



Research Paper

Performance Evaluation of Titanium Dioxide Nanocomposite Membrane in Removal of Lead from Aqueous Solutions

Mohammad Hosseini Mohammad Gheimasi¹, Maryam Kiani Sadr^{2*}, Bahareh Lorestani³, Mehrdad Cheraghi³ and Darush Emadzadeh⁴

¹PhD Scholar, Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

²Assist. Professor, Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

³Assoc. Professor, Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

⁴Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

Article information

Received: September 07, 2021

Revised: October 17, 2021

Accepted: December 04, 2021

Keywords:

Lead

Nanocomposite Membrane Removal

Titanium Dioxide

*Corresponding author:

mkianisadr@iauh.ac.ir



Abstract

Among the methods used to remove heavy metals are membrane processes that, with less use of chemicals, can quickly produce high-quality penetration. In this study, a nanocomposite membrane with the ability to separate lead was used. The black titanium dioxide nanoparticle was synthesized using the pyrolysis method. Adsorption experiments were performed using a nanofiltration unit. The results of lead adsorption isotherms showed that the lead adsorption process using the membrane follows the Langmuir model with a correlation coefficient of 0.995. The results of the study of lead metal adsorption kinetics showed that the process of adsorption of lead by the adsorbent follows the quasi-second order kinetics so that the correlation coefficient of the second-order quasi-model is equal to 0.999 which is compared with the quasi-correlation coefficient. The maximum and minimum fluxes between different membranes were related to 0.1 mg/l of titanium dioxide nanoparticles in terms of time and pressure for 50 and 600 minutes and pressures of 45 and 145 bar, with increasing the initial concentration of pollutants, the percentage of adsorption decreases. This can be due to the delay in balancing the adsorbent and the contaminant.

© 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

Wastewater pollution from industrial units, which mainly contain a variety of heavy metals, is one of the environmental hazards. Methods of removing metals from contaminated environments are divided into three groups:

chemical, membrane, and biological removal methods. In this study, a nanocomposite membrane with the ability to separate lead was used. The black titanium dioxide nanoparticle was synthesized using the pyrolysis method.



Material and Methods

In this research, titanium oxide nanoparticles have been used as an adsorbent for membrane preparation. This study aimed to investigate the performance of titanium oxide nanocomposite membrane in the removal of lead metal from aqueous solutions and to investigate the isotherm and adsorption kinetics. In the membrane adsorption test, two liters of 100 ppm titanium oxide solution dissolved in deionized water were used as the feed solution. Initially, the adsorption rate of the feed solution was measured with an atomic absorption spectrometer. After that, the absorption rate of infiltrated water (permeate) was measured with an atomizer to determine the amount of heavy metal removal. The goal of this experiment was high flux and rejection. It should be noted that adsorption experiments were performed using a nanofiltration unit.

Results

According to scanning electron microscope images of the surface of nanocomposite membranes and pure membranes obtained, it can be seen that the pores of nanocomposite membranes and pure membranes are evenly distributed on the substrate surface and can be easily seen at 5000 magnifications. Moreover, evaluating the effect of polymer concentration on the average pore diameter of the substrates showed that with increasing the polymer concentration, the pore size of the substrate decreased. The reduction in bed pore diameter by delayed and insoluble solvent (water from the coagulation bath) can be explained by the phase inversion process due to the higher viscosity of the doped solution used.

The ATR-FTIR analysis was performed to demonstrate successful surface polymerization of polysulfone and synthesis of black titanium oxide nanotubes. According to the obtained images, the infrared spectrum of the membranes shows the same peaks with polysulfone, which indicates that surface polymerization has occurred in all membranes, as well as infrared spectra at 1200 cm⁻². Showed significant peaks that were the main feature of the substrate made of polysulfone. The peak created at 1670 cm⁻² is also related to C=O tensile vibrations, which can indicate the presence of a PVP additive in the substrate matrix.

The highest transmission flux among different membranes was related to 0.1 mg/l in 50 minutes and a pressure of 145 bar. Also, the lowest flux was related to a pure membrane with a duration

of 600 min and a pressure of 45 bar. In general, the maximum and minimum flux passed through all membranes in 50 and 600 minutes and pressures of 45 and 145 bar. The effective pressure of the solution passing through the membrane is the main factor determining the amount of infiltration sample. Increasing the pressure will increase the infiltration water flow. A general principle in the processing of all products is that with increasing pressure to a certain extent, the amount of infiltration flux increases. As the pressure increases, the soluble material in the synthetic sample accumulates on the surface of the membrane, resulting in hydraulic resistance and increased removal efficiency. In other words, polarization increases concentration and efficiency. There is an increase in low pressures, but high pressures due to severe clogging will have the opposite effect.

