

УДК 676.2.038.22.024.5:677.014.2/.3

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ МАКУЛАТУРЫ. V. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ БУМАЖНОЙ МАКУЛАТУРЫ, И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© *А.М. Михаилиди^{1*}, Е.Н. Власова², Н.Н. Сапрыкина², Н.Е. Котельникова²*

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Б. Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия)

Получены гибридные нанокomпозиты порошковой целлюлозы (ПЦ), выделенной из отходов газетной бумаги и картона, и наночастиц серебра (НЧ) с помощью диффузионно-восстановительного метода. Восстановление ионов серебра из раствора его соли проводили с использованием цитрата натрия при различных мольных соотношениях (МС) целлюлоза/серебро. Рассмотрен механизм образования и стабилизации НЧ серебра в восстановительном процессе. Гибридные нанокomпозиты исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии, ¹³С ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе, широкоугольного рентгеновского рассеяния, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (ЭДРА). Показано, что частицы серебра имеют сферическую форму, а их размеры на поверхности ПЦ в основном не превышают 100 нм. Содержание серебра в нанокomпозитах находится в диапазоне 1.2–7.3 вес.%. Получение НЧ в матрицах ПЦ не приводит к изменению структурной модификации целлюлозы I. При модификации порошковых целлюлоз наночастицами серебра целлюлозная матрица участвует в окислительно-восстановительном процессе, что сопровождается образованием новых межмолекулярных связей между НЧ и матрицей.

Ключевые слова: отходы газетной бумаги и картона, порошковая целлюлоза, серебро, нанокomпозиты, наночастицы.

Введение

Получение и использование новых биоматериалов на основе природных полисахаридов является актуальным направлением исследований в последние годы. Уникальные свойства полисахаридов, такие как широкое распространение, доступность в неограниченных количествах из возобновляемого сырья и экологическая безвредность, высокая удельная прочность, низкая плотность, термическая устойчивость, делают полисахариды привлекательными для применения в различных отраслях медицины и индустрии [1]. Больш-

Михаилиди Александра Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии полиграфического производства, e-mail: amikhailidi@yahoo.com

Власова Елена Николаевна – научный сотрудник, e-mail: EI021960@gmail.com

Сапрыкина Наталья Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: elmic@hq.macro.ru

Котельникова Нина Ефимовна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: nkotel@mail.ru

ое количество новых материалов – волокон, гидрогелей и полимерных композитов – были получены на основе полисахаридов. Многие полисахариды применяют для создания незаменимых материалов, в том числе медицинского и фармацевтического назначения. Одним из активно развиваемых направлений является получение и изучение композиционных материалов на основе целлюлозы, наиболее распространенного и доступного в природе полисахарида.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Традиционно целлюлозу производят путем переработки биомассы, в основном древесины. Перспективными с экологической точки зрения являются такие нетрадиционные целлюлозосодержащие источники, как биомасса однолетних растений и бумажная макулатура, которые являются отходами. В России ежегодно образуется порядка 8 млн тонн макулатуры, при этом отправляется на переработку около 4.5 млн тонн. По экспертизе Россельхозбанка (октябрь 2022 г.), рынок сбора и переработки макулатуры в ближайшие 3 года продолжит расти в среднем на 12–15%, а к 2030 году может удвоиться [2]. Значительное количество публикаций, появившихся в последнее время, посвящено поиску новых путей переработки макулатуры в полезные многофункциональные материалы, такие как низковолокнистые порошковые целлюлозы, производные целлюлозы [3] и наноцеллюлоза [4].

Получению композитов целлюлозы, содержащих неорганическую, в том числе металлическую составляющую, посвящено значительное количество публикаций. Интеркалирование металлов в целлюлозную матрицу и образование гибридных композитов целлюлоза-металл (серебро, медь, цинк, кальций) детально описано в обзорах и монографиях [5, 6].

Наиболее популярной темой публикаций является получение и изучение нанокompозиционных материалов (далее, нанокompозитов) целлюлоза-серебро, которые имеют широкие перспективы применения в медицине, охране окружающей среды, химическом катализе и других областях. Несмотря на то, что количество публикаций достигает тысяч за последнее десятилетие, постоянно проводят новые исследования и открывают новые области применения таких композитов. Получение композиционных материалов осуществимо без особых проблем ввиду пористой структуры целлюлозы, наличия реакционноспособных ОН-групп и концевых редуцирующих групп в молекуле целлюлозы. Особое внимание уделено получению частиц серебра в наноформе (наночастицы серебра, НЧ-Ag) в матрице целлюлозы или на ее поверхности. Наноразмерные частицы серебра придают уникальные свойства композитам, которые невозможны при применении микроразмерных частиц, что позволило к настоящему времени использовать НЧ-Ag в различных областях. В обзоре [7] приведены данные об основных важнейших направлениях использования НЧ-Ag, которых насчитывается огромное количество. Приведем только некоторые примеры, которые показывают широкие возможности применения НЧ-Ag в композитах полимеров, в том числе целлюлозы. В обзоре [8] показано применение НЧ-Ag в тонком химическом синтезе при катализе органических реакций, таких как нитроароматические и карбонильные соединения, восстановительное аминирование и/или связанные с ним превращения. НЧ-Ag широко используется для придания антибактериальных свойств композитам, применяемых в медицине, например в качестве покрытия для медицинского оборудования [9], компонента системы доставки лекарств [10], для создания антимикробной бумаги [11] и в покровных материалах для лечения трофических язв и ран [12]. Бактерицидные свойства композитов, содержащих НЧ-Ag, позволили использовать их для создания текстильных материалов специального назначения [13] и новых упаковочных материалов, которые в настоящее время востребованы на рынке, поскольку способствуют повышению срока годности товара [14]. Ввиду малых размеров, высокой удельной поверхности и высокой поверхностной энергии НЧ-Ag способствовали широкому применению серебросодержащих композитов в адсорбционных процессах, в том числе для очистки воды от нежелательных химических веществ и биологических загрязнителей [15].

Ранее нами было показана возможность интеркалирования НЧ-Ag в матрицу микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и детально исследованы физико-химические свойства полученных гибридных композитов [16]. Получение МКЦ обычно осуществляется при гидролизе природных целлюлоз, выделенных из дорогостоящего древесного или хлопкового сырья. В предыдущих работах авторами были получены и охарактеризованы порошковые целлюлозы (ПЦ), выделенные из макулатуры в двухстадийном процессе, состоящем из предварительной обработки и кислотного гидролиза [17]. Показано, что функциональный состав ПЦ, выделенных из бумажной макулатуры, соответствует очищенным целлюлозным образцам, а кристаллическая структура – структуре целлюлозы I.

Данное исследование преследовало стратегическую цель расширения возможности использования порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, для их функционализации. Конкретной целью являлась разработка простого *in situ* метода получения гибридных нанокompозитов целлюлоза-серебро с использованием этих порошковых целлюлоз и изучение физико-химических характеристик полученных нанокompозитов.

Экспериментальная часть

Получение порошковых целлюлоз из отходов макулатуры. Использовали макулатуру двух марок – газетную бумагу с черно-белой печатью (марка МС-8В/2, классификация ГОСТ 10700-97 [18]) и трехслойный белый мелованный картон с цветной печатью (марка МС-13В, классификация та же). После предварительного кипячения в щелочном растворе и отбеливания образцов пероксидом водорода, как описано в [17], получали волокнистые продукты, которые затем подвергали кислотному гидролизу в растворе азотной кислоты при кипячении (рис. 1, первая строка). Полученные образцы были охарактеризованы в работе [17].

Получение гибридных композиционных материалов порошковые целлюлозы-серебро. Для получения нанокompозитов порошковая целлюлоза-серебро (ПЦ+Ag) использовали метод сорбционной иммобилизации и диффузионно-восстановительный метод восстановления ионного серебра до нульвалентного серебра непосредственно в объеме целлюлозной матрицы (рис. 1, вторая строка).

