

Research Article

Agricultural Engineering., 44(2) (2021)209-226
DOI: 10.22055/AGEN.2021.37496.1606

ISSN (P): 2588-526X
ISSN (E): 2588-5944

Production of urea slow-release fertilizer with extracted cellulose from some wastes (paper, palm and pistachios) and investigation of their structural, chemical and kinetic properties

N. Salari Bardsiri¹, M. Hejazi-Mehrizi^{2*}, H. Naghavi³, R. Behrooz⁴ and M. Fekri⁵

1. PhD Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Associate Prof., Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
3. Associate Prof., Department of Soil and Water Research, Kerman Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Kerman, Iran
4. Associate Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Marine Science, University of Tarbiat Modares, Noor, Mazandaran, Iran
5. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Received: 22 May 2021

Accepted: 28 July 2021

Abstract

Introduction: providing the food needed by the world's ever growing population has led to changes in cultivated areas, water resources, and the overuse of chemical fertilizers and consequent environmental pollution. Providing essential nutrients to the plant is one of the most important factors related to the optimum production of agricultural crops. In recent years, most of essential nutrients are provided through the natural fertility of the soil and chemical fertilizers. Today, one of the most important ways to increase soil fertility is the use of fertilizers. Consistent and excessive use of fertilizers such as nitrogen and phosphorus (in the form of ammonium salts, urea, nitrate or phosphate compounds) in recent years has caused problems in the agriculture and environment. In recent years, the efficiency of application of nitrogen, phosphate and potash fertilizers has been about 30-35, 18-20 and 35-40-40, respectively. This indicates that a large part of the fertilizer used remains in the soil or enters the aquatic ecosystems and negatively affects the natural balance and biodiversity of agricultural lands. Accordingly, to overcome these problems, it is necessary to use solutions such as better water and fertilizer management, change in the structure of fertilizers and the use of new technologies. One of the effective methods to overcome the problems of low efficiency of chemical fertilizers is to develop the controlled release fertilizers. Slow-release fertilizers can be a good way to overcome the problems expressed by common chemical fertilizers. Release control fertilizers are usually prepared using the coating method and reducing the solubility of water-soluble fertilizers by creating a physical barrier. The biggest problem with slow release fertilizers is their high production cost. Therefore, it is necessary that the fertilizers covering chemical fertilizers be economical and compatible with the environment and have desirable coating properties. Nanocomposites are among the polymer coatings that have received much attention in recent research. Among the many materials used to form nanocomposites, polysaccharides such as cellulose, starch for economic reasons, biocompatibility, non-toxic and biodegradable are widely used compared to synthetic polymers.



Despite many studies in the field of fertilizer production, the use of slow release fertilizers as a source of required nutrients and also the use of hydrophilic and hydrophobic polymers such as pure cellulose compounds with conventional fertilizers have not been studied. The need for this research is to use cellulose from agricultural waste in slow release of chemical fertilizers in order to increase the efficiency of fertilizers, prevent its overuse in agriculture, and also waste agricultural waste around orchards. In this study, cellulose compounds were extracted from paper, palm and pistachio branch and these cellulose compounds were then used to slow the release of urea fertilizers.

Materials and Methods: First, the sufficient amounts of pruned wastes from branch of palm, pistachio, and paper waste, were collected from agricultural regions in Kerman Province; then they were transferred to the laboratory of Kerman Agricultural Research Center. After washing and drying, the samples were ground. In the next step, 10 g of each of the air-dried cellulosic sources was passed through a 60-mesh sieve in an Erlenmeyer flask with 200 ml of 1% NaOH solution for 1 h. Then, it was entirely washed with distilled water and the resulting contents in the Erlenmeyer flask were re-boiled along with a mixture containing 300 ml of 80% acetic acid plus 30 ml of 67% nitric acid for 30 min at 120°C. At the end of the reaction time and partial cooling of the mixture, the cold distilled water was added to the reaction mixture and the resulting cellulose pastes were then washed thoroughly with distilled water until reaching the neutral pH. At the end, the samples were air-dried. Finally, the cellulose samples were washed with distilled water and air dried. In the second stage, slow release of urea fertilizer with cellulose from palm wastes in a ratio of 1 to 2 (fertilizer to cellulose) was made and they were made in the form of small tablets. Nitrogen release kinetics from these fertilizers in soil up to 90 days were measured and kinetic equations were also investigated.

Results and Discussion: After cellulose extraction of wastes, FTIR device was used to identify the extracted celluloses and compare them with Sigma Aldrich pure cellulose. The peaks obtained from the FTIR apparatus were similar to the pure cellulose peaks. The yield of extracted cellulose in the form of paper waste was 70% > palm branch 33% > branch of pistachio 28%. In the second stage, the extracted cellulose was used to cover urea fertilizer in a ratio of 1 to 2 (urea fertilizer to cellulose) and the desired fertilizer was made in the form of small tablets with diameter of 0.5 cm and height of 2 cm. The SEM scanning electron microscope was used to study the structure of the manure. Microscopic images showed that the urea fertilizer placed as white spherical particles around the cellulose rod particles, indicating that the urea fertilizer particles adhered to the cellulose particles without any adhesive. The FTIR diagram of the fertilizer showed that the shift of the diagram upwards at the common wavelengths in urea and pure cellulose and a strong physical bond is established between them. Nitrogen release kinetics for all treatments that were less than pure urea fertilizer and significant differences observed between treatments and pistachio branch cellulose caused a slower release of urea fertilizer. The kinetic equation of the power function was selected as the best model for fitting the kinetic data.

Conclusion: based on our results, the wastes used in this study show a high ability for cellulose extraction and the production of slow-release urea fertilizers.

Key words: Cellulose, urea fertilizer, slow release fertilizer, wastes.

ساخت کود کند رهای اوره بر پایه سلولز استخراجی از برخی ضایعات (کاغذ، خرما و پسته) و بررسی ویژگی‌های ساختاری، شیمیایی و سینتیکی آنها

نجمه سالاری بردسیری^۱، مجید حجازی مهریزی^{۲*}، هرمزد نقوی^۳، ربیع بهروز^۴ و مجید فکری^۵

- ۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
- ۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
- ۳- دانشیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان کرمان، کرمان، ایران
- ۴- دانشیار گروه علوم صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران
- ۵- استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۱

پذیرش نهایی: ۱۴۰۰/۰۵/۰۶

کلمات کلیدی:

سلولز،
کود اوره،
کود کندرها،
ضایعات،

* عهده دار مکاتبات

Email: mhejazi@uk.ac.ir

چکیده

نیاز به تأمین غذای مورد نیاز جمعیت جهان و کارایی پایین کودهای شیمیایی سبب استفاده بیش از حد کودهای شیمیایی شده است. یکی از روش‌های مؤثر جهت غلبه بر کارایی پایین کودهای شیمیایی، توسعه کودهای کندرها می‌باشد و پلی‌مرهای زیستی مانند سلولز مناسب‌ترین ترکیبات جهت ساخت کودهای کندرها می‌باشند. در این پژوهش، سلولز از سه نوع ضایعات شامل شاخه‌های درخت پسته، خوشه خرما و همچنین از کاغذ استخراج گردید. برای شناسایی سلولز استخراج شده با سلولز خالص، از روش طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. پس از استخراج سلولز، کودهای کندرها اوره به نسبت ۲ به ۱ (سلولز به اوره) به صورت قرص تولید و ویژگی‌های آنها با استفاده از میکروسکوپ SEM و FTIR شناسایی شد. جهت ارزیابی کودهای کندرها در آزاد کردن نیتروژن، سینتیک آزادسازی نیتروژن در ۹۰ روز در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار در گلخانه مرکز تحقیقات کشاورزی کرمان بررسی شد. بازده استخراج سلولز برای کاغذ ۷۰ درصد، خوشه خرما ۳۳ درصد و شاخه پسته ۲۸ درصد بدست آمد. همچنین نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داد که کود اوره به صورت ذرات سفید کروی اطراف ذرات میله‌ای سلولز قرار گرفته‌اند. روند سینتیک آزادسازی نیتروژن برای تمام تیمارها کمتر از کود اوره خالص بود و بین تیمارها تفاوت معنی‌داری مشاهده و سلولز شاخه پسته باعث رهش کندتر کود اوره شده است. معادله سینتیک تابع توانی به عنوان بهترین مدل برای برازش داده‌های سینتیکی انتخاب شد. ضایعات مورد مطالعه در این پژوهش قابلیت بالایی جهت تولید سلولز خالص برای کندرها کردن کود اوره دارا می‌باشند.

