

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ «ХИТОЗАН-ДИОКСИД ТИТАНА»

А. А. Мельникова^{1,2}, А. С. Баикин¹, А. В. Михайлова^{1,2}, М. А. Каплан¹, Е. О. Насакина¹, К. В. Сергиенко¹,
С. В. Конушкин¹, Е. П. Севостьянова², Е. В. Степанова², С. В. Железова², А. П. Глинушкин²,
М. А. Севостьянов^{1,2}

¹ ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук»,
119332, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49,

E-mail: imet@imet.ac.ru;

² ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии»,
143050, Московская область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5,
E-mail: vniif@vniif.ru.

Адрес для переписки: baikinas@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022, принята к печати 31.05.2023

Гранулярная форма композиционного материала «хитозан-диоксид титана» имеет перспективы использования в качестве биопротекторных добавок для растений, отвечающих различным требованиям современного сельского хозяйства. В статье представлены два способа получения композиционного материала «хитозан-диоксид титана» в гранулярной форме при разном содержании диоксида титана в получаемом композиционном материале: 25, 37,5 и 50% массы. Способы различаются в зависимости от финальной сушки композиционного материала — на воздухе и лиофильная сушка. В качестве контроля использовались гранулы хитозана без добавки диоксида титана, полученные такими же способами. Рассмотрены структурные особенности полученных образцов с использованием оптической и электронной микроскопии. Изучены в сравнении механические свойства на сжатие полученных гранул композиционного материала. Установлено, что использование различных видов сушки кардинально влияет как на структуру, так и на механические свойства получаемого материала. Описанное влияние вида сушки на свойства получаемого материала может стать основой для технологии промышленного производства различных видов новых биопротекторных добавок для растений на основе хитозана.

Ключевые слова: хитозан, диоксид титана, композиционный материал, сельское хозяйство, биопротектор, механические свойства, структура.

MANUFACTURING TECHNOLOGY, STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A NEW COMPOSITE AGRICULTURAL MATERIAL «CHITOSAN-TITANIUM DIOXIDE»

A. A. Melnikova^{1,2}, A. S. Baikin¹, A. V. Mikhailova^{1,2}, M. A. Kaplan¹, E. O. Nasakina¹, K. V. Sergienko¹,
S. V. Konushkin¹, E. P. Sevostyanova², E. V. Stepanova², S. V. Zhelezova², A. P. Glinushkin²,
M. A. Sevostyanov^{1,2}

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences (IMET RAS), Moscow, Russia;

²Federal State Budgetary Scientific Establishment the All-Russian Scientific Research Institute of a Phytopathology (VNIIF) 143050, Moscow region, Odintsovo district, Bolshye Vyazemy, 5 Institute str.

The granular form of the composite material «chitosan-titanium dioxide» has prospects for use as bioprotective additives for plants that meet the various requirements of modern agriculture. The article presents two methods for obtaining a composite material «chitosan-titanium dioxide» in a granular form with different content of titanium dioxide in the resulting composite material: 25, 37.5 and 50% of the mass. The methods differ in the final drying of the composite material: in air and freeze-drying. As a control, we used chitosan granules without the addition of titanium dioxide, obtained by the same methods. The structural features of the obtained samples are considered using optical and electron microscopy. The mechanical properties for compression of the obtained granules of a composite material were studied in comparison. It is shown that the use of various types of drying dramatically affects both the structure and the mechanical properties of the resulting material. The described effect of the type of drying on the properties of the obtained material can become the basis for the technology of industrial production of various types of new bioprotective additives for plants based on chitosan.

Keywords: Chitosan, titanium dioxide, composite material, agriculture, bioprotector, mechanical properties, structure.

ВВЕДЕНИЕ

Основным способом повышения плодородия почв является использование удобрений. Однако традиционные удобрения неэффективны из-за высокой растворимости, низкой термической стабильности и небольшого молекулярного веса, что приводит к потере питательных веществ, их излишнему использованию, а также к высоким затратам (Stanley et al., 2019; Vishwakarma et al., 2018). Поэтому в последнее время активно проводятся исследования по созданию пролонгированных удобрений, таких как инкапсулированные удобрения, которые способны обеспечить длительное высвобождение активных агентов и снизить растворимость питательных веществ (Babadi et al., 2015; Sim et al., 2021).

Биопротекторные вещества играют важную роль, позволяя защитить растения от внешнего воздействия и сохранить урожай. Отдельным классом биопротекторных веществ являются оксиды TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и др., которые также, согласно последним исследованиям, могут позволить решить проблему эффективности удобрений, повышая усвоение растением необходимых микро- и макроэлементов и снижая требуемые концентрации удобрений (Sangeeta Chavan et al., 2020; Al-Jawad et al., 2017; Sreeja et al., 2017; Grégori et al., 2014; Панова и др., 2018). В данной работе рассмотрен диоксид титана TiO_2 . Из исследований известно, что TiO_2 при применении в требуемых дозах может положительно влиять на рост растений и усвоение ими фосфора, а также увеличивать биодоступность питательных микроэлементов и алюминия. Указанные результаты свидетельствуют о том, что TiO_2 имеет свойства, сходные с фосфатными соединениями и ионами металлов в почве, а также возможность придать им растворимую форму и увеличить их биодоступность.