Применяли методику восстановления, которая представляет собой модификацию метода Туркевича, адаптированного для восстановления ионов серебра в водном растворе $AgNO_3$ [19, 20]. В качестве восстановителя использовали трехзамещенный лимоннокислый натрий (далее цитрат натрия).

Оптимальные условия проведения двухстадийной реакции восстановления были найдены ранее для порошковых целлюлоз растительного происхождения [21]. Продолжительность реакции восстановления в данном исследовании (30 мин нагревания суспензии ПЦ в растворе $AgNO_3$ и 20 мин выдерживания при комнатной температуре) была выбрана на основании предварительных экспериментов и литературных данных [22]. В условиях проведения реакции мы проводили диффузию и восстановление при концентрации цитрата натрия $4 \cdot 10^{-2}$ М в течение 40 мин. Более конкретно, восстановление осуществляли следующим образом. На первой стадии в колбу помещали водный раствор нитрата серебра и рассчитанное количество ПЦ. Варьировали концентрацию растворов $AgNO_3$ (от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М). Мольное соотношение целлюлоза/ион серебра (далее МС ПЦ/Ag) составляло 20 и 40. Диффузия ионов серебра в целлюлозную матрицу происходила при нагревании суспензии до $70^\circ C$ 30 мин. После диффузии к горячей суспензии малыми порциями добавляли 1% ($4 \cdot 10^{-2}$ М) раствор цитрата натрия в количестве, соответствующем МС цитрат ион/ Ag^+ , равном 1,5, и продолжали нагревание при $70^\circ C$ 20 мин. Суспензия и ПЦ окрашивались в желтый или коричневый цвет в зависимости от МС (рис. 2а). Суспензию выдерживали 20 мин при комнатной температуре (при этом в ряде случаев интенсивность цвета увеличивалась) и фильтровали на фильтре Шотта (ПОР160), после чего осадок на фильтре неоднократно промывали дистиллированной водой. После высушивания на воздухе получены гибридные композиты порошковых целлюлоз и серебра, которые далее будут называться ПЦБ+Ag и ПЦК+Ag для композитов, выделенных из отходов газетной бумаги и картона соответственно.

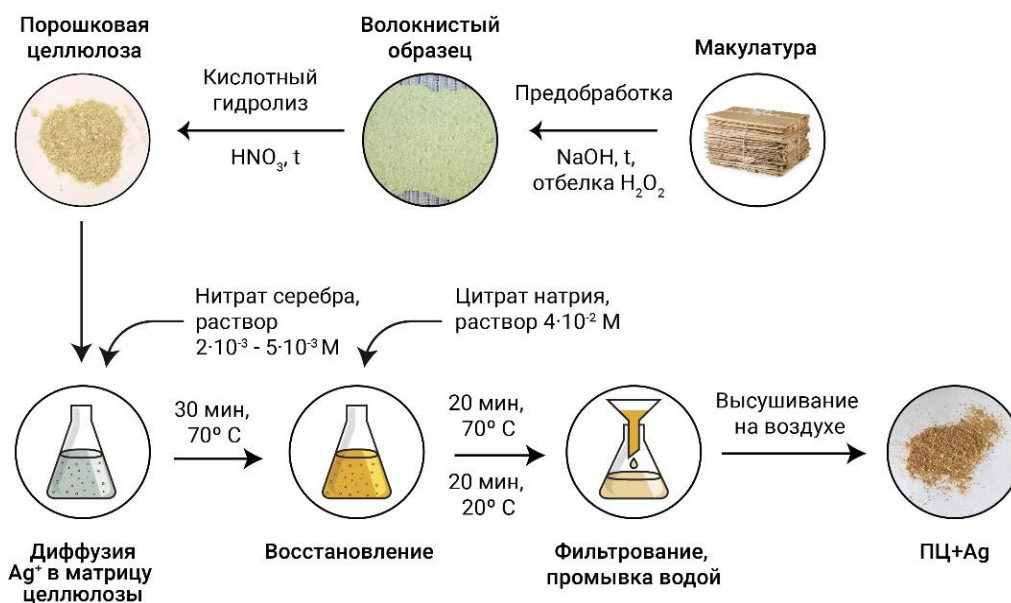


Рис. 1. Блок-схема процесса получения композитов ПЦ+Ag из макулатуры. Цвет композита показан на примере образца, полученного на основе матрицы ПЦ, выделенной из картона

Физико-химические методы исследования. Для анализа физико-химических свойств образцов ПЦ использовали методы ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе (далее ^{13}C ЯМР-спектроскопия), широкоугольного рентгеновского рассеяния (рентгеновский фазовый анализ, РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ИК-Фурье спектры образцов регистрировали на спектрометре Vertex-70 (Bruker, Germany) с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения «Pike» (призма с углом 45° из материала ZnSe) (НПВО). Разрешение 4 см^{-1} , число сканов 40. При регистрации спектров НПВО вводили коррекцию, учитывающую глубину проникновения излучения в зависимости от длины волны.

Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердой фазе регистрировали на спектрометре AVANCE-II-500WB (Bruker, Germany) на частоте 125 МГц. Образцы помещали в HRMAS циркониевые роторы объемом 50 мкл, спектры получали при 20°C с вращением образца под магическим углом со скоростью 4–5 кГц с использованием методики прямого возбуждения с развязкой 50 КГц. Химические сдвиги (далее – хим. сдвиги) приведены относительно тетраметилсилана. Отнесение хим. сдвигов и их соответствие атомам углерода выполнили для всех компонентов спектров согласно работам [23, 24].

Кристаллическую структуру образцов целлюлозы характеризовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Рентгеновские исследования проводили в просвечивающем режиме с герметичной рентгеновской медной трубкой на широкоугольном рентгеновском дифрактометре с применением монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ излучения (1.541 \AA). Для детектирования использовали двумерную пластину MAR345 (Marresearch GmbH, Germany). Длина рассеивающего вектора составляла $0.3\text{--}3\text{ \AA}$ при использовании калибровочного образца LaB_6 . Порошковые образцы измельчали и помещали в алюминиевые кольца для измерений. Степень кристалличности образцов рассчитывали с учетом интенсивности поглощения аморфных стандартов с помощью *Amorphous fitting method*, средний поперечный размер кристаллитов (l) – по пику, отнесенному к (002) плоскости целлюлозной ячейки, с использованием уравнения Шеррера [25].

Микроскопические характеристики поверхности исследуемых образцов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SUPRA 55VP (ZEISS, Germany). Для определения элементного состава образцов проводили энергодисперсионный микрорентгеновский спектральный анализ (ЭДРА) с помощью системы микроанализа INCA Energy с детектором X-Max 80 (JEOL Ltd. Oxford Instr., Germany), интегрированной в сканирующий электронный микроскоп. Отметим, что определяемое содержание элементов не является характеристическим для каждого образца в целом, т.к. в применяемом методе ЭДРА анализ содержания элементов производится выборочно в различных точках образцов и результаты усредняются.

Изображения экспериментальных образцов получены с помощью цифровой фотокамеры при нормальном освещении.

Все использованные химические реактивы производства АО Ленреактив (Россия) имели классификацию ч или чда.

Обсуждение результатов

Визуальная характеристика полученных композитов

На рисунке 1 (верхняя строка) представлено изображение исходного образца порошковой целлюлозы, выделенной из макулатуры картона, который имел кремовый цвет. При восстановлении ионов серебра в присутствии целлюлозной матрицы происходит изменение цвета порошковых образцов и надосадочных супернатантов при образовании нульвалентного серебра как в растворе, так и в осадке. На рисунке 2а представлено изображение суспензии ПЦ во время проведения окислительно-восстановительной реакции (ОВР). Окраска растворов зависит от МС ПЦ/Ag: чем выше МС, тем менее интенсивно окрашены растворы. Такая же зависимость наблюдается в образцах порошков, содержащих восстановленное серебро (рис. 2б и в). Для сравнения представлено изображение ПЦ, выделенной из растительной лиственной целлюлозы, содержащей восстановленное серебро, который был получен при таком же МС ПЦ/Ag, равном 20 (рис. 2г). Интенсивность окраски этого образца сравнима с окраской ПЦК, выделенного из отходов картона, несмотря на более высокое содержание в нем интеркалированного серебра.



