

상이한 몰 비율의 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유 및 수초지 특성의 변화

최경화 · 남윤석 · 이명구^{1*} · 류정용[†]

접수일(2016년 1월 16일), 수정일(2016년 2월 5일), 채택일(2016년 2월 12일)

Changes of BCTMP Fibers and Handsheets Properties by the Treatment of LB DES at Different Molar Ratios

Kyoung-Hwa Choi, Yun-Seok Nam, Myoung-Ku Lee^{1*} and Jeong-Yong Ryu[†]

Received January 16, 2016; Received in revised form February 5, 2016; Accepted February 12, 2016

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the effects of deep eutectic solvent (DES) treatment on BCTMP fibers and handsheets properties. DES was prepared using lactic acid and betaine (LB), and the molar ratio of these two components mixtures was controlled to 2:1 (LB 2:1) and 5:1 (LB 5:1). As results, 2% of BCTMP pulp (o.d. weight) was extracted when it was treated by LB 5:1 at 50°C for 12 hours, stirring constantly at 120 rpm. In contrast, lignin was not extracted when BCTMP was mildly treated by the LB DES mixed with 50% of distilled water at the reacting condition of temperature 60°C for 2 hours using water bath. These results indicate that conditioned water content and adequate reaction time are needed to achieve effective extraction of lignin. It was also found that stiffening of cellulose fiber due to the mild treatment of LB DES to BCTMP fiber leads to the increase of paper bulk without the loss of strength.

Keywords: *Deep eutectic solvent, LB (lactic acid and betaine), bleached chemithermomechanical pulp, fiber properties, handsheet properties*

* 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chunchon, Republic of Korea)

¹ 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chunchon, Republic of Korea)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: mklee@kangwon.ac.kr

1. 서론

2014년 국가 온실가스 인벤토리 통계(NIR, national inventor report)에 의하면 우리나라 펄프, 제지, 인쇄 분야에서 배출되는 연간 온실가스 배출량은 1,181 천톤 CO₂eq.(2012년 기준)으로 주로 이산화탄소(CO₂)를 배출하며, 제지 유관 산업은 2012년도 우리나라 온실가스 인벤토리 변화기여도 평가에 따른 주요 배출·흡수원(LULUCF 포함) 순위 26위에 해당한다.¹⁾ 펄프, 제지 업계에서의 CO₂ 배출원은 펄프, 제지공정에서 사용되는 연료와 약품으로 연료의 연소반응이나 첨가되는 화학약품 간의 화학작용 등에 의해 배출되며, 전기 및 스팀 등 또한 간접적인 CO₂ 배출원이다. 펄프, 제지산업으로 부터의 온실가스 절감을 위하여 산림자원의 사용량 감축, 공정 상 사용되는 화석연료의 바이오에너지로의 대체, 이산화탄소 배출원이 되는 약품의 사용량 감축 및 제거, 공정 최적화를 통한 전기 및 연료 등의 에너지 소비 감축 등이 요구되는 바, 온실가스 감축을 위한 친환경적 종이 제조기술 및 에너지 저감기술이 시급한 실정이다.

이온성 용매(ionic liquids, ILs)는 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 물질로서 100℃ 이하의 온도에서 액체 상태로 존재하며, 고온에서도 액체로 안정하고, 증기압이 거의 0에 가깝기 때문에 'Green solvent'라 불리면서 친환경용매로 많은 관심을 받고 있다. 또한 다양한 무기물, 유기물, 고분자 물질을 용해시킬 수 있고, 소수성, 용해도, 점도, 밀도 등의 물리화학적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있어서 "Designer solvent"라 불리며 특히 추출과 분리 분야에 많이 적용되고 있다.²⁻³⁾ 그러나 다수의 이온성 용매들은 유기용매처럼 독성을 가지고 있으며, 생분해성이 낮기 때문에 모든 이온성 용매를 친환경 용매로 보기엔 문제가 있으며, 제조공정이 복잡하고 가격이 높아 그 사용 또한 제한되고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 개발된 것이 공용용매(deep eutectic solvent, DES)이다.

