

تخلیص بیودیزل تولیدی از روغن پسماند با استفاده از غشای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی اترسولفون

سمانه کودزری فراهانی^۱، فرح سادات هالک^۱، سید محسن حسینی^{۲*}

^۱ پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

دریافت: ۹۳/۹/۱ پذیرش: ۹۳/۱۲/۶

چکیده

در این پژوهش، تخلیص بیودیزل تولیدی از روغن پسماند، با استفاده از غشای نانو کامپوزیتی با پایه پلی اتر سولفون صورت پذیرفت. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان ذرات پرکننده/اصلاح کننده در ساختار غشاها به کار گرفته شد و اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در بدنه غشاها پلیمری بر خواص جداسازی آنها بررسی شد. بیودیزل مورد آزمایش از روغن پسماند و با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون تهیه گردید. غشاها نانوکامپوزیتی با درصد های مختلف از دی اکسید تیتانیوم (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱ درصد وزنی)، با استفاده از تکنیک قالب گیری محلول پلیمری و به کمک تغییر فاز تهیه گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای نانوکامپوزتی اصلاح شده حاوی ۰/۰۶ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم، عملکرد مناسب تری در مقایسه با غشای بدون نانو ذره (اصلاح نشده) و نیز دیگر نمونه های نانوکامپوزیتی دارد.

کلمات کلیدی: تخلیص بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، غشای نانوکامپوزتی، پلی اتر سولفون، دی اکسید تیتانیوم

مقدمه

با توجه به افزایش روز افزون مصرف انرژی در جهان و کاهش منابع سوخت های فسیلی و افزایش هزینه ی حامل های انرژی، ضرورت استفاده از سوخت های تجدیدپذیر، بیش از پیش آشکار شده است [۱]. یکی از منابع انرژی های تجدیدپذیر، سوخت بیودیزل (متیل استر اسید چرب) می باشد که از منابعی مانند روغن دانه های گیاهی مانند کرچک، روغن حیوانی، جلبک و یا روغن پسماند تولید می شود. بیودیزل به دلیل

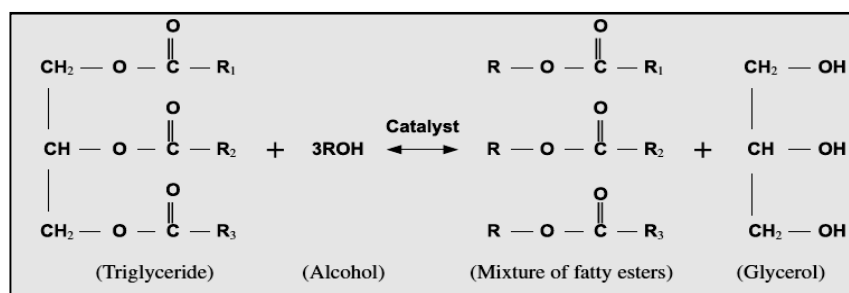
*Sayedmohsen_Hosseini@Yahoo.com

تجدید پذیری، غیرسمی بودن و همچنین مسائل زیست محیطی و محدود بودن منابع فسیلی، در دهه‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲، ۳، ۴].

برای تولید بیودیزل فرآیند های متفاوتی مانند میکرومولسیون، پیرولیزیز و ترانس استریفیکاسیون وجود دارد که از بین آن ها، فرایند ترانس استریفیکاسیون به دلیل سادگی تولید، تجهیزات مورد نیاز کم و راندمان بالا، رواج بیش تری دارد [۱]. در این روش، منبع روغنی با الکی مانند متانول در حضور یک کاتالیست بازی یا اسیدی، واکنش داده و در نهایت، مخلوطی به دست می آید که عمده ی آن را بیودیزل و گلیسرین تشکیل می دهد [۴، ۵]. از آن جایی که بیودیزل و گلیسرین، هر یک دارای اهمیت خاص خود می باشند، فرایند جداسازی آن ها دارای ارزش بالایی است.