Рис. 2. Оптические изображения суспензий ПЦ после восстановления ионов Ag (а): слева ПЦК+Ag (МС 20), справа ПЦК+Ag (МС 40); композит ПЦК+Ag (МС 20) (б), ПЦК+Ag (МС 40) (в); ПЦ+Ag (ПЦ лиственной целлюлозы) (МС 20) (г)

Элементный состав и морфологическая структура композитов ПЦ+Ag в сравнении с аналогичными характеристиками ПЦ. Методы ЭДРА и СЭМ

Элементный состав образцов подтверждает присутствие восстановленного серебра в полученных композитах. С помощью метода ЭДРА показано, что содержание серебра в композитах ПЦК+Ag и ПЦБ+Ag, полученных при восстановлении ионов серебра при МС ПЦ/Ag, равно 40, составило соответственно 1.3 и 1.2 вес.%. При увеличении концентрации ионов серебра в два раза (МС ПЦ/Ag 20) содержание серебра увеличивалось и составило 7.3 и 3.3 вес.% соответственно в композитах ПЦК+Ag и ПЦБ+Ag (табл. 1). Для сравнения представлены ранее полученные значения содержания серебра в композитах ПЦ+Ag (ПЦ выделены из лиственной и льняной целлюлозы), МКЦ, хлопкового волокна, хлопчатобумажной ткани, льняного волокна, перевязочного материала [21, 26].

Отметим, что в эксперименте использовали существенно более низкую концентрацию восстановителя цитрата натрия, чем в других исследованиях. Как было показано в работе [22], для получения большего количества восстановленного серебра следует использовать более высокие концентрации цитрата натрия. Необходимо, однако, учесть, что восстановление ионного серебра происходит как в растворе $AgNO_3$, так и в целлюлозной матрице. В растворе время восстановления минимально, так как оно происходит с высокой скоростью, но в твердой фазе ПЦ восстановление происходит со значительно меньшей скоростью, так как сопровождается мультитадийной адсорбцией ионов серебра на поверхность матрицы, диффузией ионов в матрицу и их последующим восстановлением. При одинаковом времени реакции увеличение концентрации цитрата натрия в растворе приводит к восстановлению в большей степени. Это, в свою очередь, запускает процесс агломерации частиц восстановленного серебра и агрегацию образовавшихся кластеров серебра на поверхность твердой матрицы. Следствием этого является препятствие свободной адсорбции ионов серебра на поверхности и их диффузия в матрицу.

Сравнение результатов общего элементного анализа (метод ЭДРА) ПЦ, выделенных из макулатуры газеты и картона, и композитов ПЦ+Ag (рис. 3) показало следующее. В порошковой целлюлозе, выделенной из макулатуры картона, помимо основных элементов углерода и кислорода содержится незначительное количество неорганических примесей: Al и Si (0.27 и 0.37 вес.% соответственно) (рис. 3а). В композитах порошковой целлюлозы и серебра также содержатся эти примеси в незначительных количествах, суммарно не превышающих 1.0 вес.% (рис. 3б) [17]. Эти примеси являются остатками вспомогательных материалов, используемых при изготовлении и печати газет и упаковочного картона. Кроме того, результаты при сканировании поверхности образцов, полученные методом ЭРДА, показали, что в некоторых частях образцов количество примесей было очень мало, в других – их суммарное количество достигало 1.5%. Это свидетельствует о неравномерном распределении неорганических элементов в матрицах порошковых целлюлоз.

С помощью СЭМ было также проведено сравнение исходных ПЦ, выделенных из макулатуры, и образцов композитов, содержащих НЧ-Ag, с целью детализации изменений морфологии целлюлозных волокон в результате интеркалирования восстановленного серебра, а также визуализации НЧ-Ag и их распределения в объеме волокон.

На рисунке 4 представлены электронные фотографии композитов порошковых целлюлоз, выделенных из макулатуры. Поверхность волокон ПЦК+Ag и ПЦБ+Ag в ряде случаев содержит остатки неупорядоченной фибриллярной структуры. Часть волокон сохраняет трубчатую форму, характерную для порошковых целлюлоз. На поверхности волокон композитов расположены частицы серебра, имеющие сферическую форму (рис. 4б и г).

Таблица 1. Содержание восстановленного серебра в гибридных композитах различных целлюлозосодержащих образцов, вес. %

Композиты, содержащие серебро	Вес. %	Условия интеркалирования		Литературный источник
		Восстановитель или другие вещества	МС целлюлоза/Ag	
ПЦБ+Ag	3.3	цитрат натрия	20	данное исследование
ПЦБ+Ag	1.2		40	
ПЦК+Ag	7.3		20	
ПЦК+Ag	1.3		40	
ПЦ листовная +Ag	4.8		1.5	
МКЦ хлопковая	5.3–6.2	борогидрид натрия	10	[16]
Хлопчатобумажная ткань	1.7–6.4	аммиак, глицерин	–	[40]
Льняное полотно	1.2–4.1			
Целлюлозобумажная ткань	1.7–3.9			
Перевязочный материал	1.0–2.1			

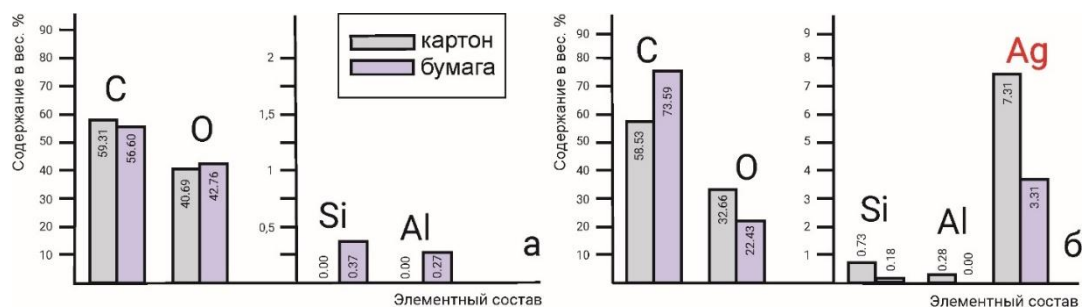


Рис. 3. Элементный состав композитов: а – ПЦК и ПЦБ, б – композитов ПЦК+Ag и ПЦБ+Ag, полученных при МС 20