Важным вопросом остается не только создание и исследование биопротекторных веществ, но и изучение способов их доставки к растению. Наиболее перспективными и применяемыми на данный момент в различных областях медицины и сельского хозяйства являются системы пролонгированной доставки активных элементов (Kah et al., 2018; Raliya et al., 2017). Примером таких систем являются многослойные и инкапсулированные удобрения. Перспективным материалом для такой матрицы может стать хитозан за счет комплекса свойств — биодegradации, биосовместимости, экологичности, антибактериальных свойств. Достижение требуемой кинетики выхода активного вещества из матрицы хитозана во многом определяется структурой, которая задается на стадии получения (Vladkova et al., 2020; Sevost'yanov et al., 2014; Baikin et al., 2019; Sevost'yanov et al., 2015; Xing et al., 2020; González-Saucedo et al., 2019). Повышение эффективности использования TiO_2 предполагается осуществить за счет его равномерной иммобилизации в матрицу хитозана. Такой композиционный материал «хитозан- TiO_2 » способен сохранять стабильность, предотвращать агрегацию и минимизировать потери TiO_2 , что делает его эффективным для применения в сельском хозяйстве.

Целью работы было определить влияние двух видов сушки (на воздухе и лиофильной) на структурные и механические свойства получаемого композиционного материала «хитозан-диоксид титана», а также дать предварительную оценку его биопротекторных свойств на примере фитопатогенных грибов *Alternaria alternata*.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для получения композиционного материала «хитозан-диоксид титана» вначале готовился раствор, состоящий из 0,9 мл ортофосфорной кислоты (Компонент-реактив, Россия, 87 масс %) и 18 мл дистиллированной воды. Далее при комнатной температуре в нем растворялась навеска высокомолекулярного хитозана (Sigma-Aldrich, США) массой 0,375 г при постоянном помешивании до гомогенного состояния (среднее время растворения составляло 1 час). В полученный раствор добавлялся порошок диоксида титана массой 0,25, 0,5 или 0,75 г и перемешивался для равномерного распределения по объему. Также готовился раствор хитозана без добавления диоксида титана для сравнения. Гранулы композиционного материала «хитозан-диоксид титана» были получены капельным методом. Для этого капли приготовленного раствора добавлялись в избыток аммиака водного (Компонент-реактив, Россия, 87 масс %), спустя минимум 6 часов гранулы промывались дистиллированной водой и высушивались. Сушка осуществлялась двумя методами. В первом случае полученные гранулы композиционного материала высушивались при комнатной температуре в течение 24 часов на воздухе. Во втором случае гранулы композиционного материала замораживались в течение 5 часов при температуре -19°C , а далее помещались в лиофильную сушку.

Анализ структуры композиционного материала выполнялся на оптическом микроскопе Альтами МЕТ, оснащенном специализированной цифровой видеокамерой Альтами U3CMOS14000KA высокого разрешения. Для анализа изображений и изучения структуры полученного композиционного материала была использована лицензионная программа Altami Studio 4.0 Pro с фильтром «Мультифокус», позволяющим собрать из изображений с разным значением фокусного расстояния одну картинку таким образом, чтобы все ее элементы были в фокусе. Съемка проводилась в отраженном свете.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000. Для исследования в растровом режиме морфологии частиц образцы наклеивались на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея. Съемка велась при напряжении 15 кВ, режим обратно рассеянных электронов.

Механические свойства изучаемых образцов определялись в условиях статического сжатия на универсальной испытательной машине Instron 3382 со скоростью нагружения $0,5 \text{ мм мин}^{-1}$. На одну экспериментальную точку испытывалось по 3–5 образцов.

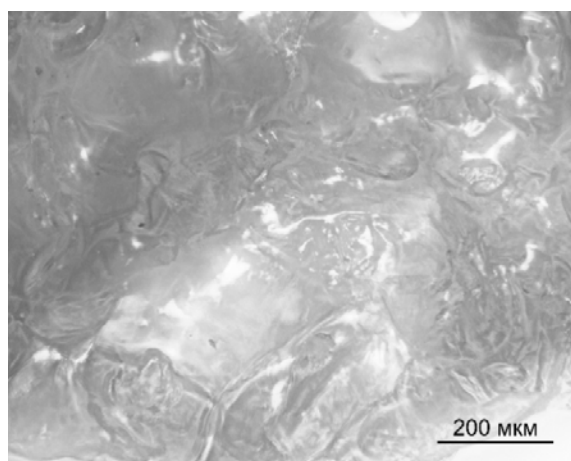
Биопротекторные свойства полученного композиционного материала были оценены на примере штамма *Alternaria alternata*, выделенного с томата. Для опыта была использована среда КГА, приготовленная по ГОСТ-12044-93. В питательную среду закладывалась гранула композиционного материала, впоследствии на 7-е, 14-е и 21-е сутки подсеивались фитопатогены *Alternaria alternata*. В качестве контроля выступал штамм *Alternaria alternata* без добавления композиционного материала, а также гранулы хитозана без добавления оксида титана. Оценивался диаметр колонии штамма *Alternaria alternata* в мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