بیودیزل

سوخت بیودیزل عبارت است از استر های مونو الکیل اسید های چرب با زنجیره طولانی، که برای استفاده به عنوان منبع انرژی در موتور های درون سوز و دارا بودن شرایط احتراق مناسب، لازم است با انجام فرایند ترانس استریفیکاسیون ساختار مولکولی آن به اجزای ساده تری شکسته و متعادل گردد [۵]. شکل (۱) چگونگی روند تولید بیودیزل از تری گلیسرید را، با استفاده از فرایند ترانس استریفیکاسیون مشخص می سازد. پس از انجام فرایند، استر هایی با ساختمان مولکولی جدید، به نام متیل استر های اسید چرب به وجود می آیند که تشابه زیادی با گازوئیل دارد اما تفاوت های اساسی بین بیودیزل و گازوئیل وجود دارد. به طور نمونه، میزان اکسیژن موجود در گازوئیل صفر است در حالی که بیودیزل حاوی ۱۰ تا ۱۲ درصد وزنی اکسیژن می باشد که باعث کاهش چگالی انرژی و انتشار ذرات معلق می گردد [۲]. به علاوه، بیودیزل عاری از گوگرد می باشد در حالی که در گازوئیل، گوگرد وجود دارد که در اثر احتراق به اکسید های گوگرد تبدیل می گردد [۶].



شکل ۱. چگونگی روند تولید بیودیزل از تری گلیسرید [۳]

روش های تخلیص بیودیزل

با توجه به این که بیودیزل در موتور های درون سوز مورد استفاده قرار می گیرد و از طرفی در تولید بیودیزل با روش ترانس استریفیکاسیون، ناخالصی هایی اعم از متانول، صابون، گلیسرین و کاتالیزور در محلول به

جای می ماند که موجب مضراتی در حین کار موتور می شوند [۷]. بنابراین برای این که بتوان به بیودیزل با کیفیت بالا دست یافت، باید یک سری فرایندهای خالص سازی روی آن انجام داد. به طوری که بیودیزل تولیدی مشخصات فیزیکی و شیمیایی در محدوده استاندارد های تعیین شده داشته باشد تا بتواند به عنوان یک سوخت جایگزین مورد استفاده قرار گیرد.

برای تخلیص بیودیزل روش های متفاوتی وجود دارد؛ از جملهی آن ها می توان به روش آب شویی با آب مقطر، شستشو با اسید هایی مانند اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک به منظور خنثی سازی و سپس انجام فرایند تبخیر به منظور حذف متانول، استخراج با حلال هایی مانند نرمال هگزان یا اتر و در مرحله بعد شستشو با آب مقطر [۸] و یا استفاده از جاذب های جامد مانند کربن فعال، خاک رس فعال، خاک رس اسیدی و یا سیلیکا ژل اشاره نمود. البته روش جدیدی که در سال های اخیر رواج یافته، استفاده از فرایندهای جداسازی غشایی می باشد [۹].

در خصوص مقایسه روش های نام برده شده می توان به این نکته اشاره کرد که برای استفاده از روش هایی مانند استخراج با حلال، شستشو با اسید و یا استفاده از جاذب های جامد مقادیر بالایی از این مواد برای تخلیص بیودیزل نیاز است، که تهیه این مواد و در نهایت جداسازی آن ها از محصول نهایی هزینه هایی در بر دارد. همچنین فرایند بازیابی مواد مورد استفاده، هزینه های نهایی فرایند را به طور چشم گیری افزایش می دهد. روش آب شویی نیز به دلیل سادگی و در دسترس بودن، از رایج ترین روش های مورد استفاده است اما این روش جداسازی، مشکلاتی مانند مصرف زیاد آب، صابونی شدن و ایجاد آب های آلوده را به همراه دارد، که این پساب ها یا باید به همان شکل رها شود که از نظر زیست محیطی مشکلاتی را ایجاد می کند و یا باید تصفیه شود که تجهیزات و فناوری خاص خود را نیاز دارد. از طرفی مصرف زیاد آب، موجب افزایش اندازه و مقیاس تجهیزات جداسازی و در نتیجه افزایش هزینه های جداسازی می شود [۷، ۱۰].