공용용매(DES)는 주로 4급 암모늄 염과 금속 혹은 요소(urea) 등과 같은 수소결합주개(hydrogen bond donor, HBD)의 혼합물로 두 화합물 간의 수소결합에 기인하여 각각의 구성물질들보다 용점이 크게 저하된다. 또한 구성물질 각 물질들의 물리화학적 성질을 그대로 가지고 있는 친환경적 대체 용매로서, 아마이드, 당, 알코올, 유기산 등의 천연물질을 원료로 하는 친환경 용매로서

제조가 용이하고 별도의 정제과정을 요구하지 않아 생산단가가 저렴하다. 또한 무독성, 비인화성, 비휘발성이며, 증기압이 낮아 안정성이 우수하며, 재생이 가능하고 생분해성으로 친환경적 용매로 회수가 용이하다. 이온성 용매의 우수한 물리화학적 성질을 그대로 가지고 있을 뿐만 아니라 조성 물질 및 비율 등의 조절을 통해 다양한 용도로 사용 가능하다.^{2, 4-7)}

따라서 리그닌 및 셀룰로오스 등 목재 주성분의 효율적인 선택적 추출이 가능하기 때문에 리그노셀룰로오스성 바이오매스의 효율적인 펄프화가 가능할 것으로 판단된다. 또한 상기 기술된 바와 같이 용점이 낮아 비교적 낮은 온도에서 활용이 가능하기 때문에 공용용매를 이용하여 목재 및 비목재 바이오매스를 처리할 경우 기존의 펄프화 온도(170℃)보다 낮은 온도(60℃)에서 펄프화가 가능하여 생산단가 절감이 가능할 것으로 기대된다. 이에 리그노셀룰로오스성 바이오매스 추출을 위해 공용용매를 처리한 연구가 시도되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 일례로, Francisco 등은 다양한 공용용매 처리에 따른 리그닌, 셀룰로오스, 진분 등의 바이오매스 성분들의 추출효과를 분석한 연구를 통해 다양한 공용용매 처리에 의해 상당량의 리그닌이 추출된 반면 셀룰로오스는 거의 추출되지 않아 리그닌만 선택적으로 용출시키는 효과가 우수하다고 보고하였다.^{4,5)} 또한 리그노셀룰로오스성 바이오매스인 볏짚을 공용용매로 처리하여 각 성분의 분리 및 회수효과를 분석한 Kurmar 등의 연구에 의하면 셀룰로오스의 손실없이 리그닌의 선택적인 용출효과가 높으며, 또한 이의 분리회수가 가능한 것으로 나타났으며, 비교적 간단한 방법으로 공용용매의 회수 및 재이용이 가능한 것으로 나타났다.⁶⁾ 따라서 공용용매를 펄프화 과정에 적용할 경우 생산단가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 품질 개선 또한 가능할 것으로 기대된다. 이에 해외의 경우 펄프, 제지 산업 분야에서의 공용용매의 적용가능성을 높게 평가하고 있으며 이에 대한 다양한 시도가 이루어지고 있으나 아직은 초기 단계이며, 우리나라의 경우에는 펄프, 제지 분야에 공용용매를 적용하는 연구는 전혀 이루어진 바 없다. 따라서 우리나라 펄프 산업의 국가 경쟁력 제고를 위해서 이에 대한 연구가 시급하다.

이에 본 연구에서는 펄프, 제지 분야에 공용용매를 적용하는 연구의 일환으로 공용용매를 이용하여 기계펄프 내 리그닌 성분을 일부 추출시킴으로써 고품질의 기계펄프 제조가 가능한지의 여부를 평가하고자 하였다. 이

에 리그닌 용출력이 우수하다고 보고된⁴⁻⁶⁾ 젖산/베타인(lactic acid/betaine, LB) 공용용매를 제조하여 TMP에 처리한 후 공용용매 처리가 리그닌 함량, 섬유장, 섬유폭 등의 섬유 특성 등에 미치는 영향을 평가하였으며, 또한 강도적, 광학적 특성 등 수초지 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 펄프 시료로서 침엽수 표백화학열기계 펄프(softwood bleached thermomechanical pulp; BCTMP, Aspen 75% & Spruce 25%, Canada)와 활엽수 표백크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp; BKP, mixed hardwood, Korea)를 사용하였다. 또한 공용용매 제조 시약으로 젖산(lactic acid, C₃H₆O₃, 90%, analytical reagent)과 베타인(betaine, C₅H₁₁NO₂, 98%, analytical reagent)을 사용하였으며, 클라손 리그닌 분석 시약으로 황산(sulfuric acid, H₂SO₄, 98%, analytical reagent)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 공용용매 제조

