

## 폴리비닐알콜/리그닌 혼합 섬유를 이용한 중금속 흡착

윤해성<sup>1</sup> · 우희창<sup>1</sup> · 이기훈<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 바이오시스템·소재학부, <sup>2</sup>서울대학교 농업생명과학연구원, <sup>3</sup>서울대학교 식품바이오융합연구소

## Heavy Metal Adsorption with PVA/Lignin Blend Fibers

Haesung Yun<sup>1</sup>, Hee Chang Woo<sup>1</sup>, and Ki Hoon Lee<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

<sup>2</sup>Research Institute of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

<sup>3</sup>Center for Food & Bioconvergence, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

**Abstract:** The removal of heavy metals from various kinds of waste water is important not only for environmental protection, but also for reduction of potential negative effects on human health. In this study, fibers that exhibit significant heavy metal adsorption were prepared by blending lignin with polyvinyl alcohol (PVA). These PVA/lignin fibers could be prepared by wet spinning using dimethyl sulfoxide (DMSO) as the solvent and ethanol as the coagulant. Stable spinning was achieved at a lignin content of 40%. However, lignin reduced the mechanical properties of PVA fibers due to its low molecular weight. Cr(VI) was used as a model heavy metal ion, and the presence of lignin improved the Cr(VI) adsorption almost 1.6 times. The results show the possibility of PVA/lignin blend fiber for Cr(VI) adsorption.

\*Corresponding Author: Ki Hoon Lee  
E-mail: prolee@snu.ac.kr

Received October 21, 2016  
Revised November 6, 2016  
Accepted November 30, 2016

© 2016 The Korean Fiber Society

**Keywords:** lignin, PVA, Cr(VI) adsorption, heavy metal

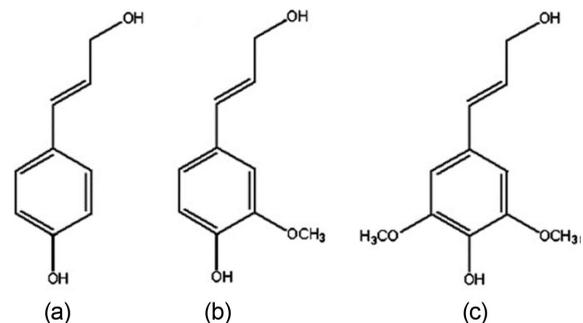
### 1. 서 론

다양한 산업폐기물에 존재하는 중금속은 생태계에 심각한 오염문제를 일으킬 뿐만 아니라 동식물의 먹이사슬에 의해 농축되어 오염된 식품을 섭취할 경우 인간의 건강에 치명적 해를 입히게 된다[1]. 따라서 환경당국에서는 이러한 중금속의 배출 허용 농도를 엄격하게 규제하고 있으며, 산업체에서도 폐기물 속의 중금속을 저감시키기 위한 다양한 노력을 하고 있다.

리그닌은 지상에 존재하는 천연고분자 중 셀룰로스 다음으로 풍부하며[2], 주로 제지산업에서 부산물로 발생한다[3]. 리그닌은 목재에서 셀룰로스를 접착시키는 역할을 하며, 방수의 기능도 갖고 있어 수생식물에 육상식물로 진화하는 과정에서 생성되기 시작한 것으로 알려져 있다. 리그닌의 정확한 화학적 구조는 아직 밝혀져 있지 않는데, 이는 세 종류의 hydroxycinnamyl alcohol이 다양한 결합 방식으로 중합되기 때문이다[4,5]. 현재까지 확인된 화학적 구

조의 가장 큰 특징은 벤젠 고리와 히드록실기가 많이 존재한다는 사실이다(Figure 1)[2,6].

현재 리그닌은 엄청난 생산량에 비하여 그 활용도가 매우 떨어진다. 회수된 리그닌은 제지공장에서 곧바로 연료로 활용되고 있으나, 많은 연구자들이 보다 부가가치가 높은 용도를 찾기 위한 노력을 진행하고 있다[7,8]. 그 중 한



**Figure 1.** Chemical structures of lignin constituents: (a) p-coumaryl alcohol, (b) coniferyl alcohol, and (c) sinapyl alcohol [2].

예가 리그닌을 중금속 흡착제로 활용하는 것이다[9-11].