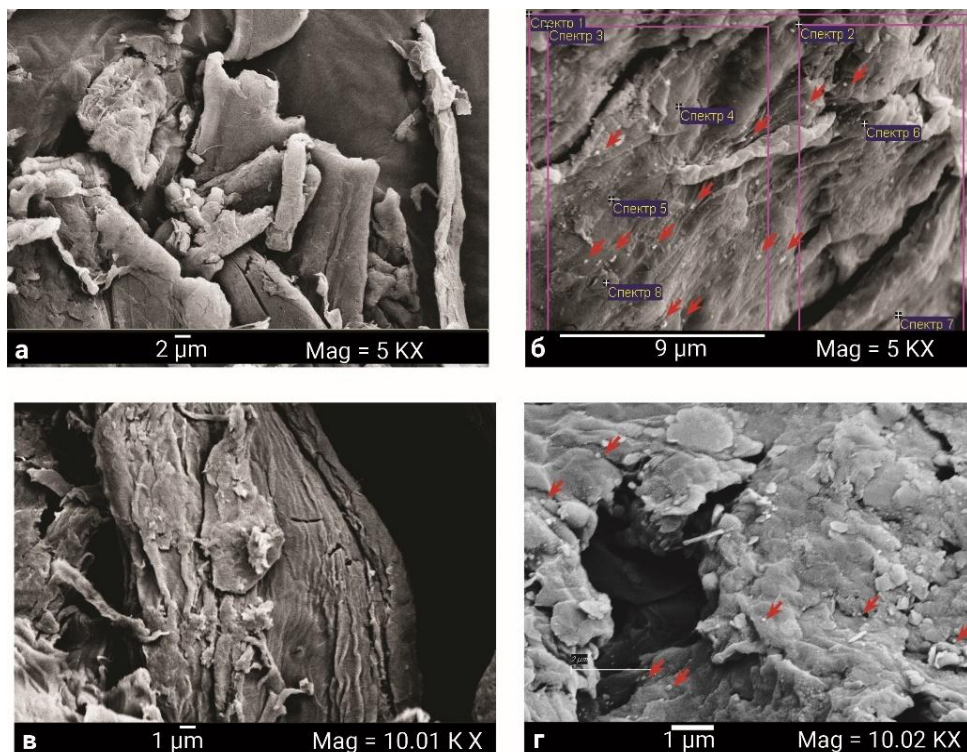


Рис. 4. СЭМ фотографии исходных образцов и полученных композитов: а – ПЦБ, б – ПЦБ+Ag (представлен вариант выбора точек для получения и расшифровки спектральных характеристик и элементного состава образца), в – ПЦК, г – ПЦК+Ag. Стрелки указывают наночастицы восстановленного серебра

Частицы восстановленного серебра на поверхности ПЦ находятся в сегментированном или незначительно агрегированном состоянии, образуя небольшие кластеры серебра. Частицы прочно связаны с поверхностью волокон, так как их количество не уменьшается при повторных промывках водой. Распределение частиц на поверхности не является равномерным. Оценка размеров частиц серебра показала, что в случае обоих композитов размеры несколько различаются, однако размеры большинства частиц не превышают 100 нм. Наблюдается также небольшое количество более крупных кластеров размеров не более 200 нм, содержащих примеси других элементов. Таким образом, частицы могут быть охарактеризованы как наночастицы серебра, а полученные композиты – как гибридные нанокompозиты.

Механизм синтеза НЧ серебра

Восстановление ионов серебра в целлюлозной матрице может происходить с использованием восстановительных свойств самой матрицы при участии концевых альдегидных групп молекулы целлюлозы под действием ультрафиолетового облучения. Эта возможность была нами продемонстрирована ранее на примере микрокристаллической целлюлозы, порошковых целлюлоз, выделенных из растительных образцов, и гидрогелей целлюлозы [16, 21].

Метод Туркевича – один из наиболее известных способов получения НЧ металлов, в основном золота и серебра, из прекурсоров металлов нитрата серебра или тетрахлоораурата натрия, при восстановлении ионов металлов с помощью специфического восстановителя трехзамещенного цитрата натрия [19, 20]. Отметим, что метод Туркевича был разработан для восстановления иона золота в водном растворе перхлората золота и впоследствии адаптирован для восстановления ионов серебра в водном растворе AgNO_3 , то есть в гомогенных условиях. При использовании нерастворимых в воде целлюлозных образцов, имеющих различную морфологию, в отличие от классического варианта процесс восстановления проводят в гетерогенных условиях. Следует, однако, учесть, что целлюлоза является полимером с развитой системой водородных связей и пор, благодаря чему она набухает в воде и водных растворах. Тем не менее в случае использования различных целлюлозных образцов необходимо адаптировать известную методику восстановления ионов металлов для каждого вида образцов.

Принцип образования НЧ-Ag по методу Туркевича представлен на рисунке 5. Цитрат натрия выступает в роли восстановителя; центральный атом углерода в степени окисления (+1) отдает электрон, окисляясь до степени окисления (+2), при этом цитрат-ион трансформируется в дикарбоксиацетон. Ион серебра, принимая этот электрон, восстанавливается до металлического серебра. Далее происходит димеризация серебра с образованием частицы Ag_2^+ . Дальнейшие превращения в реакционной системе зависят от условий проведения реакции. Ионы Ag_2^+ стабилизируются цитрат-ионами (cit^-) при образовании устойчивых комплексов $[\text{Ag}_2^+ \dots \text{cit}^-]$. Протекающий параллельно процесс тетрамеризации серебра $2\text{Ag}_2^+ \rightarrow \text{Ag}_4^{2+}$ замедляется и приостанавливается после того, как большинство ионов Ag_2^+ связаны в комплексы. При увеличении концентрации цитрата натрия комплексообразование происходит в большей степени.

Стабильные комплексы $[\text{Ag}_2^+ \dots \text{cit}^-]$ являются зародышами наночастиц, которые агломерируют в небольшие кластеры серебра, представляющие собой несколько связанных комплексов. Положительная часть Ag_2^+ локализуется в центре, в то время как лиганды (цитрат ионы), выполняющие роль стабилизаторов, окружают положительно заряженное «ядро» оболочкой отрицательного заряда. В роли стабилизаторов зародышевой НЧ выступают не только цитрат-ионы, но и образующиеся в ходе реакции молекулы дикарбоксиацетона [19]. Кластеры серебра увеличиваются в размерах до определенного предела, при этом к отрицательно заряженной оболочке кластера притягиваются противоионы серебра, образуя двойной электрический слой. На финальном этапе происходит восстановление ионов серебра на поверхности кластера. Это становится возможным при уменьшении восстановительного потенциала на поверхности металла по сравнению с потенциалом в объеме раствора [27]. Таким образом, наночастицы серебра стабилизируются, приобретая нейтральный заряд.

В процессе реакции восстановления ионов серебра в целлюлозной матрице происходит медленный рост частиц серебра как в растворе, так и в матрице целлюлозы, куда ионы серебра проникли во время диффузионной стадии процесса (рис. 5, 2 строка). Отметим, что в качестве стабилизатора выступает также полимерная матрица, в данном случае матрица ПЦ. Таким образом, стабильность и прочное связывание наночастиц и нанокластеров серебра, по нашему мнению, осуществляется за счет наличия трех видов стабилизаторов, участвующих в редокс процессе: ионы цитрата, дикарбоксиацетон, образующийся как продукт окисления цитрат-ионов, и полимерная матрица ПЦ.

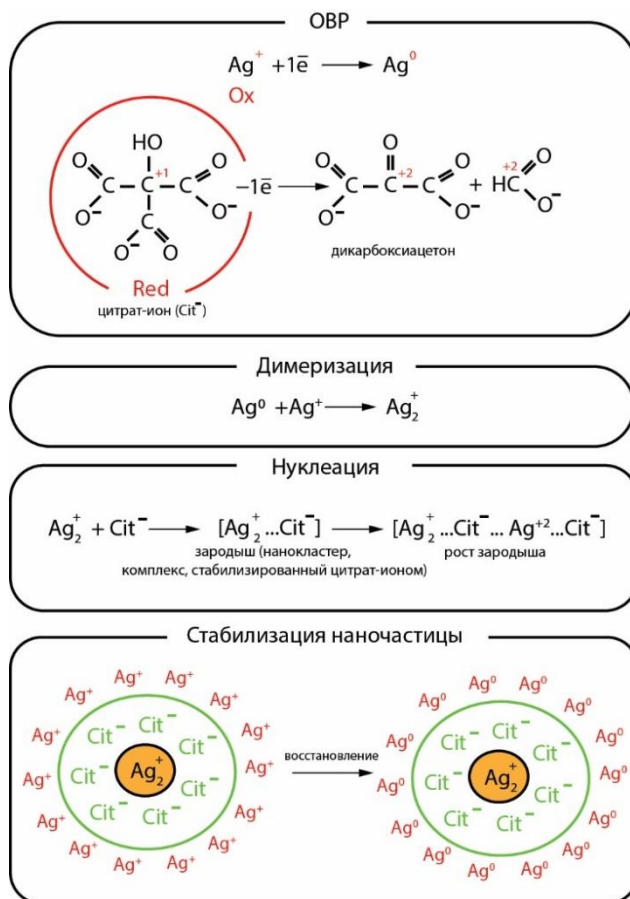


Рис. 5. Нуклеация и формирование наночастиц серебра

Существует корреляция между концентрацией раствора цитрата натрия и размером полученных НЧ серебра. Так, в работе [22] было показано, что при увеличении концентрации цитрата натрия от $1 \cdot 10^{-3}$ М до 5 М время реакции восстановления уменьшается в 2.5 раза. Кроме того, чем меньше концентрация цитрата в реакции, тем меньше образуется зародышей серебра, что замедляет реакцию и приводит к образованию более крупных НЧ.

