs

F. Ghasemi Piranloo^{1*}, F. Kavosi², M. Ghahari³, N. Khani⁴

1. Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran

3. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

4. Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran

*Corresponding Author, Email: research.fzk@gmail.com

Received: June 2025 Accepted: February 2026

DOI: [10.30470/jsp.2026.2067055.1014](https://doi.org/10.30470/jsp.2026.2067055.1014)

Abstract

Excessive use of chemical fertilizers leads to environmental degradation, reduced soil fertility, and disruption of the ecological balance. In addition, mismanagement of chemical fertilizer uses for agricultural production, in addition to imposing economic costs on farmers, is a serious threat to ecosystems due to environmental pollution. In this regard, the use of renewable lignocellulosic resources as a substrate for the production of sustainable fertilizers has been considered, and waste paper, as an abundant and cheap source of lignocellulosic, is a suitable option for the development of smart and environmentally friendly fertilizers. In the present study, nitrocellulose derived from waste newspapers was used to synthesize NPK fertilizer. In order to prepare NPK fertilizer, waste paper was treated in a nitric acid reaction mixture and before the neutralization step, dilute phosphoric acid was added to the medium to provide phosphorus. Then, KOH was used to neutralize and stabilize the final product for use as fertilizer. Structural and thermal characterization of the product was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). Also, the amount of nitrogen, phosphorus and potassium elements (NPK) in the synthesized fertilizer was measured. The results of the analyses showed that the modified cellulose structure contained nitrogen, phosphorus and potassium elements and the successful synthesis of NPK fertilizer based on waste paper was carried out. In addition, the swelling, solubility and release behavior of nutrients were investigated in the pH range of 2 to 12. The findings showed that the modified samples in aqueous media showed higher swelling and solubility than the original papers, while the original papers did not show significant weight loss or solubility. Also, the weight loss and release of NPK elements were higher in alkaline pH than in acidic environments, which was attributed to the negative charge of the cellulose chains and the increase in electrostatic repulsion. Overall, the results indicate that cellulosic waste papers can be used as a suitable substrate for the synthesis of controlled-release NPK fertilizers and provide a sustainable approach to managing paper waste and reducing dependence on conventional chemical fertilizers.

Keywords: Nitrogen, Paper Synthesis, Phosphorus, Potassium, pH

مقدمه

تقاضای جهانی غذا در نتیجه رشد سریع جمعیت و تغییر الگوی مصرف در حال افزایش است. نیتروژن (N)، فسفر (P) و پتاسیم (K) به عنوان عناصر پرمصرف، نقش اساسی در متابولیسم، فتوسنتز و رشد رویشی و زایشی گیاهان ایفا می‌کنند. با این حال، کارایی پایین مصرف کودها موجب آلودگی نیترات، فرسایش فسفر و در نهایت آلودگی منابع آب و خاک می‌شود (Liu et al., 2021). آلودگی‌های محیطی ناشی از پسماندهای صنعتی، شهری و کشاورزی از مهمترین چالش‌های زیست‌محیطی جهان معاصر به‌شمار می‌روند (Kumar et al., 2022). در این میان، بخش کشاورزی علاوه بر نقش کلیدی در امنیت غذایی، سهم قابل توجهی در فشارهای زیست‌محیطی دارد و مدیریت پایدار نهاده‌ها در آن ضروری است (FAO, 2023). افزایش عملکرد محصولات کشاورزی طی دهه‌های اخیر تا حد زیادی وابسته به مصرف گسترده کودهای شیمیایی بوده است. با وجود این، مصرف بی‌رویه این کودها موجب اسیدی شدن خاک، کاهش تنوع زیستی میکروبی و انتشار گازهای گلخانه‌ای شده است (Liu et al., 2021). از این رو، استفاده از کودهای زیستی و آلی به عنوان راهکاری برای حفظ پایداری و حاصلخیزی خاک مورد توجه قرار گرفته است (Bakhshi, 2019; Kumar et al., 2020). کودهای آلی با افزایش ظرفیت نگهداری آب، بهبود ساختمان خاک و افزایش فعالیت میکروبی، شرایط مناسبی برای رشد گیاه فراهم می‌کنند (Kumar et al., 2020). جایگزینی یا مصرف تلفیقی کودهای آلی و شیمیایی می‌تواند ضمن حفظ عملکرد، اثرات منفی زیست‌محیطی را کاهش دهد. مصرف طولانی‌مدت کودهای شیمیایی موجب تغییرات معنی‌دار در pH خاک و برهم‌خوردن تعادل عناصر غذایی می‌شود. بنابراین، توسعه کودهای آلی حاصل از پسماندهای غنی از مواد مغذی به عنوان رویکردی اقتصادی و پایدار توصیه شده است (Kumar et al., 2020; FAO, 2023). این کودها از طریق

افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، بهبود نگهداشت آب و تقویت فعالیت قارچی و باکتریایی، سلامت خاک را ارتقا می‌دهند. پسماندهای شهری و مواد آلی نظیر کاغذهای باطله و کود دامی قابلیت کمپوست‌شدن داشته و می‌توانند در بهبود ساختمان خاک و افزایش عملکرد محصول مؤثر باشند (Agnes et al., 2020; Kumar et al., 2022).

کمپوست‌سازی فرآیندی هوازی است که طی آن مواد آلی به ترکیبات پایدار شبه‌هیومیکی تبدیل می‌شوند (Agnes et al., 2020). کاغذهای باطله که عمدتاً از لیاف سلولزی تشکیل شده‌اند، یکی از مهمترین مواد قابل بازیافت در جهان محسوب می‌شوند. بازیافت این مواد علاوه بر کاهش آلودگی محیط‌زیست، از نظر اقتصادی نیز مقرون‌به‌صرفه است (Kumar et al., 2022). این مواد می‌توانند با سایر پلیمرها ترکیب شده و در تولید کامپوزیت‌ها یا کودهای با رهش آهسته مورد استفاده قرار گیرند (Olad et al., 2018). از آنجا که روزنامه و کاغذ عمدتاً از سلولز تشکیل شده‌اند، افزودن آن‌ها به خاک می‌تواند ظرفیت نگهداری آب را افزایش دهد (Leonard and Richard, 1982). با این حال، نسبت بالای کربن به نیتروژن در مواد سلولزی ممکن است منجر به تثبیت نیتروژن خاک توسط میکروارگانیسم‌ها و بروز کمبود نیتروژن در گیاه شود (Leonard and Richard, 1982). در مطالعه‌ای، سلولز از ضایعات کشاورزی شامل شاخه‌های پسته، خوشه خرما و کاغذ باطله استخراج و با استفاده از طیف‌سنجی FTIR شناسایی شد (Bardsiri Salari et al., 2022). سپس کودهای کندرهای اوره با نسبت ۲:۱ (سلولز به اوره) تهیه و ویژگی‌های آن‌ها با استفاده از SEM و FTIR ارزیابی گردید (Bardsiri Salari et al., 2022). نتایج نشان داد بازده استخراج سلولز برای کاغذ ۷۰ درصد، خوشه خرما ۲۳ درصد و شاخه پسته ۲۸ درصد بود و آزادسازی نیتروژن طی ۹۰ روز رفتار کنترل‌شده‌ای نشان داد (Bardsiri Salari et al., 2022). همچنین، تشکیل نیتروسولولز از طریق تیمار با اسید نیتریک منجر به ورود