최근 중금속 흡착제로 다양한 농업부산물을 이용하려는 시도가 많은데, 이는 이러한 부산물이 대량으로 저렴한 가격에 공급이 가능하기 때문이다[12]. 리그닌도 그러한 예로서 다양한 형태로 가공되어 중금속 흡착에 사용되었다. 우리 연구진도 최근 양잠 부산물인 세리신과 리그닌을 혼합하여 비드로 가공하고 이를 6가 크롬 이온의 흡착에 활용한 결과를 보고한 바 있다[11].

이 연구는 리그닌을 이용하여 중금속 흡착제를 제조하는데 그 목적이 있으며, 특히 섬유형태의 중금속 흡착제로 리그닌을 가공하여 향후 부직포 등으로 활용하기 위한 기초 연구이다. 리그닌은 자연상태에서는 매우 거대한 고분자로 알려져 있으나, 펄핑공정에서 산 처리에 의하여 제거되어 얻어지는 크라프트 리그닌은 분자량이 1,000-4,000이다[13, 14]. 그러나 리그닌은 선형 고분자가 아니므로 용해해도 점성을 나타내지 않으므로 이 연구에서는 리그닌의 방사를 위하여 폴리비닐알콜을 혼합하여 방사를 진행하였다. 제조된 폴리비닐알콜/리그닌 섬유에 대한 인장특성을 살펴 보았으며, 최종적으로 6가 크롬에 대한 흡착성능을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

폴리비닐알콜의 경우 중합도 1,500, 검화도는 99 mol%의 것을 이용하였으며, 크라프트 리그닌과 디메틸설폭사이드(DMSO), 다이페닐카바자이드는 시그마 알드리치(용인시, 대한민국)에서 구매하였다. 에탄올은 (주)삼전(평택시, 대한민국)에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

**폴리비닐알콜/크라프트 리그닌 혼합 섬유의 제조:** 방사원액은 폴리비닐알콜을 정해진 농도로 용해시킨 후 크라프트 리그닌을 첨가하여 디메틸설폭사이드 용매에 용해하여 제조하였다. 모든 섬유는 에탄올을 응고욕으로 사용하여 제조하였다. 주사기펌프(KD Scientific, USA)의 방사속도는 5 ml/h로 고정하여 진행하였으며 방사 후 1시간 동안 응고시켰다. 응고를 마친 섬유는 손으로 최대 연신 가능 비율까지 연신한 후 상온에서 건조하였다.

**폴리비닐알콜/크라프트 리그닌 혼합 섬유의 특성분석 및 인장강도 테스트:** 폴리비닐알콜/리그닌 혼합 섬유의 방사 여부 및 방사성은 디지털 카메라를 사용하여 촬영하였다. 혼합 섬유의 표면은 전계방사 주사전자 현미경(FE-SEM, JSM-7600F, JEOL, Japan)을 사용하였으며 섬유의 인장강도는 Universal testing machine(UTM, LRX plus, LLOYD Instruments, UK)로 18 mm/min의 속도로 실험하였다. 폴리비닐알콜과 크라프트 리그닌의 혼합에 의한 섬유의 열적

성질의 변화를 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC, DSC-Q1000, TA Instrument, UK)를 이용하였다.

**폴리비닐알콜/크라프트 리그닌 혼합 섬유의 6가 크롬 이온 흡착 성능 분석:** 6가 크롬 흡착 실험에 필요한 크롬 용액을 제조하기 위하여 potassium dichromate,  $K_2Cr_2O_7$ 을 정확히 측정하여 1000 mg/l 농도로 증류수에 용해하였다. 크롬 용액의 농도를 확인하기 위하여 다이페닐카바자이드 용액을 혼합한 후 5분간 방치하여 발색시켰다. 이를 자외선/가시광선 분광기(UV-Vis spectrometer, Mecasys, Korea)를 사용하여 540 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 흡착 전과 후의 크롬 용액의 농도를 비교하기 위하여 미리 적정곡선을 작성하였다. 혼합 섬유의 흡착 성능은 크롬 용액을 25 mg/l로 희석한 후 1 M 황산( $H_2SO_4$ ) 용액을 사용하여 pH 2로 맞춘 후 측정하였다. 크롬 용액 10 ml에 섬유는 0.01 g을 넣어 4시간 동안 batch type의 방법으로 실험을 진행하였으며 흡착 효율은 초기 농도 대비 제거한 크롬의 양으로 나타내었다.