Физико-химические характеристики гибридных нанокомпозитов ПЦ+Ag. ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР спектроскопия и широкоугловое рентгеновское рассеяние

Исследование функционального состава нанокомпозитов в сравнении с исходными ПЦ спектроскопическими методами. Содержание восстановленного серебра в композитах, как было показано выше, составляет 1.3 и 1.2 вес.% (МС ПЦ/Ag 40) в ПЦК+Ag и ПЦБ+Ag соответственно. Очевидно, что низкое количество серебра в матрицах ПЦ не может быть идентифицировано с помощью спектроскопических методов и рентгеновской дифрактометрии. Поэтому целью данной части исследования является оценка изменений функционального состава и структуры целлюлозной матрицы при введении наночастиц серебра.

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах образцов ПЦ, выделенных из макулатуры (рис. 6, спектры 1), находятся в следующих областях: ~895, 1035 (ПЦБ) и 1030 (ПЦК), 1050, 1104, 1180 (ПЦБ) и 1160 (ПЦК), 1235, 1262, 1317, 1333–1335, 1369 (ПЦБ) и 1371 (ПЦК), 1425, дублет 1427–1428 и 1450–1455, 1645 cm^{-1} . Подробный анализ ИК-спектров ПЦБ и ПЦК приведен в предыдущей публикации авторов [28]. Полоса поглощения в области 1735 cm^{-1} свидетельствует о присутствии незначительного количества функциональных групп лигнина, однако интенсивность этой полосы очень мала. В спектральной области 2800–3700 cm^{-1} положение основного максимума 3336–3337 cm^{-1} соответствует наличию внутримолекулярных ОН связей, а в области 3275 cm^{-1} (ПЦБ) и 3270 cm^{-1} (ПЦК) эти полосы имеют выраженное плечо, которое можно отнести к колебаниям ОН связей в целлюлозах Ia и/или Ib [29].

ИК-спектры композитов ПЦБ+Ag и ПЦК+Ag (рис. 6, спектры 2) практически идентичны. В спектрах композитов не наблюдается существенных изменений в спектральной области 500–1800 cm^{-1} по сравнению

со спектрами исходных ПЦ. Количество и интенсивность полос поглощения сохраняется. Можно отметить небольшие изменения полосы поглощения в области 1640–1740 см⁻¹, имеющей два максимума в спектрах исходных целлюлоз. В спектре композита ПЦБ+Ag сохраняется комбинированная полоса в этой области, однако выраженных максимумов нет, что может свидетельствовать о дополнительном удалении остатков лигнина при реакции восстановления. В спектре композита ПЦК+Ag, однако, изменений данной полосы поглощения не произошло. В области 3000–3700 см⁻¹ также не наблюдается изменение положения и интенсивности полос поглощения ОН групп, относящихся к внутри- и межмолекулярным водородным связям. Из полученных результатов следует, что химическое взаимодействие между целлюлозой и серебром в ионной или нульвалентной форме не происходит. Однако ввиду того, что при модификации порошковых целлюлоз наночастицами серебра целлюлозная матрица участвует в окислительно-восстановительном процессе синтеза наночастиц, по-видимому, происходит образование новых межмолекулярных связей между наночастицами серебра и матрицей ПЦ.

Сравнение спектров образцов композитов со спектром восстановителя цитрата натрия, применяемого при восстановлении ионов серебра, показывает, что он полностью удален из образцов [30].

¹³C ЯМР спектры полученных композитов в сравнении со спектрами порошковых целлюлоз представлены на рисунке 7. Спектры композитов ПЦ+Ag представлены в двух вариантах – для образцов, полученных при МС 20 и 40. Хим. сдвиги в спектрах образцов ПЦ и композитов находятся в областях 105 м.д. (атомы С1), 83–89 м.д. (атомы С4), 72–75 м.д. (атомы С2,3,5) и 63–65 м.д. (атомы С6). Согласно выводам публикации [28], целлюлоза, содержащаяся в ПЦ из отходов макулатуры, имеет структурные модификации целлюлоз Ia и Ib.

Форма сигналов в спектрах, их интенсивность и положение хим. сдвигов в композитных образцах ПЦ+Ag совпадают с этими показателями исходных ПЦ. Отметим, что изменение МС при восстановлении серебра в два раза (от 20 до 40) не оказывает влияния на спектральные показатели. Это свидетельствует об отсутствии изменений ПЦ структурного характера после реакции восстановления серебра.

Исследование структуры ПЦ+Ag методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Порошковые целлюлозы, выделенные из бумажной макулатуры, имеют структурную модификацию целлюлозы I с рефлексами в области 2θ 15° и 17° (протяженности кристаллитов по направлениям (1–10) и (110)), 22°30′(200), и 34° (004) (рис. 8, а и б). Величины индексов кристалличности (K_p) и поперечные размеры кристаллитов составляют 39.44% и 40.21% и 44.0 Å (110) и 54.0 Å (110) для ПЦБ и ПЦК соответственно (табл. 2).

В процессе синтеза композитов ПЦ+Ag структурная модификация целлюлозы не претерпевает изменений (рис. 8в и г). Величины индексов кристалличности и размеров кристаллитов композитов ПЦ+Ag несколько выше, чем исходных порошковых целлюлоз. K_p ПЦБ+Ag и ПЦК+Ag одинаковы и составляют 40.6% и 40.5%, т.е. увеличение этих величин по сравнению с K_p исходных ПЦ очень мало. Размеры кристаллитов ПЦБ+Ag и ПЦК+Ag равны 44.1 Å и 54.2 Å соответственно (табл. 2).

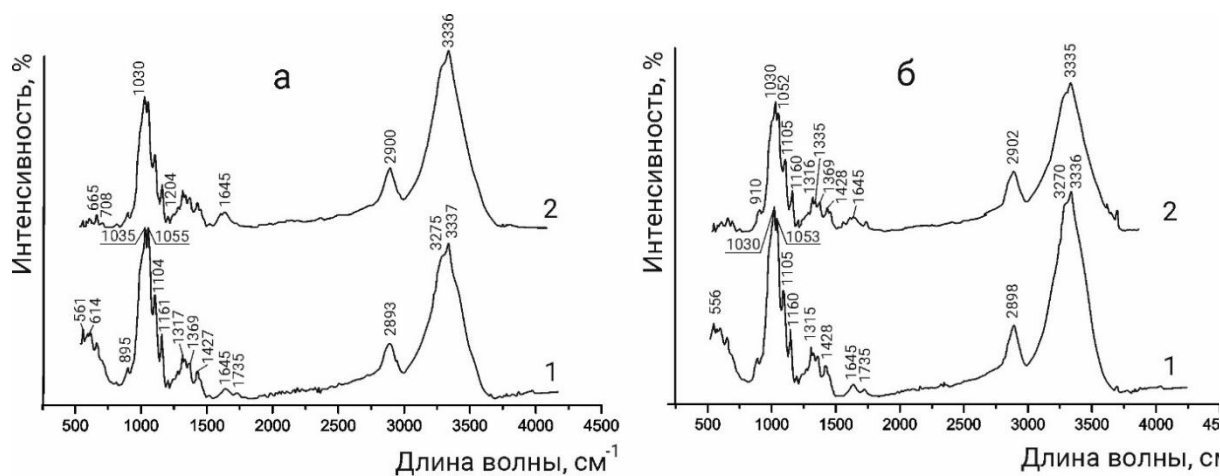


Рис. 6. ИК-спектры 1 – порошковых целлюлоз, выделенных из макулатуры: а – газетной бумаги, б – картона, 2 – композитов: а – ПЦБ+Ag (МС 40), б – ПЦК+Ag (МС 20)