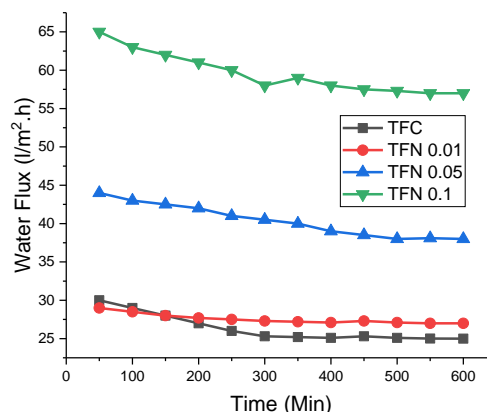


Fig. 1 Flux passing through different membranes in terms of pressure and time

Adsorption isotherm models show the equilibrium relationship between the adsorbent at the adsorbent surface and the concentration of adsorbent remaining in the solution. To obtain information about the absorption model of the studied system, the results were applied to three isotherms of Langmuir, Freundlich, and Tamkin. The values of R^2 and the constants related to the adsorption isotherms based on the results obtained from the isotherm data are shown in Table 1. As shown in Table 2, the correlation coefficient R^2 of the Langmuir isotherm is 0.995 for the TFC membrane and 0.994 for the TFN membrane is 0.05 and the Freundlich isotherm is 0.830 for the TFC membrane, and 0.822 for the membrane. TFN is 0.05 and Tamkin isotherm is 0.902 for TFC membrane and 0.911 for TFN membrane is 0.05. Among the R^2 s presented, the highest value is for the Langmuir isotherm. The Langmuir adsorption model for adsorption of

lead by adsorbent used in this study showed that the adsorption homogeneity and the adsorption bonds between the adsorbent and the adsorbent are homogeneous and the adsorbed molecules do not interact with each other. Also, the adsorbed

molecules are located on specific sites of the adsorbent, and finally, the adsorption of lead by the adsorbent has occurred in a single layer and uniformly.

Table 1 Data from adsorption isotherms for lead metal using TFC and TFN 0.05 membrane

Isotherm model	Parameter	The amount of	
		TFN 0.05	TFC
Langmuir	b (l/mg)	1.001	0.0614
	q _m (mg/g)	555.55	255
	R ²	0.9941	0.9959
Freundlich	K _F (mg.l/g)	71.22	93.14
	N	2.429	2.345
	R ²	0.8222	0.8304
Temkin	B	116.52	109.76
	K	1.453	1.975
	R ²	0.9114	0.9028

Table 2 Data from adsorption kinetics for lead metal using TFC and TFN 0.05 membrane

Kinetics model	Parameter	The amount of	
		TFN 0.05	TFC
Pseudo-first-order	q _{e1} (mg/g)	75.868	71.450
	k ₁ (min ⁻¹)	.0947	0.0954
	R ²	0.9635	0.9574
Pseudo-second order	q _{e2} (mg/g)	128.20	116.27
	k ₂ (g/mg.min)	0.0026	0.0028
	R ²	0.9997	0.9996

Conclusions

One of the important features of the synthetic adsorbent is its ability to be reused to remove lead metal. To evaluate this capability, the adsorbent was reduced and recovered after the adsorption process with 0.1 mol/l hydrochloric acid solution as a detergent. At each step, after the reuse of the adsorbent, the amount of lead metal adsorbed was measured. The results of the lead metal desorption study using 0.1 mol/l hydrochloric acid showed that the nanocomposite used can be used up to five times without a significant change in adsorption efficiency and has an efficiency of over 71% for lead metal. Therefore, in such circumstances, the use of these attractions is economically justified. The flow rate of sodium sulfate salt increased with increasing concentration of titanium dioxide

nanoparticles while the amount of excretion did not decrease much to 0.01 mg/l, but then with a further increase in the concentration of nanoparticles (0.05 mg/l), the distances on the surface of the membrane increased, which reduced the removal percentage. In general, the flux through the membrane increased as the porosity increased and the hydrophilicity improved.

Data Availability

Data can be sent from the corresponding author email upon request.

