

УДК 66.067.125:628.16  
DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.1.186

## **ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН С БИОПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ\***

*О.С. Бровко<sup>1</sup>, канд. хим. наук, доц., вед. науч. сотр.*

*И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, канд. хим. наук*

*Н.В. Сысоева<sup>2</sup>, канд. техн. наук, доц.*

*Н.А. Вальчук<sup>1</sup>, асп.*

*Т.А. Бойцова<sup>1</sup>, канд. хим. наук*

*К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, д-р хим. наук, проф.*

*В.К. Дубовый<sup>2</sup>, д-р техн. наук, проф.*

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, наб. Северной Двины, д. 23, г. Архангельск, Россия, 163000; e-mail: valchuk.natalia@mail.ru

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

На основе минеральных волокон и полиэлектролитного комплекса получены композиционные фильтрующие материалы. Для усиления удержания мембранного слоя на подложке и повышения ее гидрофобности в композицию введена модифицированная кремнийорганическая добавка, добавление которой позволяет получить поверхностный биополиэлектролитный слой в виде мембраны, не проникающий в глубь подложки. Полиэлектролитные комплексы альгинат–хитозан и лигносульфонат–хитозан готовили, смешивая в определенном объеме водные растворы анионных полиэлектролитов лигносульфоната или альгината и уксуснокислотные (концентрация кислоты – 2 %) растворы катионного полиэлектролита хитозана концентрацией 2,5 г/л. Образующиеся в ходе реакции интерполимерного комплексообразования комплексы-осадки отделяли центрифугированием и наносили на минеральную подложку валковым способом с последующей сушкой при постоянной влажности и комнатной температуре. Удержание полиэлектролитного комплекса в структуре композита при работе в различных, в том числе и агрессивных средах (рН 2–11), оценивали по количеству вымываемого из композитного материала анионного компонента в течение суток, эксплуатационные характеристики (эффективность фильтрации, фильтру-

---

\*Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение–функциональная природа–свойства» природных матриц арктических экосистем» на оборудовании ЦКП КТ РФ «Арктика» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

*Для цитирования:* Бровко О.С., Паламарчук И.А., Сысоева Н.В., Вальчук Н.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Дубовый В.К. Фильтрующие материалы на основе минеральных волокон с биополимерным слоем // Лесн. журн. 2017. № 1. С. 186–194. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.1.186

ющая способность) композиционных фильтрующих материалов – с применением модельной 1 %-й суспензии каолина, которую фильтровали через исследуемые композиции. Анализ результатов эксперимента показал, что полученные композиционные мембраны устойчивы к действию агрессивных сред в широком диапазоне pH и могут быть использованы для очистки различных сточных и природных вод. Установлено, что эффективность фильтрации и фильтрующая способность в значительной мере определяются типом и составом мембранных слоев. Для обоих комплексов максимальная эффективность и скорость фильтрации наблюдаются при нанесении на образцы минеральной подложки на основе микротонкого стеклянного волокна стехиометрического биополиэлектролитного комплекса эквимолярного состава. Разработанная композиция полученных фильтрующих материалов позволяет увеличить эффективность фильтрации на 15 %.

*Ключевые слова:* фильтрующие материалы, минеральные волокна, полиэлектролитный комплекс, хитозан, альгинат и лигносульфонат натрия.

Мембранные материалы на основе полиэлектролитных комплексов (ПЭК) различной природы характеризуются чрезвычайно высокой селективностью и используются для очистки различных сред от загрязнений и примесей, в том числе в процессах диализа и первапорации [1]. Эти материалы имеют различный композиционный состав, основным элементом которого является ПЭК, содержащий в своей структуре ионогенные функциональные группы, обеспечивающие благодаря ион-ионным и ион-дипольным взаимодействиям высокую селективность очистки от загрязнений различной природы. Для улучшения прочностных характеристик используют различные подложки, при этом материал подложки должен соответствовать ряду требований: экологическая безопасность, устойчивость к агрессивным средам, хорошее удержание мембранного слоя [6].

Цель настоящей работы – получение полифункционального композиционного материала на основе биополимерного комплекса и минерально-волокнуистой подложки.

