



## Research Paper

## Efficient Removal of Pb(II) and Cr(III) Ions from Aqueous Solutions Using Modified Cellulose Nanocrystals into the Polyamide Nanofiltration Membrane

Keivan Farokhi<sup>1</sup>, Mehrdad Cheraghi<sup>2\*</sup>, Soheil Sobhanardakani<sup>3</sup>, Bahareh Lorestani<sup>2</sup> and Daryoush Emadzadeh<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Scholar, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>2</sup>Assoc. Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>3</sup>Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>4</sup>Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

### Article information

**Received:** October 25, 2021

**Revised:** February 15, 2022

**Accepted:** February 16, 2022

### Keywords:

Heavy Metals

Isotherm Model

Kinetic Model

Pseudo-Second-Order

Surface Polymerization

\*Corresponding author:

[cheraghi@iauh.ac.ir](mailto:cheraghi@iauh.ac.ir)



### Abstract

Nowadays, discharge of toxic heavy metals through industrial, domestic, and agricultural effluents into the environment, in this study, the efficiency of thin-layer nanocomposite (TFN) nanofiltration membranes made using surface polymerization in combination with modified cellulose nanoparticles (mNC) was assessed for the removal of lead and chromium ions from aqueous solutions. In so doing, after modification of MNCs, fabrication of membrane substrate and also PA selective layer, and then testing the performance of the membrane, the physical properties of the modified nanoparticles and nanocomposite membranes were also investigated using transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), atomic force microscopy (AFM), and zeta potential. Based on the Results obtained, the water flux of TFN2 membranes increased from 42 to 125 l/m<sup>2</sup>/h. Also, at pH = 8.5, the removal rate of Pb(II) and Cr(III) was 93% and 100%, respectively. Moreover, under these conditions, the adsorption process followed the Langmuir adsorption isotherm and the pseudo-second-order kinetic models. In general, the results showed that the synthesized nanofiltration nanocomposite membrane by embedding modified cellulose nanocrystals can be used to effectively remove Pb(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



### Introduction

Nowadays, the fast expansion of industrial and agricultural activities and consequently discharge of various pollutants especially inorganic and

organic compounds into the environment, have caused serious health concerns worldwide. Literature reviews showed nanofiltration (NF) is a beneficial approach due to its low energy



consumption, low-pressure requirements, and high-water flux, and for these reasons over the past decade; NF membranes have frequently been used for several purposes including wastewater treatment, seawater desalination, ion separation, and heavy metal removal too. Therefore, in the current study, thin-film nanocomposite nanofiltration (TFN) membranes were fabricated using interfacial polymerization by incorporating modified cellulose nanoparticles (mNCs) for the removal of Cr(III) and Pb(II) ions from aqueous solutions.

### Material and Methods

In this study, for the fabrication of membrane substrate, the pellet forms of polysulfone (PSF) solvay advanced polymers, dimethylacetamide as solvent and polyvinylpyrrolidone as additive were employed. As active monomers for the fabrication of PA selective layer, piperazine and Trimesoyl chloride (98%) were used. Cellulose nanocrystals (NCs) were used for membrane improvement. Two heavy metals,  $Pb(NO_3)_2$  and  $Cr(NO_3)_3$  (99.99%) were used as impurities. [1-(2-amino-ethyl)-3-aminopropyl] rimethoxysilane (APTES) and ethanol were used for NCs modification.

To prevent nanoparticle agglomeration into the organic solvent, the surface of the MNCSNCs was chemically modified by APTES as a silence coupling agent. Water and APTES were added in a 1:5:100 w/v/v ratio to nanocrystalline cellulose. In so doing, first, under stirring, 5 ml of APTES was added to 100 ml of water; then, Water-APTES solution pH was adjusted to 4 by adding glacial acetic acid into it and stirring it continuously. The mixture was magnetically stirred at ambient temperature for 120 min, afterward; the slurry was centrifuged at 4000 rpm for 10 min. Then, the supernatant was separated, and the precipitate was re-dispersed in deionized water. This step was repeated once again before recovering the CNC as a solid residue. Subsequently, the precipitate was cured inside an oven at 105 °C for 15 min to perform the reaction. The modified cellulose was centrifuged and washed twice with ethanol (96% purity) and once with distilled water in order to remove the unreacted APTES as much as possible. The resulting hydrogel was finally stocked in a refrigerator (4 °C) for future use. Furthermore,

membrane substrate was prepared with a dope solution consisting of 0.5% PVP, 17.5% PSF, and 82% DMAC. For the removal of the trapped air bubbles, the homogenous dope solution was left at 25 °C for 2 h. Then, the solution was cast upon a dry glass plate using a casting knife, and to start the phase inversion process, it was then soaked into a water coagulation bath at the ambient temperature. After peeling the membrane from the glass plate, it was subjected to a second water bath for 24 h for residual solvent removal. For fabrication of the PA selective layer, cyclohexane was used as the organic solvent and MNCS dispersion. Then, the resultant mixture was subjected to sonication for 3 h to prevent MNCS agglomeration. 100 mL of aqueous solution 2% (w/v) PIP was added to the PSF substrate to initiate the interfacial polymerization. For penetration of PIP into the pores, the membrane substrate was then left horizontally for 2 min. The extra PIP solution was then removed from the substrate and a roller was used for residual PIP removal. 100 ml of 0.1% (w/v) TMC solution in cyclohexane with different mNCS concentrations (0.025, 0.05, and 0.1 w/v%) was then poured onto the substrate surface. After 1 min of contact, the TMC solution was depleted from the surface. For the removal of unreacted monomers from the TFN surface, the membrane was washed with pure n-hexane and left at room temperature for 1 min followed by 90 °C for 10 min in an oven. The fabricated TFN membranes were kept in DI water until further experiments. These fabricated membranes, depending on the mNCs loadings (0.025, 0.05, and 0.1 w/v%) in the PA selective layer were designated as TFC (control), TFN-1, TFN-2, and TFN-3, respectively. In this study, for testing the performance of the membrane, pure water rejection and flux were assessed. In so doing, pure water flux was calculated at a pressure of 6 bars with permeate volume of 150 ppm. Also, the metal contents were determined using an atomic absorption spectrometer in the flame mode. For evaluating the morphology of the fabricated membranes, FESEM was used. To determine the membrane cross-sections, 2×2 cm<sup>2</sup> fragmented samples were prepared and fractured in liquid nitrogen. For microscopy observations, samples were pretreated with gold-sputtering for 60 s. Zeta potential was measured to investigate

the surface charge of the membrane in duplicates. Water contact angles of five different areas of each membrane surface were evaluated by a contact angle goniometer to investigate the hydrophilicity of the fabricated membranes. Besides, ATR-FTIR was used to determine the functional groups in the membrane surface. In the end, analytical models such as Langmuir (L), Freundlich (F), Temkin (T), pseudo-first-order (PFO), and pseudo-second-order (PSO) were employed for modeling the isotherm and kinetic data.

## Results

As TEM and HR-TEM images of the modified cellulose monocrySTALLINE showed, the length and diameter of the mNCs were  $261 \pm 71.0$  nm and  $9.0 \pm 2.0$  nm, respectively as can be seen in Fig. 1. According to the ATR-FTIR spectra for mNCs, the band at around  $2700\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the asymmetric and symmetric C-H bending vibration, while the peak at  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to -OH groups bending in water. Following modification, a band emerges at  $\sim 1633\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the N-H stretching vibration of the initial amine. This extra band shows the addition of the functional groups onto NCs surfaces. Bands assigned to the Si-O-Cellulose and Si-O-Si bridges (around  $1150$  and  $1135\text{ cm}^{-1}$ , respectively) appear to be overlapping the intense and large C-O-C vibration bands of cellulose.