مقدمه

در سال‌های اخیر، کاربرد مداوم و بیش از حد کودهای شیمیایی نیتروژنه و فسفات‌ها سبب بروز مشکلاتی در کشاورزی و محیط زیست شده است (۱۲ و ۳۲). از این دسته از مشکلات می‌توان به افزایش و تجمع نترات در میوه و سبزیجات، افزایش مقادیر نترات و فسفات در آب‌های سطحی و زیرزمینی، بروز شرایط آب تباهی^۱، کاهش تنوع زیستی در زیست‌بوم‌های^۲ آبی و خاکی و افزایش احتمال بروز اثرات گلخانه‌ای نام برد (۱۷ و ۴۲). کارایی^۳ استفاده از کودهای نیتروژنه، فسفات و پتاسه به ترتیب در حدود ۳۰-۳۵، ۱۸-۲۰ و ۳۵-۴۰ درصد برآورد شده است (۲۲ و ۳۶). این موضوع بیانگر آن است که بخش زیادی از کودهای مصرف شده در خاک باقی مانده و یا به اکوسیستم‌های آبی وارد شده و تعادل طبیعی و تنوع زیستی^۴ اراضی کشاورزی را دستخوش تغییرات نامطلوب می‌کند (۲۹ و ۴۳). بر همین اساس لازم است تا راهکارهایی نظیر مدیریت بهینه کود، تغییر در ساختار کودها و استفاده از فناوری‌های جدید جهت افزایش کارایی کودهای مصرفی و کاهش آلودگی‌های زیست محیطی به کار گرفته شود. کودهای کندرها^۵ می‌توانند روشی مناسب برای غلبه بر مشکلات بیان شده کودهای رایج شیمیایی باشند (۳۰ و ۴۶). کودهای کندرها معمولاً با استفاده از روش پوشش دهی، تهیه شده و از طریق ایجاد یک مانع فیزیکی، سبب کاهش سرعت حلالیت کودهای محلول در آب می‌شوند (۲، ۷ و ۳۷).

تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید کودهای کندرها ارائه شده است که رایج‌ترین و مناسب‌ترین آن‌ها روش پوشش دادن کود به روش فیزیکی با پوشش‌های مختلفی نظیر گوگرد و پلیمرها می‌باشد که از آن جمله می‌توان به اوره با پوشش گوگردی اشاره کرد (۱۶ و ۱۹).

بزرگ‌ترین مشکل کودهای کندرها، هزینه بالا در تولید آن‌ها است، بنابراین لازم است مواد پوشاننده کودهای شیمیایی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه و همچنین دارای صفات پوشانندگی مطلوب و سازگار با محیط زیست باشند (۱۰، ۳۸). از جمله مواد پوششی پلیمری که اخیراً توجه زیادی در تحقیقات به خود جلب کرده‌اند، نانوکامپوزیت‌ها می‌باشند (۸ و ۱۱). در میان مواد متعدد استفاده شده برای تشکیل نانوکامپوزیت‌ها، پلی-ساکاریدهایی مانند سلولز، نشاسته و کیتوزان در مقایسه با پلیمرهای صنعتی، از نظر اقتصادی، سازگاری با محیط زیست، غیرسمی و تجزیه پذیر بودن کاربرد زیادی دارند (۳۳ و ۴۰).

سلولز، پلیمری طبیعی با وزن مولکولی بالا است که در اسکلت گیاهان به همراه همی سلولز قرار دارد که ماده ای پلی ساکاریدی غیرشاخه دار می‌باشد. همچنین فراوان‌ترین ماده آلی بر روی کره زمین محسوب می‌شود که حدود ۱۰^{۱۱} تن در سال از درختان تولید می‌گردد (۱۵ و ۴۱). با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد سلولز و ارزش بالای این ماده، پژوهش‌های زیادی در ارتباط با استخراج آن از ضایعات کشاورزی نظیر ساقه پنبه (۴۶)، ضایعات نخل (۲۷) و ساقه درخت موز (۳) انجام شده است. سلولز استخراج شده از این پسماندها، کاربردهای فراوانی در صنایع دارویی، نانوفناوری، کاغذ، نساجی، نظامی، کشاورزی و نظایر آن‌ها داشته است (۱۳ و ۳۶). کیا او و همکاران^۶ (۲۸) از پلیمر نشاسته ذرت، سیب زمینی و کاساوا برای پوشش داخلی کود اوره و از اتیل سلولز به عنوان پوشش داخلی در جهت کندرها نمودن کود اوره استفاده کردند. نتایج آن نشان داد که این پلیمرها به طور مؤثر توانستند میزان هدر رفت کود اوره را کاهش دهند.

علی‌رغم وجود مطالعات زیاد در ساخت کودها، در زمینه به کارگیری کودهای کندرها به عنوان منبع تأمین

-
- 1- Eutrophication
 - 2- Ecosystem
 - 3- Efficiency
 - 4- Biodiversity
 - 5- Slow Release

6- Qiao et al.

مقطر شستشو داده شدند. در پایان، نمونه‌ها هوا خشک شد و بازده استخراج این سه نوع سلولز، با توجه به مقدار اولیه با معادله ۱ محاسبه شد (۳۹).

به منظور شناسایی گروه‌های عامل سلولزهای استخراج شده و مقایسه آن‌ها با سلولز خالص تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ، از دستگاه‌های FTIR (مدل TENSOR 27، ساخت کشور آلمان) استفاده شد.

$$(1) \quad \text{وزن سلولز خشک استخراج شده} = \frac{\text{وزن خشک ماده اولیه}}{\text{بازده سلولز استخراج شده}} * 100$$

ساخت کود کندرها اوره با سلولز ضایعات کشاورزی و کاغذ

اوره با آب مقطر به نسبت ثابت ۱ به ۲۰ با هم مخلوط شد به گونه‌ای که عمل مخلوط شدن توسط شیکر با دور rpm ۱۱ به مدت ۵ دقیقه انجام گرفت تا آب تمام دانه‌های اوره را خیس نماید و اوره یونیزه گردد. در مرحله بعد، سلولز استخراج شده از ضایعات کشاورزی با نسبت ۱ به ۲ (اوره به سلولز) به ارلن حاوی کود اوره مورد نظر اضافه و عمل مخلوط شدن این ترکیب توسط شیکر با دور rpm ۱۱ به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت و سپس در دمای محیط خشک شدند (۲۶ و ۳۱). جهت تعیین گروه‌های عامل کودهای آماده شده از دستگاه FTIR (مدل TENSOR 27، ساخت کشور آلمان) و میکروسکوپ الکترونی SEM (مدل Camscan MV2300) استفاده شد.

سینتیک آزادسازی نیتروژن از کودهای کندرها

برای بررسی سینتیک آزادسازی نیتروژن از کود اوره و کود کندرها ساخته شده از ضایعات (کاغذ، خرما و پسته)، مقدار ۵۰ گرم خاک در ظرف‌های کوچک پلاستیکی ریخته و سپس با توجه به مقدار درصد نیتروژن اولیه خاک و رساندن مقدار کمبود به سطح بهینه (۳۷۸ میلی گرم بر کیلوگرم خاک)، مقدار ۰/۰۴۵ گرم از کود کند رهش ساخته شده و ۰/۰۱۵ گرم از کود اوره خالص

کننده عناصر غذایی مورد نیاز و همچنین در زمینه به-کارگیری پلی‌مرهای زیستی تجزیه‌پذیر آبدوست و آبگریز مانند ترکیبات سلولزی خالص، با کودهای رایج مطالعات کمی انجام شده است. در استان کرمان طبق آمار سازمان جهاد کشاورزی ایران (۱۳۹۷)، حدود ۲۱۲ ۰۰۰ هکتار درخت پسته و ۲۷۷۲۷ هکتار درخت خرما وجود دارد (۴). سالانه هرس درخت خرما و پسته انجام می‌شود که مقادیر بالایی از ضایعات آن‌ها در باغات رها می‌شود. همچنین سالانه حدود ۱۰۰ هزار تن ضایعات قابل بازیافت کاغذ در کشور وجود دارد (۱) که می‌توان از این ضایعات مورد نظر برای استخراج سلولز و ساخت کود کندرها استفاده کرد. در این تحقیق، از ترکیبات سلولزی موجود در ضایعات کشاورزی، شاخه درخت پسته، خرما، همراه با ضایعات استخراج شده از کاغذ جهت کند رها کردن کود اوره استفاده شد.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش، در ابتدا مقادیر قابل توجهی از شاخه‌های هرس شده درخت پسته، خرما و ضایعات کاغذ از مناطق مختلف شهرستان بردسیر و بم در استان کرمان جمع‌آوری و به آزمایشگاه مرکز تحقیقات کشاورزی استان کرمان انتقال داده شد. پس از شستشو و خشک شدن، نمونه‌های مورد نظر آسیاب شدند. سپس ۱۰ گرم از هر کدام از منابع سلولزی از الک ۶۰ مش یا ۲۵۰ میکرون عبور داده و در درون ارلن با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱٪ هیدروکسید سدیم به مدت یک ساعت جوشانده شدند. آنگاه با آب مقطر به طور کامل شستشو و محتوی بدست آمده در داخل ارلن به همراه مخلوط حاوی ۳۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۸۰٪ به اضافه ۳۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۷٪، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد دوباره جوشانده شد. پس از پایان زمان واکنش و سرد شدن نسبی مخلوط، به آن آب مقطر سرد اضافه و سپس خمیرهای سلولزی بدست آمده تا رسیدن به پ-هاش حدود خنثی به طور کامل با آب

۶۰، ۷۵ و ۹۰ روز، سینتیک نیتروژن آزاد شده در خاک با دستگاه کج‌لداال اندازه گیری و مدل‌های سینتیک (جدول ۱) بررسی شدند. این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار انجام و نمودار آزاد-ساز نیتروژن رسم و مدل‌های سینتیک آزادسازی در داده‌های به دست آمده برازش شدند.