#### *Объекты и методика исследования*

Для создания подложки использовали:

микротонкое штапельное стеклянное волокно (ОАО «Новгородский завод стекловолокна», ТУ 6-19-062-63–87), изготовленное из стеклошариков марки ШСЦ-20 (ТУ 21-23-92–76) способом раздува элементарных нитей потоком горячих газов. Диаметр волокна – 0,25 мкм, содержание неволокнуистых включений – не более 1 % [2];

сернокислый алюминий  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (ГОСТ 3758–75); в качестве связующего применяли продукты гидролиза, осажденные при pH 7,5.

Для создания биополимерного слоя использовали:

лигносульфонат натрия – ЛС (ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме, ТУ 13-0281036-029–94), очищенный методом ультрафильтрации с использованием полупроницаемых полисульфоновых мембран ПС-70; молекулярная масса ЛС, определенная методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на

колонке с гелем Молселект М-75 (элюент: буферный раствор с рН 6,2 состава 1М NaCl + 0,0546М Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0,018М NaOH), составила 24 кДа;

альгинат натрия пищевой – АЛ (ОАО «Архангельский опытный водорослевый комбинат»); молекулярная масса АЛ, определенная методом ГПХ (элюент: 0,153 М NaCl), составила 70 кДа;

хитозан – ХТ (ТУ 9289-002-11418234–99), выделенный из панциря дальневосточного краба на ЗАО «Биопрогресс» (Московская область) и протонированный в 2%-й уксусной кислоте; молекулярная масса ХТ, определенная вискозиметрическим методом с расчетом по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, составила 87 кДа, степень деацетилирования, определенная методом кондуктометрического титрования [4], – 85 %.

ПЭК альгинат–хитозан (АЛ–ХТ) и лигносульфонат–хитозан (ЛС–ХТ) получали, смешивая в определенном объемном соотношении водные растворы анионных полиэлектролитов ЛС или АЛ и уксуснокислотные (концентрация кислоты 2 %) растворы катионного полиэлектролита ХТ концентрацией 2,5 г/л. Эквивалентный состав реакционной смеси ( $Z$ , моль/моль) рассчитывали по формуле

$$Z = \frac{C_{ХТ}^{СМ}}{C_{ЛС(АЛ)}^{СМ}}, \quad (1)$$

где  $C^{СМ}$  – мольная концентрация компонента в смеси, рассчитанная с учетом условного грамм-эквивалента полиэлектролита [5].

Образующиеся в ходе реакции интерполимерного комплексобразования комплексы-осадки отделяли центрифугированием и наносили на поверхность подложки валковым способом.

Удержание ПЭК в структуре композита при работе в различных, в том числе и агрессивных средах (рН 2–11), оценивали по количеству вымываемого из композитного материала анионного компонента ПЭК в течение суток. Образец материала выдерживали в растворах с заданным значением рН, периодически отбирая пробы для спектрального анализа. Концентрацию ЛС (АЛ) в растворе определяли спектральным методом на UV-1800 («Shimadzu», Япония) с расчетом по калибровочному уравнению зависимости оптической плотности от концентрации анионного компонента ПЭК в ультрафиолетовой (видимой) области спектра при длине волны 270 (800) нм. Концентрацию (массу) анионного компонента определяли с учетом холостого опыта, который проводили, помещая образец подложки без ПЭК в соответствующий раствор. При этом было установлено, что доля вымываемых из подложки минеральных компонентов не превышает 2 %. Долю ПЭК ( $D$ , %), вымываемого из композитного материала, рассчитывали по уравнению

$$D = \frac{m^P}{m^П} 100 \%, \quad (2)$$

где  $m^P$  и  $m^П$  – соответственно масса анионного компонента ПЭК, перешедшего в раствор и нанесенного на подложку, г.