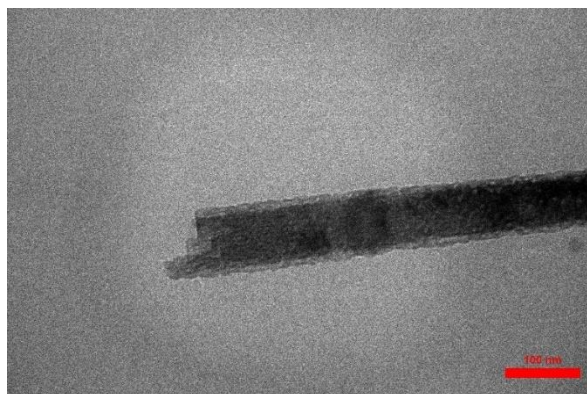


Fig. 1 TEM image of modified cellulose monocrySTALLINE

The zeta potential measures of TFC and TFN-2 (optimal TFN) showed a positive-to-negative

shift following pH elevations. Moreover, mNCs particles show a negative surface charge with an IEP of 2.4, which could result in an elevation in the negative charges at TFN membrane surfaces. The assessment of the effect of embedding mNCs on the hydrophilicity of prepared membranes showed that the average water contact angle falls from  $35^\circ$  for the TFC membrane to  $32^\circ$ ,  $28^\circ$ , and  $26^\circ$ , for TFN-1, TFN-2, and TFN-3, respectively, in which the loading mass of mNCs are  $0.025$ ,  $0.05$  and  $0.1\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , respectively. Also, the results of the capability assessment of heavy metal removal by fabricated membranes showed that the TFN membranes present the most favorable rejection for Pb(II) with a rejection rate of over 99% at TFN-2, followed by Cr (88%). On the other hand, under optimum conditions of parameters, adsorption followed the Langmuir adsorption isotherm with a correlation coefficient of 0.996 for Pb(III) and a correlation coefficient of 0.994 for Cr(III). Also, according to the correlation coefficient  $R^2$  and Mean Root of Square Error (RMSE), the adsorption data follow the PSO. Moreover, the result showed that the TFN2 and TFC could be successfully used for up to five cycles for the desorption of Pb(II) and Cr(III) ions.

## Conclusions

In general, the results showed that the synthesized nanofiltration nanocomposite membrane by embedding modified cellulose nanocrystals can be used to effectively remove ions of Pb(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions.

## Acknowledgment

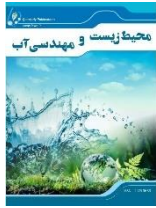
The authors are grateful to the Hamedan Branch, Islamic Azad University, for providing facilities to conduct and complete this study.

## Data Availability

The authors confirm that the data supporting the findings of this study are available within the article.

## Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: [www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

مقاله پژوهشی

## حذف مؤثر یون های سرب و کروم از محلول های آبی با استفاده از غشای نانوکامپوزیت اصلاح شده با نانوذرات سلولز

کیوان فرخی<sup>۱</sup>، مهرداد چراغی<sup>۲\*</sup>، سهیل سبحان اردکانی<sup>۳</sup>، بهاره لرستانی<sup>۴</sup> و داریوش عمادزاده<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی دکتری تخصصی محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
<sup>۲</sup>دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
<sup>۳</sup>استاد، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
<sup>۴</sup>استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۸/۰۳]  
 تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۱۱/۲۶]  
 تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۱۱/۲۷]

### واژه های کلیدی:

پلیمریازاسیون سطحی  
 فلزات سنگین  
 شبه مرتبه دوم  
 مدل ایزوترم  
 مدل سینتیکی

### \*نویسنده مسئول:

[cheraghi@iauh.ac.ir](mailto:cheraghi@iauh.ac.ir)



با توجه به آلودگی بوم سازگان های آبی به فلزات سنگین به واسطه تخلیه پساب های صنعتی، شهری و کشاورزی، این پژوهش با هدف بررسی کارایی حذف یون عناصر سرب و کروم از محلول های آبی توسط غشاهای نانوکامپوزیتی با لایه نازک (TFN) ساخته شده با استفاده از پلیمریازاسیون سطحی در ترکیب با نانوذرات سلولز اصلاح شده (mNC) انجام شد. بدین منظور، نسبت به اصلاح نانوبلورهای سلولز، ساخت بستر غشایی و آماده سازی لایه پلی آمید برای حذف سرب و کروم از آب اقدام شد. خصوصیات ظاهری نانوذرات اصلاح شده و غشاهای نانوکامپوزیتی نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و پتانسیل زتا بررسی شد. نتایج نشان داد که شار آب در غشای TFN2 از ۴۲ به ۱۲۵ l/m<sup>2</sup>/h افزایش یافت. از طرفی، در pH برابر با ۸/۵، نرخ حذف عناصر سرب و کروم به ترتیب برابر با ۹۳ و ۱۰۰٪ به دست آمد. همچنین، در این شرایط، فرآیند جذب این عناصر از ایزوترم لانگمویر پیروی کرد. علاوه بر آن، مشخص شد که فرآیند جذب عناصر از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده است. در مجموع، از غشای سنتز شده نانوکامپوزیت با تعبیه نانوبلورهای اصلاح شده سلولز می توان در حذف مؤثر یون عناصر سرب و کروم از محلول های آبی استفاده کرد.

### ۱- مقدمه

رشد سریع فعالیت های صنعتی، شهری، معدنی و کشاورزی مقادیر بسیار زیادی از ضایعات صنعتی و عناصر بالقوه سمی را به منابع آب سطحی و زیرزمینی تخلیه کرده و به مشکلات جدی محیط زیستی و بهداشتی منجر شده است (Qu et al. 2021) و از این رو امروزه، وجود فلزات سنگین در محیط زیست با توجه به عوارض جانبی که بر سلامت انسان، گیاهان آبی و جانوران دارند، به یکی از نگرانی های اصلی جامعه جهانی تبدیل شده است (Usman et al. 2021). فلزات

رشد سریع فعالیت های صنعتی، شهری، معدنی و کشاورزی مقادیر بسیار زیادی از ضایعات صنعتی و عناصر بالقوه سمی را به منابع آب سطحی و زیرزمینی تخلیه کرده و به مشکلات جدی محیط زیستی و بهداشتی منجر شده است (Qu et al. 2021) و از این رو امروزه، وجود فلزات سنگین در محیط زیست با توجه به عوارض جانبی که بر سلامت انسان، گیاهان آبی و جانوران دارند، به یکی از نگرانی های اصلی جامعه جهانی تبدیل شده است (Usman et al. 2021). فلزات





تواند کارآمد باشد (Sobhanardakani and Zandipak 2017; Zandipak and Sobhanardakani 2017; Zandipak et al. 2020). از این رو، توسعه فرآیندهای غشایی به منظور ارتقای بازدهی آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و غشاهای نانو کامپوزیت به عنوان نسل جدیدی از غشاها با دارا بودن ترکیبی از خواص اصلی مواد آلی و معدنی، مزیت‌های ویژه‌ای از جمله مقاومت گرمایی و شیمیایی، استحکام مکانیکی بالا و همچنین انتخاب پذیری و نفوذپذیری بالا، گزینه بسیار مناسبی برای فرآیندهای حذف فلزات سنگین محسوب می‌شوند (Farokhi et al. 2021). در پژوهشی اثر افزودن mNCs<sup>۱</sup> در NF<sup>۲</sup> بررسی و گزارش شد که افزودن غشای TFC<sup>۳</sup> توسط فرآیند پلیمریزاسیون سطحی منجر به دفع بیش‌تر نمک‌های دو ظرفیتی می‌شود. علاوه بر این، شار فیلتراسیون نمک‌ها در مقایسه با یک غشای TFC به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است (Bai et al. 2018). در پژوهشی دیگر، گزارش شد که شار فیلتراسیون نمک‌های فلزی در مقایسه با یک غشای TFC به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است (Zhang et al. 2018).