تولید نیتروسولوز و ملاحظات آن

در روش‌های متداول تولید نیتروسولوز، از مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک برای نیتروکردن سلولز استفاده می‌شود (Gismatulina et al., 2015). در این فرآیند، گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولز با گروه‌های نیترات جایگزین شده و نیتروسولوز تشکیل می‌شود. در این واکنش، آب به‌عنوان محصول جانبی ایجاد می‌شود و به دلیل برگشت‌پذیر بودن واکنش، حذف آب برای پیشبرد کامل فرآیند ضروری است (Gismatulina et al., 2015). اسید سولفوریک با جذب آب تولیدشده، تعادل واکنش را به سمت تشکیل نیتروسولوز هدایت می‌کند. با این حال، استفاده از این روش برای تولید کود می‌تواند نامطلوب باشد، زیرا خنثی‌سازی اسید سولفوریک مستلزم مصرف مقادیر زیادی باز است و در نهایت ممکن است ترکیبات گوگردی ناخواسته در محصول باقی بماند (Kumar et al., 2022). از آنجا که گوگرد تنها در مقادیر محدود برای تغذیه گیاه مورد نیاز است، تجمع بیش از حد آن می‌تواند موجب عدم تعادل عناصر غذایی شود. علاوه بر این، فرآیندهای رایج تولید نیتروسولوز می‌توانند محصولاتی با درجات مختلف نیتراسیون تولید کنند که افزایش درصد نیتروژن خطر اشتعال‌پذیری و ناپایداری حرارتی را افزایش می‌دهد (Gismatulina et al., 2015).

کود NPK و رویکردهای پایدار

کودهایی که حاوی نیتروژن، فسفر و پتاسیم هستند به‌عنوان کودهای NPK شناخته می‌شوند و پرکاربردترین نوع کودهای معدنی در کشاورزی محسوب می‌شوند (Daitx et al., 2019; FAO, 2023). ترکیب عناصر NPK با بسترهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند سلولز حاصل از کاغذهای باطله می‌تواند رویکردی مؤثر برای تولید کودهای با رهش کنترل‌شده و سازگار با محیط‌زیست فراهم کند (Olad et al., 2018). بازیافت کاغذهای باطله سلولزی علاوه بر کاهش آلودگی محیط‌زیست، امکان تولید محصولات ارزش‌افزوده در

گروه‌های عاملی نیترات به ساختار سلولز و ایجاد بستر مناسب برای تولید کودهای اصلاح‌شده می‌شود. مواد پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه سلولز کاغذ باطله به‌طور گسترده برای تولید کودهای با رهش کنترل‌شده بررسی شده‌اند (Olad et al., 2018).

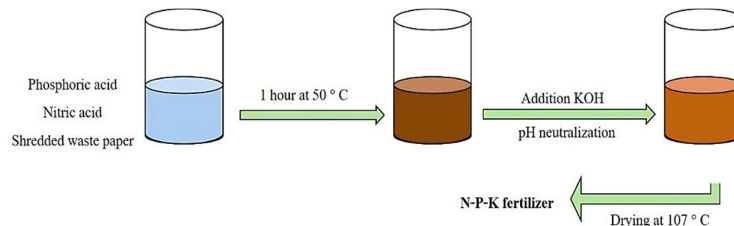
نقش NPK در گیاهان

نیتروژن (N)، فسفر (P) و پتاسیم (K) سه عنصر پرمصرف و اساسی برای رشد و نمو مطلوب گیاهان هستند (Gupta, 2022). رشد و عملکرد گیاهان در طول چرخه زندگی به شدت تحت تأثیر کمبود هر یک از این عناصر قرار می‌گیرد و کمبود آن‌ها موجب کاهش عملکرد و کیفیت محصول می‌شود. نیتروژن نقش کلیدی در سنتز کلروفیل، اسیدهای آمینه و پروتئین‌ها دارد و به‌طور مستقیم در فرآیند فتوسنتز و رشد رویشی گیاهان دخیل است (Xu et al., 2022). از این رو، تأمین کافی نیتروژن به‌ویژه در مرحله رشد رویشی برای دستیابی به بیشترین تولید زیست‌توده ضروری است. فسفر در تقسیم سلولی، توسعه سیستم ریشه‌ای، تشکیل گل و بذر و تسریع بلوغ گیاه نقش اساسی دارد (Khan et al., 2022; Gupta, 2022). این عنصر عمدتاً در بافت‌های دارای متابولیسم بالا و تقسیم سلولی سریع یافت می‌شود و در ذخیره و انتقال انرژی به‌صورت ATP طی فرآیند فتوسنتز و تنفس نقش کلیدی ایفا می‌کند. کمبود فسفر می‌تواند موجب تأخیر در رشد و بلوغ گیاه شود (Khan et al., 2022). کوددهی مناسب می‌تواند وضعیت عناصر غذایی خاک را بهبود بخشد و از طریق افزایش بهره‌وری محصول و تغییر در ورودی کربن و نیتروژن ناشی از بقایای گیاهی، بر چرخه عناصر غذایی خاک تأثیر بگذارد (Liu et al., 2021; FAO, 2023). علاوه بر N، P و K، عناصری از قبیل کلسیم (Ca) و منیزیم (Mg) نیز در گروه عناصر پرمصرف طبقه‌بندی می‌شوند که برای رشد و عملکرد گیاه ضروری هستند.

هیدروکسید پتاسیم و کلرید پتاسیم از Sigma-Aldrich و اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم از Merck خریداری شدند. در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر تازه استفاده شد.