برای مقایسه به خاک‌های مورد نظر اضافه و رطوبت خاک‌ها در ۵۰ درصد ظرفیت زراعی مزرعه نگه داشته شدند. ظرف‌های نمونه به مدت ۹۰ روز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انکوباسیون و کمبود رطوبت در هر مرحله با اضافه کردن آب در حد ۵۰ درصد ظرفیت زراعی مزرعه حفظ شد. در زمان‌های ۱، ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵،

جدول (۱) مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در این مطالعه
Table (1) The kinetic models used in this study

پارامترها parameters	معادله equations	مدل سینتیکی Kinetic models
$k_0 = \text{ثابت سرعت مرتبه صفر (mg q Kg}^{-1} \text{ h}^{-1})$	$q_t = q_0 - k_0 t$	مرتبه صفر Zero order
$K_1 = \text{ثابت سرعت مرتبه اول (h}^{-1})$	$\text{Ln}q_t = \text{Ln}q_0 - k_1 t$	مرتبه اول Frst order
$K_2 = \text{ثابت سرعت مرتبه دوم (mg q Kg}^{-1})^{-1}$	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	مرتبه دوم seconde order
$K_3 = \text{ثابت سرعت مرتبه سوم (mg q Kg}^{-1})^{-2} \text{ h}^{-2}$	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	مرتبه سوم third order
$K_p = \text{ثابت سرعت پخشیدگی (mg q Kg}^{-1})^{-0.5}$	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیک parabolic
$a = \text{ثابت سرعت واجذب اولیه عنصر (mg q Kg}^{-1} \text{ h}^{-1})$ $b = \text{ثابت سرعت واجذب عنصر (mg q Kg}^{-1})^{-1}$	$\text{Ln}q_t = \text{Ln}a + b \text{Ln}t$	دو نایته (تابع توانی) power function
$\alpha_s = \text{ثابت سرعت واجذب اولیه عنصر (mg q Kg}^{-1} \text{ h}^{-1})$ $\beta_s = \text{ثابت سرعت واجذب عنصر (mg q Kg}^{-1})^{-1}$	$q_t = 1/\beta_s \text{Ln}(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \text{Ln}t$	الویچ ساده شده Elovich

نتایج و بحث

بازده استخراج سلولزها

بعد از استخراج سلولز از ضایعات و خشک شدن کامل آن‌ها در محیط آزمایشگاه، سلولز به شکل پودر تبدیل و مقدار بازده سلولز خالص استخراج شده، محاسبه شد. بر اساس نتایج حاصل، بازده سلولز استخراج شده به ترتیب برای کاغذ ۷۰ درصد، خوشه خرما ۳۳ درصد و شاخه پسته ۲۸ درصد اندازه گیری شد. ماندال و چاکرابارتی^۱ (۲۳) در مطالعات خود در بررسی استخراج سلولز از ضایعات مختلف کشاورزی به این نتیجه رسیدند که بازده سلولز خالص استخراج شده در کاه گندم ۳۲-۲۸ درصد، در کاه برنج ۳۵-۳۰ درصد و در برگ خرما ۳۰-۲۰ درصد است. دلیل تفاوت در بازده استخراج سلولز از ضایعات به نوع گیاه و میزان چوبی و غیر چوبی بودن دیواره سلولزی مرتبط می‌باشد.

بررسی سلولزهای استخراج شده با دستگاه FTIR

تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون قرمز یکی از پرکاربردترین روش‌ها در شناسایی کیفی مولکول‌های مختلف، تعیین ساختار مولکولی گونه مختلف (مخصوصاً گونه‌های آلی) و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار یک گونه می‌باشد (۵ و ۲۰). بر اساس نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز^۲، طیف‌های مشاهده شده در سلولز استخراج شده از ضایعات با طیف‌های نمونه سلولز خالص شرکت سیگما آلدریچ شباهت داشتند (شکل ۱). طیف مشاهده شده در محدوده 3200 تا 3600 cm^{-1} مرتبط با گروه‌های H-O، طیف مشاهده شده در محدوده 2900 - 2930 cm^{-1} مرتبط با گروه‌های متقارن و نامتقارن C-H، طیف موجود در محدوده طول موج 1643 cm^{-1} در ارتباط با جذب آب توسط سلولز و طیف 1372 cm^{-1} و 1430 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل C-H بود (۹). مقایسه طیف‌های هر سه نمونه سلولز با سلولز خالص مورد نظر نشان می‌دهد که سلولزهای

استخراجی طیف‌های مشابهی با یکدیگر و با سلولز خالص دارند و صحت ماده استخراجی را تأیید می‌کند.

بررسی ساختار کود اوره پوشش دار شده با سلولز

ضایعات با تکنیک FTIR

جهت بررسی ویژگی‌های شیمیایی کودهای کندرها تولیدی، از تکنیک FTIR استفاده شد. شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نمودارهای FTIR مربوط به سلولز خالص ضایعات (کاغذ، خرما و پسته)، کود کندرها ساخته شده با سلولز آن‌ها و طیف کود اوره خالص را نشان می‌دهند. همان‌طور که در نمودار FTIR کود اوره خالص نشان داده شده است، باندهای جذبی قوی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن NH_2 بالای 3000 تا 3500 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. به دلیل الکترون‌دهندگی (اثر رزونانس) NH_2 از دو طرف به گروه کربونیل، باند جذبی این گروه عاملی به اعداد موجی پایین‌تر کشیده می‌شود به طوری که در کود اوره طیف کربونیل در 1690 cm^{-1} ظاهر شده است (۴ و ۳۰). در طیف کود اوره خالص باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی NH_2 پهن‌تر می‌باشد و در اعداد موجی بالا ظاهر می‌شود. همین‌طور باندهای جذبی گروه کربونیل و خمشی NH_2 در هم ادغام شده و در مجموع طیف پهن‌تری به وجود آورده است. ارتعاشات خمشی C-N هم در ناحیه 1453 cm^{-1} ظاهر شده است (۲۴ و ۳۱).

طیف مربوط به کودهای کندرهای تولیدی نشان داد که طیف ناحیه 3500 مربوط به گروه‌های NH_2 ، طیف 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات NH، طیف 1690 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل و طیف 1457 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-N کود اوره می‌باشد. پهن شدن نمودار به سمت بالا در این طول موج‌های گفته شده در نمودار FTIR کود کندرها شده با ضایعات، نشان می‌دهد که ساختار شیمیایی کود اوره و سلولزها تغییر چندانی نکرده و پیوند فیزیکی بین آن‌ها برقرار شده است. محرمی و سپهریان آذر^۳ (۲۵) در مطالعه خود در بررسی استفاده از پلیمرهای