روش جداسازی غشایی

یکی از روش های جداسازی نوینی که در سال های اخیر برای تخلیص بیودیزل به کار برده می شود، فرایند جداسازی غشایی می باشد. بررسی ها و مطالعات منابع و مقالات علمی اخیر نشان می دهد که غشاهای جداسازی، از نوع سرامیکی [۱۱، ۱۲، ۱۳] و پلیمری [۹، ۱۴] می باشند. از جمله مزایای غشاهای سرامیکی در برابر غشاهای پلیمری می توان به مقاومت مکانیکی و حرارتی بالای آن ها اشاره کرد. هم چنین ساختار مستحکم و مقاومت در برابر خوردگی از ویژگی های این نوع غشاهای می باشند. غشاهای سرامیکی در محدوده وسیعی از شرایط دما و فشار قابل استفاده می باشند. این غشاهای از موادی مانند اکسید آلومینیوم، اکسید تیتانیوم و اکسید روی ساخته می شوند و دارای ساختار چند لایه می باشند [۱۳]. اما غشاهای سرامیکی در مقایسه با غشاهای پلیمری دارای معایبی نیز می باشند. غشاهای سرامیکی در کاربرد های صنعتی شکننده هستند، نسبت سطح به حجم (سطح فعال) کمی دارند، برای استفاده نیاز به آب بندی دارند و مهم تر از همه غشاهای سرامیکی که انتخاب پذیری بالایی دارند، گران می باشند [۱۴]. بنابراین با

توجه به مطالب ذکر شده می توان اهمیت استفاده از غشاهای پلیمری در تخلیص بیودیزل را به خوبی درک کرد.

در این پژوهش ساخت و اصلاح غشاهای پلیمری بر پایه پلی اتر سولفون با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم صورت می پذیرد. پلی اتر سولفون، پلیمری است با خواص شیمی/فیزیکی و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مناسب که به وفور در ساخت غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم یکی از نانو اکسیدهای فلزی معروف می باشد که اخیراً به علت قابلیت هایی چون خاصیت آبدوستی و جذب بالا، پایداری شیمیایی مناسب، قیمت ارزان و سلامت زیست محیطی توجه زیادی را جلب کرده است. همچنین این نانو ذره خاصیت ضد گرفتگی و خود تمیز شوندگی نیز دارد و انتظار می رود با توجه به توصیفات فوق این نانو ذره عملکرد مناسبی در ساختار غشاها ایجاد نماید.

غشاهای شبکه آمیخته پلی اتر سولفون/نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، با استفاده از روش قالب گیری محلول پلیمری تهیه گردیده و اثر وجود نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و غلظت آن در بدنه غشاهای تهیه شده بر عملکرد جداسازی در فرآیند تخلیص بیودیزل نسبت به روش آبشویی مورد بررسی قرار می گیرد.