سنتز کود کاغذی NPK

کود کاغذی NPK بر پایه یک روش اصلاح‌شده گزارش‌شده برای نیتره‌کردن مواد سلولزی تهیه شد (Leonard and Richard, 1982; Gismatulina et al., 2015). به‌طور خلاصه، ۳ گرم روزنامه خردشده سلولزی به مخلوطی شامل ۴۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱۰ درصد (وزنی) و ۱۲ میلی‌لیتر اسید فسفریک ۱۰ درصد (وزنی) افزوده شد. پس از افزودن مخلوط اسیدی، رنگ خمیر از خاکستری به قهوه‌ای تغییر یافت که نشان‌دهنده آغاز فرآیند اصلاح شیمیایی بود. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت تا واکنش نیتره‌کردن تکمیل شود. سپس، به ازای هر گرم اسید نیتریک اولیه، حدود ۱/۳۳ گرم هیدروکسید پتاسیم (در مجموع تقریباً ۴ گرم) به مخلوط افزوده شد تا واکنش خنثی شده و pH به حدود ۸ برسد. این مرحله برای تثبیت ساختار نیتروسولوز اصلاح‌شده و جلوگیری از تخریب ثانویه ضروری است (Gismatulina et al., 2015). دوغاب خنثی‌شده در آون حرارتی در دمای ۱۰۷ درجه سانتی‌گراد خشک گردید تا محصول نهایی به‌صورت کود کاغذی NPK به‌دست آید. خشک‌کردن حرارتی علاوه‌بر حذف رطوبت، موجب پایدارسازی ساختار و افزایش استحکام فیزیکی محصول می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱- مراحل تولید کود NPK

چارچوب اقتصاد چرخشی را فراهم می‌کند (Kumar et al., 2022). استفاده از این مواد در تولید کود می‌تواند به کاهش پسماندهای شهری، بهبود کیفیت خاک و ارتقای کشاورزی پایدار کمک کند (FAO, 2023).

هدف از این پژوهش، تهیه کودهای کاغذی NPK بر پایه کاغذهای باطله سلولزی است. در این رویکرد، علاوه بر بازیافت پسماند کاغذ، محصولی زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط‌زیست تولید می‌شود که می‌تواند در بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و افزایش عملکرد محصول مؤثر باشد (Kumar et al., 2022). همچنین ویژگی‌های ساختاری و رفتار آزادسازی عناصر غذایی این کودها در شرایط مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد تا کارایی آن‌ها در کاربردهای کشاورزی ارزیابی شود (Olad et al., 2018).

مواد و روش

مواد شیمیایی و پیش‌ماده‌ها

روزنامه‌های باطله به‌عنوان منبع سلولزی مورد استفاده قرار گرفتند. اسید نیتریک (۱۰ درصد وزنی) برای نیتره‌کردن سلولز و تولید نیتروسولوز به‌کار رفت. این روش یکی از رویکردهای رایج اصلاح شیمیایی سلولز محسوب می‌شود. اسید فسفریک رقیق (۱۰ درصد وزنی) پیش از مرحله خنثی‌سازی به مخلوط واکنش افزوده شد تا فسفر در ساختار کود نهایی وارد شود. برای خنثی‌سازی محیط واکنش و تثبیت ماتریس پلیمری، از هیدروکسید پتاسیم (KOH) تا رسیدن به pH حدود ۸ استفاده شد. اسید فسفریک ۸۵ درصد از شرکت صنعتی شیمیایی فخر رازی (ایران) تهیه شد. اسید نیتریک،

مشخصه‌یابی ساختاری و حرارتی

به‌منظور بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) در محدوده عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد که برای شناسایی گروه‌های عاملی نیترات، فسفات و پیوندهای سلولزی مناسب است. پایداری حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) در بازه دمایی ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه ارزیابی شد. این روش امکان بررسی رفتار تخریب حرارتی و میزان پایداری ساختار اصلاح‌شده را فراهم می‌کند.

خصوصیات مواد آماده شده

درصد نیتروژن کل و نیتروژن نیتراتی ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) در کود کاغذی تهیه‌شده مطابق با استاندارد بین‌المللی ISO 5315 تعیین گردید (ISO, 2020). اندازه‌گیری فسفر کل به‌روش رنگ‌سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر و پتاسیم محلول با روش فلیم‌فتمتری انجام شد که از روش‌های متداول آنالیز عناصر ماکرو در کودها محسوب می‌شوند (Bremner, 2021; Havlin et al., 2022). کلیه آزمون‌های شیمیایی در مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی زنجان (ایران) انجام شد. به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در روزنامه ضایعات سلولزی و کود کاغذی NPK سنتز شده، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (مدل Tensor 22، ساخت Bruker، آلمان) در محدوده عدد موج 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} و با استفاده از قرص‌های KBr استفاده شد. این روش برای شناسایی گروه‌های نیترات، فسفات و پیوندهای مشخصه سلولز کاربرد گسترده‌ای دارد. خواص حرارتی و الگوی تجزیه نمونه‌ها با استفاده از آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) توسط دستگاه STA 409 PC/PG ساخت NETZSCH تحت جریان نیتروژن (۲۰ میلی‌لیتر در دقیقه) و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در بازه دمایی ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. آنالیز TGA به‌طور

گسترده برای ارزیابی پایداری حرارتی و رفتار تخریب مواد سلولزی و نیتروسولوزی به‌کار می‌رود (Gismatulina et al., 2015). پیش از انجام آزمون‌ها، نمونه‌های روزنامه ضایعات سلولزی و کود کاغذی NPK به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند تا رطوبت اولیه حذف شود و شرایط آزمون یکنواخت گردد (Ebrahim et al., 2013). حداکثر درجه تورم نمونه‌ها از طریق آزمون جذب آب تعیین شد. بدین منظور، نمونه‌های خشک‌شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول آبی KCl با غلظت ۰/۱ مولار غوطه‌ور شدند و سپس وزن نمونه متورم (m_s) اندازه‌گیری گردید. در ادامه، نمونه‌ها مجدداً در آون ۶۰ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت (m_{dd}) خشک شدند. درجه تورم بر اساس رابطه ۱ محاسبه شد (Ebrahim et al., 2013; Kavousi and Nikfarjam, 2019).

$$\text{رابطه ۱} \quad \text{Swelling Degree (\%)} = \frac{m_s - m_d}{m_d} * 100$$

حلالیت و درصد کاهش وزن روزنامه ضایعات و کود کاغذی NPK در pHهای مختلف نیز بر اساس رابطه ۲ محاسبه شد (Ebrahim et al., 2013).

$$\text{رابطه ۲} \quad \text{Weight Loss (\%)} = \frac{m_d - m_{dd}}{m_d} * 100$$

کلیه اندازه‌گیری‌ها در سه تکرار انجام شد و نتایج به‌صورت میانگین \pm انحراف معیار گزارش گردید تا دقت و تکرارپذیری داده‌ها تضمین شود (Havlin et al., 2022).