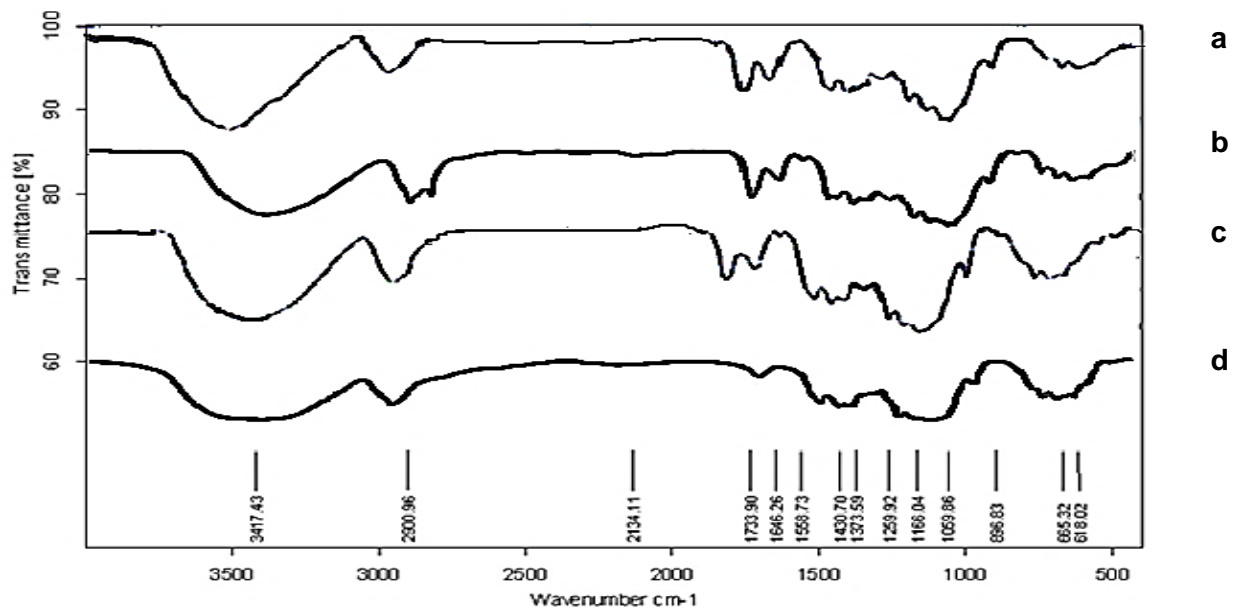
1- Mandal and Chakrabarty

2- FTIR

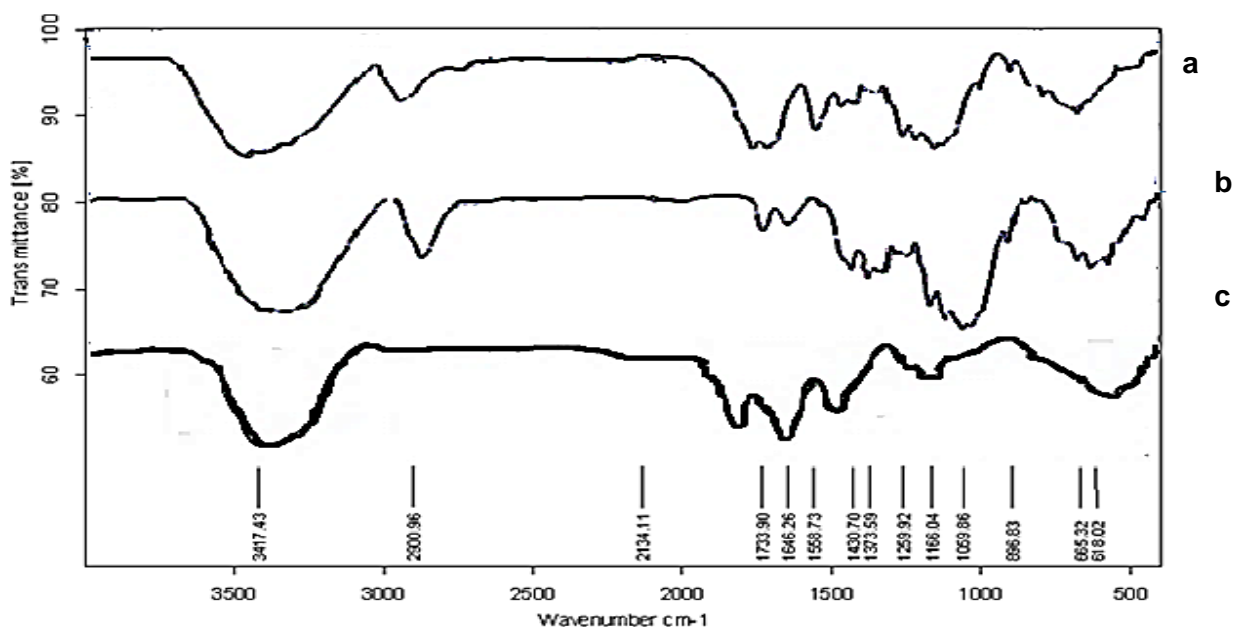
3- Moharrami and Seprehrianazar

گروه کربونیل و C-N به سمت اعداد موجی بالا تمایل پیدا کرده اند و طیف‌های پهن تری را بوجود آورده اند.

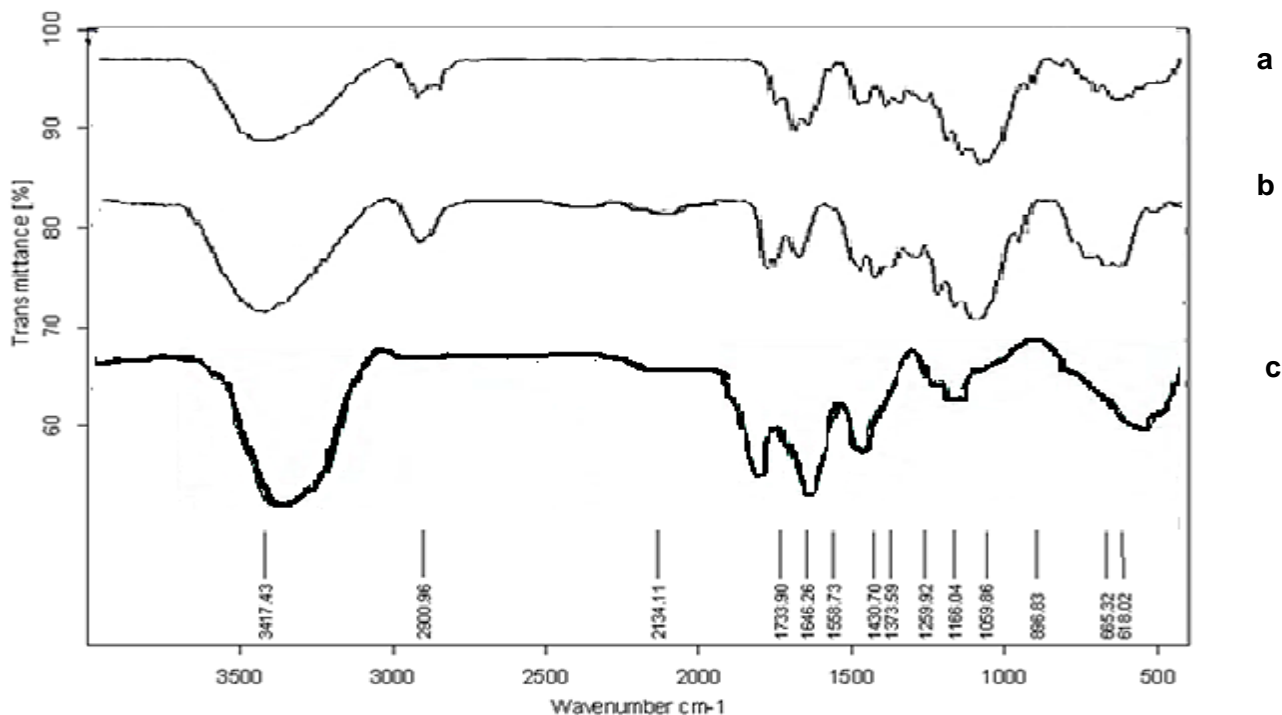
پلی آلایل آمین هیدروکلرید در کندرها کردن کود اوره به این نتیجه رسیدند که طیف‌های FTIR کود اوره هیچ تغییری نکرده است و فقط طول موج‌های باندهای NH_2



شکل (۱) طیف FTIR سلولز ضایعات (a- کاغذ، b- خوشه خرما، c- شاخه پسته و d- نمونه سلولز خالص شرکت سیگما آلدریج)
Figure (1) FTIR spectra of palm wastes cellulose (a- paper b- palm branch, c- pistachio branch, d- Sigma Aldrich's pure cellulose)

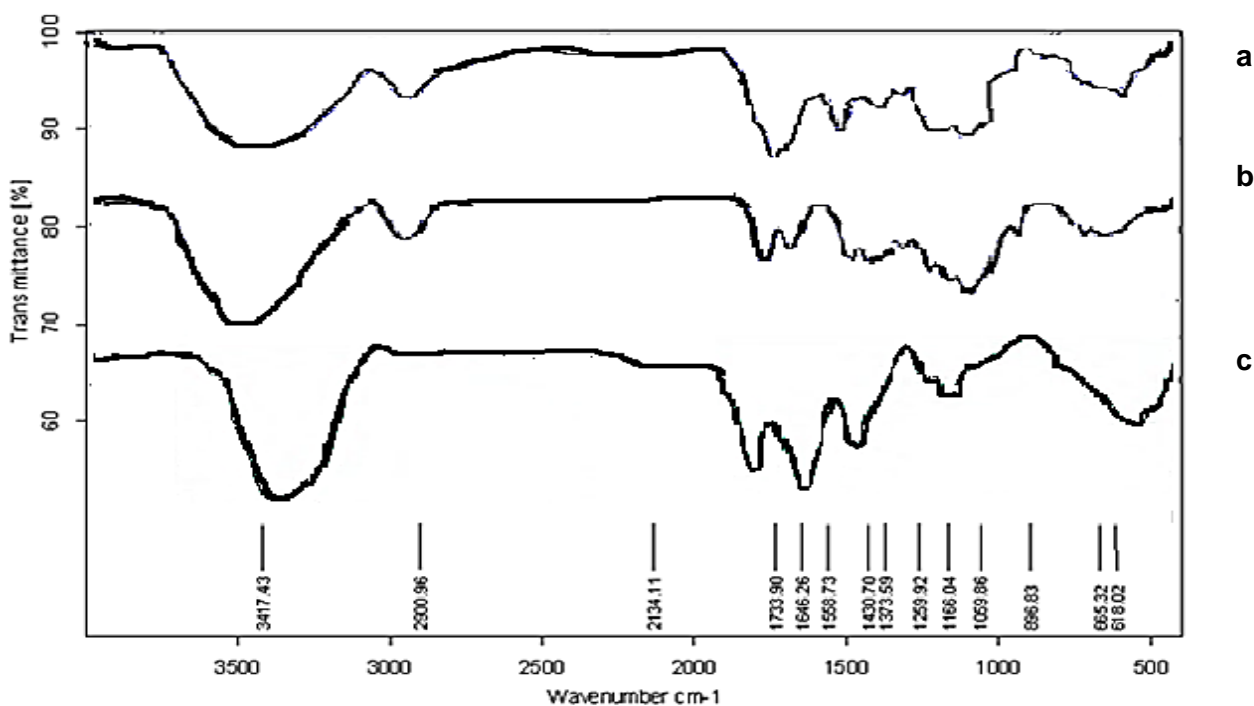


شکل (۲) طیف FTIR (a- کود اوره کندرها شده با سلولز ضایعات کاغذ، b- سلولز ضایعات کاغذ و c- کود اوره خالص)
Figure (2) FTIR spectra (a- Slow-release urea fertilizers with paper wastes cellulose, b- Paper wastes cellulose c- Pure urea fertilizers)



شکل (۳) طیف FTIR (a- کود اوره کندرها شده با سلولز خوشه خرما، b- سلولز خالص خوشه خرما و c- کود اوره خالص)

Figure (3) FTIR spectra (a- Slow-release urea fertilizers with palm branch cellulose, b- Palm branch cellulose c- Pure urea fertilizers)



شکل (۴) طیف FTIR (a- کود اوره کندرها شده با سلولز شاخه پسته، b- سلولز شاخه پسته و c- کود اوره خالص)

Figure (4) FTIR spectra (a- Slow-release urea fertilizers with pistachio branch cellulose, b- Pistachio branch cellulose, c- Pure urea fertilizers)

الکترونی SEM به صورت کروی و شکل ذرات لیگنوسلولزی به صورت میله‌ای است.