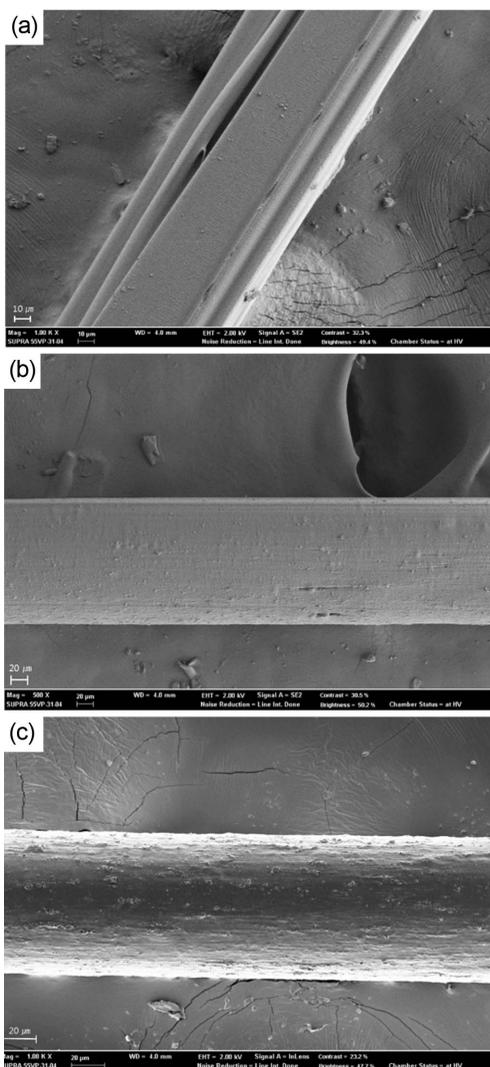
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 폴리비닐알콜/리그닌 혼합 섬유의 제조

크라프트 리그닌은 디메틸설폭사이드나 디메틸포름아마이드(DMF)에 용해가 잘 되므로 디메틸설폭사이드를 용매로 선정하여, 폴리비닐알콜과의 혼합을 시도하였다. Table 1은 리그닌과 폴리비닐알콜의 혼합 비율에 따른 섬유의 형성 여부와 최대 연신비를 나타낸 것이다. 폴리비닐알콜 단독 섬유를 제외하고는 혼합 섬유에서의 총 고분자 함량은 45%로 고정하였다. Table 1에서 보듯이 리그닌의 함량이 증가할수록 섬유의 형성이 불가능하였는데, 이는 리그닌이 점성을 지니지 못하기 때문이다. 그러나 리그닌과 폴리비닐알콜의 혼합 비율이 각각 40:60과 60:40에서는 비교적 안정한 섬유 형성이 가능하였다. 연신 과정에서도 리그닌의 함량이 80%인 경우 연신이 불가능하였다. 특이한 점은 리그닌의 함량이 40%인 경우보다 60%인 경우 오히려 최대 연신비가 증가하였다. 이는 폴리비닐알콜의 함량과 상관이 있는 것으로 보인다. 리그닌과 폴리비닐알콜을 각각 80:20으로 혼합한 섬유도 제조를 시도하였는데, 이 경우 리그닌과 폴리비닐알콜의 응집으로 방사구가 막히는 현상이 자주 발생하여 제조가 불가능하였다. 이는 고농도의 폴리비닐알콜에 리그닌을 용해하는 과정에서 폴리비닐알콜 용액의 높은 점성으로 인하여 리그닌과 폴리비닐알콜이 완벽하게 혼합되지 않아 일어난 것으로 판단된다. 리그닌의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 폴리비닐알콜의 농도는 감소하여 점도가 감소하였고 이에 따라 리그닌과 폴리비닐알콜의 혼합이 잘 진행된 것으로 판단된다. 그 결과 리그닌의 함량이 높은 60:40의 비율에서 연신이 보다 잘 진행된 것으로 판