مواد مورد نیاز و روش کار

تولید بیودیزل/خوراک سیستم غشایی

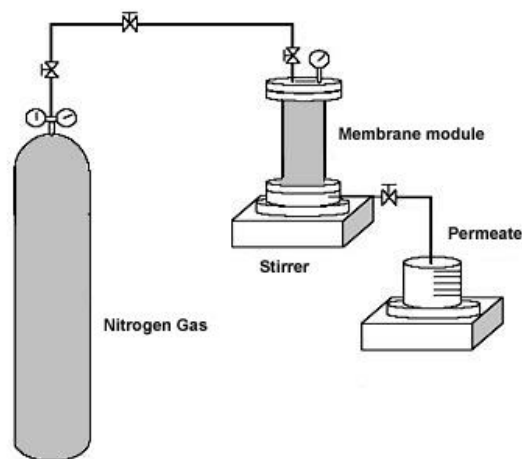
بیودیزل مورد استفاده در این تحقیق از روغن پسماند حاصل از کارخانه چپیس سازی تهیه گردید. خوراک اولیه جهت تولید بیودیزل با ترکیب ذیل تهیه گردید: الکل (متانول): روغن (۱۵: ۱ مولی)، کاتالیست (سدیم هیدروکسید): روغن (۲: ۱۰۰ درصد وزنی). با توجه به اینکه کاتالیست مورد استفاده جامد است و در روغن به سختی حل می شود، بنابراین ابتدا کاتالیست در متانول حل شده و سپس به روغن اضافه گردید. ترکیبات را پس از آماده سازی در یک بالن دو دهانه ریخته (یکی از دهانه ها برای اتصال مبرد و دهانه دیگر برای اندازه گیری دمای واکنش با ترمومتر) و بالن به همراه مبرد روی هیتر همزن دار قرار داده شد. سرعت همزدن مواد ۲۰۰-۴۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. دمای هیتر ۶۵-۷۰ درجه سانتی گراد و زمان انجام فرایند ۳ ساعت در نظر گرفته شد. در گام بعد مقدار کمی از محصول بیودیزل تولیدی به منظور انجام مرحله آبشویی، پس از خنثی سازی توسط اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال به دکانتور انتقال داده شد. سپس آب مقطر با دمای ۶۰-۷۰ درجه سانتی گراد به دکانتور اضافه گردید و همزده شد. بعد از آن به مدت ۳۰-۴۵ دقیقه فرصت داده شد تا مخلوط دو فازی تشکیل شود. فاز پایینی یک فاز آبی و فاز بالایی شامل بیودیزل با ناخالصی خواهد بود. در مرحله بعد فاز آب را جدا کرده و مراحل مجدداً تکرار گردید تا جایی که فازی که از پایین دکانتور خارج می شود، شفاف باشد و نسبت به مرحله قبل تغییر رنگ نداشته باشد. در این مرحله فاز بالایی دکانتور که بخش عمده ی آن بیودیزل بود، برای مدت ۲-۳ ساعت با دمای ۶۰-۷۰ درجه سانتی گراد در آن قرار داده شد تا الکل (متانول) موجود در آن تبخیر شود.

آماده سازی غشا

برای ساخت غشا، نمونه هایی شامل پلی اتر سولفون (۱۶٪ وزنی)، پلی وینیل پیرولیدون (۲٪ وزنی) و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (با درصد وزنی های مختلف شامل ۰، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱ درصد وزنی) در حلال دی متیل استامید به مدت ۴ ساعت روی همزن الکتریکی قرار داده شد. سپس برای پراکندگی بهتر ذرات و جلوگیری از تجمع آنها، محلول تهیه شده به مدت ۱ ساعت در دستگاه حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا مخلوطی یکنواخت حاصل گردد. مخلوط به دست آمده سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا حباب های آن حذف شوند و پس از آن روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز و خشک و با ضخامت ۲۰۰ میکرون قالب گیری گردید. سپس فیلم غشا در حمام غیر حلال که آب مقطر می باشد، غوطه‌ور شد و تغییر فاز صورت پذیرفت و غشاهای نامتقارن تشکیل گردید. فیلم های غشا به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر نگهداری و پس از آن، بین دو فیلتر کاغذی خشک شده و آماده استفاده شدند. غلظت پلیمر پایه بر اساس آزمایشات صورت پذیرفته تعیین گردید. در غلظت های بالاتر شار به شدت کاهش یافت و در غلظت های پایین تر افزایش تخلخل غشا سبب کاهش میزان انتخاب پذیری گردید.

سل تست غشایی

جهت تست غشاها از سیستمی بسته مانند شکل (۲) استفاده شد. غشا در انتهای سل قرار گرفته و خوراک از یک سمت سل وارد می گردد. سیال عبوری از غشا از سمت دیگر سل خارج می شود. جهت تامین نیروی محرکه جداسازی از اختلاف فشار استفاده گردید که از طریق تزریق گاز نیتروژن، ایجاد شد. در شکل اجزای مختلف سیستم نشان داده شده است.