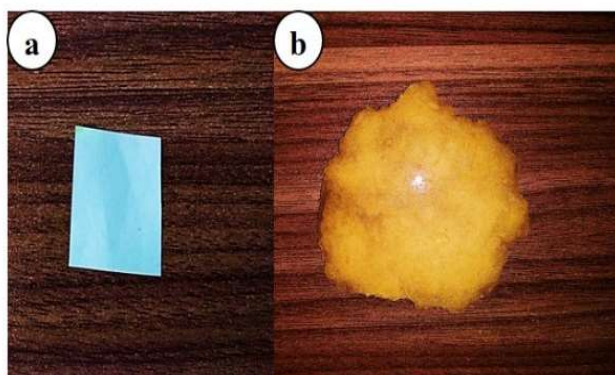
روش دوم تهیه کود کاغذی NPK

در روش دوم، پس از افزودن اسید فسفریک و انجام فرآیند نیتره‌کردن، وزن خشک کاغذ سلولزی به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت، به‌گونه‌ای که افزایش جرم در محدوده ۳۰۰ تا ۴۰۰ درصد (حدود ۱۰/۵ گرم از ۳ گرم اولیه) مشاهده شد. این افزایش وزن را می‌توان به ورود گروه‌های عاملی نیترات و فسفات به ساختار سلولز و تشکیل پیوندهای جدید نسبت داد که در فرآیند اصلاح شیمیایی سلولز گزارش شده است. هم‌زمان با این تغییر شیمیایی، رنگ محصول از خاکستری به قهوه‌ای متمایل به نارنجی تغییر کرد که نشان‌دهنده وقوع واکنش

نتایج و بحث

نتایج به دست آمده (جدول ۱) تأیید کرد که اصلاح شیمیایی کاغذهای باطله سلولزی با موفقیت منجر به ورود عناصر N، P و K به ماتریس سلولزی شده است. در مقابل، آنالیز نمونه‌های کاغذ خام (بدون تیمار شیمیایی) نشان داد که این نمونه‌ها فاقد مقادیر قابل توجه نیتروژن، فسفر و پتاسیم بوده و ساختار آن‌ها صرفاً شامل ترکیبات سلولزی است. این مقایسه بیانگر آن است که فرآیند اصلاح انجام شده نقش تعیین‌کننده‌ای در تبدیل پسماند سلولزی به یک کود چندعنصری ایفا می‌کند.

نیتروژن‌کردن و تغییر در ساختار کروموفوری ماده است (Gismatulina et al., 2015). نتایج آنالیز شیمیایی شامل تعیین نیتروژن کل، نیتروژن نیتراتی ($\text{NO}_3^- \text{N}$)، پتاسیم محلول و فسفر کل نشان داد که کود کاغذی تهیه شده حاوی مقادیر قابل اندازه‌گیری از عناصر نیتروژن، فسفر و پتاسیم (NPK) است. اندازه‌گیری نیتروژن کل بر اساس استاندارد ISO 5315 و فسفر و پتاسیم با روش‌های اسپکتروفتومتری و فلیم‌فتمتری انجام شد که از روش‌های معتبر در آنالیز کودها محسوب می‌شوند (ISO, 2020; Havlin et al., 2022).



شکل ۲- (a) نمونه کوچکی از کاغذهای باطله سلولزی خرد شده و (b) کود کاغذی NPK

جدول ۱- تجزیه و تحلیل کودهای خشک شده کاغذ NPK

نمونه	نیتروژن کل (درصد)	نیتروژن - شکل نیتراته (درصد)	پتاسیم محلول (درصد)	فسفر کل (درصد)
کود کاغذ NPK	۸/۰۶	۷/۹۸	۸/۳۲	۱۰
کاغذهای باطله سلولزی	۰	۰	۰	۰

تجزیه و تحلیل FT-IR و TGA

طیف‌های FT-IR ثبت شده برای نمونه‌ها حضور گروه‌های عاملی نیترات (ONO_2) و فسفات (P=O) و (P-OH) را در ساختار کود کاغذی NPK تأیید کردند که نشان‌دهنده اصلاح موفق سلولز است (Nandiyanto et al., 2019). آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) نیز بهبود پایداری حرارتی نمونه اصلاح شده را در مقایسه با کاغذ خام نشان داد که می‌تواند ناشی از ایجاد پیوندهای جدید و تغییر در ساختار شیمیایی ماتریس سلولزی باشد. همچنین ظرفیت تورم نمونه‌ها در محیط قلیایی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت که این موضوع به یونیزاسیون

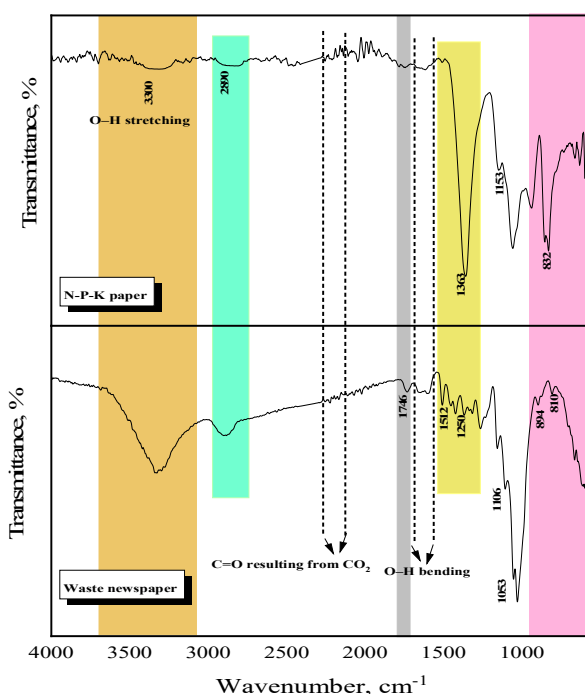
گروه‌های عاملی فسفات و نیترات و افزایش دافعه الکترواستاتیکی در شبکه پلیمری نسبت داده می‌شود. رفتار آزادسازی کنترل شده عناصر غذایی در محدوده pH ۸ تا ۱۰ مشاهده شد که نشان‌دهنده عملکرد مناسب سیستم در شرایط قلیایی خاک است (Olad et al., 2018). طیف FT-IR روزنامه ضایعات سلولزی و کود کاغذی NPK در شکل ۳ ارائه شده است. در طیف کاغذ خام، پیک‌های 1746 cm^{-1} ، 1512 ، 1250 و 1106 به ترتیب به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل، ارتعاش حلقه آروماتیک لیگنین (C=C)، پیوند آریل-آلکیل اتر و کشش C-C نسبت داده می‌شوند (Mohamed et al.,

تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد و افزایش جایگزینی آن‌ها با گروه‌های نیترات و فسفات نسبت داده شود. در مجموع، نتایج FT-IR سنتز موفق کود کاغذی NPK اصلاح ساختار سلولزی را تأیید می‌کند.