**Table 1.** Effects of the polyvinyl alcohol (PVA)/lignin fiber blend ratio on the spinnability and maximum draw ratio

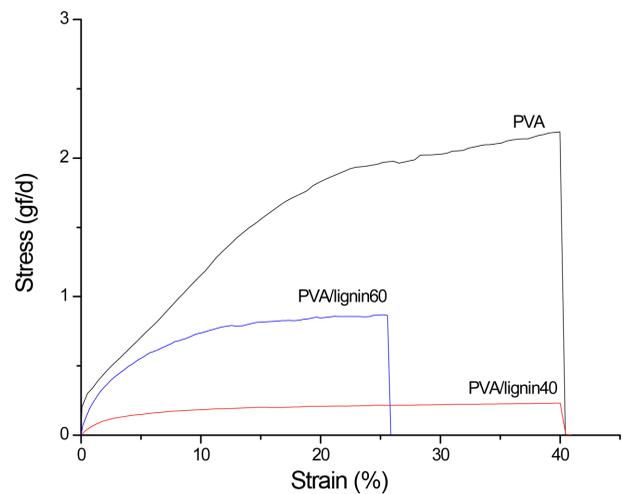
Lignin composition (%)	0	40	60	80
PVA composition (%)	100	60	40	20
As spun fiber				
PVA content (total polymer content)	27%	27% (45%)	18% (45%)	9% (45%)
Max. draw ratio	10	4	7	0



**Figure 2.** Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of the surface of PVA (a), PVA/lignin40 (b), and PVA/lignin60 (c) blend fibers.

단된다.

Figure 2는 제조한 리그닌/폴리비닐알콜 섬유의 전자현미경 사진이다. 리그닌의 함량이 상대적으로 낮은 PVA/lignin40



**Figure 3.** Representative stress-strain curves of PVA, PVA/lignin40, and PVA/lignin60 blend fibers.

**Table 2.** Mechanical properties of PVA, PVA/lignin40, and PVA/lignin60 blend fibers

Sample	Breaking stress (gf/d)	Breaking strain (%)	Initial modulus (gf/d)	Denier
PVA	2.23±0.14	38.78±6.81	35.11±0.89	54
PVA/lignin40	0.245±0.04	38.20±5.20	9.61±1.75	261
PVA/lignin60	0.874±0.06	24.52±5.74	32.4±2.56	91.8

보다 리그닌 함량이 증가된 PVA/lignin60의 경우 표면이 거칠게 나타났다. 이는 높은 리그닌 함량으로 인하여 리그닌이 표면에 노출된 것으로 판단된다.

### 3.2. 폴리비닐알콜/리그닌 혼합 섬유의 물성

Figure 3과 Table 2는 리그닌이 각각 40%와 60% 함유된 PVA/lignin40과 PVA/lignin60 섬유의 최대 연신비에서의 응력-변형률 곡선과 역학적 성질을 나타낸 것이다. 폴리비닐알콜 단독 섬유에 비하여 PVA/lignin40에서 물성이 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 리그닌이 비선형 고분자로서 고분자간의 얽힘에 기여를 하지 못하기 때문이다. 이러한

결과는 이전의 폴리비닐알콜과 리그닌을 혼합하여 멤브레인 제조한 경우에서도 마찬가지로 15% 이하의 리그닌이 포함된 경우 약간의 물성의 향상이 있었으나 그 이상이 함유되는 경우 물성의 저하가 발생하였다[15]. 그러한 한가지 주목해야 할 점은 섬도의 증가이다. PVA/lignin40의 경우, 폴리비닐알콜 단독 섬유와 같은 농도의 폴리비닐알콜에 리그닌이 첨가됨으로 인하여 섬도가 크게 증가하였다. PVA/lignin60의 경우 섬도가 다시 감소하는데, 이는 이때 사용된 폴리비닐알콜의 양이 폴리비닐알콜 단독 섬유에 비해 감소하기 때문에 나타난 결과라고 할 수 있다. 실제로 PVA/lignin40의 경우 체감할 수 있는 강도는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 절단강도에서 차이가 큰 것으로 나타났으나 이는 증가된 섬도에 의한 결과로 판단할 수 있다.