Прочность и жесткость при растяжении подложки и композитной мембраны определяли по ГОСТ ИСО 1924-1-96. Эксплуатационные характеристики (эффективность фильтрации, фильтрующая способность) оценивали с применением модельной 1 %-й суспензии каолина, которую фильтровали через исследуемые композиционные материалы. Эффективность фильтрации по взвешенным веществам оценивали по показателю мутности, который определяли по ГОСТ 3351-74 фотометрическим методом на UV-1800 («Shimadzu», Япония) по коэффициенту пропускания фильтрата ( $T$ , %) при длине волны  $\lambda = 530$  нм. Фильтрующую способность оценивали по ГОСТ 7584-89 по продолжительности ( $\tau$ ) фильтрования 25 мл суспензии каолина через исследуемый материал.

#### *Обсуждение результатов*

Композиция подложки, на которую нанесен ПЭК, состоит из микротонкого стеклянного волокна номинальным диаметром 0,25 мкм и связующего ( $Al_2(SO_4)_3$ , расход 20 %). Масса 1 м<sup>2</sup> подложки – 100 г. Для усиления удержания мембранного слоя на подложке и повышения ее гидрофобности в композицию вводили модифицированную кремнийорганическую добавку, что позволяет получать на подложке поверхностный биополиэлектролитный слой в виде мембраны. При этом слой не проникает в глубь подложки и не разрушает ее структуру, как это имеет место при использовании подложки без добавки. Толщина наносимого полимерного слоя варьируется в зависимости от технологии нанесения и свойств комплекса.

Процесс формирования композиционной мембраны сопровождается взаимодействием дисперсии ПЭК с твердой поверхностью подложки и оказывает влияние на структуру и свойства фильтрующего материала. Таким образом, структура композитной мембраны, а следовательно, и ее функциональные характеристики определяются в первую очередь сродством между ПЭК и подложкой. Адгезионные силы сцепления, возникающие при взаимодействии ПЭК ЛС-ХТ (АЛ-ХТ) с твердой поверхностью, обусловлены развитой сеткой водородных связей, которые образуются с участием соответствующих функциональных групп, присутствующих в структуре ПЭК и минеральной подложки из микротонкого стеклянного волокна.

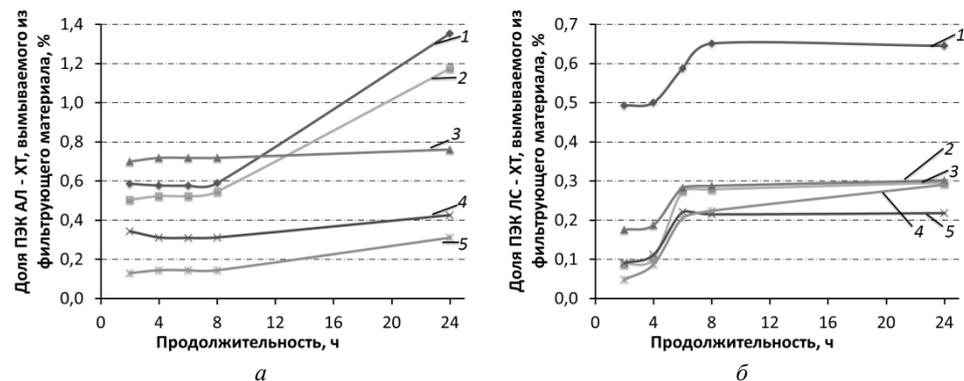
Формирующиеся на поверхности подложки пленкообразные мембраны ПЭК не способны сопротивляться растягивающим нагрузкам, что подтверждается снижением способности к удлинению и прочности композитных мембран с ПЭК ЛС-ХТ (АЛ-ХТ) по сравнению с подложкой без комплекса (табл. 1). При этом высокие значения жесткости и модуля упругости сохраняются при нанесении ПЭК АЛ-ХТ на подложку, что, безусловно, связано с его гелеобразной структурой, тогда как в результате приложения растягивающих нагрузок к композиту с ПЭК ЛС-ХТ наблюдается хрупкое разрушение образца с характерным растрескиванием поверхности мембранного слоя.