با توجه به موارد ذکر شده، هدف این پژوهش ساخت غشای نانوکامپوزیت نانوفیلتراسیون با تعبیه نانوبلورهای اصلاح شده سلولز برای حذف یون فلزات سنگین سرب و کروم از محلول‌های آبی بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

در این پژوهش کاربرد، از پلی‌سولفون، دی‌متیل استامید، پلی‌وینیل پیرولیدین، ۱ متیل ۲ پیرولیدون، نانوبلورهای سلولز، پپرزین، ان-هگزان و تری‌میسول کلرید ساخت شرکت مرک آلمان برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد. همچنین، نمک نیترات عناصر سرب و کروم برای ساخت محلول مادر (استوک) فلزات از شرکت سیگما آلدریج اسپانیا خریداری شد که استوک فلزات سنگین به وسیله انحلال ۱ g از پودر فلزات در ۱ l آب دوبار تقطیر تهیه شد. سایر محلول‌های مورد استفاده در این پژوهش با رقیق‌سازی استوک اولیه فلزات سرب و کروم تهیه و بلافاصله در آزمایش‌های حذف فلزات استفاده شدند. به علاوه، دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل AA-6200، دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت  $\pm 0.0001$  g مدل Sartorius ED124S مورد استفاده قرار گرفت.

سنگین ترکیباتی غیرقابل تجزیه زیستی و پایدار هستند که در اندام‌های مختلف موجودات زنده تجمع یافته و باعث بروز آسیب‌های جدی بر سلامت انسان‌ها و مشکلات جدی محیط‌زیستی و بهداشتی می‌شوند و به دلیل انتشار گسترده در محیط‌های طبیعی سلامت عمومی را تهدید می‌کنند (Talebzadeh et al. 2016; Hasanpour and Hatami 2020).

سرب در محیط‌زیست نه تنها از طریق عملیات معدن کاوی، فعالیت‌های ذوب فلز، کاربرد آفت‌کش‌ها، لجن فاضلاب، کودهای دامی و کمپوست به محیط‌زیست وارد می‌شود، بلکه دود خروجی از وسایل نقلیه نیز عامل تخلیه این عنصر به منابع مختلف خاک، هوا و آب محسوب می‌شود. اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، مغز، سیستم عصبی مرکزی و بروز بیماری‌های مزمن و در نهایت مرگ، از نتایج مسمومیت حاد با عنصر سرب است (Qu et al. 2021). بیشینه مجاز عنصر سرب در کشورهای توسعه یافته توسط سازمان جهانی بهداشت برابر با  $0.50 \text{ mg/l}$  تعیین شده است (Jiang et al. 2021; Wang et al. 2021). از دیگر ترکیبات سمی برای محیط‌زیست می‌توان به فلز کروم اشاره کرد که در غلظت‌های کم نیز برای انسان سمی بوده و باعث بروز عوارض، بیماری‌ها و حتی مرگ می‌شود. قرار گرفتن در معرض کروم به دلیل سمیت بالا، اثرات سویی مانند سرطان پوست، زخم پوست، سوزش بینی، تحرک مخاط دستگاه گوارش، عوارض جانبی در کبد و کلیه‌ها را به دنبال خواهد داشت (Xue et al. 2021). کروم از طریق پساب صنایعی همچون آبکاری، نساجی، دباغی و پردازش فلزات وارد سفره-های آب زیرزمینی شده و باعث بالا رفتن غلظت این فلز سنگین در آب می‌شود. حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت  $0.10 \text{ mg/l}$  است (Akar et al. 2019).

فلزات سنگین به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیرقابل تجزیه زیستی بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و اکسیداسیون روش مؤثری برای حذف آن‌ها محسوب نمی‌شود (Wang et al. 2021). در بین روش‌های متداولی که برای حذف فلزات سنگین وجود دارد، فناوری غشا به علت ویژگی‌های خاص از جمله انتخاب‌پذیری بالا، شرایط عملیاتی ساده‌تر مانند دمای پایین‌تر، انرژی مورد نیاز کم‌تر و در نتیجه کارایی بیش‌تر، در حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی و منابع آبی می-

## ۲-۲- اصلاح نانوبلورهای سلولز

که با آب دوبار تقطیر حل شده بودند، به‌عنوان محلول خوراک استفاده شد. به‌منظور تعیین آهنگ حذف فلزات سرب و کروم، ابتدا میزان جذب محلول خوراک و پس از اتمام آزمایش، میزان جذب آب نفوذ کرده (پرمیت) با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. به‌منظور محاسبه شار آب از رابطه (۱) استفاده شد (Farokhi et al. 2021):

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (1)$$

که،  $\Delta V$  بیان‌گر تغییر حجم خوراک،  $A_m$  و  $\Delta t$  نیز به‌ترتیب نشان‌دهنده سطح مؤثر غشاء ( $m^2$ ) و زمان نفوذ ( $h$ ) هستند. همچنین، به‌منظور محاسبه آهنگ حذف فلزات سنگین نیز از رابطه (۲) استفاده شد (Farokhi et al. 2021):

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

که،  $R$  نشان‌دهنده آهنگ حذف ( $\%$ )،  $C_f$  بیان‌گر غلظت فلز سنگین در محلول خوراک و  $C_p$  نیز بیان‌گر غلظت فلزات سنگین در محلول نفوذ هر دو برحسب ( $g/l$ ) است.

به‌علاوه، به‌منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی فلزات سرب و کروم، سه مدل لانگمویر<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup> و تمکین<sup>۳</sup> مورد مطالعه قرار گرفت (Langmuir 1918; Freundlich 1940; Temkin and Pyzhev 1940; Heller 1939). روابط (۳)، (۴) و (۵) به‌ترتیب بیان‌گر فرم خطی معادلات ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b_1} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (4)$$

$$q_e = B \ln K + B \ln C_e \quad (5)$$

که،  $C_e$  بیان‌گر غلظت تعادلی سرب ( $mg/l$ )،  $q_e$  نشان‌دهنده جذب سرب بر سطح جاذب ( $mg/g$ )،  $Q_m$  و  $b$  نیز ثابت‌های لانگمویر و به‌ترتیب مربوط به حداکثر میزان جذب و انرژی جذب هستند.  $K_f$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ و به‌ترتیب بیان‌گر حداکثر میزان جذب و شدت جذب هستند. همچنین  $k$  و  $B$  ثابت‌های رابطه تمکین هستند.