Figure 4는 PVA/lignin40 혼합 섬유의 적외선 분광 그래프를 폴리비닐알콜과 리그닌을 비교한 것이다. 리그닌의 경

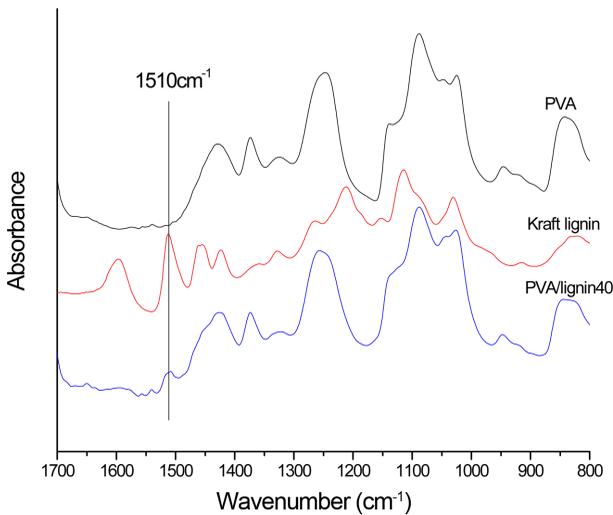


Figure 4. ATR-FTIR spectra of PVA, kraft lignin, and PVA/lignin40 blend fibers.

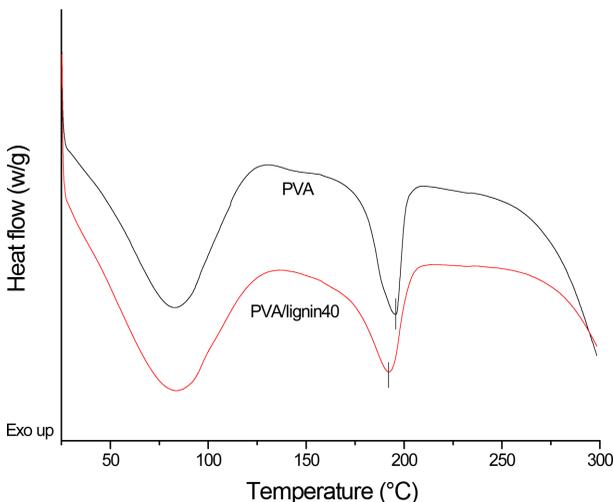


Figure 5. DSC curves of PVA and PVA/lignin40 blend fibers.

우 1,600, 1,510, 그리고 1,458  $\text{cm}^{-1}$ 에서 벤젠고리의 피크가 관찰되는데, PVA/lignin40 혼합 섬유에서도 1,510  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 관찰되는 것으로 보아 폴리비닐알콜 안에 리그닌이 안정적으로 포함되어 있음을 시사한다.

Figure 5는 폴리비닐알콜 단독 섬유와 PVA/lignin40 혼합 섬유의 열적 특성을 비교한 것이다. 폴리비닐알콜의 경우  $T_m$ 이 195.6 °C에서 나타난 반면, PVA/lignin40의 경우 192.1 °C로 감소하였다. 이는 결정구조를 형성한 폴리비닐알콜 섬유에 비결정성의 리그닌이 함유되어 결정성을 감소시키므로 나타나는 현상이다[16]. 또한  $T_m$ 의 엔탈피 값이 38.30 J/g에서 32.82 J/g으로 감소하는 것을 통해 결정구조의 감소를 가져온 것으로 확인할 수 있으며 앞서 PVA/lignin40의 물성이 폴리비닐알콜에 비하여 떨어지는 이유를 설명한다.

### 3.3. 폴리비닐알콜/리그닌 혼합 섬유의 중금속 흡착 평가

Figure 6은 제조된 폴리비닐알콜 단독 섬유와 PVA/lignin40 섬유의 6가 크롬에 대한 흡착성능을 나타낸 것이다. 폴리비닐알콜 단독 섬유의 경우 53.9%의 제거효율을 나타냈으며, 이 때 6가 크롬 양의 감소는 크롬 이온의 흡착에 의한 감소와 함께 6가 크롬 이온이 5가 크롬 이온으로 환원이 발생하여 감소하는 것이 동시에 발생한다. 이러한 반응은 6가 크롬이 폴리비닐알콜과 결합하는 과정에서 폴리비닐알콜의 2차 하이드록시기를 산화시키는 과정에서 발생하는 것으로 알려져 있으며 이를 활용하여 폴리비닐알콜 필름 가교에 크롬 이온을 활용하기도 하였다[17].