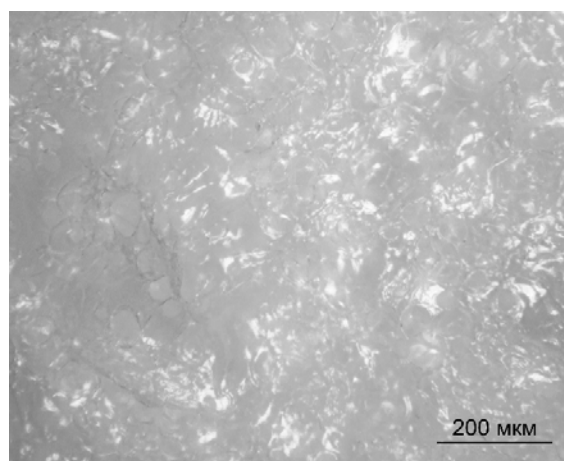
Полученные гранулы композиционного материала «хитозан-диоксид титана» имели сферическую форму, диаметр составлял около 2 мм в случае сушки на воздухе и 5 мм – при лиофильной сушке. В обоих случаях размер полученных гранул соответствовал размеру почвенных частиц агрономически ценной структуры. Для таких объектов, вносимых в почву в качестве добавок, важным

является не только их химический состав, но и долговечность их сохранения в почве, непосредственно связанная с механической прочностью гранул.

Изображения, полученные с использованием оптического микроскопа, представлены на рис. 1–4. Поверхность гранул стекловидная, что особенно характерно для хитозана без добавления диоксида титана. В случае с гранулами хитозана с диоксидом титана, высушенными на воздухе, на поверхности присутствуют множественные включения сферической формы размером до 80 мкм. Увеличение концентрации диоксида титана в целом не оказало влияния на количество и размер таких включений на поверхности гранул, высушенных на воздухе. Однако следует отметить, что увеличение концентрации диоксида титана привело к большему выпячиванию включений из матрицы хитозана. Можно предположить, что при высыхании на воздухе капли раствора хитозана с диоксидом титана происходило уменьшение размера такой капли, и частицы диоксида титана из уменьшающегося объема скапливались на поверхности.

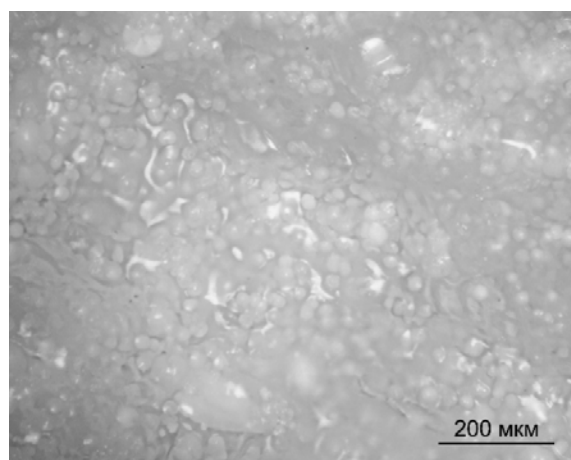


а)

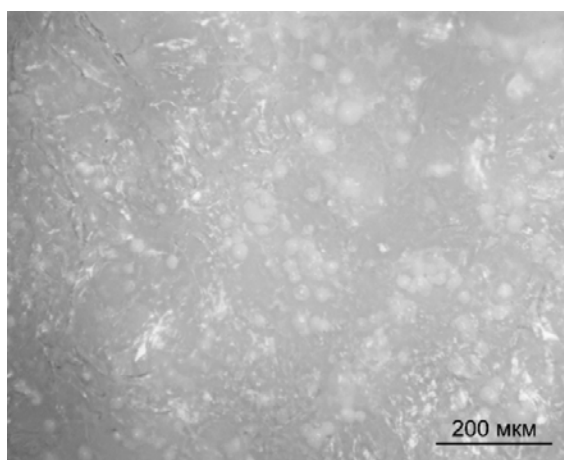


б)

Рис. 1. Оптическая микроскопия поверхности полученных гранул хитозана: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка



а)



б)

Рис. 2. Оптическая микроскопия поверхности полученных гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 3 к 1: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка

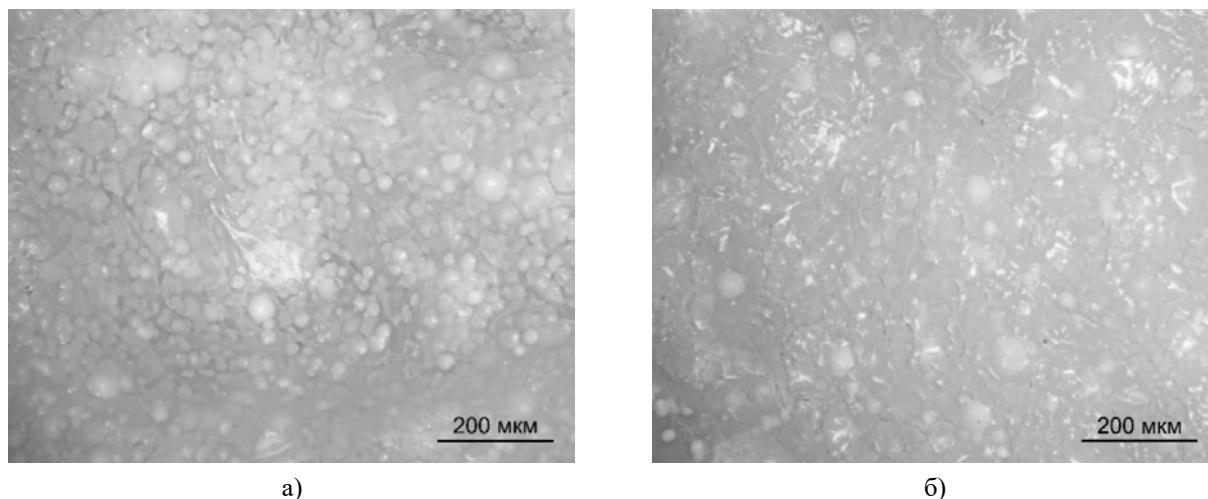


Рис. 3. Оптическая микроскопия поверхности полученных гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 3 к 2: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка

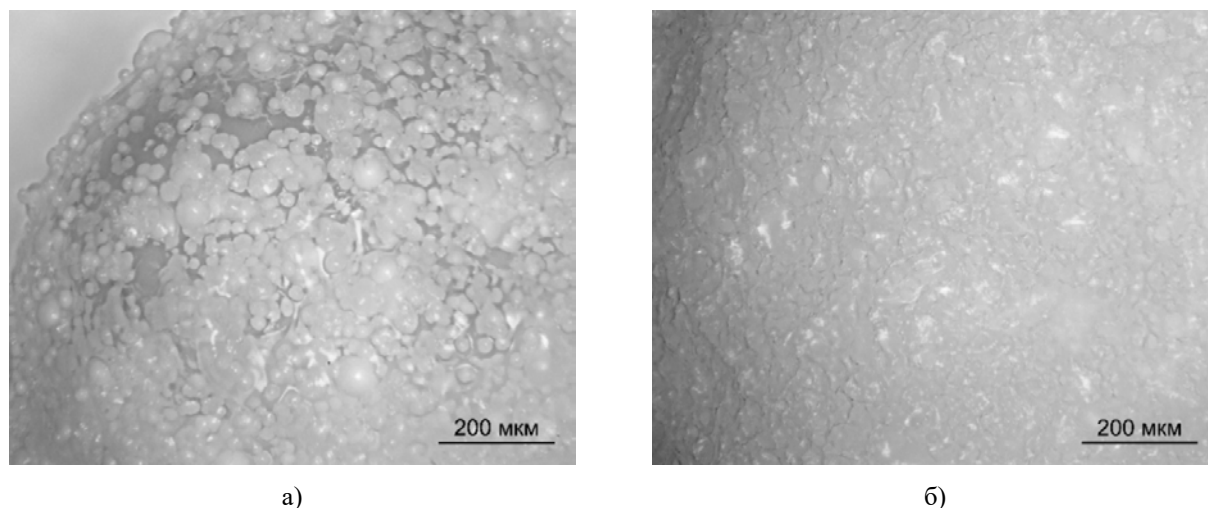
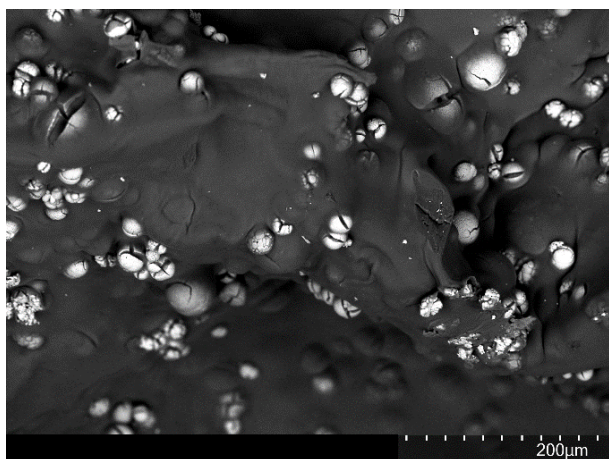


Рис. 4. Оптическая микроскопия поверхности полученных гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 1 к 1: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка

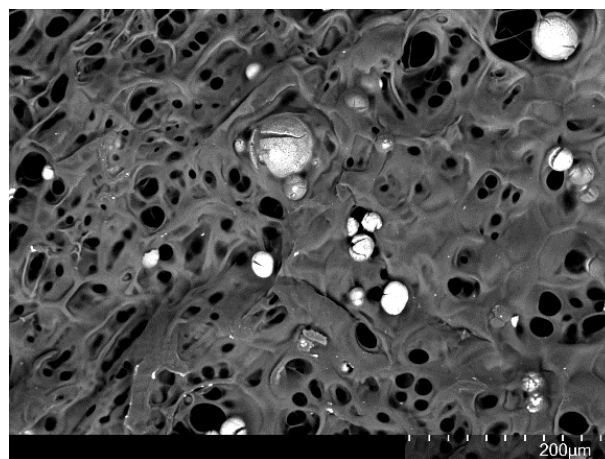
В случае лиофильной сушки гранул хитозана с диоксидом титана наблюдаются аналогичные включения, но их гораздо меньше, и они полностью скрыты в объеме гранулы, из-за чего поверхность гранул более гладкая в сравнении с гранулами, высушенными на воздухе.