شکل ۲. سیستم مورد استفاده جهت تست غشاهای تهیه شده

ارزیابی غشا

شار عبوری و میزان پس دهی

شار عبوری از غشا (معادله ۱) عبارت از میزان حجم سیال عبوری از غشا بر واحد سطح موثر غشا در واحد زمان می باشد [۱۵].

$$\text{Flux (J)} = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \left(\frac{\text{lit}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right) \quad (1)$$

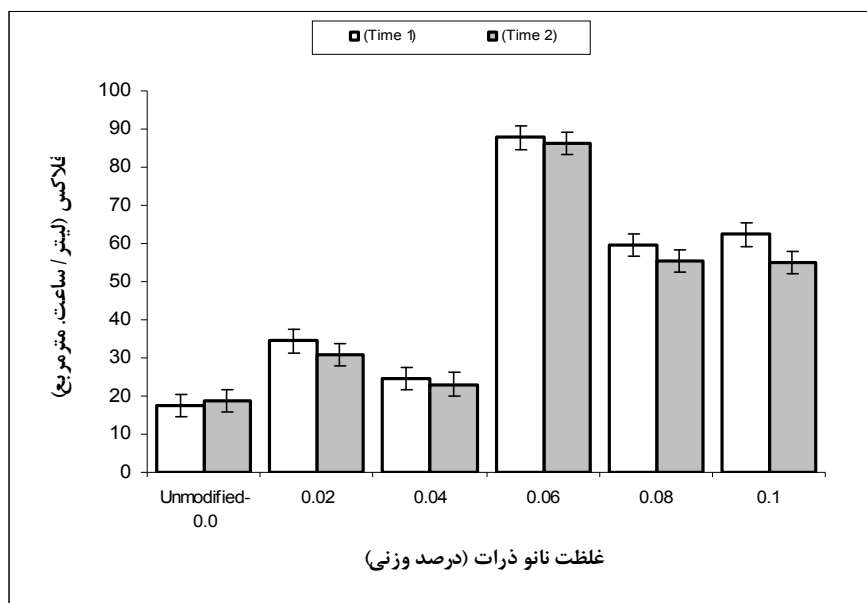
میزان پس دهی/انتخاب پذیری غشا نیز از طریق مقایسه غلظت گلیسرین بین جریان خوراک (C_F) و جریان نفوذی از غشا (C_P) محاسبه می گردد که با استفاده از آنالیز UV تعیین می شود [۱۵].