이번 연구에서 폴리비닐알콜 섬유에 리그닌이 첨가된 경우 6가 크롬 이온의 제거효율은 88.5% 약 1.64배 향상되었다. 이와 같이 리그닌이 첨가될 경우 이전의 연구에서도 기존의 실크 단백질을 활용한 흡착제 보다 크롬 이온에 대한 흡착성능이 향상된 것을 관찰한 바 있다[11]. 이는 리그닌이 갖고 있는 금속 이온에 대한 우수한 흡착성능에 의한 것으로 판단할 수 있었다. 리그닌의 함량이 상대적으로 높

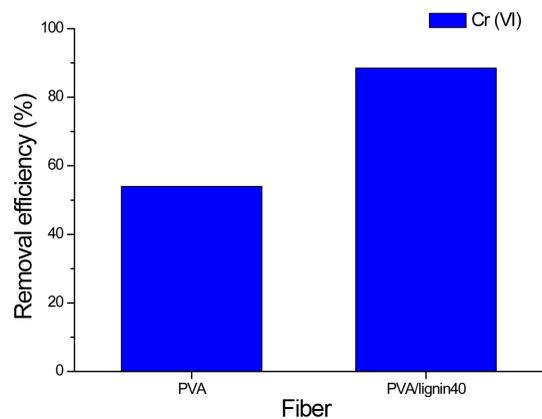


Figure 6. Cr(VI) removal efficiency of PVA and PVA/lignin40 blend fibers.

은 PVA/lignin60의 경우 더 향상된 결과를 예상하였으나, 흡착조건인 산성용액에서 분해가 일어나 섬유 형태를 유지하지 못하였다.

이와 같이 폴리비닐알콜과 리그닌 혼합 섬유에서 6가 크롬 이온에 대한 흡착은 정전기적 인력에 의한 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 리그닌의 경우 pH 3 이하에서는 양성자화(protonation)에 의해 정전기적 전하가 양성(positive charge)을 나타낸다[11]. 따라서 산성 용액에서  $\text{HCrO}_4^-$ 와 같이 음전하를 띠는 크롬 이온을 흡착할 수 있는 것이다. 따라서 많은 논문에서 이러한 정전기적 인력에 의한 흡착의 영향을 확인하기 위하여 용액의 pH에 따라 크롬 이온의 흡착 성능이 달라짐을 확인하였다[11]. 또한 6가 크롬의 흡착과 동시에 리그닌의 다양한 화학적 작용기( $-\text{CH}_2\text{OH}$ , phenolic  $-\text{OH}$ ,  $\text{CHO}$  등)에 의해 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원이 가능함을 문헌을 통해 확인할 수 있었다[18,19]. 본 연구에서 사용한 폴리비닐알콜 또한 산소를 포함한 작용기를 갖고 있으므로 양성자화에 의한 정전기적 인력에 의한 흡착과 화학적 반응에 의한 환원이 동시에 일어날 수 있을 것으로 예상할 수 있었다[20].

#### 4. 결 론

이번 연구에서는 중금속 흡착에 효율적인 리그닌을 섬유 형태로 가공하기 위하여 폴리비닐알콜과의 혼합을 통한 습식방사를 시도하였다. 리그닌의 함량에 따른 섬유형성능 및 물성을 측정하였으며, 제조된 폴리비닐알콜/리그닌 섬유가 6가 크롬에 대한 우수한 흡착능력을 갖고 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 추후 비표면적이 큰 나노섬유로 폴리비닐알콜/리그닌 혼합 방법을 활용할 예정이며, 산업폐수 처리에 있어서 효율적인 흡착제로 활용가능성을 살펴볼 예정이다.

**감사의 글:** 본 결과물은 농림수산식품부의 재원으로 농림수산식품기술기획 평가원의 농생명산업기술개발사업(115092021CG000)의 지원과 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 산업핵심기술개발사업(10050503, 제련공정에서 발생하는 회소금속 및 유가금속 회수용 내산, 내열성 분리막 소재 개발 및 회수공정개발)의 지원을 받아 연구되었음.

#### References

1. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, and C. Namasivayam, "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste", *Bioresour. Technol.*, 2001, **76**, 63–65.