از آن‌جا که با مطالعه سینتیک جذب سطحی می‌توان درباره سازوکار واکنش‌های جذب سطحی، سرعت جذب و واجذب

در پژوهش حاضر، چهار نوع غشای نانوفیلتر با استفاده از محلول‌های پیش‌ساز حاوی مقادیر مختلف نانوبلورهای سلولز سنتز شد. برای جلوگیری از تجمع نانوذرات در حلال آلی، اصلاح شیمیایی در سطح CNCs با استفاده از آمینو پروپیل تری‌متوسیلان (APTES) به‌عنوان ماده اتصال با دو گروه آمین در یک مولکول انجام شد. بدین صورت که، ابتدا در حال هم‌زدن، ۵ ml تری‌متوسیلان به ۱۰۰ ml آب اضافه و سپس pH آن با افزودن استیک اسید به ۴ رسانده شد. این مخلوط به مدت ۱۲۰ min در دمای محیط به‌صورت مغناطیسی هم‌زده و سپس دوغاب حاصل سانتریفیوژ شد. پس از آن، رسوب حاصل برای انجام واکنش در کوره‌ای با دمای  $^{\circ}C$  ۱۰۵ به مدت ۱۵ min خالص شد. برای حذف باقی‌مانده، نانوبلورهای سلولز اصلاح‌شده اضافی سانتریفیوژ شده و دو بار توسط اتانول با خلوص ۹۶٪ و یک بار نیز با آب مقطر شسته شدند. درنهایت، هیدروژل حاصل تا انجام مراحل بعدی در یخچال در دمای  $^{\circ}C$  ۴ نگهداری شد (Farokhi et al. 2021).

## ۲-۳- ساخت بستر غشایی

به‌منظور ساخت غشای زیرلایه PSF/CNC از ۱۱۷/۵٪ پلی-سولفون، ۵۰/۰٪ PVP به‌عنوان ماده حفره‌ساز (تخلخل‌زا) و ۸۲٪ حلال نرمال دی‌متیل استامید استفاده شد. لازم به‌ذکر است که، از PVP به‌دلیل مقاومت مکانیکی بالا و ریزساختار بودن که با ایجاد منافذ بیش‌تر منجر به ساختار غشایی بهتر و متخلخل‌تر می‌شود، استفاده شد.

## ۲-۴- آماده‌سازی لایه پلی‌آمید برای حذف سرب و کروم از آب

به‌منظور آماده‌سازی لایه پلی‌آمید، از سیکلوهاگزان به‌عنوان حلال آلی برای پراکندگی بهتر نانوذرات سلولز استفاده شد. اگرچه پراکندگی ذرات نانو در فاز آبی بهتر انجام می‌شود، اما در این پژوهش، از فاز آلی استفاده شد تا بتواند از تشکیل یک لایه پلی‌آمید جلوگیری کند. CNC زمینه‌ای قبل از اضافه شدن به سیکلوهاگزان برای اولین بار حاوی مونومر TMC شد. سپس، مخلوط به مدت ۳ h برای جلوگیری از تجمع نانوذرات اولتراسونیک شد.

## ۲-۵- آزمایش‌های جذب غشا

آزمایش‌های جذب با استفاده از واحد نانوفیلتراسیون انجام شد. در این آزمایش از ۲ l محلول ۱۰۰ ppm سرب و کروم

<sup>1</sup>Langmuir

<sup>2</sup>Freundlich

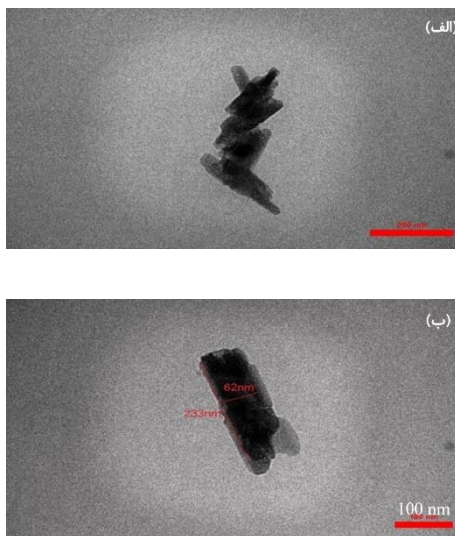
<sup>3</sup>Temkin

مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)<sup>۲</sup>، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)<sup>۳</sup>، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)<sup>۴</sup> و پتانسیل زتا<sup>۵</sup> استفاده شد.

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۳-۱- نتایج تعیین مشخصات غشا

تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری از نانوذرات سلولزی، قبل و بعد از اصلاح شیمیایی توسط آمینوسیلان در شکل (۱- الف و ب) آورده شده است. با توجه به شکل، به دلیل اصلاح غشا با آمینوسیلان، کاهش قطر نانوذرات سلولزی مشاهده می‌شود که به انتقال سریع‌تر آب از طریق غشاها منجر می‌شود.



شکل ۱- تصویر TEM از نانوذرات سلولز: الف) قبل و ب) بعد از اصلاح با APTES

Fig. 1 TEM images of cellulose nanocrystalline: a) before and b) after modification with APTES

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشاهای نانوکامپوزیت و غشای خالص در شکل (۲- الف تا د) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات سلولز در غشاء، حالت گره‌ای و کپه-ای بر روی سطح غشاء افزایش یافته که این افزایش شکل گره‌ای تا غلظت مشخصی (د) مطلوب است، اما پس از آن، با افزایش غلظت نانوذرات، فواصل روی سطح غشاء زیاد و

اطلاعاتی به دست آورد. لذا، آگاهی از سرعت جذب و واجذب به منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی ضروری است. بدین منظور، داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه شد. فرم خطی مدل مرتبه اول در رابطه (۶) نشان داده شده است (Azizian 2004).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6)$$

که،  $q_e$  و  $q_t$  (mg/g) به ترتیب نشان‌دهنده یون‌های سرب جذب‌شده در زمان تعادل و زمان  $t$  (min) هستند.  $k_1$  نیز ثابت سرعت رابطه مرتبه اول است. همچنین، داده‌های آزمایشی توسط مدل شبه مرتبه دوم که در رابطه (۷) آمده است، ارزیابی شد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

که،  $k_2$  بیان‌گر ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم (g/mg/min) است. پارامترهای آماری از قبیل ریشه متوسط مربعات خطا (RMSE) و ضریب تعیین ( $R^2$ ) وجود دارند که از آن‌ها برای مقایسه بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل استفاده می‌شود. بهترین مدل بالاترین مقدار  $R^2$  (نزدیک به یک) و پایین‌ترین مقدار RMSE انتخاب می‌شود. میزان خطای حاصل از داده‌های آزمایشگاهی و مدل با استفاده از رابطه (۸) محاسبه شد.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y_i' - y_i)^2}{n}} \quad (8)$$

که،  $y_i'$  بیان‌گر داده آزمایشگاهی،  $y_i$  نشان‌دهنده خروجی مدل و معادلات و  $n$  نیز بیان‌گر تعداد داده‌های آزمایشگاهی است. ضریب تعیین نیز شاخصی است که به منظور تعیین میزان انطباق و پراکندگی داده‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد.