Результаты исследования, проведенного с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 5–7. Они согласуются с результатами оптической микроскопии. Структура образцов хитозана с диоксидом титана, высушенных на воздухе, плотная. На поверхности присутствуют многочисленные включения, представляющие из себя

сферы. В случае лиофильной сушки структура образцов меняется. Наблюдаются многочисленные поры, структура сетчатая. Внутри пор располагаются сферы включений аналогично случаю сушки на воздухе. Сферы могут наблюдаться как на поверхности хитозановых пор, так и быть полностью покрытыми хитозаном. Отдельно стоит отметить, что сферы включений имеют растрескивание, что, скорее всего, объясняется их формированием в процессе высушивания композиционного материала. Повышение концентрации диоксида титана не привело к изменению структуры полученных гранул.

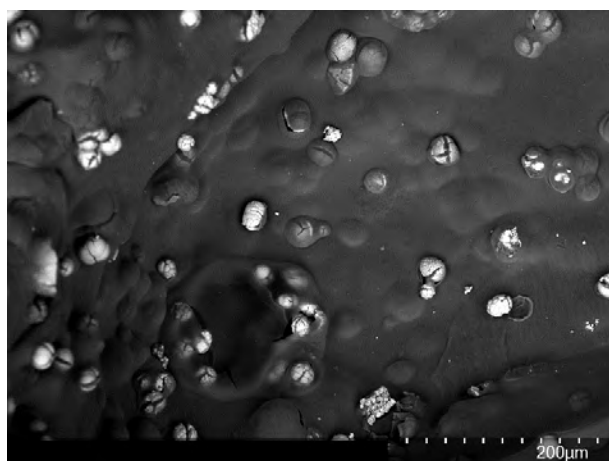


а)

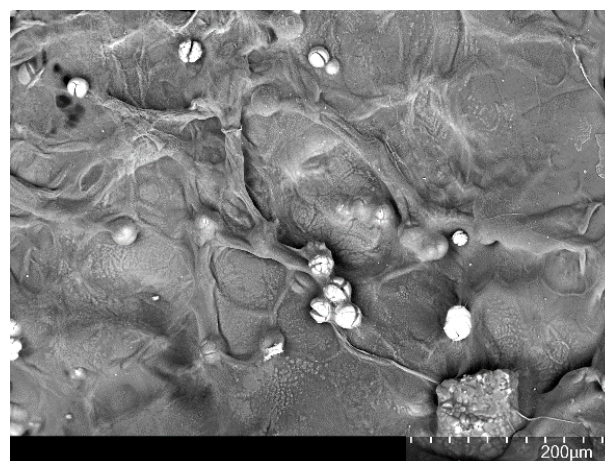


б)

Рис. 5. Электронная микроскопия поверхности полученных гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 3 к 1: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка

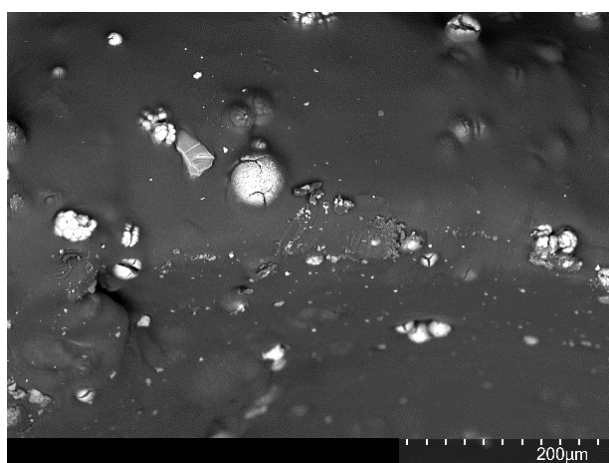


а)

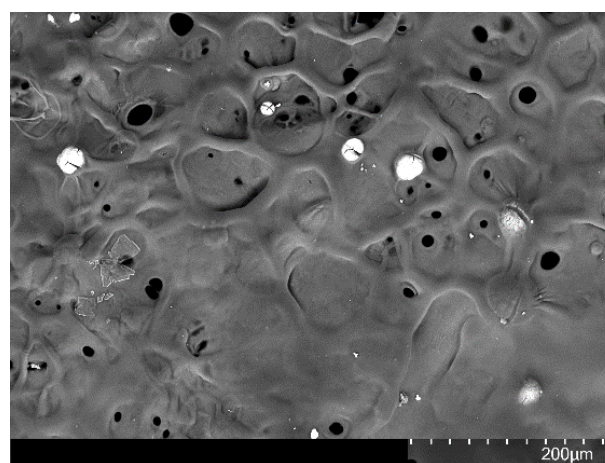


б)

Рис. 6. Электронная микроскопия поверхности полученных гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 3 к 2: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка.



а)



б)

Рис. 7. Электронная микроскопия поверхности полученных гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 1 к 1: а) сушка на воздухе; б) лиофильная сушка

На рис. 8–9 приведены примеры диаграмм сжатия полученных композиционных материалов «хитозан-диоксид титана».