일반적으로 공용용매는 수소결합주개와 수소결합받개 화합물 간의 수소결합으로 인해 용융점이 낮아지기 때문에 두 가지 유기화합물을 혼합하여 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 혼합하여 제조할 수 있다. 본 연구에서는 리그닌을 선택적으로 잘 용출시킨다고 보고된²⁻⁴⁾ 젖산/베타인(lactic acid/betaine, LB) 공용용매를 제조하였는데, 젖산과 베타인의 몰비를 2:1과 5:1로 각각 달리하여 70℃의 온도에서 교반하여 제조하였다.

2.2.2 공용용매 처리

LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 추출 여부를 분석하기 위해 BCTMP 1g을 바이얼에 넣고 LB 5:1 공용용매(LB 5:1 91.5% + 물 8.5% 포함) 19g을 첨가한 후 진탕 배양기(shaking incubator)를 이용하여 50℃의 온도에서 12시간 동안 120 rpm으로 교반하여 반응시키고, 글라스필터를 이용하여 세척여과한 후 처리에 따른 추출함량을 분석하였다. 추출함량 분석결과 약 2.013%가 LB 5:1

처리에 의해 추출되는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 몰비를 2:1과 5:1로 달리하여 제조한 LB 공용용매 처리가 BCTMP 섬유 및 수초지 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 일반적으로 공용용매는 높은 점성을 지니고 있기 때문에 사용에 제약이 있다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 공용용매 처리 시 물을 첨가하여 처리 용매의 점성을 낮추어 주고자 하였으며, 반응시간을 2시간으로 단축하였다. 자세한 실험조건은 Table 1과 같다. 또한 공용용매가 화학 펄프 즉 셀룰로오스 섬유 수초지 특성에 미치는 영향을 비교하고자 기 조건과 동일조건으로 BKP를 처리하였다.

Table 1. DES treatment conditions

		Contents
Solvent	DES content (%, w/w)	50
	Water content (%, w/w)	50
Solid content (%, w/w)		5
Temperature (°C)		60
Reaction time (hours)		2

2.2.3 클라손 리그닌 분석

몰비를 달리하여 제조한 각 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP의 리그닌 함량 변화를 분석하기 위해 TAPPI standard method T 222에 의거하여 클라손 리그닌 함량을 측정하였다.

2.2.4 섬유특성 분석

몰비를 달리하여 제조한 각 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유들의 형태학적 특성 및 WRV(water retention value) 변화를 분석하였다. 먼저 섬유장 분석기(L&W fiber tester, Sweden)를 사용하여 섬유장, 섬유폭, 킬 등 섬유의 형태학적 특성을 측정하였으며, TAPPI standard method UM 256과 Yiannos⁹⁾의 연구 등에 의거하여 각 펄프 섬유의 WRV를 분석하였다.

2.2.5 수초지 제조 및 특성 분석

몰비를 달리하여 제조한 각 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 및 BKP 섬유 수초지들의 특성을 비교분석하기 위해 RDA(retention and drainage analyzer, GIST, Korea)를 이용하여 평량 120 g/m²으로 수초지를 제조

하였다. 각 수초지들의 물리적, 광학적, 강도적 특성을 분석하기 위해 ISO 187에 의거하여 상대습도 50±2%, 온도 23±1℃로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리하여 주었다. 이후 ISO 534에 의거하여 수초지의 평량(A&D Phoenix GH-200, German) 및 두께(L&W Micrometer, Sweden) 등을 측정하여 수초지의 밀도를 분석한 후 역수를 취하여 수초지의 벌크를 계산하였다. ISO 1924-2, ISO 2758에 의거하여 강도적 특성으로 인장강도(L&W Tensile tester, Sweden)와 파열강도(L&W bursting strength tester, Sweden)를 측정하였으며, ISO 2470, ISO 2471에 의거하여 백색도와 불투명도를 Elrepho 3300(L&W, Sweden)을 이용하여 측정하였다. 각 조건에 따른 수초지의 특성들은 5회 이상 반복 측정한 후 평균하여 그 평균값으로 나타내었다.