Таблица 1

## Влияния типа ПЭК на прочность композита

Показатель	Значение показателя		
	для подложки	для композита с ПЭК	
		ЛС–ХТ	АЛ–ХТ
Предел прочности, МПа	1,82	0,46	0,53
Способность к удлинению, %	0,93	0,56	0,74
Жесткость при растяжении, кН/м	150	41,4	153
Модуль упругости, МПа	253	43,0	152
Характер разрушения	Вязко-пластичное	Хрупкое	Вязко-пластичное

Устойчивость фильтровальных материалов к агрессивным средам является важной характеристикой, которая во многом определяет направления их использования. Исследование устойчивости композита в агрессивных средах показало, что наибольшее вымывание ПЭК из фильтрующего материала (см. рисунок) происходит в сильно щелочной среде (рН 11). Для ПЭК АЛ–ХТ это составляет 1,4 %, что в 2 раза больше, чем для комплекса ЛС–ХТ. В кислой среде вымывание обоих ПЭК из фильтрующего материала не превышает 0,4 %.



Динамика вымывания ПЭК АЛ–ХТ (а) и ЛС–ХТ (б) из образцов фильтрующего материала в зависимости от рН среды: 1 – 11; 2 – 8; 3 – 6; 4 – 4; 5 – 2

Тот факт, что удержание ПЭК на подложке в щелочной среде ухудшается, соответствует представлениям об особенностях интерполимерного комплексообразования в исследуемых полимерных системах. Так, ПЭК ЛС–ХТ устойчив в области рН 2,0–4,5, при переходе в щелочную область происходит его частичное разрушение [3]. Кроме того, известно, что стеклянные волокна также менее устойчивы к действию щелочей. Анализ результатов эксперимента показал высокую устойчивость композиционных мембран к действию агрессивных сред в широком диапазоне рН и возможность их использования для очистки различных сточных, а также природных вод.

Немаловажную роль при создании композиционного фильтрующего материала играет подбор оптимального соотношения полимеров при синтезе ПЭК мембранного слоя. Зависимость эксплуатационных характеристик композита от состава ПЭК представлена в табл. 2.

Таблица 2

## Влияние состава ПЭК на эксплуатационные характеристики композита

№ образца	Эквимолярный состав Z, моль/моль		Эффективность фильтрации T, %			Продолжительность фильтрации τ		
	АЛ-ХТ	ЛС-ХТ	АЛ-ХТ	ЛС-ХТ	Подложка без комплекса	АЛ-ХТ, мин	Подложка без комплекса	
							с	
1	0,91	0,89	25	83	82	5	56	32
2	0,97	0,98	4	97	82	5	58	32
3	1,03	1,07	95	89	82	8	54	32
4	1,10	1,16	94	87	82	63	49	32
5	1,14	–	1	–	82	1	–	32

Установлено, что наиболее высокая эффективность фильтрации ( $T = 95\%$ ) наблюдается у образца с ПЭК АЛ-ХТ эквимолярного состава ( $Z=1,0$ ), что на 9 % выше, чем для исходного образца подложки без полимерного слоя. По фильтрующей способности для данного композиционного материала также получен оптимальный результат, который составил 8 мин. Достаточно высокая эффективность фильтрации ( $T = 94\%$ ) отмечена и для образца с ПЭК состава, близкого к эквимолярному ( $Z = 1,1$ ), однако по фильтрующей способности данный образец показал худший результат, что связано с особенностями молекулярной организации поликомплексов различных составов [3]. С изменением состава ПЭК АЛ-ХТ от эквимолярного в большую или меньшую сторону фильтрующая способность и эффективность фильтрации значительно снижаются, что также обусловлено особенностями пленкообразования данного комплекса.

Ранее нами установлено, что при  $0,1 < Z < 1,0$  в системе АЛ-ХТ осадок формируется в виде геля и образуется внешний водный раствор, содержащий неорганические противоионы (коллапс геля). При  $Z > 1,0$  в системе формируется сплошная гелеобразная структура (система с незавершенным разделением), действующая по принципу структурно-механического барьера [3].

После высыхания нанесенный на подложку ПЭК (неэквимолярного состава) сжимается, и на поверхности полимерного слоя могут образовываться трещины, разрушающие целостность минеральной подложки, что ухудшает эксплуатационные характеристики композиционного материала (образец № 5 с ПЭК АЛ-ХТ, табл. 2).