#### ۲-۶- تعیین مشخصات غشا

در این پژوهش، به منظور تعیین مشخصات غشا از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۱</sup>، طیف‌سنج

<sup>1</sup>Scanning Electron Microscope

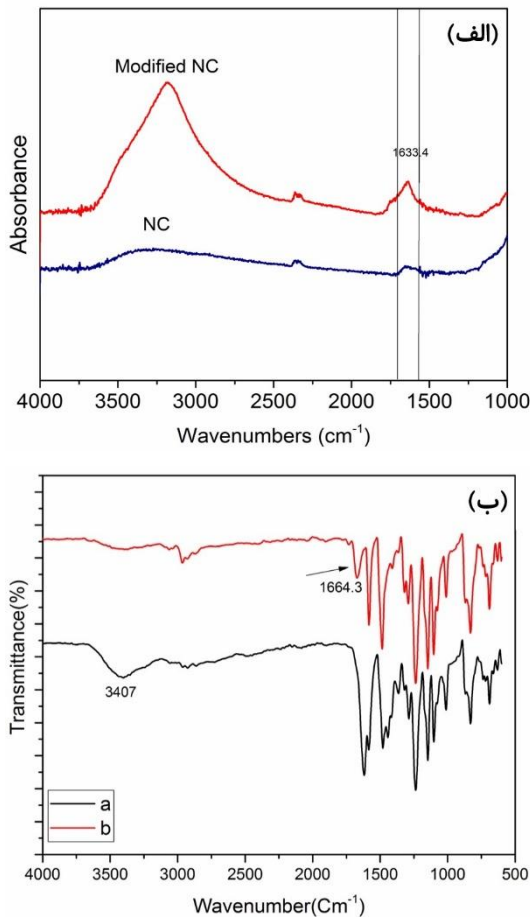
<sup>2</sup>Fourier Transform Infrared Spectrometer

<sup>3</sup>Atomic Force Microscope

<sup>4</sup>Transmission Electron Microscope

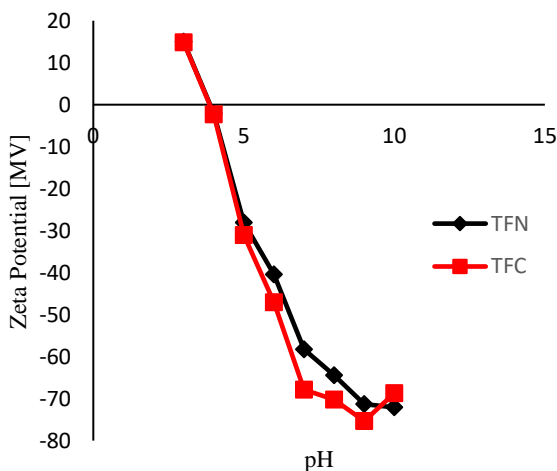
<sup>5</sup>Zeta Potential

جدیدی مشاهده می‌شود که به علت اضافه شدن نانوذرات سلولز به غشاء ایجاد شده و نشان‌دهنده ارتعاشات کششی  $C=O$  از گروه‌های  $-CO-NH-$  است.



شکل ۳- ATR-FTIR مربوط به الف) غشای خالص و ب) غشای حاوی نانوذرات سلولزی

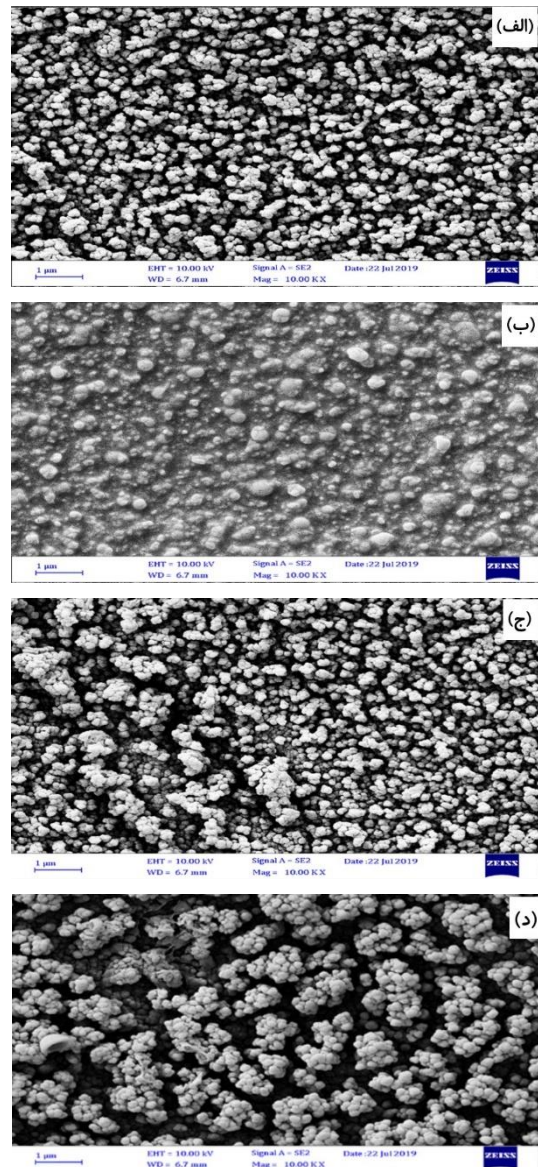
Fig. 3 ATR-FTIR of: a) TFN and b) modified TFN



شکل ۴- پتانسیل زتا حاصل از غشای خالص (مشکی) و غشای حاوی نانوذرات سلولز (قرمز)

Fig. 4 Zeta potential of TFC (black) and TFN-2 (optimal TFN) (red) at various pH values

موجب افزایش شار عبوری از غشاء (فلاکس) و کاهش درصد حذف شده است.



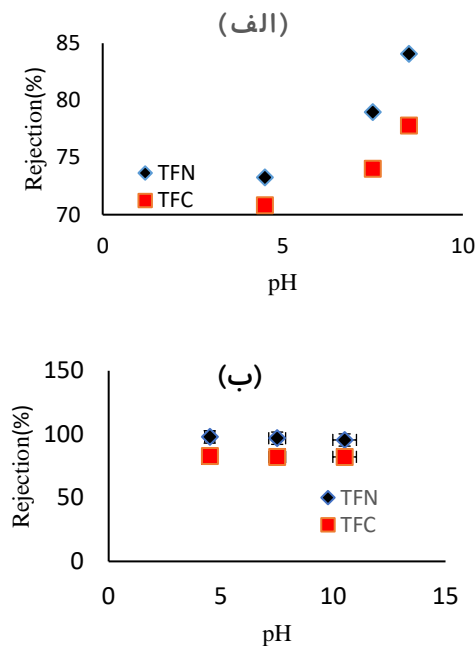
شکل ۲- تصاویر FESEM سطح غشاهای: الف) خالص، ب) TFN، ج) TFN2 و د) TFN3

Fig. 2 FESEM images of membrane surface of: a) NCS, b) TFN, c) TFN2, and d) TFN3

بررسی طیف‌های مادون قرمز (IR) نانوذرات سلولزی قبل و بعد از اصلاح توسط آمینوسیلان شکل (۳-الف)، نشان داد که پیک جدیدی در طول موج  $1633/4/cm$  و پیک شدیدتری در طول موج  $3000/cm$  تا  $3500/cm$  ایجاد شده که نشان‌دهنده اصلاح نانوذرات سلولز و در نتیجه ارتعاشات کششی  $O-H$  است. همچنین، طیف‌های مادون قرمز از غشای خالص و غشاهای حاوی نانوذرات سلولز در شکل (۳-ب)، آورده شده است. با توجه به شکل، در طول موج  $1664/4/cm$  پیک



برخوردار بود. در پژوهشی گزارش شد که با افزایش میزان پلی اتر سولفون در غشاء، شار کروم افزایش یافته است (Barakat and Schmidt 2010).