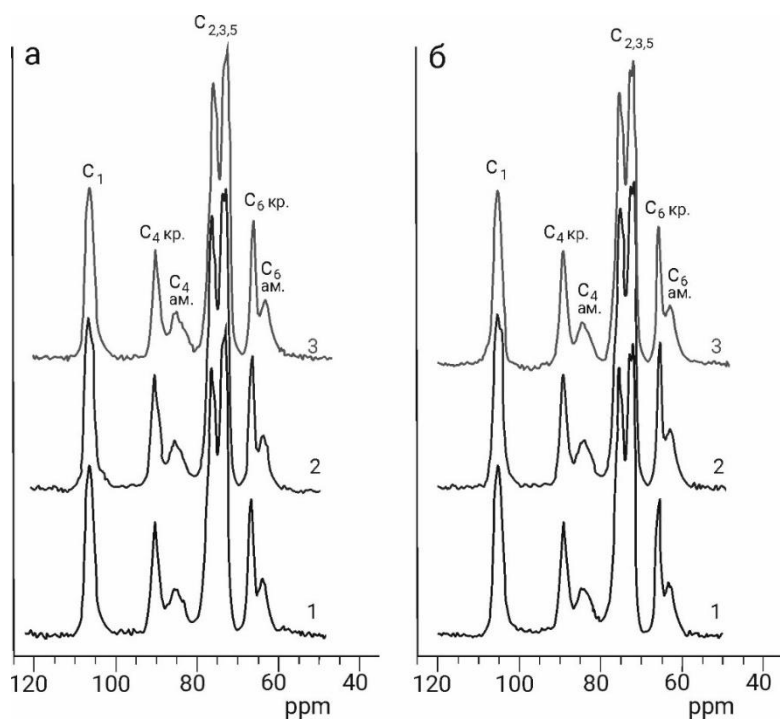


Рис. 7. ^{13}C ЯМР спектры порошковых целлюлоз, полученных из газетной бумаги (а) и из картона (б), 1 – ПЦ, 2 – ПЦ+Ag при МС 20, 3 – ПЦ+Ag при МС 40

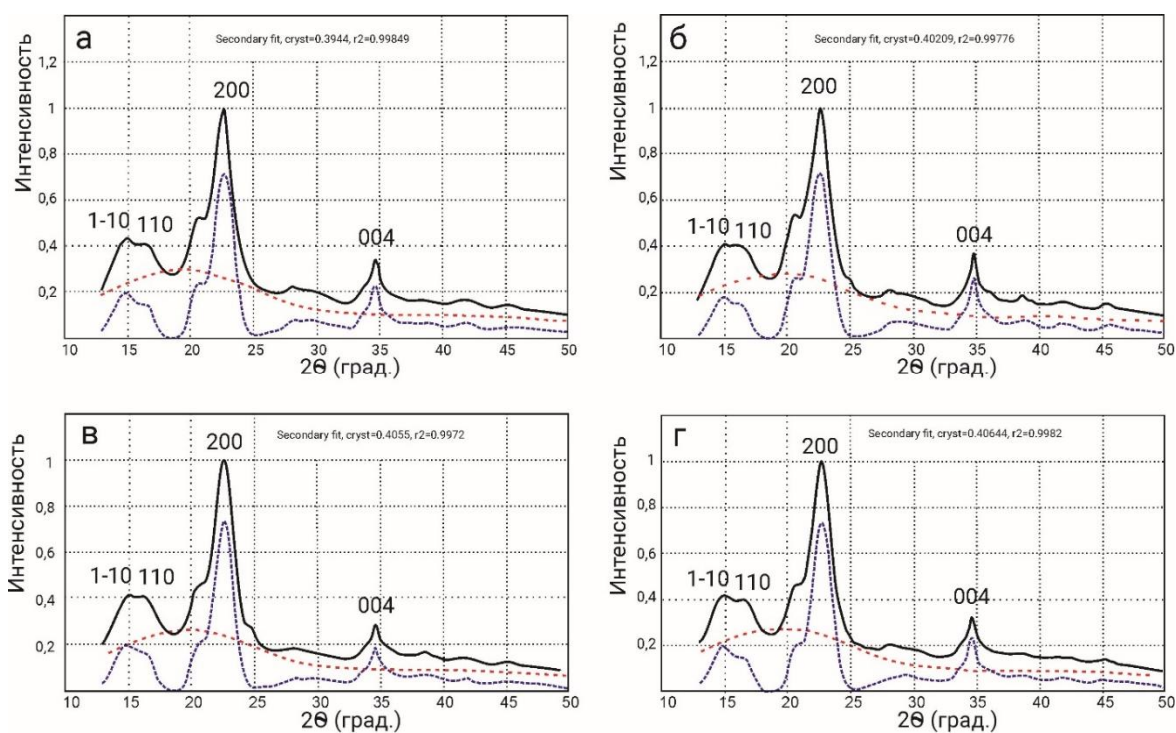


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы: а – исходная ПЦБ, в – ПЦБ+Ag, б – исходная ПЦК, г – ПЦК+Ag. Черные кривые – измеренные данные, синий пунктир – вклад кристаллической составляющей, красный пунктир – вклад аморфной составляющей

Таблица 2. Кристалличность и размеры кристаллитов в порошковых образцах и гибридных композитах

Вид макулатуры	Кр, %			l , Å (110)		
	ПЦБ	ПЦБ+Ag	Увеличение, %	ПЦК	ПЦК+Ag	Увеличение, %
Газетная бумага	39.4	40.5	2.8	44.0	44.1	2.5
Картон	40.2	40.6	1.0	54.0	54.2	4.0

Возможные области применения гибридных композитов ПЦ, содержащих наночастицы серебра. Ранее нами было показано, что в матрицах композитов листовых ПЦ, содержащих восстановленное серебро, в зависимости от условий синтеза было получено различное количество восстановленного серебра. При этом даже небольшое содержание серебра обеспечивает удовлетворительные показатели бактерицидной активности по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериальным культурам *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* и дрожжеподобным грибам *Candida albicans* [21]. Испытания антибактериальной активности полученных в данном исследовании композитов является задачей на будущее. Однако представленные ранее результаты позволяют прогнозировать проявление антибактериальной активности композитами ПЦ, выделенными из макулатуры, содержащими наночастицы Ag.

Как было описано во введении, антибактериальные композиты целлюлоза-серебро имеют широкие перспективы применения в области охраны окружающей среды, медицины, химического катализа и для специальных целей. Наносеребро играет важную роль в катализе органических реакций, таких как нитроароматические и карбонильные соединения, восстановительное аминирование или связанные с ним превращения. Еще одной перспективной областью применения ПЦ+Ag является упаковочное производство. Упаковка со специальными антимикробными свойствами востребована на рынке в настоящее время, а для ее создания можно использовать ПЦ+Ag, добавляя их в основную композицию при производстве бумаги и картона.

Химическая «чистота» ПЦ позволяет расширить границы применения композитов ПЦ+Ag для биомедицинских целей. Для создания раневых покрытий, непосредственно контактирующих с человеческими тканями, необходимо использовать целлюлозу, полностью очищенную от примесей. Однако для производства товаров широкого потребления, например, бактерицидных текстиля или обувных стелек добавки композитов ПЦ+Ag возможны. Еще одной потенциальной областью применения является сельское хозяйство с использованием композитов целлюлоза-серебро в качестве добавки в почву для борьбы с вредными микроорганизмами, вызывающими гниение [30].

Таким образом, в результате восстановления ионов серебра из раствора AgNO_3 в матрицах порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, были получены гибридные композиционные материалы ПЦ-НЧ-Ag, применение которых является потенциально перспективным.