2. Suhas, P. J. M. Carrott, and M. M. L. R. Carrott, "Lignin - from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review", *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 2301–2312.
3. R. J. A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran, and A. Abacherli, "Coordination Network for Lignin - Standardisation, Production and Applications Adapted to Market Requirements (EUROLIGNIN)", *Ind. Crop. Prod.*, 2004, **20**, 121–129.
4. F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, "Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry", *Ind. Crop. Prod.*, 2004, **20**, 131–141.
5. A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A. K. Naskar, J. N. Saddler, T. J. Tschaplinski, G. A. Tuskan, and C. E. Wyman, "Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery", *Science*, 2014, **344**, 709.
6. C. G. Boeriu, D. Bravo, R. J. A. Gosselink, and J. E. G. van Dam, "Characterisation of Structure-dependent Functional Properties of Lignin with Infrared Spectroscopy", *Ind. Crop. Prod.*, 2004, **20**, 205–218.
7. C. Salas, M. Ago, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, "Synthesis of Soy Protein-lignin Nanofibers by Solution Electrospinning", *React. Funct. Polym.*, 2014, **85**, 221–227.
8. X. J. Ma, P. Kolla, Y. Zhao, A. L. Smirnova, and H. Fong, "Electrospun Lignin-derived Carbon Nanofiber Mats Surface-decorated with  $\text{MnO}_2$  Nanowhiskers as Binder-free Supercapacitor Electrodes with High Performance", *J. Power Sources*, 2016, **325**, 541–548.
9. Y. Y. Ge, Z. L. Li, Y. Kong, Q. P. Song, and K. Q. Wang, "Heavy Metal Ions Retention by Bi-functionalized Lignin: Synthesis, Applications, and Adsorption Mechanisms", *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, **20**, 4429–4436.
10. Z. L. Li, Y. Kong, and Y. Y. Ge, "Synthesis of Porous Lignin Xanthate Resin for  $\text{Pb}^{2+}$  Removal from Aqueous Solution", *Chem. Eng. J.*, 2015, **270**, 229–234.
11. H. W. Kwak, H. Yun, and K. H. Lee, "Preparation of Silk Sericin/lignin Blend Beads for the Removal of Hexavalent Chromium Ions", *Int. J. Mol. Sci.*, 2016, **17**, 1466.
12. D. Sud, G. Mahajan, and M. P. Kaur, "Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions - A Review", *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 6017–6027.
13. N. E. El Mansouri and J. Salvado, "Structural Characterization of Technical Lignins for the Production of Adhesives: Application to Lignosulfonate, Kraft, Soda-anthraquinone, Organosolv and Ethanol Process Lignins", *Ind. Crop. Prod.*, 2006, **24**, 8–16.
14. G. Gellerstedt, "Softwood Kraft Lignin: Raw Material for the Future", *Ind. Crop. Prod.*, 2015, **77**, 845–854.
15. G. Xu, S. Ren, D. Wang, L. Su, and G. Fang, "Fabrication and Properties of Alkaline Lignin Poly(vinyl alcohol) Blend Membranes", *BioResources*, 2013, **8**, 2510–2520.
16. D. M. Fernandes, A. A. Winkler Hechenleitner, A. E. Job, E.

- Radovanovic, and E. A. Gómez Pineda, "Thermal and Photochemical Stability of Poly(vinyl alcohol)/modified Lignin Blends", *Polym. Degrad. Stabil.*, 2006, **91**, 1192–1201.
17. M. Bolte, Y. Israeli, F. Djouani, A. Rivaton, L. Frezet, and R. A. Lessard, "Hologram Formation Reconsidered in Dichromated Polyvinylalcohol: Polymer Cross-linking Around Chromium (V)", *Proc. SPIE*, 2005, **5742**, 195–204.
18. F. B. Liang, Y. L. Song, C. P. Huang, J. Zhang, and B. H. Chen, "Adsorption of Hexavalent Chromium on a Lignin-based Resin: Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetics", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 1301–1308.
19. N. Fiol, C. Escudero, and I. Viollaescusa, "Chromium Sorption and Cr(VI) Reduction to Cr(III) by Grape Stalks and Yohimbe Bark", *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 5030–5036.
20. L. Luo, W. Cai, J. Zhou, and Y. Li, "Facile Synthesis of Boehmite/PVA Composite Membrane with Enhanced Adsorption Performance Towards Cr(VI)", *J. Hazard. Mater.*, 2016, **318**, 452–459.