2.2.6 XRD 분석

물비를 달리하여 제조한 각 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유들의 결정구조 분석을 위해 네덜란드 PANalytical社의 고분해능 X선 회절 분석장비(High resolution X-ray diffractometer, X'pert-pro)를 이용하여 각 수초지 시료의 XRD 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 클라손 리그닌 함량

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP의 리그닌 함량 변화를 분석한 결과는

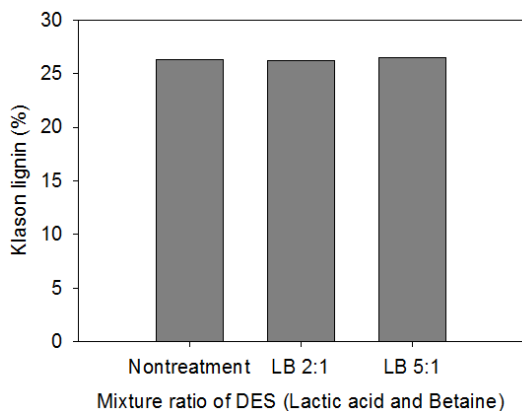


Fig. 1. Klason lignin content of BCTMP at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 공용용매 처리 전후의 클라손 리그닌 함량 변화는 나타나지 않았으며, 공용용매 물비에 따른 변화 역시 나타나지 않았다. BCTMP 추출함량을 분석한 실험결과와 달리 클라손 리그닌 함량 변화가 발생되지 않은 것은 공용용매 처리 시 물의 혼합비율을 높이고 반응시간을 2시간으로 단축시킨 것 즉 반응조건을 보다 온화한 조건으로 처리했기 때문으로 판단된다. 따라서 리그닌 추출을 위해서는 공용용매 처리 시 물의 비율을 보다 낮게 감소시키고 반응시간을 보다 길게 처리해야 할 것으로 판단된다.

3.2 섬유 특성 분석

3.2.1 형태학적 특성

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유들의 형태학적 특성을 분석한 결과는 Figs. 2와 3에 나타냈다. 먼저 공용용매 처리 유무 및 공용용매 물비에 따른 섬유장의 변화를 살펴보면 Fig. 2에서 보는 바와 같이 공용용매 처리에 의해 섬유장이 소폭 감소되었으며, LB 5:1을 처리한 경우가 LB 2:1을 처리한 경우보다 섬유장의 감소폭이 높게 나타났다. 반면 섬유폭의 경우에는 공용용매 처리 및 공용용매 물비에 따른 변화가 거의 발생되지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 3은 물비를 달리하여 제조한 각 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유들의 굵기 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 LB 공용용매 처리에 의해 섬유 굵기가 감소되었으며 LB 5:1을 처리한 경우의 변화가 LB 2:1을 처리한 경우보다 섬유 굵기의 감소폭이 높게 나타났다.

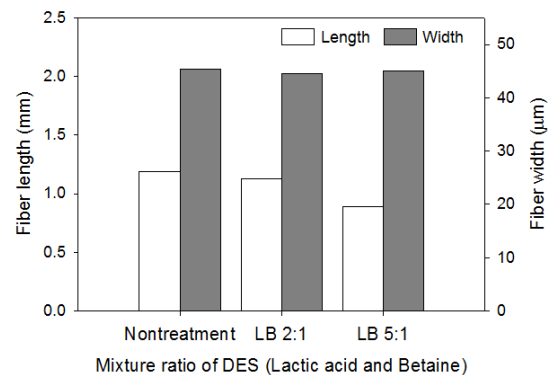


Fig. 2. Length and width of BCTMP fibers at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