سیستیک آزادسازی نیتروژن از کود اوره و کودهای کندرها ساخته شده از ضایعات

شکل ۸ مقدار تجمعی آزادسازی نیتروژن کل، از کود اوره و تیمار شاهد و تیمار کودهای اوره کند رهش شده با ضایعات مورد نظر را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، در تمام تیمارها سرعت آزاد شدن نیتروژن کل در ابتدا با شیب زیادی انجام شده و سپس با گذشت زمان از سرعت آن کاسته و در آخر ثابت می‌شود. این آزادسازی دو فازی مشخص کننده فرایند تحت کنترل پخشیدگی نیتروژن می‌باشد. ون و همکاران^۴ (۴۴) گزارش کردند که جذب و آزادسازی آمونیوم از مواد مختلف در ابتدا به تندی افزایش و پس از مدتی افزایش کمی می‌یابد و در نهایت ثابت می‌شود. این دانشمندان این نوع آزادسازی را به دلیل دو فاز مشخص کننده فرایند تحت کنترل پخشیدگی آمونیوم بیان کردند.

میزان آزاد سازی نیتروژن در تمام کودهای کندرها ساخته شده در تمام زمان‌ها کمتر از نمودار کود اوره خالص بود و این نشان می‌دهد که سلولزها به خوبی باعث کندرها شدن نیتروژن از کودهای مورد نظر شده‌اند. بین تیمارها تفاوت معنی‌دار و از بین سلولزهای مورد نظر، سلولز شاخه پسته باعث رهش کندتر کود اوره شده است و مقدار نیتروژن کمتری را در طول زمان، نسبت به دو سلولز دیگر رها کرد.

ابراهیم و جبریل^۵ (۱۶) اثر موم و رزین را در کندرها کردن نمک‌های مختلف از جمله نترات پتاسیم مطالعه و گزارش کردند زمانی که موم و رزین تماماً استفاده شوند، آزادسازی عناصر کمتر شده در حالی که در نمونه‌های بدون موم، سرعت آزادسازی عناصر بسیار بیشتر بود.

بررسی کود اوره پوشش دار شده با سلولز ضایعات، توسط میکروسکوپ الکترونی SEM^۱

پس از ساخت کودهای کندرها اوره با ضایعات کشاورزی مورد نظر، برای مشاهده میزان پوشش دار شدن کودها و بررسی ویژگی ساختاری آن‌ها، مقدار کوچکی از قرص کودی، نمونه برداری و سپس نمونه‌های مورد نظر زیر میکروسکوپ الکترونی SEM مورد بررسی قرار گرفتند. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، از مناسب‌ترین وسایل در دسترس برای آزمایش و آنالیز مورفولوژی و شناسایی ترکیبات شیمیایی است. توانایی SEM برای بررسی سطح مواد بی‌نظیر بوده و حائز برتری‌های فراوانی نسبت به میکروسکوپ‌های نوری می‌باشد. در واقع این میکروسکوپ یکی از روش‌های تولید تصاویر با روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است (۲۰).

در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ نمونه تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سلولز خالص ضایعات کشاورزی مورد نظر و تصاویر کود کندرها ساخته شده با سلولز این ضایعات نشان داده شده است. ذرات سلولز خالص به صورت ذرات میله‌ای جداگانه کنار هم قرار گرفته‌اند ولی وقتی سلولز و کود اوره با هم مخلوط می‌شوند ذرات کود به صورت ذرات پودری سفید رنگی اطراف ذرات سلولز که به صورت میله‌ای است می‌چسبند و ذرات میله‌ای سلولز به هم نزدیک و فشرده می‌شوند. سلولز به دلیل ساختارش، خاصیت چسبندگی خوبی برای جذب ذرات کودی دارد، به طوری - که وقتی از سلولز برای پوشش دار کردن کود استفاده شود، دیگر نیازی به استفاده از چسب‌هایی مانند رزین نخواهد بود. کوتسنکو و همکاران^۲ در بررسی اهمیت سلولزهای گیاهی بیان داشتند که سلولز خاصیت چسبندگی خوبی دارد (۲۱). بهین و صادقی^۳ (۶) با بررسی امکان استفاده از ضایعات لیگنین در کندرها کردن کود اوره به این نتیجه رسیدند که شکل ذرات کود اوره در زیر میکروسکوپ