$$\text{Rejection\%} = \left(1 - \frac{C_P}{C_F} \right) \times 100 \quad (2)$$

نتایج و بحث

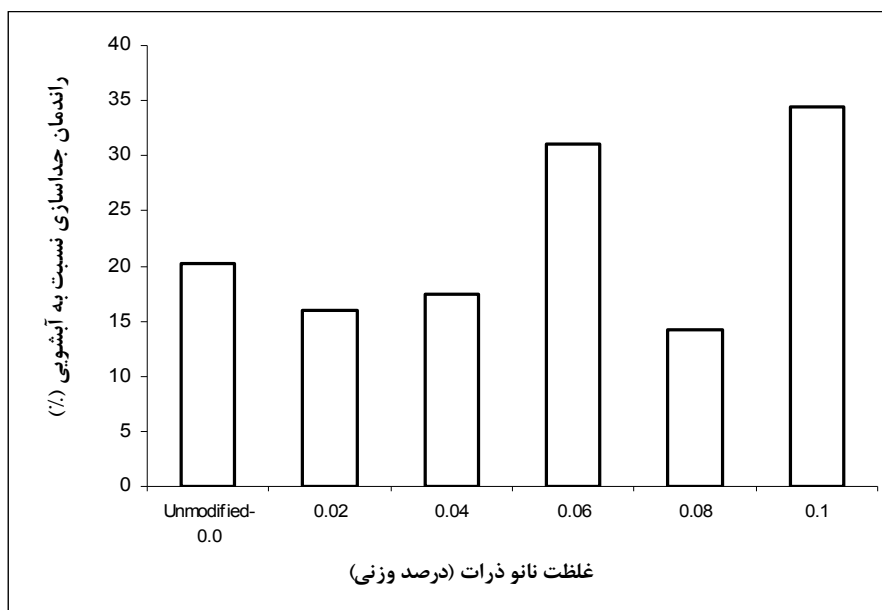
نمونه غشاهای تهیه شده در سل تست غشایی و با اعمال نیروی محرکه ای معادل ۱/۲۵ بار مورد تست قرار گرفت. نمودار نتایج شار غشا در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تا ۰/۰۶ درصد وزنی در بدنه غشاهای پلیمری، میزان شار عبوری از غشا افزایش می یابد. این مسئله می تواند ناشی از افزایش ناهمگنی غشا، در اثر وجود نانو ذرات و در نتیجه افزایش میزان فضاهای خالی/تخلخل در بدنه غشا بوده که معابر بیش تری جهت عبور سیال فراهم می نماید. همچنین خاصیت جذب و بار سطحی نانو ذرات، سبب تقویت بار سطحی غشا گشته و برهم کنش سیال با سطح غشا را افزایش می دهد. میزان شار عبوری از غشا با افزایش بیش تر میزان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مجدداً به آرامی کاهش می یابد که این پدیده ناشی از تجمع ذرات و نیز پرشدگی و انسداد کانال های غشا در مقادیر بالای غلظتی خواهد بود [۱۶]. در حقیقت با افزایش زیاد غلظت نانو ذرات در بدنه غشا، امکان تجمع/کلوخه شدگی ذرات و نیز انسداد حفرات اصلی و فضاهای خالی افزایش می یابد و به دنبال آن کاهش شار سیال ظاهر خواهد شد. واضح است که هر چه شار عبوری از غشا بیش تر باشد، غشای مورد نظر مطلوب تر خواهد بود. اما نباید این نکته فراموش شود که شار بیش تر نمی تواند به تنهایی معیاری برای انتخاب غشای مناسب باشد؛ چرا که میزان پس دهی/انتخاب پذیری غشاها یکی دیگر از معیارهای مهم محسوب می گردد. همچنین میزان شار غشاها با گذشت زمان کاهش کمی داشته است.

همان طور که در شکل (۴) مشاهده می شود غشاهای تهیه شده در مقایسه با نمونه آب شویی شده عملکرد مناسبی دارند. همچنین از میان نمونه های تهیه شده، غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی نانو ذره در مقایسه با نمونه آب شویی شده، دارای بالاترین راندمان جداسازی هستند. نتایج نشان می دهد که امکان جایگزینی روش آب شویی با سیستم غشایی چند مرحله ای وجود خواهد داشت که این امر میزان آب مصرفی را به میزان قابل توجهی کاهش خواهد داد.



شکل ۳. بررسی تاثیر میزان غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در بدنه غشاهای پلیمری نانو کامپوزیتی بر فلاکس جریان (طی دو مرحله زمانی متوالی)

از میان نمونه غشاهای تهیه شده، غشای نانو کامپوزیتی حاوی ۰/۰۶ درصد وزنی با دارا بودن بیشترین شار و راندمان جداسازی مناسب عملکرد خوبی دارد.