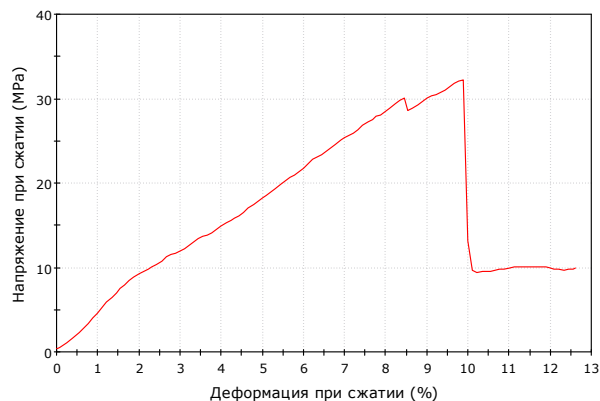


Рис. 8. Диаграмма сжатия образца композиционного материала «хитозан-диоксид титана», полученного посредством сушки на воздухе

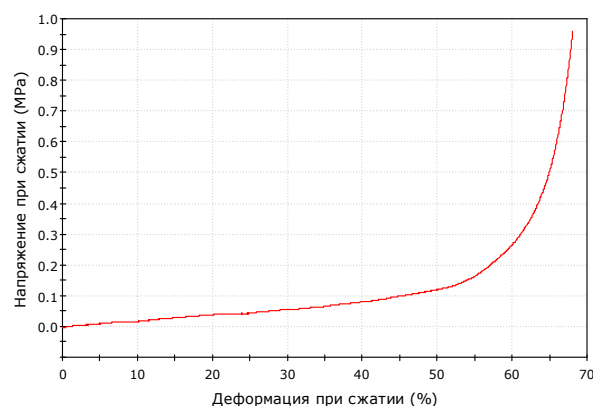


Рис. 9. Диаграмма сжатия образца композиционного материала «хитозан-диоксид титана», полученного посредством лиофильной сушки

Напряжение при сжатии рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = F / d_{гр},$$

где σ – напряжение при сжатии, МПа; F – сила, приложенная к образцу, при сжатии, Н; $d_{гр}$ – диаметр гранулы, м².

Плотная структура образцов, полученных методом сушки в воздушных условиях, является механически непрочной, гранулы хрупкие и разрушаются в результате даже небольших динамических воздействий при деформации сжатия 10% (рис. 8). Образцы, полученные посредством лиофильной сушки, разрушались гораздо медленнее и в несколько этапов (рис. 9). Анализируя структуру гранул, можно предположить, что вначале преимущественно идет сжатие-схлопывание пор, которое при деформации 50–60% переходит в сжатие непосредственно материала. После достижения примерно 65% деформации начинается прессование

материала. Данная закономерность характерна для всех полученных образцов независимо от концентрации в них диоксида титана.

Результаты исследования биопротекторных свойств представлены в таблице. Они позволяют заключить, что в случае с гранулами чистого хитозана без добавления диоксида титана произошло уменьшение диаметра колонии фитопатогена *Alternaria alternata* на 55% на 21-е сутки. В случае с гранулами композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 3 к 2 уменьшение диаметра колонии составило уже 73%, а с гранулами композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с отношением 1 к 1 – 71%. Таким образом, при исследовании образцов установлено, что на фитопатоген *Alternaria alternata* влияет непосредственно сам хитозан, а введение в него диоксида титана существенно улучшает его биопротекторные свойства.

Таблица. Влияние полученных материалов на колонии фитопатогенных грибов *Alternaria alternata*

Вид материала	Время		
	7-е сутки	14-е сутки	21-е сутки
	Диаметр колонии, мм		
Контроль	70	75	65
Чистый хитозан	59	56	29
Композиционный материал «хитозан-диоксид титана» с отношением 1 к 1	56	71	19
Композиционный материал «хитозан-диоксид титана» с отношением 3 к 2	56	43	18
НСР ₀₅	5,0		

ВЫВОДЫ

В работе проведен сравнительный анализ структуры и механических свойств гранул композиционного материала «хитозан-диоксид титана» с различным содержанием диоксида титана, полученных с использованием двух разных видов сушки. Установлено, что сушка на воздухе приводит к получению плотного и хрупкого материала, а

лиофильная сушка, напротив, придает получаемым гранулам пористую структуру, обуславливающую их прочные механические свойства.

При изучении биопротекторных свойств полученных композиционных материалов выявлено, что диаметр колонии фитопатогена *Alternaria alternata* существенно уменьшился по сравнению с контролем, что свидетельствует о перспективности дальнейшего

исследования полученных композиционных материалов.

Полученные результаты могут стать основой для разработки и производства различных видов новых биопротекторных добавок на основе сочетания безопасного природного полимера хитозана и соединений металлов.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИСТОЧНИКЕ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00968, <https://rscf.ru/project/22-23-00968/>.