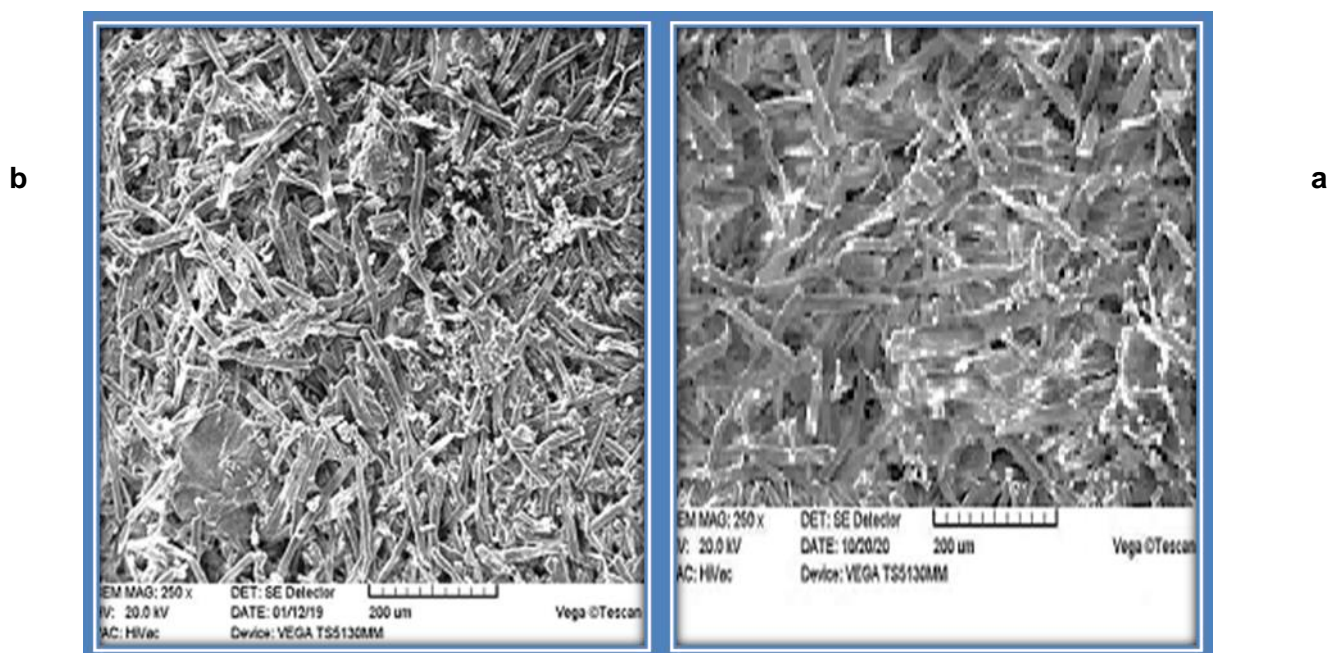
1- Scanning Electron Microscope

2 Kutsenko *et al.*

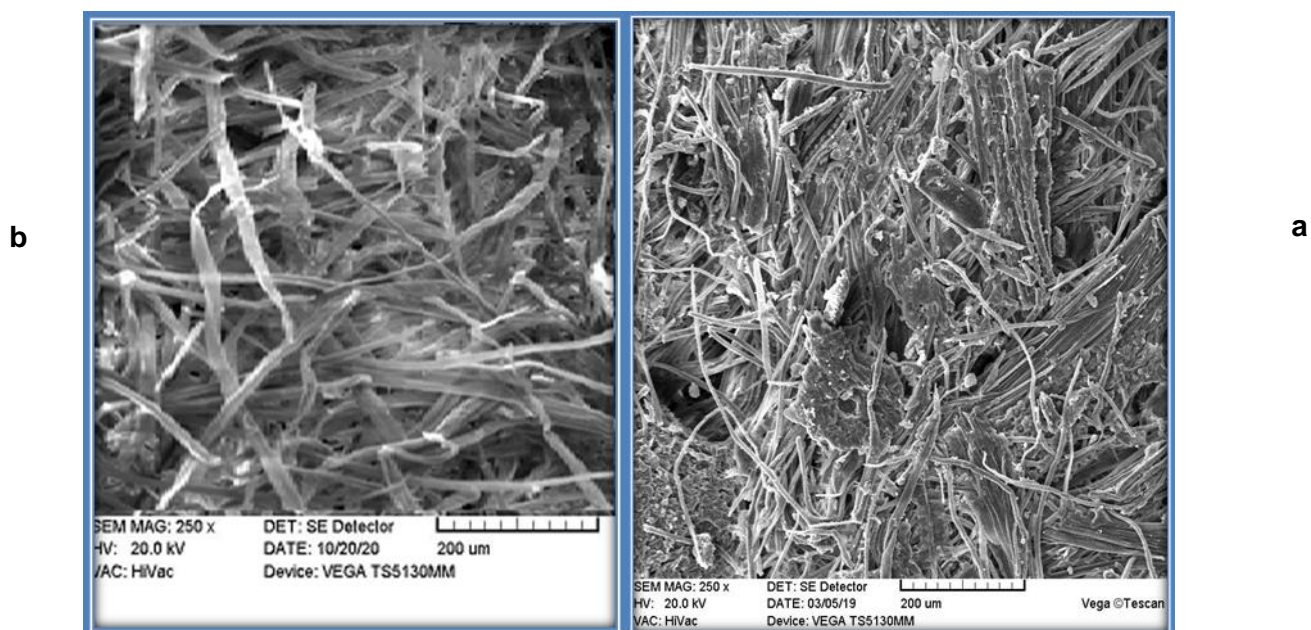
3- Behin and Sadeghi

4- Wen *et al*

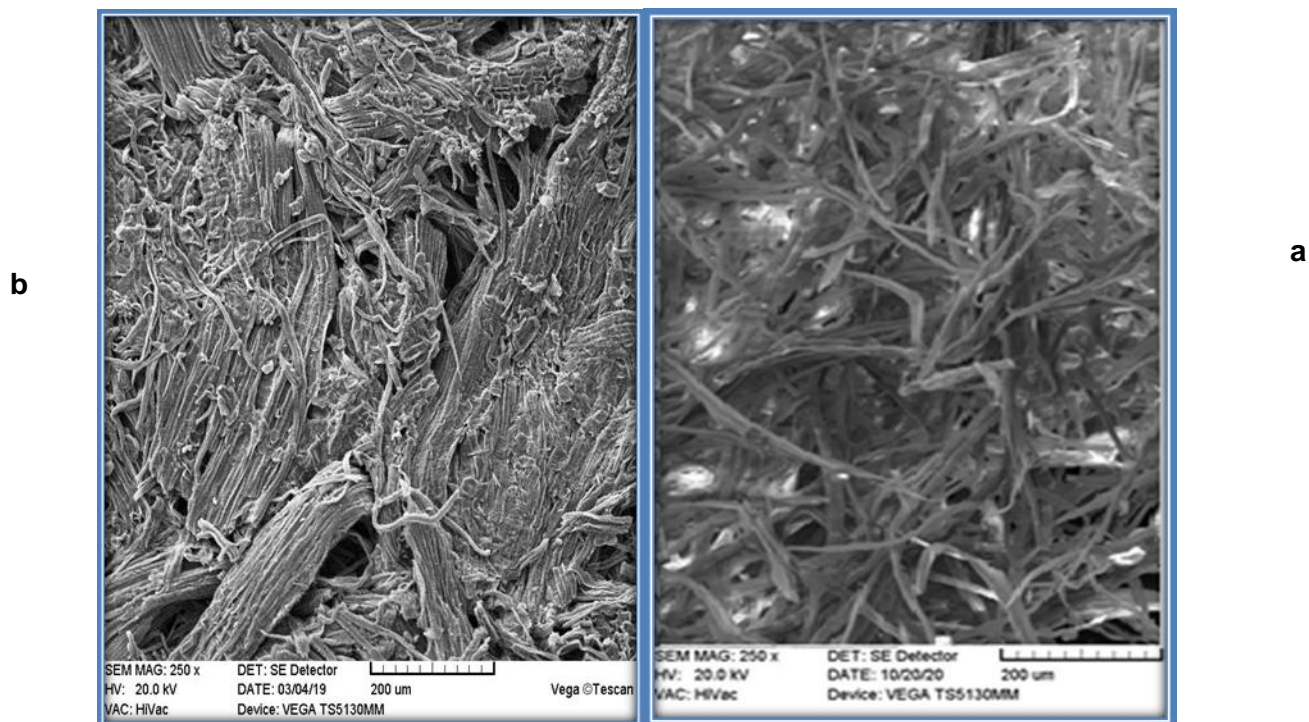
5- Ibrahim and Jibril



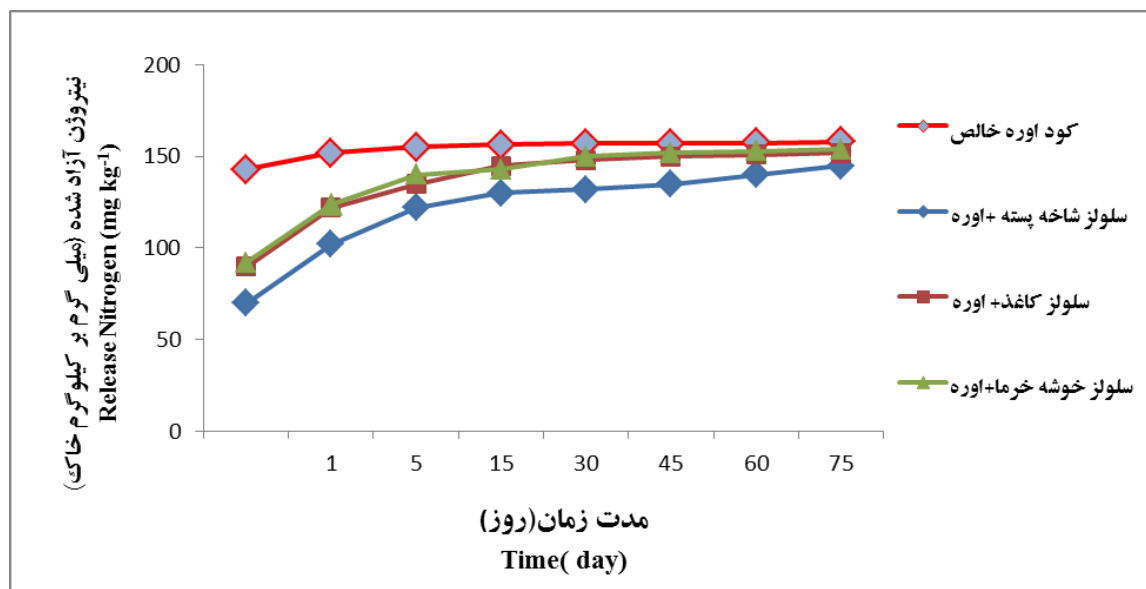
شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM (a- سلولز کاغذ، b- کود کندرهای اوره با سلولز کاغذ)
 Figure (5) SEM images (a- cellulose isolated from Paper wastes, b- urea slow-release fertilizer prepared with paper wastes cellulose)



شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM (a- سلولز خوشه خرما، b- کود کندرهای اوره با سلولز خوشه خرما)
 Figure (6) SEM image (a- cellulose isolated from Palm branch, b- urea slow-release fertilizers with palm branch cellulose)



شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM (a- سلولز شاخه پسته، b- کود کند ره‌ای اوره با سلولز شاخه پسته)
 Figure (7) SEM image (a- cellulose isolated from pistachio branch, b- urea slow -release fertilizers with pistachio branch cellulose)



شکل (۸) سینتیک نیتروژن آزاد شده از کود اوره و کودهای اوره کند ره‌ای تهیه شده با سلولز استخراجی از ضایعات کاغذ، خوشه خرما، شاخه پسته

Figure (8) kinetics of released N from urea fertilizer and slow-release urea fertilizer prepared with extracted cellulose from paper waste, palm branch, pistachio branch

دهنده افزایش سرعت جذب فسفر و نیتروژن توسط جذب است که مطلوب و حائز اهمیت است.

دانشمندان سینتیک آزادسازی عناصر غذایی مختلفی را در خاک‌ها مطالعه کرده و دریافته‌اند که معادله‌های تابع توانی و الویچ^۱ بهترین مدل‌های توصیف کننده آزادسازی عناصر غذایی نیتروژن، پتاسیم، روی و مس می‌باشند. (۱۴، ۱۸).

بررسی مدل‌های سینتیک آزادسازی نیتروژن از کودهای کند رهش مورد نظر

مدل‌های سینتیک مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، پخشیدگی پارابولیکی، تابع توانی و الویچ^۱ ساده شده بر داده‌ها برازش شد (جدول ۲). با توجه به مقدار ضریب تشخیص R^2 و خطای معیار تخمین SE، معادلاتی که دارای بیشترین مقادیر R^2 و کمترین مقادیر SE بودند به عنوان بهترین مدل‌های توصیف کننده آزادسازی نیتروژن انتخاب شدند.