شکل ۶- اثر pH بر میزان دفع یون‌های: الف) سرب و ب) کروم  
Fig. 6 Effect of pH values on removal of: a) Pb(II) and b) Cr(III)

نتایج اثر pH بر میزان دفع عناصر سرب و کروم در دو غشای کامپوزیت و نانوکامپوزیت در شکل (۶- الف و ب) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH و بازی شدن محیط، میزان دفع عناصر سرب و کروم در هر دو غشای کامپوزیت و نانوکامپوزیت افزایش یافته است، اما این افزایش در مقایسه با pH خنثی (۷/۵) تغییرات چندانی ندارد؛ بنابراین، می‌توان اذعان داشت که غشاهای موردبررسی در pH خنثی (بهینه) کارایی مناسبی در دفع عناصر سرب و کروم داشته‌اند که افزایش جذب با افزایش pH را می‌توان با در دسترس بودن گروه‌های آنیونی در سطح جاذب طی فرآیند جذب فلز مرتبط دانست. در مقادیر PH پایین‌تر، بین یون‌های مثبت H<sup>+</sup> و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید. در نتیجه میزان حذف فلز در pH های پایین اندک است و افزایش pH به افزایش بارهای منفی و یونیزاسیون محل‌های اتصال در گروه‌های پایه منجر می‌شود. در پژوهشی که بر روی کارایی حذف سرب با استفاده از غشای کربوکسی متیل سلولز انجام شد، حذف‌های تغییرات pH برای عنصر سرب در محدوده ۴ تا ۸ گزارش گردید که با نتایج حاصل از این مطالعه مطابقت داشت (Petrov and Nenov

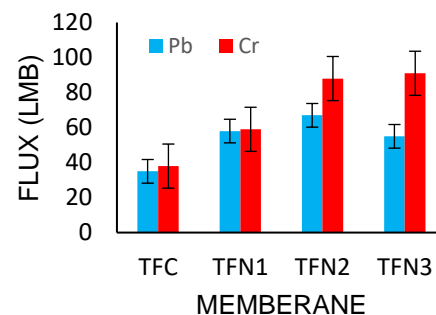
خروجی مربوط به پتانسیل زتا از غشای خالص و غشای حاوی نانوذرات سلولز در شکل (۴) آورده شده است که نتایج آن نشان داد با افزایش مقادیر pH و بازی شدن آن، اعداد هر دو نمودار از مثبت به سمت منفی حرکت کرده و با افزایش محتوی نانوبلور سلولز، غشاهای CNC-TFC سطحی واجد بار منفی بیش‌تری بوده‌اند. برای غشای خالص ساخته‌شده از پلی‌میرزاسیون سطحی، آمین بدون واکنش پپرزین و کربوکسیلیک اسید از تری‌میسول‌کلرید توسط کلریداسید هیدرولیز شده و بر رفتار بار سطح غشایی اثر می‌گذارد.

داده‌های مربوط به رابطه بین انرژی سطح و زاویه تماس آب در غشاهایی با غلظت‌های مختلف نانوذرات سلولز و غشای خالص (جدول ۱) نشان داد که با کاهش زاویه تماس آب، مقدار انرژی سطح افزایش و بنابراین، خاصیت آبدوستی غشاء افزایش یافته که منجر به افزایش کارایی غشاء در جذب آب شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های غشاهای حاوی نانوذرات سلولز

Table 1 Characteristics of cellulose nanocrystalline membranes

Membrane	Water contact angle (°)	Surface energy
TFC	68	100
TFN-1	64	104
TFN-2	60	109
TFN-3	55	115

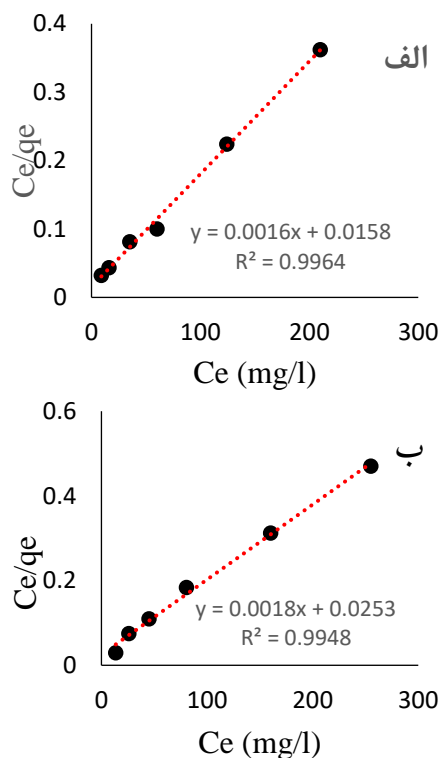


شکل ۵- شار آب حاوی محلول‌های فلزات سنگین  
Fig. 5 Pure water flux of solutions containing heavy metals

### ۳-۲- کارایی نانوفیلترهای غشایی

نتایج حاصل از شار آب حاوی فلزات سنگین سرب و کروم در شکل (۵) آورده شده است. نتایج حاصل نشان داد که، با افزایش مقدار نانوذرات سلولز در غشاء، شار عنصر سرب افزایش یافته است. همچنین، اختلاف میزان شار عبوری از غشاء TFN-2 و TFN-3 ناچیز بود. عنصر کروم هم روندی مشابه سرب داشت، اما در مقایسه با سرب از شار بیش‌تری

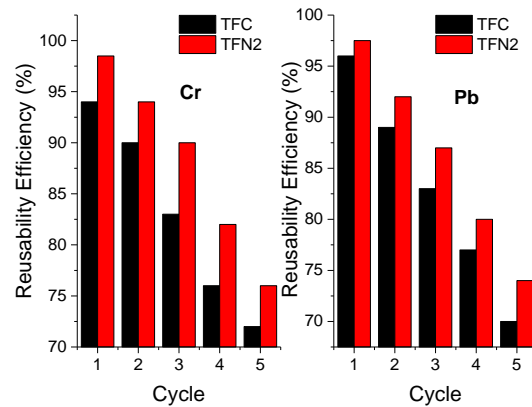
ایزوترم لانگمویر برای عناصر سرب و کروم به‌ترتیب برابر با ۰/۹۹۶ و ۰/۹۹۴، در ایزوترم فروندلیچ به‌ترتیب برابر با ۰/۹۵۷ و ۰/۹۰۹ و در ایزوترم تمکین نیز به‌ترتیب برابر با ۰/۹۸۷ و ۰/۹۰۴ بوده است که از بیش‌ترین مقادیر  $R^2$  و همچنین کم‌ترین مقادیر RMSE های حاصل به ایزوترم لانگمویر مربوط بود، لذا، می‌توان اذعان داشت حذف این عناصر از مدل جذب لانگمویر تبعیت کرده است که بیان‌گر همگن بودن جذب و یکسان بودن پیوندهای جذبی بین جاذب و ماده جذب‌شونده است (شکل ۸). به‌بیان‌دیگر، ملکول‌های جذب‌شونده با یکدیگر برهمکنشی نداشته‌اند. همچنین، ملکول‌های جذب‌شونده بر روی سایت‌های مشخصی از جاذب قرار گرفته و درنهایت جذب سرب و کروم توسط جاذب به‌صورت تک لایه‌ای و یکنواخت اتفاق افتاده است. بیشینه ظرفیت جذب ( $q_m$ ) به‌دست‌آمده برابر با  $mg/g$  ۶۲۵ برای فلز سرب و  $mg/g$  ۵۵۶ برای غشای کروم بود که با یافته‌های پژوهش‌های دیگران که در خصوص حذف فلزات سرب و کروم از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف انجام شده بود، مطابقت دارد (Sobhanardakani et al. 2016; Talebzadeh et al. 2016).