آنالیز گرمایی وزنی (TGA)

منحنی‌های TGA مربوط به روزنامه ضایعات سلولزی، نمونه اصلاح‌شده حاوی NPK و کود کاغذی NPK در اتمسفر نیتروژن (20 mL/min) و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در بازه ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۴ نشان داده شده است. آنالیز TGA یکی از روش‌های متداول برای بررسی پایداری حرارتی و رفتار تخریب مواد سلولزی و مشتقات آن‌ها محسوب می‌شود (Gismatulina et al., 2015). در منحنی TGA کاغذ باطله سلولزی، دو مرحله اصلی تخریب مشاهده شد. مرحله اول در بازه ۴۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد که با کاهش جرمی حدود ۶.۵٪ همراه بود و به تبخیر رطوبت جذب‌شده و آب پیوندی نسبت داده می‌شود (Mandal and Chakrabarty, 2011). مرحله دوم در محدوده تقریباً ۲۵۰ تا ۴۰۵ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد که با کاهش وزن حدود ۶۹٪ همراه بود و به تخریب حرارتی زنجیره‌های سلولزی و شکست پیوندهای گلیکوزیدی مربوط می‌شود (Yang et al., 2012). در نمونه NPK اصلاح‌شده، شروع تخریب حرارتی به دماهای پایین‌تری منتقل شد که نشان‌دهنده افزایش حساسیت حرارتی ناشی از ورود گروه‌های نیترات به ساختار سلولز است، نیتروسولوز به دلیل وجود گروه‌های ONO_2 - پایداری حرارتی کمتری نسبت به سلولز خالص دارد (Gismatulina et al., 2015)، همچنین کاهش جرم ناشی از رطوبت در کود NPK (حدود ۱.۳۹٪) کمتر از کاغذ خام (۶.۵٪) بود که می‌تواند به کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد و در نتیجه کاهش جذب آب پس از نیتروکردن نسبت داده شود.

باند‌های واقع در 810 cm^{-1} و 894 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات C-O حلقه‌های گویاسیل لیگنین و پیوندهای گلیکوزیدی (4 \rightarrow 1- β) در ساختار سلولز هستند که شامل خمش C-H و O-H می‌شوند (Van Pham et al., 2020). یک باند مشخص در 1052 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-O-C حلقه پیرانوز سلولز نسبت داده می‌شود (Mandal and Chakrabarty, 2011). همچنین پیک 2890 cm^{-1} مربوط به کشش C-H آلکیلی در ساختار پلی‌ساکاریدی است (Mohamed et al., 2015). حضور پیک‌های 2166 cm^{-1} و 2230 cm^{-1} به جذب CO_2 توسط سلولز و تشکیل برهم‌کنش‌های ضعیف اسید-باز لوئیس نسبت داده شده است (Yang et al., 2012; Hosakun et al., 2017). باند پهن در محدوده $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی O-H و باند $1602\text{--}1654\text{ cm}^{-1}$ مربوط به خمش O-H آب جذب‌شده است که نشان‌دهنده ماهیت هیدروفیلیک سلولز می‌باشد (Mandal and Chakrabarty, 2011; Van Pham et al., 2020). در طیف کود کاغذی NPK، یک پیک پهن در 1363 cm^{-1} مشاهده شد که به همپوشانی ارتعاش یون نیترات در نیتروسولوز و ارتعاش کششی P=O نسبت داده می‌شود (Nandiyanto et al., 2019; Hoffmann et al., 1979). همچنین پیک 1152 cm^{-1} به ارتعاش کششی P-OH مربوط است که با باند‌های C-C همپوشانی نشان می‌دهد (Olad et al., 2018; Rashidzadeh and Olad, 2014). پیک مشخص در 832 cm^{-1} به کشش O-NO₂ در ساختار نیتروسولوز نسبت داده می‌شود که با باند C-O همپوشانی دارد. ناحیه $600\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ نیز به ناحیه اثر انگشت و خمش O-NO₂ اختصاص دارد که ممکن است با پیک‌های کاغذ خام همپوشانی داشته باشد (Nandiyanto et al., 2019). مقایسه طیف‌ها نشان داد که شدت باند‌های مربوط به آب جذب‌شده (ارتعاش کششی و خمشی O-H) پس از فرآیند نیتروکردن و ورود عناصر NPK کاهش یافته است که می‌تواند به کاهش



شکل ۳- طیف FT-IR روزنامه ضایعات سلولزی و کاغذ کود NPK

یونی (نیترات و فسفات) در ساختار اصلاح شده و افزایش آب دوستی شبکه پلیمری نسبت داده می شود (Olad et al., 2018; Rashidzadeh and Olad, 2014). به طور کلی، حداکثر درجه تورم نمونه ها در محلول نمکی (KCl 0.1 M) نسبت به آب مقطر کاهش یافت. این پدیده به حضور کاتیون های اضافی در محیط یونی مربوط است که با کاهش دافعه الکترواستاتیکی بین گروه های آنیونی زنجیره های پلیمری، میزان انبساط شبکه را محدود می کنند (Olad et al., 2018). بررسی حلالیت وابسته به pH در مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ نشان داد که کاغذ خام تقریباً فاقد کاهش وزن یا حلالیت در تمام بازه های pH است، که این امر با ماهیت پایدار سلولز در محیط های آبی سازگار است. در مقابل، کود کاغذی NPK رفتار وابسته به pH نشان داد، میزان حلالیت و کاهش وزن آزادسازی NPK به تدریج تا pH=8 افزایش یافته و پس از آن کاهش معنی داری نشان داد. افزایش آزادسازی در pH های قلیایی تا حدود ۸ را می توان به یونیزاسیون