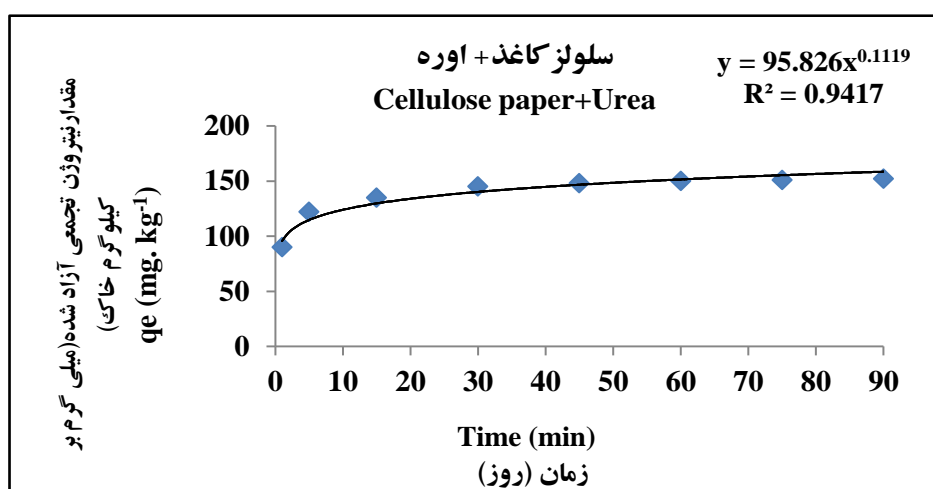
نتایج کسب شده از این معادلات نشان می‌دهد که معادلات سینتیک مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، و مرتبه سوم به دلیل پایین بودن مقادیر ضریب تبیین قادر به پیش بینی قابل قبولی از آزادسازی نیتروژن کل در نمونه‌های خاک نمی‌باشند. از آنجایی که واگذاری نیتروژن تحت تأثیر فاکتورها و خصوصیت‌های مختلفی قرار می‌گیرد، لذا این انتظار وجود داشت که این معادلات ساده قادر به پیش بینی رفتار آزادسازی نیتروژن نباشند. دانشمندان هم در تحقیقات خود در رابطه با قادر نبودن مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم و مرتبه سوم در بیان آزادسازی نیتروژن در خاک اشاره کرده بودند (۳۴).

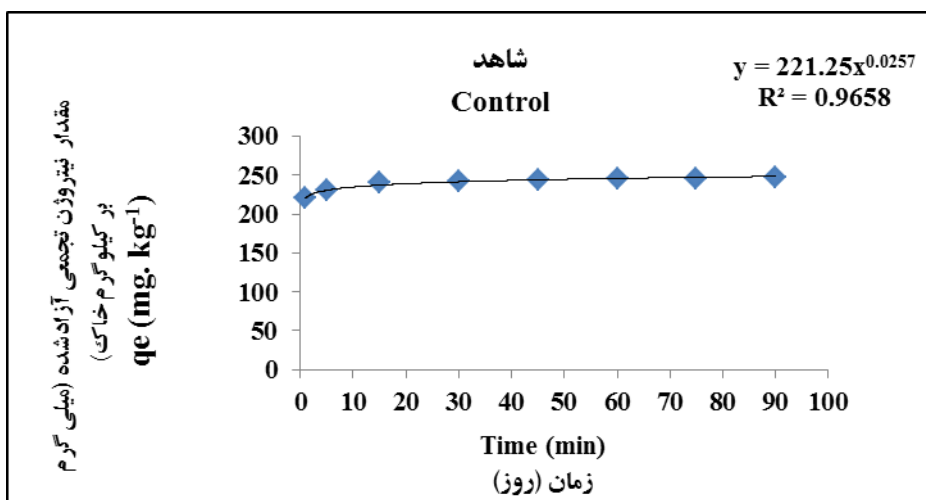
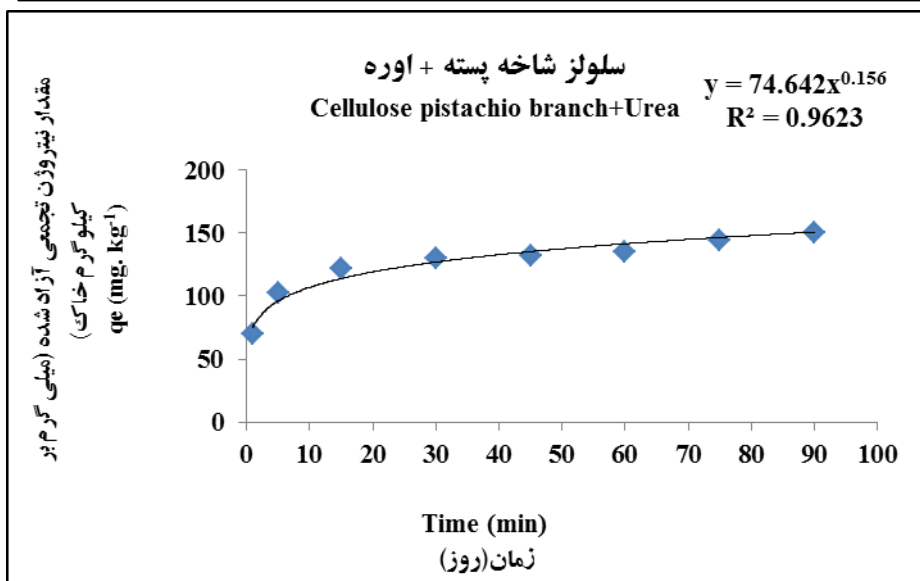
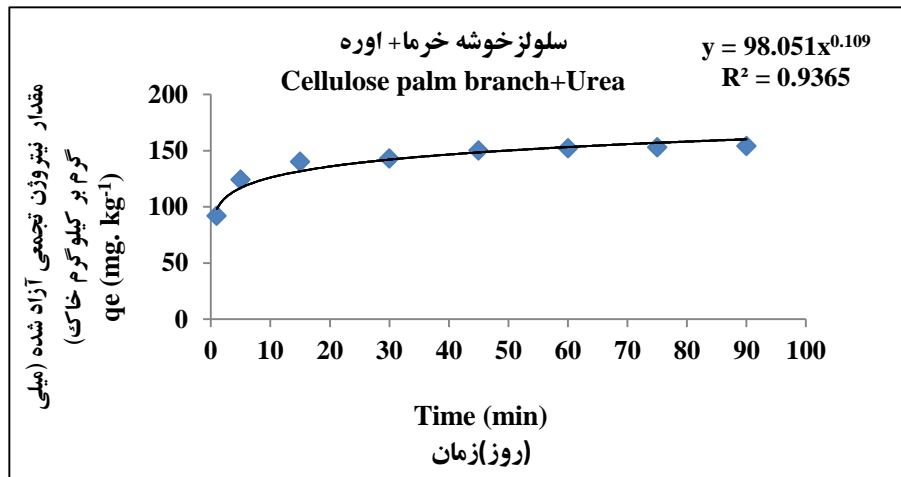
با توجه به جدول ۲ برای تمام تیمارها، مدل تابع توانی به دلیل داشتن مقدار R^2 بالا (۰/۹۲ تا ۰/۹۷) و مقادیر کم SE (۰/۰۰۴ تا ۰/۰۱۴) بهترین مدل برای آزادسازی نیتروژن از کود اوره و کودهای کندرها اوره با سلولز ضایعات مورد نظر است. شکل ۱۰ برازش معادله تابع توانی برای آزادسازی نیتروژن از کوده اوره و کودهای اوره کندرها ساخته شده با سلولز ضایعات مورد نظر را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر جدول ۲ در تمام تیمارها مقدار a بیشتر از مقدار b بوده است افزایش مقدار a و کاهش مقدار b در جاذب احتمالاً نشان-

جدول (۲) مقادیر ضریب تشخیص R^2 و خطای معیار تخمین SE مدل های سینتیک و a, b مدل توانی برای هر تیمار کودی

Table (2) Values of R^2 and SE estimation of kinetic models and a, b of the power function equation for each fertilizer treatment

اوره خالص Pure Urea	سلولز خوشه خرما+ اویره Palm branch cellulose +Urea	سلولز کاغذ + اویره Paper cellulose +Urea	سلولز شاخه پسته + اویره pistachio branch cellulose +Urea	مدل سینتیک Kinetic models
0.54	0.62	0.62	0.74	R^2 مرتبه صفر Zero order
3.70	14.23	14.22	14.4	SE
0.53	0.55	0.56	0.64	R^2 مرتبه اول First order
0.02	0.13	0.13	0.15	SE
0.51	0.50	0.51	0.55	R^2 مرتبه دوم Seconded order
1.7 E -04	1.1 E -03	1.1 E -03	1.8 E -03	SE
0.50	0.45	0.45	0.47	R^2 مرتبه سوم Third order
2.3 E -06	2.1 E -05	2.2 E -05	4.2 E -05	SE
0.72	0.79	0.80	0.87	R^2 پخشیدگی سهمی parabolic
2.87	10.44	10.27	9.83	SE
0.92	0.96	0.97	0.98	R^2 الویج ساده شده Elovich
1.49	4.38	3.96	3.803	SE
0.92	0.93	0.94	0.96	R^2 تابع توانی power function
0.01	0.05	0.045	0.051	SE
145.03	98.05	95.82	74.6	a
0.021	0.109	0.111	0.156	b





شکل (۹) برازش معادله تابع توانی برای آزادسازی نیتروژن از کوده اوره و کودهای اوره کندرها تهیه شده با سلولز استخراجی از کاغذ، خوشه خرما، شاخه پسته

Figure (9) Fitness of the power function equation for nitrogen release from urea fertilizer and slow-release urea fertilizer prepared with extracted cellulose from paper, palm branch, pistachio branch

نتیجه گیری

مدت ۹۰ روز نشان داد که آزادسازی نیتروژن در تمام تیمارها در زمان کمتری نسبت به تیمار کود اوره خالص بود. بین تیمارها با هم تفاوت معنی داری مشاهده و از بین سلولزهای مورد نظر، سلولز شاخه پسته باعث رهش کندتر کود اوره شده است و مقدار نیتروژن کمتری را در طول زمان، نسبت به دیگر تیمارها رها کرد. با توجه به نتایج این مطالعه، ضایعات مورد مطالعه در این پژوهش دارای قابلیت بالایی جهت تولید سلولز خالص برای کند رهش کردن کود اوره در مدت زمان ۹۰ روز می باشند.