Выводы

1. Порошковые гибридные наноконпозиционные материалы из отходов макулатуры, содержащие восстановленное серебро, впервые получены с помощью диффузионно-восстановительного метода.

2. Способ получения наноконпозиционных путем интеркалирования нульвалентного серебра в порошковые целлюлозы является простым, малозатратным и эффективным.

3. Размеры частиц серебра находятся в нанодиапазоне, что установлено с помощью метода СЭМ.

4. Рентгенографическим методом и методом ^{13}C ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе показано, что исходные порошковые целлюлозы и композиты ПЦ+Ag имеют структурную модификацию целлюлозы I, то есть изменения ПЦ структурного характера после реакции восстановления металла не происходит.

5. Суммарные результаты, полученные с помощью ИК-спектроскопии и структурных методов, позволили заключить, что между наночастицами серебра и матрицей ПЦ происходит образование новых межмолекулярных связей.

6. Содержание серебра в гибридных наноконпозициях по результатам, полученным методом ЭДРА, составляло при соотношениях исходных реагентов 40 и 20 1.3 и 1.2 вес.% в ПЦК+Ag и 7.3 и 3.3 вес.% в ПЦБ+Ag соответственно. Содержание серебра позволяет прогнозировать использование наноконпозиций ПЦ+Ag как конкурентных антибактериальных материалов.

Авторы выражают благодарность Sh.K. Saurov (Университет Хельсинки, Финляндия) за регистрацию рентгеновских дифрактограмм и М.В. Мокееву за регистрацию ^{13}C ЯМР-спектров.

Список литературы

1. Inamuddin I., Ahamed M.I., Boddula R., Altalhi T.A. Polysaccharides: Properties and Applications: 1st ed. Hoboken; Beverly, 2021. 784 p.
2. День без бумаги: переработка макулатуры в России выросла в 6 раз за 20 лет // РоссельхозБанк. 2022. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.rshb.ru/news/544120/>.

3. He J., Wang D., Long L., Huang Y., Cui C. et al. Preparation of carboxymethylcellulose from waste paper // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2021. Vol. 36. Pp. 562–568. DOI: 10.1007/s11595-021-2445-3.
4. Zhang S., Zhang F., Jin L., Liu B., Mao Y. et al. Preparation of spherical nanocellulose from waste paper by aqueous NaOH/thiourea // *Cellulose*. 2019. Vol. 26. Pp. 5177–5185. DOI: 10.1007/s10570-019-02434-9.
5. Abdelhamid H.N., Mathew A.P. Cellulose–metal organic frameworks (CelloMOFs) hybrid materials and their multifaceted applications: a review // *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Vol. 451. 214263. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214263.
6. Pinto R.J.B., Neves M.C., Neto C.P., Trindade T. Composites of cellulose and metal nanoparticles // *Nanocomposites – New Trends and Developments*. IntechOpen, 2012. DOI: 10.5772/50553.
7. Irvani S., Korbekandi H., Mirmohammadi S.V., Zolfaghari B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods // *Research in pharmaceutical sciences*. 2014. Vol. 9. P. 385.
8. Thomas B., Raj M.C., B A.K., H R.M., Joy J. et al. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. Pp. 11575–11625. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00627.
9. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L. et al. Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection // *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2004. Vol. 54. Pp. 1019–1024. DOI: 10.1093/jac/dkh478.
10. Ghiuță I., Cristea D. Silver nanoparticles for delivery purposes // *Nanoengineered biomaterials for advanced drug delivery*. London, 2020. Pp. 347–371. DOI: 10.1016/B978-0-08-102985-5.00015-2.
11. Jung J., Kasi G., Seo J. Development of functional antimicrobial papers using chitosan/starch-silver nanoparticles // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 112. Pp. 530–536. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.155.
12. Blanchette V., Beloșinchi D., Lai T.T., Cloutier L., Barnabé S. New antibacterial paper made of silver phosphate cellulose fibers: a preliminary study on the elimination of *Staphylococcus Aureus* involved in diabetic foot ulceration // *BioMed Research International*. 2020. Vol. 2020. Pp. 1–9. DOI: 10.1155/2020/1304016.
13. Sreeraj P.R., Mishra S.K., Singh P.K. Characteristic features and functions of nanocellulose for its feasible application in textile industry // *Nanocellulose Materials – Fabrication and Industrial Applications*. Amsterdam; Oxford; Cambridge, 2022. Pp. 105–122. DOI: 10.4172/2165-8064.1000142.
14. Kwon S., Lee W., Choi J.W., Bumbudsanpharoke N., Ko S. A facile green fabrication and characterization of cellulose-silver nanoparticle composite sheets for an antimicrobial food packaging // *Frontiers in Nutrition*. 2021. Vol. 8. 778310. DOI: 10.3389/fnut.2021.778310.
15. Norrrahim M.N.F., Kasim N.A.M., Knight V.F., Misenan M.S.M., Janudin N. et al. Nanocellulose: a bioadsorbent for chemical contaminant remediation // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11. Pp. 7347–7368. DOI: 10.1039/D0RA08005E.
16. Kotelnikova N.E., Griбанov A.V., Wegener G., Paakkari T., Windeisen E. et al. Silver clusters intercalation into the cellulose matrix. I. Characteristics and properties of intercalates by WAXS, EDXA, IR, ¹³C NMR, XPS and Raman Spectroscopy Methods // *Cellulose chemistry and technology*. 2002. Vol. 36. Pp. 445–458.
17. Михайлиди А.М., Сауров С.К., Маркин В.И., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. I. От отходов бумаги и картона к высококачественным целлюлозным волокнам // *Химия растительного сырья*. 2018. №2. С. 27–35. DOI: 10.14258/jcprm.2018023693.
18. ГОСТ 10700-97. Макулатура бумажная и картонная. Технические условия. Минск, 2003. 13 с.
19. Zhao P., Li N., Astruc D. State of the art in gold nanoparticle synthesis // *Coordination Chemistry Reviews*. 2013. Vol. 257. Pp. 638–665. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.09.002.
20. Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110. Pp. 15700–15707. DOI: 10.1021/jp061667w.
21. Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E., Shakhmin A.L., Andersson S., Saprykina N.N. et al. Preparation, characteristics, and antibacterial properties of pulp – silver nanocomposites obtained from DMAc/LiCl solutions // *Fibre Chemistry*. 2015. Vol. 47. Pp. 260–264. DOI: 10.1007/s10692-016-9676-7.
22. Pillai Z.S., Kamat P.V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108. Pp. 945–951. DOI: 10.1021/jp037018r.
23. Larsson P.T., Hult E.-L., Wickholm K., Pettersson E., Iversen T. CP/MAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 1999. Vol. 15. Pp. 31–40. DOI: 10.1016/S0926-2040(99)00044-2.
24. Maunu S., Liitiä T., Kauliomäki S., Hortling B., Sundquist J. ¹³C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps // *Cellulose*. 2000. Vol. 7. Pp. 147–159. DOI: 10.1023/A:1009200609482.
25. Saurov S.K., Mikhailidi A., Svedström K., Kotelnikova N. Comparative study of powder celluloses and cellulose hydrogels by WAXS method. Impact of measurement technique and computation on variability of results // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2019. Vol. 53. Pp. 885–896. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.86.
26. Патент №2256675С2 (РФ). Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов / Н.Е. Котельникова, О.В. Лашкевич, Е.Ф. Панарин. – 2005.
27. Henglein A., Meisel D. Radiolytic control of the size of colloidal gold nanoparticles // *Langmuir*. 1998. Vol. 14. Pp. 7392–7396. DOI: 10.1021/la981278w.

28. Михаилиди А.М., Маркин В.И., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы из отходов макулатуры. IV. Сравнительное исследование функционального состава, надмолекулярной структуры и морфологии порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, растительных целлюлоз и нетрадиционного сырья // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 93–104. DOI: 10.14258/jcprm.20220110598.
29. Sun Y., Lin L., Deng H., Li J., He B. et al. Structural changes of bamboo cellulose in formic acid // BioResources. 2008. Vol. 3. Pp. 297–315.
30. Grün A.-L., Manz W., Kohl Y.L., Meier F., Straskraba S. et al. Impact of silver nanoparticles (AgNP) on soil microbial community depending on functionalization, concentration, exposure time, and soil texture // Environmental Sciences Europe. 2019. Vol. 31. Article 15. DOI: 10.1186/s12302-019-0196-y.