در کود کاغذی NPK، الگوی تخریب حرارتی ترکیبی از رفتار سلولز و ترکیبات معدنی NPK مشاهده شد. مرحله دوم تخریب در محدوده ۲۳۰ تا ۳۱۰ درجه سانتی گراد رخ داد که با کاهش جرم حدود ۱۲.۳۵٪ همراه بود، این مرحله به تجزیه بخشی از زنجیره های نیتره شده و آزادسازی ترکیبات فرار نسبت داده می شود. حضور ترکیبات معدنی فسفات و پتاسیم نیز می تواند موجب افزایش باقیمانده کربنی و تغییر الگوی تخریب حرارتی شود (Hoffmann et al., 1979). در مجموع، نتایج TGA نشان داد که اصلاح شیمیایی کاغذ باطله و ورود عناصر NPK موجب تغییر رفتار حرارتی نمونه ها شده و ساختار جدیدی با ویژگی های حرارتی متفاوت ایجاد کرده است.

جذب آب و حلالیت

نتایج آزمون جذب آب (تورم) و حلالیت نمونه ها در جدول ۲ خلاصه شده است. داده ها نشان دادند که کود کاغذی NPK نسبت به کاغذ خام دارای درجه تورم بالاتری است. این افزایش تورم به حضور گروه های

به تشکیل $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ نامحلول می‌شود که دسترسی فسفر را کاهش می‌دهد (Havlin et al., 2022). بنابراین انتخاب KOH نه تنها موجب تثبیت pH می‌شود، بلکه فراهمی عناصر K و P را نیز بهبود می‌بخشد. این روش علاوه بر بازیافت کاغذهای باطله و کاهش بار زیست‌محیطی پسماندهای سلولزی، امکان تولید یک کود چندعنصری با مقادیر قابل قبول N، P و K را فراهم می‌کند که با رویکرد اقتصاد چرخشی همسو است (Kumar et al., 2022; FAO, 2023). تجزیه و تحلیل FT-IR و TGA تفسیر طیف‌های FT-IR روزنامه ضایعات سلولزی و کود کاغذی NPK به دلیل همپوشانی باندهای جذبی در ناحیه‌های مشابه به ویژه گروه‌های O-H، C-O، NO_2 و (P-O) نسبتاً پیچیده است. با این حال، ظهور باندهای مشخصه مربوط به گروه‌های نیترات و فسفات در نمونه اصلاح‌شده، سنتز موفق کود را تأیید می‌کند (Nandiyanto et al., 2019). در آنالیز TGA کاغذ باطله سلولزی، مرحله اول کاهش جرم در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که مربوط به تبخیر رطوبت جذب‌شده سطحی و آب پیوندی ضعیف است (Bhuiyan et al., 2009; Daitx et al., 2019). مرحله دوم تخریب در دماهای بالاتر به تجزیه زنجیره‌های سلولزی، کم‌آبی درون‌مولکولی و تشکیل گازهای فرار عمدتاً CO و CO_2 مربوط می‌شود (Bhuiyan et al., 2009). در نمونه NPK، به دلیل نیتروکرن سلولز، پایداری حرارتی کاهش یافته و شروع تخریب به دماهای پایین‌تر منتقل شد، این امر ناشی از حضور گروه‌های نیترات با انرژی پیوندی پایین‌تر است (Gismatulina et al., 2015). همچنین مقدار رطوبت جذب‌شده در نمونه اصلاح‌شده کمتر بود که می‌تواند ناشی از کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد پس از نیتروکرن باشد. منطقه دوم تخریب در محدوده ۲۳۰ تا ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه اجزای نیتروکرن شده و ترکیبات معدنی مرتبط با کود نسبت داده می‌شود. در دماهای بالاتر، از دست رفتن جرم ناشی از تجزیه گروه‌های هیدروکسیل باقی‌مانده،

گروه‌های فسفات و نیترات و افزایش دافعه آنیون-آنیون در شبکه پلیمری نسبت داد که موجب گسترش ساختار و تسهیل آزادسازی عناصر غذایی می‌شود. در pH‌های بالاتر از ۸، کاهش آزادسازی می‌تواند ناشی از حضور کاتیون‌های (Na^+) ناشی از تنظیم pH با (NaOH) باشد که با خنثی‌سازی بارهای منفی، از دافعه الکترواستاتیکی جلوگیری کرده و تورم و انحلال را کاهش می‌دهند (Rashidzadeh and Olad, 2014). در مجموع، رفتار تورم و آزادسازی وابسته به pH نشان می‌دهد که کود کاغذی NPK قابلیت رهش کنترل‌شده عناصر غذایی را داشته و می‌تواند به عنوان منبعی مناسب برای تأمین تدریجی مواد مغذی در خاک مورد استفاده قرار گیرد (Olad et al., 2018).

تهیه کود کاغذی NPK

در این روش، روزنامه ضایعات سلولزی پس از خردایش با اسید نیتریک تیمار شد تا فرآیند نیتروکرن سلولز انجام گیرد و نیتروسلولز تشکیل شود. در این واکنش، گروه‌های هیدروکسیل (OH) موجود در ساختار سلولز با گروه‌های نیترات (ONO_2) جایگزین شده و یون نیترات به صورت کووالانسی به زنجیره پلیمری متصل می‌شود (Gismatulina et al., 2015). به منظور خنثی‌سازی محیط واکنش و افزایش پایداری محصول برای کاربرد کشاورزی، pH مخلوط تا حدود ۸ با استفاده از KOH تنظیم شد. این مرحله علاوه بر تثبیت ساختار اصلاح‌شده، موجب ورود پتاسیم به سامانه و تکمیل جزء K در کود NPK می‌شود. همچنین، با افزودن اسید فسفریک رقیق به مخلوط اسید نیتریک و کاغذ پیش از خنثی‌سازی، فسفر به ساختار وارد شده و در نهایت یک کود کامل NPK حاصل گردید (Leonard and Richard, 1982). ماهیت ترکیبات فسفری حاصل به عامل خنثی‌کننده بستگی دارد. در صورت استفاده از KOH، تشکیل K_3PO_4 (فسفات پتاسیم محلول) امکان‌پذیر است که در ماتریس سلولزی پراکنده شده و قابلیت دسترسی بالاتری در خاک دارد. در مقابل، استفاده از $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، CaCO_3 یا CaO منجر