Список литературы

- Панова Г.Г., Семенов К.Н., Шилова О.А., Корнюхин Д.Л., Шпанев А.М., Аникина Л.М., Хамова Т.В., Артемьева А.М., Канаш Е.В., Чарыков Н.А., Удалова О.Р., Галушко А.С., Журавлева А.С., Филиппова П.С., Кудрявцев Д.В., Блохина С.Ю. Влияние углеродных и кремнезольных наноматериалов на устойчивость ярового ячменя к заболеванию корневыми гнилями // *Агрофизика*. 2018. № 3. С. 48–58.
- Babadi F.E., Yunus R., Rashid S.A., Salleh M.M., Ali S. New coating formulation for the slow release of urea using a mixture of gypsum and dolomitic limestone // *Particuology*. 2015. 23. pp. 62–67
- Baikin A.S., Kaplan M.A., Nasakina E.O., Shatova L.A., Tsarev A.M., Kolmakova A.A., Danilova E.A., Tishurova Ya.A., Bunkin N.F., Gudkov S.V., Belosludtsev K.N., Glinushkin A.P., Kolmakov A.G., Sevostyanov M.A. Development of a Biocompatible and Biodegradable Polymer Capable of Long-Term Release of Biologically Active Substances for Medicine and Agriculture // *Doklady Chemistry*. 2019. 48(1). pp. 261–263. DOI: 10.1134/S0012500819110041
- Chavan S., Sarangdhar V., Nadanathangam V. Toxicological effects of TiO₂ nanoparticles on plant growth promoting soil bacteria // *Emerging Contaminants*. 2020. Vol. 6. pp. 87–92. ISSN 2405-6650. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.01.003>
- González-Saucedo A., Barrera-Necha L.L., Ventura-Aguilar R.I., Correa-Pacheco Z.N., Bautista-Baños S., Hernández-López M. Extension of the postharvest quality of bell pepper by applying nanostructured coatings of chitosan with *Byrsonima crassifolia* extract (L.) Kunth // *Postharvest Biology and Technology*. 2019. Vol. 149. pp. 74–82. ISSN 0925-5214. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.11.019>
- Grégori D., Benchenaa I., Chaput F., Thérias S., Gardette J.-L., Léonard D., Guillard C., Parola S. Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates // *J. Mater. Chem. A*. 2014. 2: 20096–20104. <https://doi.org/10.1039/C4TA03826F>
- Kah M., Kookana R.S., Gogos A., Bucheli T.D. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues // *Nat Nanotechnol*. 2018. 10.1038/s41565-018-0131-1
- Raliya R., Saharan V., Dimkpa C., Biswas P. Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives // *J. Agric. Food Chem*. 2017. 10.1021/acs.jafc.7b02178
- Al-Jawad S.M.H., Taha A.A., Salim M.M. Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO₂ thin films for antimicrobial activity // *Optik*. 2017. Vol. 142. pp. 42–53. ISSN 0030-4026. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.048>
- Sevost'yanov M.A., Fedotov A.Y., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Yu., Nasakina E.O., Leonova Y.O., Leonov A.V. Mechanical properties of nanostructured nitinol/chitosan composite material // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014. 5(4). pp. 344–346. DOI: 10.1134/S2075113314040339
- Sevost'yanov M.A., Fedotov A.Yu., Nasakina E.O., Teterina A.Yu., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kolmakov A.G., Komlev V.S., Ivanov V.E., Karp O.E., Gudkov S.V., Barinov S.M. Kinetics of the release of antibiotics from chitosan-based biodegradable biopolymer membranes // *Doklady Chemistry*. 2015. 465(1). pp. 278–280. DOI: 10.1134/S001250081511004X
- Sim D.H.H., Tan I.A.W., Lim L.L.P., Hameed B.H. Encapsulated biochar-based sustained release fertilizer for precision agriculture: A review // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 303. 127018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127018>
- Sreeja S., Vidya Shetty K. Photocatalytic water disinfection under solar irradiation by Ag@TiO₂ core-shell structured nanoparticles // *Solar Energy*. 2017. Vol. 157. pp. 236–243. ISSN 0038-092X. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.07.057>
- Stanley N., Mahanty B. Preparation and characterization of biogenic CaCO₃-reinforced polyvinyl alcohol–alginate hydrogel as controlled-release urea formulation // *Polym. Bull*. 2019. 77. pp. 529–540.
- Vishwakarma K., Upadhyay N., Kumar N., Tripathi D.K., Chauhan D.K., Sharma S., Sahi S. Potential Applications and Avenues of Nanotechnology in Sustainable Agriculture. Academic Press, 2018. Vol. 1. pp. 473–500.
- Vladkova T., Angelov O., Stoyanova D., Gospodinova D., Gomes L., Soares A., Mergulhao F., Ivanova I. Magnetron co-sputtered TiO₂/SiO₂/Ag nanocomposite thin coatings inhibiting bacterial adhesion and biofilm formation // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 384. 125322. ISSN 0257-8972. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125322>
- Xing Y., Yang H., Guo X., Bi X., Liu X., Xu Q., Wang Q., Li W., Li X., Shui Y., Chen C., Zheng Y. Effect of chitosan/Nano-TiO₂ composite coatings on the postharvest quality and physicochemical characteristics of mango fruits // *Scientia Horticulturae*. 2020. Vol. 263. 109135. ISSN 0304-4238. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109135>