شکل ۸- ایزوترم لانگمویر برای فلزات: الف) سرب و ب) کروم با استفاده از غشاء TFN2

Fig. 8 Langmuir isotherm model for adsorption of: a) Pb(II) and b) Cr(III) by TFN2

2004). در پژوهشی دیگر حداکثر جذب فلز سنگین سرب در محدوده pH ۶ تا ۷ گزارش شد (Esposito et al. 2001).



شکل ۷- نتایج واجذب فلزهای سرب و کروم با استفاده از کلریدریک اسید  $0.100 \text{ mol/l}$

Fig. 7 The reusability of Pb and Cr using  $0.100 \text{ mol/l}$  HCl

یکی از ویژگی‌های حائز اهمیت غشای سنتزی، قابلیت استفاده مجدد از آن در حذف فلزات سرب و کروم است. نتایج بررسی واجذب فلزات سرب و کروم با استفاده از کلریدریک اسید  $0.1 \text{ mol/l}$  نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده بدون تغییر قابل‌توجه در آهنگ حذف عناصر تا پنج بار قابل‌استفاده بوده و کارایی آن بیش‌تر از ۷۰٪ بوده است (شکل ۷). بنابراین، در چنین شرایطی استفاده از این غشاها از نظر اقتصادی قابل توجیه است.

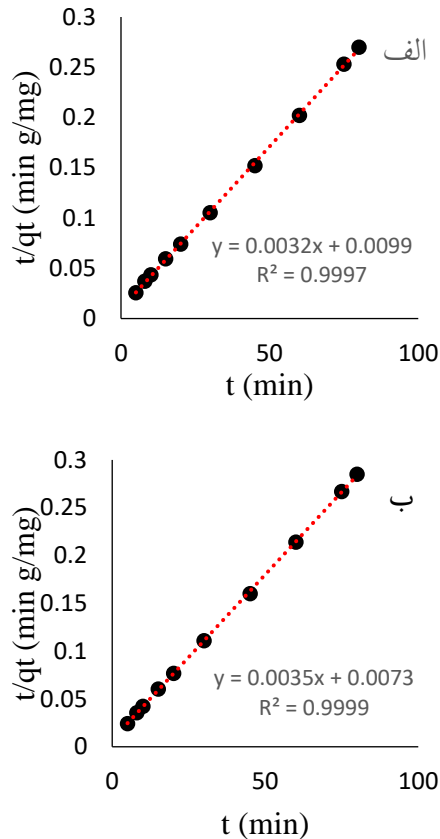
جدول ۲- نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب برای فلز سرب و کروم با استفاده از غشا TFN2

Table 2 Obtained parameters for adsorption of Pb(II) and Cr(III) onto TFN2

Isotherm model	Parameter	Pb	Cr
Langmuir	b (l/mg)	0.101	0.710
	$q_m$ (mg/g)	625	556
	$R^2$	0.996	0.995
Freundlich	$K_F$ ( $mg^{1-(1/n)} l^{1/n}$ )	188	181
	n	4526	5.22
	$R^2$	0.957	0.909
Tamkin	B	2.15	1.73
	K	2.75	4.22
	$R^2$	0.987	0.948

نتایج مربوط به مطالعات تعادلی یعنی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول (۲) آورده شده است. نتایج مندرج در جدول (۲) بیان‌گر آن است که، ضریب تعیین

به ترتیب برابر با ۰/۸۷۴ و ۰/۸۷۲ از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرده است (شکل ۹). از این رو، می توان اذعان داشت که جذب شیمیایی کنترل کننده فرآیند جذب بوده است (Saber-Samandari et al. 2014).



شکل ۹- سینتیک شبه مرتبه دوم برای فلزات: الف) سرب و ب) کروم با استفاده از غشای TFN2

Fig. 9 Pseudo first-order and pseudo second-order models for: a) Pb(II) and b) Cr(III) adsorption by TFN2

جدول ۳- نتایج حاصل از سینتیک جذب برای فلز سرب و کروم با استفاده از غشا TFN2

Table 3 parameters of pseudo first-order and pseudo second-order models for Pb(II) and Cr(III) adsorption by TFN2

Kinetic model	Parameter	Pb	Cr
Pseudo-first order	$q_{e1}$ (mg/g)	142	69/6
	$k_1$ (1/min)	0.067	0.062
	$R^2$	0.976	0.894
Pseudo second order	RMSE	1.234	1.789
	$q_{e2}$ (mg/g)	313	286
	$k_2$ (g/mg/min)	0.001	0.001
	$R^2$	0.999	0.999
	RMSE	0.874	0.872

نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب فلزات سرب و کروم نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ min، ظرفیت حذف این عناصر افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله شامل مرحله اول یعنی مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله دوم یعنی مرحله آهسته انتقال جرم داخلی انجام شده است. در مرحله اول، به دلیل آن که بیش تر سایت‌های جاذب خالی است، فرآیند جذب به سرعت روی جاذب انجام شده و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت‌ها، نفوذ مولکول‌های سرب و کروم از بین مولکول‌های جذب شده و اتصال به سایت‌های خالی باعث کندتر شدن فرآیند و در نهایت ثابت شدن روند جذب شده است. مقادیر پارامترهای حاصل از مدل‌های سینتیکی مورد مطالعه جدول (۳) نشان داد که جذب عناصر سرب و کروم توسط غشای TFN2 با  $R^2$  به ترتیب برابر با ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۹ و RMSE

جدول ۴- مقایسه حذف فلزات سنگین توسط غشاهای مختلف

Table 4 Comparison of removal of heavy metals by different membranes

Heavy metal	Membrane	pH	Concentration of heavy metal (mg L <sup>-1</sup> )	Rejection (%)	Source
Pb	PAN	7.0	0.25	90	(Petrov and Nenov 2004)
Pb	Carbon-zirconia	5.7	200	90	(Cañizares et al. 2002)
Pb	CA	5.5	100	92.5	(Verbych et al. 2005)
Pb	TFC	7.5	150	85	This study
Pb	TFN-2	7.5	150	98	This study
Cr	PES	7	10	99.5	(Barakat and Schmidt 2010)
Cr	PSf	8	10	100	(Aroua et al. 2007)
Cr	CA	5.5	100	98	(Verbych et al. 2005)
Cr	TFC	7.5	150	78	This study
Cr	TFN-2	7.5	150	86	This study

نانوذرات سلولز در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی در مقایسه با سایر نانوذرات در سایر مطالعه‌های مشابه توصیه می‌شود. همچنین در پژوهش‌های آتی بررسی سایر پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد غشاهای ساخته‌شده توسط نانوذرات اصلاح‌شده سلولز در حذف فلزات سنگین از پساب‌های واقعی در مطالعه‌های آتی توصیه می‌شود.

#### سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از رساله دکتری تخصصی محیط‌زیست مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با کد ۱۷۱۴۸۴۰۵۰۷۶۱۷۷۷۱۶۲۲۹۲۱۰۸ است. بدین‌وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهش و فن‌آوری دانشگاه برای فراهم کردن امکانات اجرای مطالعه، تشکر و قدردانی می‌کنند.

#### دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده‌شده (یا تولیدشده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

#### تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافعی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

## References

- Akar, Sh., Lorestani, B., Sobhanardakani, S., Cheraghi, M. and Moradi, O. (2019). Surveying the efficiency of *Plantanus orientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environ. Monit. Assess.*, 191(6), 373. doi.org/10.1007/s10661-019-7479-z.
- Aroua, M. K., Zuki, F. M. and Sulaiman, N. M. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.*, 147(3), 752-758. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.120.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interf. Sci.*, 276(1), 47-52. doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048.
- Bai, L., Liu, Y., Bossa, N., Ding, A., Ren, N., Li, G., Liang, H. and Wiesner, M. R. (2018). Incorporation of cellulose nanocrystals (CNCs) into the polyamide layer of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes for enhanced separation performance and antifouling properties. *Environ. Sci. Technol.*, 52(19), 11178-11187. doi.org/10.1021/acs.est.8b04102.
- Barakat, M. A. and Schmidt, E. (2010). Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desal.*, 256(1), 90-93. doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.008.
- Cañizares, P., Pérez, Á. and Camarillo, R. (2002). Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters. *Desal.*, 144(1-3), 279-285. doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00328-4.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C. and Veglio, F. (2001). Biosorption of heavy metals by *sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometall.*, 60(2), 129-141. doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00195-X.





- Farokhi, K., Cheraghi, M., Sobhan Ardakani, S., Lorestani, B. and Emadzadeh, D. (2021). Incorporation of modified cellulose nanocrystals to polyamide nanofiltration membrane for efficient removal of Cr(III) and Pb(II) ions from aqueous solutions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1-14. doi: 10.1080/03067319.2021.1879799.
- Freundlich, H. and Heller, W. (1939). The adsorption of cis-and trans-azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61(8), 2228-2230. doi.org/10.1021/ja01877a071.
- Hasanpour, M. and Hatami, M. (2020). Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 284, 102247. doi.org/10.1016/j.cis.2020.102247.
- Jiang, X., Su, S., Rao, J., Li, S., Lei, T., Bai, H., Wang, S. and Yang, X. (2021). Magnetic metal-organic framework (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8) core-shell composite for the efficient removal of Pb(II) and Cu(II) from water. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(5), 105959. doi.org/10.1016/j.jece.2021.105959.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403. doi.org/10.1021/ja02242a004.
- Petrov, S. and Nenov, V. (2004). Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process. *Desal.*, 162, 201-209. doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00043-8.
- Qu, J., Meng, Q., Lin, X., Han, W., Jiang, Q., Wang, L., Hu, Q., Zhang, L. and Zhang, Y. (2021). Microwave-assisted synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin functionalized celluloses for enhanced removal of Pb(II) from water: Adsorptive performance and mechanism exploration. *Sci. Total Environ.*, 752, 141854. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141854.
- Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., Nezafati, N. and Yahya, K. (2014). Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. *J. Environ. Manage.*, 146, 481-490. doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.010.
- Sobhanardakani, S., Ahmadi, M. and Zandipak, R. (2016). Efficient removal of Cu(II) and Pb(II) heavy metal ions from water samples using 2,4-dinitrophenylhydrazine loaded sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles. *J. Water Suppl. Res. Technol.—AQUA*, 65(4), 361-372. doi.org/10.2166/aqua.2016.100.
- Sobhanardakani, S. (2017). Potential health risk assessment of heavy metals via consumption of caviar of Persian sturgeon. *Mar. Pollut. Bull.*, 123(1-2), 34-38. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.033.
- Sobhanardakani, S. and Zandipak, R. (2017). Synthesis and application of tio<sub>2</sub>/sio<sub>2</sub>/fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles as novel adsorbent for removal of Cd(II), Hg(II) and Ni(II) ions from water samples. *Clean Technol. Environ. Policy*, 19(7), 1913-1925. doi.org/10.1007/s10098-017-1374-5.
- Sobhanardakani, S., Taghavi, L. Shahmoradi, B. and Jahangard, A. (2017). Groundwater quality assessment using the water quality Pollution indices in Toyserkan Plain. *Environ. Health Eng. Manage. J.*, 4(1), 21-27.
- Talebzadeh, F., Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2016). CeO<sub>2</sub> nanoparticles supported on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as novel adsorbent for removal of Pb(II), Ni(II), and V(V) ions from petrochemical wastewater. *Desalin. Water Treat.*, 57(58), 28363-28377. doi.org/10.1080/19443994.2016.1188733.
- Temkin, M. and Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. URSS*, 12, 217-225.
- Usman, M., Ahmed, A., Ji, Z., Yu, B., Shen, Y. and Cong, H. (2021). Environmentally friendly fabrication of new  $\beta$ -cyclodextrin/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite for simultaneous removal of Pb(II) and BPA from water. *Sci. Total Environ.*, 784, 147207. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147207.
- Verbych, S., Bryk, M. and Alpatova, A. (2005). Chornokur G. Ground water treatment by enhanced ultrafiltration. *Desal.*, 179(1-3), 237-244. doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.070.
- Wang, Z., Li, T.-T., Peng, H.-K., Ren, H.-T., Lou, C.-W. and Lin, J.-H. (2021). Low-cost hydrogel adsorbent enhanced by trihydroxy melamine and  $\beta$ -cyclodextrin for the removal of Pb(II) and Ni(II) in water. *J. Hazard. Mater.*, 411, 125029. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.125029.



- Xue, F., He, H., Zhou, H., Quan, Z., Chen, Z., Wu, Q., Zhu, H. and Wang, S. (2021). Structural design of a cellulose-based hyperbranched adsorbent for the rapid and complete removal of Cr(VI) from water. *Chem. Eng. J.*, 417, 128037. doi.org/10.1016/j.cej.2020.128037.
- Zandipak, R., Sobhan Ardakani, S. and Shirzadi, A. (2020). Synthesis and application of nanocomposite  $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB-SiO_2$  as a novel adsorbent for removal of cyclophosphamide from water samples. *Separ. Sci. Technol.*, 55(3), 456-470. doi.org/10.1080/01496395.2019.1566262.
- Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2018). Novel mesoporous  $Fe_3O_4@SiO_2@CTAB-SiO_2$  as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technol. Environ. Policy*, 20(4), 871-885. doi.org/10.1007/s10098-018-1507-5.
- Zhang, D., Karkooti, A., Liu, L., Sadrzadeh, M., Thundat, T., Liu, Y. and Narain, R. (2018). Fabrication of antifouling and antibacterial polyethersulfone (PES)/cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite membranes. *J. Membr. Sci.*, 549, 350-356. doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.034.

---

**How to cite this paper:**

Farokhi, K., Cheraghi, M., Sobhanardakani, S., Lorestani, B. and Emadzadeh, D. (2022). Efficient removal of Pb(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions using modified cellulose nanocrystals to polyamide nanofiltration membrane. *Environ. Water Eng.*, 8(3), 594–607. DOI: 10.22034/JEWE.2022.311914.1652

---