و پایداری ساختاری محصول را تأیید کرد. رفتار تورم و آزادسازی عناصر غذایی نشان داد که کود کاغذی NPK دارای ویژگی رهش وابسته به pH است، به طوری که در محیط‌های با pH بالاتر، کاهش وزن و آزادسازی عناصر افزایش یافت. این پدیده به حضور بار منفی در زنجیره‌های سلولزی اصلاح شده و افزایش دافعه الکترواستاتیکی نسبت داده می‌شود که موجب تسهیل خروج یون‌های غذایی از ماتریس می‌گردد. در مقابل، در محلول‌های نمکی میزان تورم کاهش یافت که ناشی از کاهش اختلاف پتانسیل اسمزی و شیلد شدن بارهای سطحی توسط یون‌های موجود در محیط است. همچنین کاغذ خام در هیچ‌یک از شرایط آزمایش، حلالیت یا کاهش وزن قابل توجهی نشان نداد که بیانگر نقش کلیدی اصلاح شیمیایی در ایجاد خاصیت رهش کنترل شده است.

با توجه به اهمیت کودهای شیمیایی به عنوان اقتصادی‌ترین ابزار افزایش عملکرد در واحد سطح (Malakouti et al., 2013) و رشد سالانه جمعیت و افزایش تقاضای مواد غذایی، توسعه کودهای کارا تر و پایدارتر از منظر زیست‌محیطی ضروری است. گزارش‌های بین‌المللی نیز بر لزوم بهینه‌سازی مصرف نهاده‌های کشاورزی و کاهش اتلاف عناصر غذایی تأکید دارند (FAO, 2022). در این راستا، استفاده از ضایعات سلولزی برای تولید کودهای چندعنصری می‌تواند همزمان دو چالش مدیریت پسماند و افزایش بهره‌وری کشاورزی را هدف قرار دهد.

در این پژوهش، کود کاغذی NPK از طریق نیتروکردن روزنامه‌های باطله با اسید نیتریک و افزودن اسید فسفریک رقیق، و سپس خنثی‌سازی با KOH تهیه شد. انتخاب KOH علاوه بر تنظیم pH و تثبیت محصول، منبع پتاسیم را نیز تأمین نمود و به تشکیل یک کود کامل NPK انجامید. آنالیزهای شیمیایی و حرارتی به همراه اندازه‌گیری مقادیر عناصر غذایی نشان داد که سنتز با موفقیت انجام شده است.

تخریب نمک‌های پایدارتر و در نهایت فروپاشی ساختار هیدروکربنی پلیمر مشاهده می‌شود (Balsler et al., 2019; Daitx et al., 2011; Oss de la et al., 2000).

جمع‌بندی عملکرد و رفتار فیزیکوشیمیایی

نتایج آنالیزهای FT-IR، TGA و اندازه‌گیری عناصر NPK نشان داد که کود کاغذی با موفقیت سنتز شده است. آزمون‌های تورم و حلالیت در pHهای مختلف نشان داد که نمونه‌های اصلاح شده در محیط آبی تورم بیشتری نسبت به کاغذ خام دارند که ناشی از حضور گروه‌های یونی در ساختار است (Rashidzadeh and Olad, 2014). همچنین هر دو نمونه در محلول نمکی نسبت به آب مقطر تورم کمتری نشان دادند که به کاهش دافعه الکترواستاتیکی در حضور یون‌های خارجی مربوط است (Olad et al., 2018). کاغذ خام در تمام بازه‌های pH فاقد حلالیت یا کاهش وزن قابل توجه بود، در حالی که کود کاغذی NPK رفتار وابسته به pH نشان داد. افزایش آزادسازی NPK در pHهای بالاتر به بار منفی زنجیره‌های سلولزی و افزایش نیروی دافعه آنیون- آنیون نسبت داده می‌شود که موجب تسهیل رهش عناصر غذایی می‌گردد. در مجموع، این نتایج نشان می‌دهد که کود کاغذی NPK حاصل از ضایعات سلولزی می‌تواند به عنوان سامانه‌ای با رهش کنترل شده و سازگار با محیط‌زیست در کشاورزی پایدار مورد استفاده قرار گیرد.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که نیتروسولوز حاصل از کاغذهای باطله سلولزی می‌تواند به عنوان یک ماتریس پلیمری پایدار و مناسب برای بارگذاری و رهش عناصر غذایی NPK مورد استفاده قرار گیرد. مطالعات پیشین نیز بیان می‌کنند که ساختار نیتروسولوزی به دلیل اصلاح شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل، قابلیت ایجاد یک بستر پایدار برای سامانه‌های رهش کنترل شده را دارد. در این تحقیق نیز نتایج آزمون‌های FT-IR و TGA سنتز موفق

مزرعه‌ای، بررسی سینتیک دقیق رهش عناصر در خاک و تحلیل اثرات بلندمدت آن بر خصوصیات فیزیکی و زیستی خاک انجام شود تا امکان تجاری‌سازی این فناوری فراهم گردد.

در مجموع، یافته‌ها نشان می‌دهد که کود کاغذی NPK تولیدشده می‌تواند به‌عنوان یک سامانه رهش کنترل‌شده، سازگار با محیط‌زیست و مبتنی بر بازیافت ضایعات سلولزی در کشاورزی پایدار مورد استفاده قرار گیرد. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، ارزیابی‌های