References

- Panova G.G., Semeonov K.N., Shilova O.A., Korniyukhin D.L., Shpanev A.M., Anikina L.M., Khamova T.V., Artem'yeva A.M., Kanash Ye.V., Charykov N.A., Udalova O.R., Galushko A.S., Zhuravleva A.S., Filippova P.S., Kudryavtsev D.V., Blokhina S.Yu. Vliyaniye uglerodnykh i kremnezol'nykh nanomaterialov na ustoychivost' yarovogo yachmenya k zabolevaniyu kornevymi gnilyami [Influence of carbon and silica nanomaterials on the resistance of spring barley to root rot disease] // *Agrofizika*, 2018, no. 3, pp. 48–58.
- Babadi F.E., Yunus R., Rashid S.A., Salleh M.M., Ali S. New coating formulation for the slow release of urea using a mixture of gypsum and dolomitic limestone // *Particuology*. 2015. 23. pp. 62–67
- Baikin A.S., Kaplan M.A., Nasakina E.O., Shatova L.A., Tsarev A.M., Kolmakova A.A., Danilova E.A., Tishurova Ya.A., Bunkin N.F., Gudkov S.V., Belosludtsev K.N., Glinushkin A.P., Kolmakov A.G., Sevostyanov M.A. Development of a Biocompatible and Biodegradable Polymer Capable of Long-Term Release of Biologically Active Substances for Medicine and Agriculture // *Doklady Chemistry*. 2019. 48(1). pp. 261–263. DOI: 10.1134/S0012500819110041
- Chavan S., Sarangdhar V., Nadanathangam V. Toxicological effects of TiO₂ nanoparticles on plant growth promoting soil bacteria // *Emerging Contaminants*. 2020. Vol. 6. pp. 87–92. ISSN 2405-6650. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.01.003>
- González-Saucedo A., Barrera-Necha L.L., Ventura-Aguilar R.I., Correa-Pacheco Z.N., Bautista-Baños S., Hernández-López M. Extension of the postharvest quality of bell pepper by applying nanostructured coatings of chitosan with *Byrsonima crassifolia* extract (L.) Kunth // *Postharvest Biology and Technology*. 2019. Vol. 149. pp. 74–82. ISSN 0925-5214. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.11.019>
- Grégori D., Benchenaa I., Chaput F., Thérias S., Gardette J.-L., Léonard D., Guillard C., Parola S. Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates // *J. Mater. Chem. A*. 2014. 2: 20096–20104. <https://doi.org/10.1039/C4TA03826F>
- Kah M., Kookana R.S., Gogos A., Bucheli T.D. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues // *Nat Nanotechnol*. 2018. 10.1038/s41565-018-0131-1
- Raliya R., Saharan V., Dimkpa C., Biswas P. Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives // *J. Agric. Food Chem*. 2017. 10.1021/acs.jafc.7b02178
- Al-Jawad S.M.H., Taha A.A., Salim M.M. Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO₂ thin films for antimicrobial activity // *Optik*. 2017. Vol. 142. pp. 42–53. ISSN 0030-4026. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.048>
- Sevost'yanov M.A., Fedotov A.Y., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Yu., Nasakina E.O., Leonova Y.O., Leonov A.V. Mechanical properties of nanostructured nitinol/chitosan composite material // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014. 5(4). pp. 344–346. DOI: 10.1134/S2075113314040339
- Sevost'yanov M.A., Fedotov A.Yu., Nasakina E.O., Teterina A.Yu., Baikin A.S., Sergienko K.V., Kolmakov A.G., Komlev V.S., Ivanov V.E., Karp O.E., Gudkov S.V., Barinov S.M. Kinetics of the release of antibiotics from chitosan-based biodegradable biopolymer membranes // *Doklady Chemistry*. 2015. 465(1). pp. 278–280. DOI: 10.1134/S001250081511004X
- Sim D.H.H., Tan I.A.W., Lim L.L.P., Hameed B.H. Encapsulated biochar-based sustained release fertilizer for precision agriculture: A review // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 303. 127018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127018>
- Sreeja S., Vidya Shetty K. Photocatalytic water disinfection under solar irradiation by Ag@TiO₂ core-shell structured nanoparticles // *Solar Energy*. 2017. Vol. 157. pp. 236–243. ISSN 0038-092X. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.07.057>
- Stanley N., Mahanty B. Preparation and characterization of biogenic CaCO₃-reinforced polyvinyl alcohol–alginate hydrogel as controlled-release urea formulation // *Polym. Bull*. 2019. 77. pp. 529–540.
- Vishwakarma K., Upadhyay N., Kumar N., Tripathi D.K., Chauhan D.K., Sharma S., Sahi S. Potential Applications and Avenues of Nanotechnology in Sustainable Agriculture. Academic Press, 2018. Vol. 1. pp. 473–500.
- Vladkova T., Angelov O., Stoyanova D., Gospodinova D., Gomes L., Soares A., Mergulhao F., Ivanova I. Magnetron co-sputtered TiO₂/SiO₂/Ag nanocomposite thin coatings inhibiting bacterial adhesion and biofilm formation // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 384. 125322. ISSN 0257-8972. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125322>
- Xing Y., Yang H., Guo X., Bi X., Liu X., Xu Q., Wang Q., Li W., Li X., Shui Y., Chen C., Zheng Y. Effect of chitosan/Nano-TiO₂ composite coatings on the postharvest quality and physicochemical characteristics of mango fruits // *Scientia Horticulturae*. 2020. Vol. 263. 109135. ISSN 0304-4238. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109135>