در پژوهش حاضر، مقایسه سلولزهای استخراج شده از ضایعات مورد نظر با سلولز خالص شرکت سیگما آلدریج با استفاده از دستگاه (FTIR) نشان داد که اگر چه بازده استخراج سلولز از ضایعات متفاوت بود، اما طیف‌های FTIR سلولزهای استخراجی مشابه با طیف‌های سلولز خالص مورد نظر بود. تصاویر میکروسکوپ SEM نشان داد که کود اوره به صورت ذرات کروی سفید رنگی اطراف ذرات میله‌ای سلولز قرار گرفتند. نمودارهای سینتیک آزادسازی نیتروژن کل از کود اوره و کودهای کندرها شده با ضایعات مورد نظر در

References

1. Abdoli MA. municipal solid waste recovery. University of Tehran press. 2005: 13,85,130,213
2. Abedi-Koupai J., Varshosaz J., and Mesforoosh M. 2008. Controlled release of microcapsule fertilizer using ethylene vinyl acetate polymer. XVIth International Conference on Bioencapsulation, Dublin, Ireland.
3. Adinugraha M., Djagal M., and Haryadi N. 2005. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). Carbohydrate Polymers, 62: 164-169.
4. Agriculture--Economic aspects--Iran—Statistics, 2018. ISBN : 978 - 964 - 467 - 084 – 8. (In Persian).
5. Alshamaileh E., Al-Rbaihat M.R., Al-Saqarat B., Udvardi B., and Al-Rawajfeh A 2019. An FTIR Spectroscopic Study of a Novel Kaolinite-NPK Mixture. (JESC) The Journal of Engineering, Science and Computing Issue I, Volume I.
6. Behin J., and Sadeghi N. 2016. Utilization of waste lignin to prepare controlled-slow release urea Int J Recycl Org Waste Agricult, 5:289–299.
7. Burns, A. F. and S. A. Barber. 1961. Effects of temperture and moisture on exchangeable potassium. *Soil Science Society of America, Proceedings* .22: 349-352.
8. Campos E.V.R., et al. 2015. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agronomy for Sustainable Development*, 35: 47-66.
9. Castro G.R., Alcântara I.L., Roldan P., Bozano D., Padilha M., Florentino O., and Rocha J.C. 2004. Synthesis, Characterization and Determination of the Metal Ions Adsorption Capacity of Cellulose Modified with p-Aminobenzoic Groups, *Mater. Res*, 7: 329-334.
10. Celsia A.R., and Mala R. 2014. Fabrication of Nano Structured Slow Release Fertilizer System and its Influence on Germination And Biochemical Characteristics of *Vigna Raidata*. *International Journal of ChemTech Research*, 6(10): pp. 4497-4503
11. Corradini E., Moura M.De., and Mattoso L. 2010. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. *Express Polym. Lett*, 4(8): pp. 509-515.
12. Ghormade V., Deshpande M.V., and Paknikar K.M. 2011. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnology advances*, 29(6): pp. 792-803.

13. Gouma P., et al. 2012. Nano-hydroxyapatite Cellulose acetate composites for growing of bone cells. *Materials Science and Engineering, C*. 32(3): pp. 607-612.
14. Havlin, J., J. D. Baton, S. Tisdale, and W. Nelson. 2007. *Soil fertility and fertilizers*. 7 th ed. MacMillan Publishing Co, Ny.
15. Heidari, M., 2013. Efficiency of hydrophilic and hydrophobic biopolymers in the controlled release of nitrate and potassium ions, Master Thesis in Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology.
16. Ibrahim, A. A. and B. Y. Jibril. 2005. Controlled Release of paraffin Wax/Rosin-Coated Fertilizers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 44: 2288-2291.
17. Igiehon N.O., and Babalola O.O. 2017. Biofertilizers and sustainable agriculture: exploring arbuscular mycorrhizal fungi. *Applied microbiology and biotechnology*, 101(12): 4871-4881.
18. Jopony., M, and S. D. Young. 1987. A constant potential titration method for studing the kinetics of copper desorption from soil and clay minerals. *Journal of Soil Science*. 38: 219-228.
19. Kottegoda N., et al. 2011. A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood. *Current Science(Bangalore)*. 101(1): pp. 73-78.
20. Kunusa w., Isa I., Laliyo L., and Iyabu H. 2014. FTIR, XRD and SEM Analysis of Microcrystalline Cellulose (MCC) Fibers from Corncorbs in Alkaline Treatment. *Journal of Physics: Conf. Series*, 1028 – 012199.
21. Kutsenko L., Bochek A., Vlasova E., and Volchek B. 2005. Synthesis of Carboxymethyl Cellulose Based on Short Fibers and Lignified Part of Flax Pedicels (Boon). *Macromolecular. Chemistry and Polymeric Materials*, 12: 2045-2049.
22. Malakouti M., et al. 2010. Comparison of complete and sulfur coated urea fertilizers with pre-plant urea in increasing grain yield and nitrogen use efficiency in wheat. *Journal of Agricultural Science and Technology*. 10: pp. 173-183.
23. Mandal A., and Chakrabarty D. 2011. Isolation of Nanocellulose from Waste Sugarcane Bagasse (SCB) and its Characterization. *Carbohydr. Polym*, 86(3): 1291-1299 .
24. Manivannan M., and Rajendran S. 2011. Investigation of inhibitive action of Urea- ZN+2 system in the corrosion control of carbon steel in sea water. *International Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 3.
25. Moharrami A., and Sepehrianazar A. 2011. Polyalkylamine hydrochloride, a polymer with nitrogen-producing ability in urea, *Quarterly Journal of the Application of Chemistry in the Environment*, Second Year, Issue 6, Spring 2011.(in Persian).
26. Omidvar L., and Ashrafizadeh S.N. 2008. Investigation of the use of clinoptilolite zeolite in the fertilizer matrix to control the release of urea fertilizer. *Iran International Zeolite Conference (IIZC'08)* April 29 - May1, 2008, Tehran –Iran. (in Persian).
27. Pushpamalar V., Langford S., Ahmad M., and Lim, Y. 2006. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers*, 64: 312-318.
28. Qiao D., Liu H., Yu L., Bao X., Simon G., Petinakis E., and Chen L. 2016. Preparation and characterization of slow-release fertilizerencapsulated by starch-based superabsorbent polymer Dongling. *Carbohydrate Polymers*, 147: 146–154.
29. Rahbar-Shamskar K., Heidari H., and Rashidi A.M. 2016. Preparation of cellulose nanocrystal hydrogel and aerogel from cotton pulp and its application as thermal insulation, *Journal of Applied, Research in Chemistry*. (in Persian with English abstract).

30. Rameshaiah G. and JPallavi S. 2013. Nano fertilizers and nano sensors- An attempt for developing smart agriculture. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*. 5(19): pp. 2229-2232.
31. Refat M.S., Sadeek S.A., Teleb S.M. 2004, Reactions of Urea, *The journal the Argentine chemical Society*. vol. 92, pp. 23-29.
32. Senna A., Janaina M. B., Jose S., and Vagner R.B. 2015. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3: 996-1002.
33. Siqueira G., Bras J., and Dufresne A. 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation: Properties and Applications. *Polimers*, 2: 728-765.
34. Sparks, L. D. 1999. *Soil Physical Chemistry*. 2nd ed. CRC Press, Inc., Boca Raton. FL. USA
35. Sparks, D. L. 1989. *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press, Sandiego. CA. p. 210.
36. Subramanian K., and Tarafdar J. 2011 Prospects of nanotechnology in Indian farming. *Indian. The Journal of Agricultural Science*. 81: pp. 887-893.
37. Sun R., and Tomkinson J. 2010. Separation and Characterization of Cellulose from Wheat Straw. *Separation Science and Technology*, 39: 391-411.
38. Teixeira E.D., Carolina A., and Manzoli A. 2010. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17: 595- 606.
39. Turbek A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. 2011. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. *Applied Polymer Symposia*, Vol.37, pp. 815-827.
40. Wang M., Ma L., Strokal M., ChuY., and Kroeze C. 2017. Exploring nutrient management options to increase nitrogen and phosphorus use efficiencies in food production of China . *Agricultural Systems*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agsy.2017.01.001>.
41. Wang J., Zhou X., and Xiao H. 2013. Structure and properties of cellulose/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by SIPN strategy, *Carbohydr. Polym.* 94 (2) :749-754, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.036>. 23544629.
42. Wang J., Wen-Zhao L., Han-Feng M., and Ting-Hui D. 2010. Inorganic Phosphorus Fractions and Phosphorus Availability in a Calcareous Soil Receiving 21-Year Superphosphate Application. *Soil Science Society of China*. 20: 304-310.
43. Wenshuai C., Haipeng Y., YixingL Peng C., Mingxin Z., and Yunfei H. 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83: 1804-1811.
44. Wen-Ling Z, Li-Hua C, Ying O, Xiao-Dan T, 2011. Kinetic adsorption of ammonium nitrogen by substrate materials for constructed wetlands. *soil science society of china*. J. 21 (4): 454-463.
45. Zareabyaneh H. and Bayatvarkeshi M. 2015. Effects of slow-release fertilizers on nitrate leaching, its distribution in soil profile, N-use efficiency, and yield in potato crop. *Environmental Earth Sciences*: pp. 1-9.
46. Zhang G., Zhang L., Deng H., Sun P. 2011. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating. *Society of Chemical Industry*, 86, , 584-589.