شکل ۴. مقایسه میزان راندمان جداسازی غشاهای تهیه شده با درصدهای متفاوتی از غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم نسبت به فرآیند آب شویی

نتیجه گیری

در این پژوهش، تخلیص بیودیزل تولیدی از روغن پسماند، با استفاده از غشای نانو کامپوزیتی با پایه پلی اتر سولفون صورت پذیرفت و نتایج حاصل با نتایج روش آبشویی مورد مقایسه قرار گرفت. روش آبشویی به دلیل سهولت، در دسترس بودن و کارایی مناسب در کاهش گلیسرین مورد توجه می باشد. اما این روش موجب مصرف زیاد آب و دفع آب آلوده به محیط زیست می شود. همچنین ممکن است در بیودیزل تخلیص شده با روش آبشویی، قطرات آب باقی بماند و با توجه به استفاده از بیودیزل به عنوان سوخت جایگزین، این محتویات آب موجب کارکرد نامناسب موتور خواهد شد. بنابراین استفاده از فرایندهای غشایی به عنوان روشی نوین می تواند جایگزین مناسبی برای روش آبشویی باشد. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان ذرات پرکننده/اصلاح کننده در ساختار غشاها بکار گرفته شد و اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در بدنه غشاهای پلیمری بر خواص جداسازی آنها بررسی شد. بیودیزل مورد آزمایش از روغن پسماند و با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون تهیه گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای نانوکامپوزتی اصلاح شده حاوی ۰/۰۶ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم، عملکرد مناسب تری در مقایسه با غشای بدون نانو ذره (اصلاح نشده) و نیز دیگر نمونه های نانوکامپوزیتی دارد.

منابع

1. I. M. Atadashi, A. R. Abdul-Aziz, N. M. N. Sulaiman, The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.16, pp. 3456- 3470, 2012.
2. M. R. Jakeria, A. S. M. A. Haseeb, Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.30, pp. 154-163, 2014.
3. J. Saleh, A.Y.T., Marc A. Dubé, Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel Processing Technology*, Vol.89, pp. 2260-2266, 2010.
4. E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, A review of current technology for biodiesel production : state of the art. *Biomass and bio energy* , Vol.61, pp. 276-297, 2014 .
5. M. Berrios ,M.A.M., A.F. Chica, A. Martín, Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*, Vol.88, pp. 3625–363, 2011.
6. I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R Abdul Aziz, N.M.N Sulaiman, High quality biodiesel obtained through membrane technology. *Journal of Membrane Science*, Vol. 421-422, pp. 154-164, 2012.
7. I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. N. Sulaiman, Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.15, pp.5051– 5062, 2011.
8. H. Y. He, X. Gu, S. L. Zhu, Comparison of Membrane Extraction with Traditional Extraction Methods for Biodiesel Production ,T.U. Department of Chemical Engineering, Editor. 2006.
9. M. José Alves, S. M. Nascimento, I. G. Pereira, M. I. Martins, M. R. V. L. Cardoso, M. Reis, Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renewable Energy*, Vol.58, pp. 15-20, 2013.



10. S. Cheong, Polymeric Membrane Application for Biodiesel Trans-esterification. School of Mechanical and Aerospace Engineering, 2009.
11. M. C. S. Gomes, N. C. Pereira., S. T. Davantel de Barros, Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. Journal of Membrane Science, Vol.352 , pp. 271–276, 2010.
12. Yong Wang, X. Wang, Y. Liu, S. Ou, Y. Tan, S. Tang, Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. Fuel Processing Technology, Vol.90, pp. 422-427, 2009.
13. J. Saleh, M. A. Dube, A.Y. Tremblay, Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. Fuel Processing Technology, Vol.92, pp. 1305–1310, 2011.
14. R. Othman, A. W. Mohammad, M. Ismail, J. Salimon, Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production. Journal of Membrane Science, Vol.348, pp. 287–297, 2010.
15. F. T. Minhas, S. Memon, M. I. Bhangar, N. Iqbal, M. Mujahid, Solvent resistant thin film composite nanofiltration membrane: Characterization and permeation study. Applied Surface Science, vol. 282 , pp. 887– 897, 2013.
16. P. Daraei, S. S. Madaeni, N. Ghaemi, E. Salehi, M. A. Khadivi, R. Moradian, B. Astinchap, Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water. Journal of Membrane Science. Vol 415-416, pp. 250-259, 2012.