Для подложек с нанесенным ПЭК ЛС-ХТ максимальная эффективность фильтрации наблюдается также для образца с ПЭК эквимолярного состава

( $Z = 1,0$ ), для которого коэффициент пропускания фильтрата ( $T = 97\%$ ) на 15 % выше, чем для исходного образца подложки без нанесенного комплекса. Фильтрующая способность для всех образцов с ПЭК ЛС–ХТ незначительно превышает фильтрующую способность подложки без комплекса.

Следовательно, эффективность фильтрации и фильтрующая способность в значительной мере определяются типом и составом мембранных слоев. Максимальная эффективность и скорость фильтрации отмечены для композитов с нанесенным ПЭК эквимольного состава.

По эффективности фильтрации фильтрующие материалы как с ПЭК АЛ–ХТ, так и с ЛС–ХТ показали близкий результат (97 и 95 % соответственно), однако фильтрующая способность для материала с полимерным слоем на основе ПЭК АЛ–ХТ в 8 раз ниже, чем для комплекса ЛС–ХТ, что обусловлено особенностями комплексообразования данных полимеров. ПЭК ЛС–ХТ эквимольного состава формируется в виде гидрофобных сферических частиц и представляет собой пасту, в то время как ПЭК АЛ–ХТ имеет гелеобразную структуру и образует на поверхности подложки пленку, что затрудняет фильтрацию.

Разрабатываемые мембраны по степени очистки и размеру удаляемых частиц можно отнести к ультра- или микрофильтрационным, т. е. сегменты возможного применения разрабатываемых мембранных фильтров не ограничиваются только очисткой сточных вод.

Таким образом, установлено, что нанесение полиэлектролитных комплексов на минеральную подложку позволяет увеличить эффективность фильтрации для получаемого композита. Нанесение биополимерного слоя при эквимольном соотношении компонентов повышает эффективность фильтрации по взвешенным веществам до 15 %. Полученные новые фильтрующие материалы обладают высокой устойчивостью по отношению к агрессивным средам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бровко О.С., Казаков Я.В., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Тормосина Д.А., Боголицын К.Г. Влияние состава композиции и молекулярных масс лигносульфонатов и хитозана на деформационно-прочностные свойства полимерных пленок на их основе // Лесн. журн. 2013. № 6. С. 120–128. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Маты марки М20-МТВ-0,25. Режим доступа: <http://nzsv.ru/katalog/maty-marki-m20-mtv-0-25.html>. Новгородский завод стекловолокна.
3. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Val'chuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the Conformation of Biopolyelectrolytes on the Morphological Structure of their Interpolymer Complexes. *Macromolecular Research*, 2015, vol. 23, iss. 11, pp. 1059–1067. doi:10.1007/s13233-015-3140-z
4. Pogodina N.V., Pavlov G.M., Bushin S.V., Mel'nikov A.B., Lysenko Ye.B., Nudga L., Marsheva V.N., Marchenko G.N., Tsvetkov V.N. Conformational Characteristics of Chitosan Molecules as Demonstrated by Diffusion-Sedimentation Analysis and Viscometry. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1986, vol. 28(2), pp. 251–259.

5. Raymond L., Morin F.G., Marchessault R.H. Degree of Deacetylation of Chitosan Using Conductometric Titration and Solid-State NMR. *Carbohydr. Res.*, 1993, vol. 246, pp. 331–336.

6. Wang J., Zhou X., Ma J. Preparation and Characteristics of a Paper-Based Ultra-filtration Membrane. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 7(1), pp. 545–553.

Поступила 09.02.16

UDC 66.067.125:628.16

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.1.186

### Filter Materials Based on Mineral Fibers with Biopolymer Layer

*O.S. Brovko*<sup>1</sup>, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Research Scientist

*I.A. Palamarchuk*<sup>1</sup>, Candidate of Chemical Sciences

*N.V. Sysoeva*<sup>2</sup>, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor

*N.A. Val'chuk*<sup>1</sup>, Postgraduate Student

*T.A. Boytsova*<sup>1</sup>, Candidate of Chemical Sciences

*K.G. Bogolitsyn*<sup>1,2</sup>, Doctor of Chemical Sciences, Professor

*V.K. Dubovyy*<sup>2</sup>, Doctor of Engineering Sciences, Professor

<sup>1</sup> Federal Center for Intergrated Arctic Research, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 23, Arkhangelsk, 163000, Russian Federation; e-mail: valchuk.natalia@mail.ru