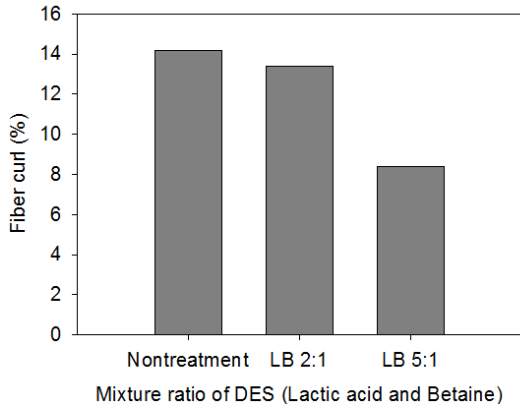


Fig. 3. Curl of BCTMP fibers at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

3.2.2 WRV(water retention value)

Fig. 4는 물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유들의 WRV(water retention value)이다. 그림에서 볼 수 있듯이 공용용매 처리 유무 및 공용용매 물비에 따른 BCTMP 섬유의 WRV는 거의 변화되지 않는 것으로 나타났다.

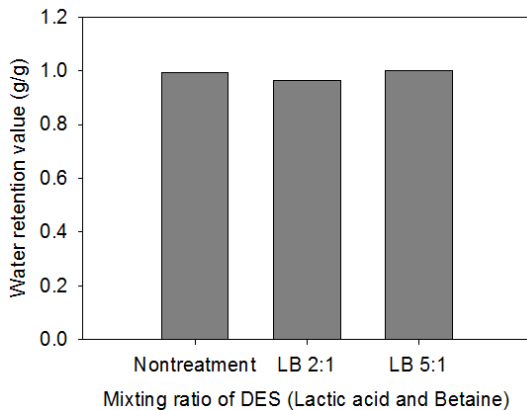


Fig. 4. WRV of BCTMP fibers at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

3.3. 수초지 특성 분석

3.3.1 벌크

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 및 BKP 섬유 수초지들의 벌크를 분석한 결과는 Fig. 5에 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 LB 공용용매 처리에 의해 BCTMP 수초지의 벌크가 증가되

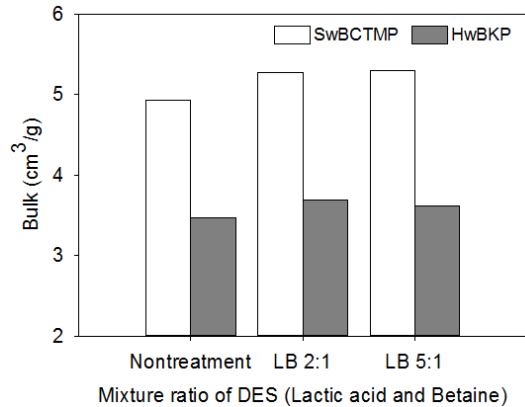


Fig. 5. Change in the bulk of BCTMP and BKP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine) BCTMP basis weight : 120 g/m², BKP basis weight : 80 g/m².

었으며, 특히 LB 5:1을 처리한 경우의 변화가 LB 2:1을 처리한 경우보다 벌크의 증가폭이 높게 나타났다. 공용용매 처리에 의해 섬유 길이 감소되었음에도 불구하고 공용용매 처리된 BCTMP 수초지의 벌크가 증가된 원인이 공용용매에 기인한 리그닌의 변화에 의한 것인지를 알아보기 위해 동일 조건으로 BKP 섬유를 공용용매 처리한 후 수초지의 벌크를 분석하였으며, 그 결과 BCTMP와 마찬가지로 공용용매 처리에 의해 수초지의 벌크가 증가되었음을 확인하였다. 이러한 결과로 볼 때 공용용매 처리에 의한 벌크 개선은 리그닌 존재 유무에 상관없이 펄프 섬유의 stiffness 증가에 기인된 것으로 보인다. 추후 공용용매가 펄프 섬유의 stiffness 증가에 어떻게 작용하는지에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.3.2 강도적 특성

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 및 BKP 수초지들의 강도적 특성 변화를 분석하기 위해 인장지수를 분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. LB 공용용매의 물비에 따라 강도적 특성 변화가 다르게 나타났는데 먼저 LB 2:1의 공용용매를 처리한 수초지의 경우 미처리 펄프 수초지에 비해 인장지수 및 파열지수 모두 소폭 감소되는 경향을 나타냈으나 그 감소폭은 미미하였다. 반면 LB 5:1의 공용용매를 처리한 수초지의 경우 파열지수는 미처리 펄프 수초지와 유사한 값을 나타냈으며 인장지수는 소폭 증가되었으나 그 증가