Поступила в редакцию 25 апреля 2023 г.

После переработки 6 июля 2023 г.

Принята к публикации 7 июля 2023 г.

Для цитирования: Михаилиди А.М., Власова Е.Н., Сапрыкина Н.Н., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы из отходов макулатуры. V. Синтез и характеристика гибридных нанокompозитов порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, и наночастиц серебра // Химия растительного сырья. 2023. №3. С. 71–84. DOI: 10.14258/jcprm.20230312908.

Mikhailidi A.M.^{1}, Vlasova E.N.², Saprikina N.N.², Kotelnikova N.E.² FUNCTIONAL MATERIALS FROM PAPER WASTES. V. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID NANOCOMPOSITES OF POWDER CELLULOSES ISOLATED FROM WASTE PAPER AND SILVER NANOPARTICLES*

¹*St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. B. Morskaya, 18, St. Petersburg, 191186 (Russia), e-mail: amikhailidi@yahoo.com*

²*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr., 31, St. Petersburg, 199004 (Russia)*

Hybrid nanocomposites of powder celluloses (PCs) isolated from newsprint and cardboard waste containing silver nanoparticles (NPs) were synthesized using the diffusion-reduction method. The reduction of silver from solutions of its salt was carried out under heterogeneous conditions using trisodium citrate as a reducer. Molar ratio (MR) of PC/silver varied from 20 to 40. The mechanism of silver NPs formation and stabilization in the reduction process was considered. The hybrid nanocomposites were studied by IR-Fourier spectroscopy, high-resolution ¹³C NMR spectroscopy in a solid phase, wide-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray microanalysis (EDRA). It was shown that the silver particles had spherical shape and their size on the surface of the PC was mostly less than 100 nm. The silver content in the nanocomposites ranged from 1.2 to 7.3 wt.%. The preparation of NPs did not change in the structural modification of cellulose I after the reaction. During the modification of PCs with silver nanoparticles, the cellulose matrix was involved in a redox process, which was accompanied by the formation of new intermolecular bonds between the NPs and the matrix.

Keywords: newsprint and cardboard waste, cellulose powder, silver, nanocomposites, nanoparticles.

References

1. Inamuddin I., Ahamed M.I., Boddula R., Altalhi T.A. *Polysaccharides: Properties and Applications: 1st ed.* Hoboken; Beverly, 2021, 784 p.
2. *Den' bez bumagi: pererabotka makulatury v Rossii vyroslo v 6 raz za 20 let // Rossel'khozBank. 2022. [A day without paper: waste paper recycling in Russia has grown 6 times in 20 years // RosselkhozBank]. URL: <https://www.rshb.ru/news/544120/>. (in Russ.).*

* Corresponding author.

3. He J., Wang D., Long L., Huang Y., Cui C. et al. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2021, vol. 36, pp. 562–568. DOI: 10.1007/s11595-021-2445-3.
4. Zhang S., Zhang F., Jin L., Liu B., Mao Y. et al. *Cellulose*, 2019, vol. 26, pp. 5177–5185. DOI: 10.1007/s10570-019-02434-9.
5. Abdelhamid H.N., Mathew A.P. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, vol. 451, 214263. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214263.
6. Pinto R.J.B., Neves M.C., Neto C.P., Trindade T. *Nanocomposites – New Trends and Developments*. IntechOpen, 2012. DOI: 10.5772/50553.
7. Irvani S., Korbekandi H., Mirmohammadi S.V., Zolfaghari B. *Research in pharmaceutical sciences*, 2014, vol. 9, p. 385.
8. Thomas B., Raj M.C., B A.K., H R.M., Joy J. et al. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, pp. 11575–11625. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00627.
9. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L. et al. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2004, vol. 54, pp. 1019–1024. DOI: 10.1093/jac/dkh478.
10. Ghiuță I., Cristea D. *Silver nanoparticles for delivery purposes // Nanoengineered biomaterials for advanced drug delivery*. London, 2020, pp. 347–371. DOI: 10.1016/B978-0-08-102985-5.00015-2.
11. Jung J., Kasi G., Seo J. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 112, pp. 530–536. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.155.
12. Blanchette V., Belošinschi D., Lai T.T., Cloutier L., Barnabé S. *BioMed Research International*, 2020, vol. 2020, pp. 1–9. DOI: 10.1155/2020/1304016.
13. Sreeraj P.R., Mishra S.K., Singh P.K. *Nanocellulose Materials – Fabrication and Industrial Applications*. Amsterdam; Oxford; Cambridge, 2022, pp. 105–122. DOI: 10.4172/2165-8064.1000142.
14. Kwon S., Lee W., Choi J.W., Bumbudsanpharoke N., Ko S. *Frontiers in Nutrition*, 2021, vol. 8, 778310. DOI: 10.3389/fnut.2021.778310.
15. Norrrahim M.N.F., Kasim N.A.M., Knight V.F., Misenan M.S.M., Janudin N. et al. *RSC Advances*, 2021, vol. 11, pp. 7347–7368. DOI: 10.1039/D0RA08005E.
16. Kotelnikova N.E., Griбанov A.V., Wegener G., Paakkari T., Windeisen E. et al. *Cellulose chemistry and technology*, 2002, vol. 36, pp. 445–458.
17. Mikhailidi A.M., Saurov S.K., Markin V.I., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 27–35. DOI: 10.14258/jcprm.2018023693. (in Russ.).
18. *GOST 10700-97. Makulatura bumazhnaya i kartonnaya. Tekhnicheskiye usloviya*. [GOST 10700-97. Waste paper Paper and Cardboard. Technical Conditions]. Minsk, 2003, 13 p. (in Russ.).
19. Zhao P., Li N., Astruc D. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, vol. 257, pp. 638–665. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.09.002.
20. Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, pp. 15700–15707. DOI: 10.1021/jp061667w.
21. Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E., Shakhmin A.L., Andersson S., Saprykina N.N. et al. *Fibre Chemistry*, 2015, vol. 47, pp. 260–264. DOI: 10.1007/s10692-016-9676-7.
22. Pillai Z.S., Kamat P.V. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, pp. 945–951. DOI: 10.1021/jp037018r.
23. Larsson P.T., Hult E.-L., Wickholm K., Pettersson E., Iversen T. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1999, vol. 15, pp. 31–40. DOI: 10.1016/S0926-2040(99)00044-2.
24. Maunu S., Liitiä T., Kauliomäki S., Hortling B., Sundquist J. *Cellulose*, 2000, vol. 7, pp. 147–159. DOI: 10.1023/A:1009200609482.
25. Saurov S.K., Mikhailidi A., Svedström K., Kotelnikova N. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2019, vol. 53, pp. 885–896. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.86.
26. Patent 2256675C2 (RU). 2005. (in Russ.).
27. Henglein A., Meisel D. *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 7392–7396. DOI: 10.1021/la981278w.
28. Mikhailidi A.M., Markin V.I., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 93–104. DOI: 10.14258/jcprm.20220110598. (in Russ.).
29. Sun Y., Lin L., Deng H., Li J., He B. et al. *BioResources*, 2008, vol. 3, pp. 297–315.
30. Grün A.-L., Manz W., Kohl Y.L., Meier F., Straskraba S. et al. *Environmental Sciences Europe*, 2019, vol. 31, article 15. DOI: 10.1186/s12302-019-0196-y.

Received April 25, 2023

Revised July 6, 2023

Accepted July 7, 2023

For citing: Mikhailidi A.M., Vlasova E.N., Saprykina N.N., Kotelnikova N.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 71–84. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230312908.