<sup>2</sup> Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: k.bogolitsyn@narfu.ru

The composite filter materials based on the mineral fibers and the polyelectrolyte complex were obtained. The modified organosilicone additive was introduced into the composition to enhance the retention of the membrane layer on the substrate and its hydrophobicity. This allowed us to obtain the surface biopolyelectrolyte layer in the form of membrane, which did not penetrate deep into the substrate. The alginate–chitosan and lignosulphonate–chitosan polyelectrolyte complexes were prepared by mixing in a certain volume ratio of aqueous solutions of anionic polyelectrolytes of lignosulphate or alginate and the acetic acid (the acid concentration is 2 %) solutions of cationic chitosan polyelectrolyte with the concentration of 2.5 g/l. The complexes-sediments formed during the interpolymer complexing reaction were separated by centrifugation and were applied to a mineral substrate by the roller method with the subsequent drying process at constant humidity and room temperature. The PEC retention in the composite structure during operation in different, including excited environments (pH 2–11) was evaluated by the quantity of anionic component eluted from the composite material within 24 hours. Performance characteristics (filtration efficiency, filtering capacity) of composite filtering materials were assessed using the model 1 % kaolin suspension, filtered through the composites. The obtained composite membranes are resistant to aggressive environments in a wide pH range and can be used for wastewater

---

*For citation:* Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Sysoeva N.V., Val'chuk N.A., Boytsova T.A., Bogolitsyn K.G., Dubovyy V.K. Filter Materials Based on Mineral Fibers with Biopolymer Layer. *Lesnoy zhurnal*, 2017, no. 1, pp. 186–194

and natural water purification. The filtration efficiency and filtering capacity to a large extent are determined by the type and composition of the membrane layers. Maximum efficiency and filtration rate are observed at the equimolar composition applying on the mineral substrate samples based on microfine glass fiber of the stoichiometrical biopolyelectrolyte complex. The developed composition of obtained filter materials increases the filtration efficiency by 15 %.

*Keywords:* filter material, mineral fiber, polyelectrolyte complex, chitosan, sodium alginate, sodium lignosulfonate.

#### REFERENCES

1. Brovko O.S., Kazakov Ya.V., Boytsova T.A., Palamarchuk I.A., Tormosina D.A., Bogolitsyn K.G. Vliyanie sostava kompozitsii i molekulyarnykh mass lignosul'fonatov i khitozana na deformatsionno-prochnostnye svoystva polimernykh plenok na ikh osnove [Effect of the Composition and Molecular Weight of Lignosulfonates and Chitosan on the Physical and Mechanical Properties of Polymer Films on their Basis]. *Lesnoy zhurnal*, 2013, no. 6, pp. 120–128.
2. *Maty marki M20-MTV-0,25* [Mats of the Brand of M20-MTB-0,25]. Available at: <http://nzsv.ru/katalog/maty-marki-m20-mtv-0-25.html>.
3. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Val'chuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the Conformation of Biopolyelectrolytes on the Morphological Structure of their Interpolymer Complexes. *Macromolecular Research*, 2015, vol. 23, iss. 11, pp. 1059–1067. doi:10.1007/s13233-015-3140-z
4. Pogodina N.V., Pavlov G.M., Bushin S.V., Mel'nikov A.B., Lysenko Ye.B., Nudga L., Marsheva V.N., Marchenko G.N., Tsvetkov V.N. Conformational Characteristics of Chitosan Molecules as Demonstrated by Diffusion-Sedimentation Analysis and Viscometry. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1986, vol. 28(2), pp. 251–259.
5. Raymond L., Morin F.G., Marchessault R.H. Degree of Deacetylation of Chitosan Using Conductometric Titration and Solid-State NMR. *Carbohydr. Res.*, 1993, vol. 246, pp. 331–336.
6. Wang J., Zhou X., Ma J. Preparation and Characteristics of a Paper-Based Ultra-filtration Membrane. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 7(1), pp. 545–553.

Received on February 09, 2016