REFERENCES

- Bakhshi, A. H. (2019). Examining some of the disadvantages of chemical fertilizers and solutions to eliminate them in Iran. *International Conference on Management, Entrepreneurship and Economic Development*. (In Persian).
- Balser, K., Hoppe, L., & Eicher, T. (2000). Cellulose esters. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_419.pub2
- Bardsiri Salari, N., Hejazi-Mehrizi, M., Naghavi, H., Behrooz, R., & Fekri, M. (2022). Production of urea slow-release fertilizer with cellulose from wastes (paper, palm and pistachios) and investigation of their structural, chemical and kinetic properties. *Quarterly Journal of Agriculture and Natural Resources*, 44(2). <https://doi.org/20.1001.1.2588526.1400.44.2.5.4>
- Baumann, R. P., & Blais, M. (1982). Nitration of cellulose. I. Spiess, Journal, Google Patents, US4365059A.
- Bhuiyan, M.N.A., Ota, M., & Murakami, K. (2009). Pyrolysis kinetics of newspaper and its gasification. *Energy Sources, Part A*, 32(2), 108-118. <https://doi.org/10.1080/15567030802464347>
- da Silva Meireles, C.(2008). GR Filho, RMN de Assunção, D. A. Cerqueira, M. Zeni, K. Mello, and S. Lorenzi, *Polym. Eng. Sci.* 48, 1443.
- Daitx, TS., Giovanela, M., & Carli, LN. (2019). Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer, *Polymers for Advanced Technologie*, 30(3), 631-639. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4499>
- Duarah, I., Deka, M., Saikia, N., & Deka Boruah, H. P. (2011). Phosphate solubilizers enhance NPK fertilizer use efficiency in rice and legume cultivation. *3 Biotech* 1: 227–238. <https://doi.org/10.1007/s13205-011-0028-2>
- FAO. (2022). The State of Food and Agriculture 2022. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- FAO. (2023). World fertilizer trends and outlook to 2026. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Gismatulina, Y.A., Budaeva, V.V., & Sakovich, G.V. (2015). Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor. *Russian Chemical Bulletin*, 64(12), 2949-2953. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1252-4>
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & Beaton, J. D. (2022). *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management* (9th ed.). Pearson.
- Hoffmann, G., & Veszprémi, T. (1979). Properties of IR spectra of phosphorus doped SiO₂ Films. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 23(3), 175-184.
- Hosakun, Y., Halász, K., & Horváth, M. (2017). ATR-FTIR study of the interaction of CO₂ with bacterial cellulose-based membranes. *Chemical Engineering. J*, 324, 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.029>.
- Ibrahim, M.M., Koschella, A., & Kadry, G. (2013). Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly (vinyl alcohol) membranes. *Carbohydrate polymers*, 95(1), 414-420. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.012>
- Kavousi, F., & Nikfarjam, N. (2019). Highly interconnected macroporous structures made from starch nanoparticle-stabilized medium internal pHase emulsion polymerization for use in cell culture. *Polymer*, 180, 121744. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121744>
- Khalofah, A. Ghramh, H. A. Al-Qthanin, R. N. & taief, B.L.(2022)The impact of NPK fertilizer on growth and nutrient accumulation in juniper (Juniperus procera) trees grown on fire-damaged and intact soils. *PLoS One*, 17(1), e0262685. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0262685>
- Khan, I., Singh, D., & Jat, B. L. (2017). Effects of biofertilizers on plant growth and yield characters of Pisum sativum L. *Adv. Res. J. Crop Improv*, 8(1), 99-108.
- Khan, M.A., Mingzhi, W., & Lim, B.K. (2008). Utilization of waste paper for an environmentally friendly slow-release fertilizer. *Indian Acad. Wood Science Journal*, 54, 158-161. <https://doi.org/10.1007/s10086-007-0924-6>
- Khan, M.B., Rafiq, R., Hussain, M., Farooq, M., & Jabran, K. (2012). Ridge sowing improves root system, pHosphorus uptake, growth and yield of Maize (*Zea Mays* L.) Hybrids. *Journal of Animal and Plant Sciences*. 2012; 22: 309–317.
- Kumar, A., Raj, K., & Padmapriya, P. (2020). Utilization of paper waste for the production of organic compost. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, e-ISSN: 2319-8753, p-ISSN: 2320-6710.
- Leonard, R.P. Richard P. (1982). *Method For Producing Fertilizer From Waste Paper* U.S. Patent No. 4,343,646. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- Malakouti, M. J., Ladan, S., & Tabatabaee, S. J. (2013). Nitrate content in the edible parts of vegetables: Origin, safety, toxicity limits and the prevalence of cancer in Iran. 93-122 p. *Nitrate in leafy vegetables: Toxicity and safety measures*. IK International Publishing House Pvt. Ltd. New Delhi, India.
- Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate polymers*, 86(3), 1291-1299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>
- Mohamed, M. A., Salleh, W. N. W., Jaafar, J., Asri, S. M., & Ismail, A. F. (2015). Physicochemical properties of "green" nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper. *Rsc Advances*, 5(38), 29842-29849. <https://doi.org/10.1039/c4ra17020b>
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Olad, A., Zebhi, H., Salari, D. (2018). Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Mater. Sci. Eng*, 90, 333-340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.083>
- Oss de la, MÁF, López-López, M., Torre, M. (2011). Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose. *TrAC, Trends Anal. Chem*, 30(11), 1740-1755. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.014>
- Rashidzadeh, A., & Olad, A. (2014). Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly (AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 114, 2698-278. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.010>
- Su, Y. Z., Zhao, W. Z., Su, P. X., Zhang, Z. H., Wang, T., & Ram, R. (2007). Ecological effects of desertification control and desertified land reclamation in an oasis-desert ecotone in an arid region: A case study in Hexi Corridor, northwest China. *Ecological Engineering*, 29(2), 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.10.015>
- Sun, D.P., Ma, B., Zhu, C.L. (2010). Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose. *J. Energ. Mater*, 28(2), 85-97. <https://doi.org/10.1080/07370650903222551>
- Tisdale, S.L., Nelson, W.L. (1956). *Soil fertility and fertilizers* New York, US: Macmillan. DOI: No. 631.422 T599s.
- Ullmann, A., Brauner, N., Vazana, S. (2013). New biodegradable organic-soluble chelating agents for simultaneous removal of heavy metals and organic pollutants from contaminated media. *J. Hazard. Mater*. 260, 676-688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.027>
- Umar Sh., Anjum, N.A. and Khan, N. A. (2013). (Eds.). *Nitrate in leafy vegetables: Toxicity and safety measures*. I. K. International Publishing House Pvt. Ltd. New Delhi, India. 208 p. ISBN 978-93-82332-21-3
- Van-Pham, D.T., Pham, T.Y.N., Tran, M.C. (2020). Extraction of thermally stable cellulose nanocrystals in short processing time from waste newspaper by conventional acid hydrolysis, *Mater. Res. Express*, 7(6), 065004. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9668>
- Venkatesh, M.S., Hazra, K.K., Ghosh, P.K., Khuswah, B.L., Ganeshamurthy, A.N., Ali, M. (2017). Long-term effect of crop rotation and nutrient management on soil-plant nutrient cycling and nutrient budgeting in Indo-Gangetic plains of India. *Arch Agron Soil Sci*. 2017; 63: 2007-2022. <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1320392>
- Yang, F., Zhao, M., Zheng, B., Xiao, D., Wu, L., & Guo, Y. (2012). Influence of pH on the fluorescence properties of graphene quantum dots using ozonation pre-oxide hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 25471-25479. <https://doi.org/10.1039/c2jm35471c>