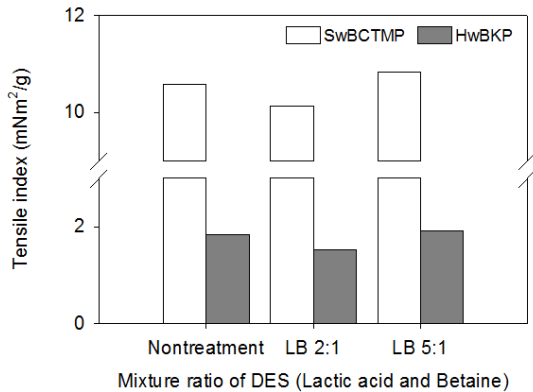


Fig. 6. Change in the tensile index and burst index of BCTMP and BKP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine) BCTMP basis weight : 120 g/m², BKP basis weight : 80 g/m².

폭은 미미하였다. 이러한 결과로 볼 때 LB 공용용매와 물을 혼합하여 온화한 조건으로 BCTMP를 처리할 경우 각 섬유 수초지의 강도적 특성에는 영향을 거의 미치지 않은 것으로 판단된다. BCTMP 수초지의 벌크가 개선됨에도 불구하고 강도 저하가 발생되지 않은 원인이 리그닌에 기인한 결과인지를 판단하기 위해 동일 조건으로 공용용매 처리한 BKP 수초지의 인장지수 변화를 분석한 결과 공용용매 처리 유무 및 물비 변화에 따른 변화는 BCTMP 수초지와 동일한 경향을 나타냈다. 즉 공용용매 처리에 의해 벌크가 개선됨에도 불구하고 수초지의 강도는 저하되지 않는 이례적인 결과를 나타냈다. 추후 이에 대한 추가적인 원인 규명이 필요할 것으로 판단된다.

3.3.3 광학적 특성

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유 수초지들의 광학적 특성 변화를 분석하기 위해 백색도 및 불투명도를 분석한 결과는 Fig. 7에 나타났다. 먼저 공용용매 처리 유무 및 공용용매 물비에 따른 각 수초지의 백색도 변화를 살펴보면 LB 공용용매 처리에 의해 백색도가 약 1% 정도 감소되었으며, 특히 LB 2:1의 공용용매를 처리한 펄프 수초지의 감소폭이 LB 5:1의 공용용매를 처리한 경우보다 조금 더 높게 나타났다. 불투명도의 경우 LB 2:1의 공용용매를 처리한 경우 백색도와 마찬가지로 소폭 감소되었으며, LB 5:1의 공용용매를 처리한 펄프 수초지의 경우에는 미처

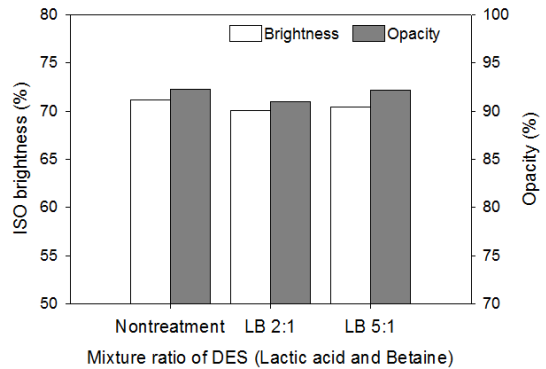


Fig. 7. Change in the brightness and opacity of BCTMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

리 펄프 수초지와 유사한 값을 나타냈다. 이처럼 공용용매에 의해 광학적 특성이 소폭 감소되는 것으로 볼 때, 환원 표백에 의해 환원되어졌던 BCTMP 내 리그닌이 공용용매 처리 과정에 의해 산화되어 착색구조를 생성시키는 것으로 판단된다.

3.3.4 XRD 스펙트럼

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB 공용용매 처리에 따른 BCTMP 섬유들의 결정구조 변화를 분석하기 위해 XRD를 분석한 결과는 Fig. 8에 나타났다. 그림에서 볼 수 있듯이 공용용매 처리 유무 및 공용용매 물비에 따른 셀룰로오스의 결정구조는 변화되지 않는 것으로 나타났다.

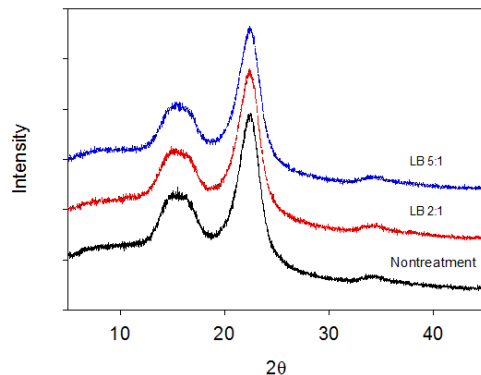


Fig. 8. Change in the XRD spectra of BCTMP at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

4. 결론

21세기 새로운 친환경 대체용매로서 관심이 급증하고 있는 공용용매의 펄프, 제지분야에의 적용가능성을 평가하기 위한 연구의 일환으로 온화한 공용용매 처리가 BCTMP 섬유 특성 및 수초지 특성에 미치는 영향을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

먼저 LB 5:1 공용용매 처리에 의해 약 2% 정도의 BCTMP 성분이 추출되는 것으로 나타나 BCTMP 제조 시 공용용매의 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 LB 공용용매를 단독으로 처리하지 않고 물을 동일비율로 혼합하여 BCTMP를 짧은 시간 동안 즉 기존의 공용용매 처리 조건들보다 온화하게 처리할 경우 리그닌의 추출은 발생되지 않는 것으로 나타났다. 따라서 리그닌을 용출시키기 위해서는 후후 물의 비율 감소 및 처리 시간 증가 등의 처리조건 변화가 필요할 것으로 판단된다. BCTMP 섬유의 경우에는 온화한 LB 공용용매 처리에 의해 수초지의 벌크가 증가되었으며, 벌크 개선에 따른 강도 저하가 발생되지 않는 것으로 나타났다. 그러나 광학적 특성이 소폭 저하되는 것으로 나타나 공용용매 처리 시 리그닌의 산화로 인한 착색구조가 다소 발생하는 것으로 판단된다. 이러한 결과로 볼 때 BCTMP 섬유 제조공정에서 공용용매의 적용은 표백 전 단계인 CTMP 제조 후 이루어지는 것이 좋을 것으로 판단된다.

Literature Cited

1. 2014 National Greenhouse Gas Inventory Report of Korea, Greenhouse Gas Inventory & Research Center of Korea, Seoul, Korea (2014).
2. Lee, Y. R., Lee, Y. J. and Row, K. H., Extraction of caffeic acid and rosmarinic acid from *Zostera marina* based on ionic liquids and deep eutectic solvent, Korean Chemical Engineering Research 52(4):481-485 (2014).
3. Yinzhe, J. and Row, K. H., Adsorption isotherm of ibuprofen on molecular imprinted polymer, Korean Journal of Chemical Engineering 22(2):264-267 (2005).
4. Francisco, M., van den Bruinhorst, A. and Kroon, M. C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, Green Chemistry 14:2153-2157 (2012).
5. Kroon, M. C., Francisco, M. and van den Bruinhorst, A., Pretreatment of lignocellulosic biomass and recovery of substituents using natural deep eutectic solvents/compound mixtures with low transition temperatures, US 14/391,165 (2014).
6. Kumar, A. K., Parikh, B. S. and Pravakar, M., Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, Online version, Environmental Science and Pollution Research (2015).
7. Domínguez de María, P., Recent trends in (ligno)cellulose dissolution using neoteric solvents: Switchable, distillable, and bio-based ionic liquids, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 89(1):11-18 (2014).
8. Zhang, Q., Benoit, M., De Oliverial Vigier, K., Barrault, J. and Jérôme, F., Green and inexpensive choline-derived solvent for cellulose decrystallization, Chemistry-A European Journal 18(4):1043-1046 (2012).
9. Yiannos, P. N., Swellability of pulps determined by isopropanol retention, Tappi J. 48(9):494-496 (1965).