Conflict of Interests

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



ISSN: 2476-3683

محیطزیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

بررسی عملکرد غشای نانوکامپوزیتی تیتانیوم دی اکسید در حذف سرب از محلول - های آبی

محمدحسین محمدقیماسی^۱، مریم کیانی صدر^{۲*}، بهاره لرستانی^۳، مهرداد چراغی^۳ و داریوش
عمادزاده^۴

^۱ دانشجوی دکترا، گروه محیطزیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
^۲ استادیار، گروه محیطزیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
^۳ دانشیار، گروه محیطزیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
^۴ استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۶/۱۶]
تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۷/۲۵]
تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۹/۱۲]

واژه‌های کلیدی:
تیتانیوم دی‌اکسید
جداسازی
سرب
غشای نانوکامپوزیت

* نویسنده مسئول:

mkianisadr@iauh.ac.ir

از جمله روش‌های مورد استفاده برای حذف فلزات سنگین، فرآیندهای غشایی است که با استفاده کم‌تر از مواد شیمیایی، قادر به تولید سریع نفوذ با کیفیت بالا هستند. در این پژوهش از غشای نانوکامپوزیتی با قابلیت جداسازی فلز سرب استفاده شد. نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه با روش پیرولیز سنتز شد. آزمایش‌های جذب با استفاده از واحد نانوفیلتراسیون انجام شد. نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب فلز سرب بیانگر آن بود که فرآیند جذب سرب با استفاده از غشا از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹۵ پیروی می‌کند. نتایج بررسی سینتیک جذب سرب بیانگر آن بود که فرآیند جذب سرب توسط جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند، به طوری که ضریب همبستگی مدل شبه مرتبه دوم برابر با ۰/۹۹۹ بوده که در مقایسه با ضریب همبستگی شبه مرتبه اول از میزان همبستگی بیش‌تری برخوردار است. بیش‌ترین و کم‌ترین شار عبوری در بین غشاهای مختلف مربوط به ۰/۱ mg/l نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید برحسب زمان و فشار در مدت‌زمان ۵۰ و ۶۰۰ min و فشارهای ۴۵ و ۱۴۵ bar بود. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، درصد جذب کاهش یافت. افزایش غلظت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه آهنگ رسوب‌گذاری بر سطح غشاء را افزایش داد، به طوری که در غشاء با غلظت ۰/۱ mg/l حداکثر رسوب (۵۷) و در غشای خالص کم‌ترین میزان رسوب (۱۷) مشاهده شد.

۱- مقدمه

سبب آسیب به آبزیان می‌شود که در طولانی‌مدت منجر به نابودی بوم‌سازگان دریایی می‌شود (Bhagyaraj and Krupa 2020). آلودگی‌های ناشی از فاضلاب واحدهای صنعتی که عمدتاً حاوی انواعی از فلزات سنگین است، یکی

افزایش جمعیت و رشد سریع صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، دارویی، متالورژی و صنایع غذایی باعث تولید حجم زیادی فاضلاب شده است (Marioryad et al. 2020). ورود فاضلاب ناشی از نشت مداوم روغن یا آلاینده‌های صنایع،



(Shokouhi Rad 2020). در پژوهشی مشابه که با هدف حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از زغال زیستی و زیست‌توده هسته زیتون با سیستم جذب سطحی انجام شد، نتایج نشان داد ظرفیت تبادل کاتیونی زغال زیستی هسته زیتون و زیست‌توده زیتون به ترتیب برابر با $cmol(+)/kg$ ۵۷/۴۲ و ۸/۱۲۵ بوده است (Ahmadi et al. 2020).

در این پژوهش از نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان جاذب برای تهیه غشا استفاده شد. تیتانیوم دی‌اکسید که با نام‌های تیتانیوم اکسید یا تیتانیا شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی TiO_2 است. تمام خصوصیات دی‌اکسید تیتانیوم در نانو دی‌اکسید تیتانیوم نیز وجود دارد با این تفاوت که اندازه ذرات آن بسیار کوچک‌تر است و از این‌رو قابلیت و اثرکنندگی بیشتر دارد، چراکه به‌واسطه کوچک بودن اندازه ذرات، سطح تماس بیشتر می‌شود و کارایی افزایش می‌یابد. زمانی که اندازه ذرات TiO_2 به مقیاس نانو کاهش می‌یابد فعالیت فتوکاتالیستی می‌تواند افزایش یابد چراکه مساحت سطح مؤثر افزایش می‌یابد. TiO_2 نیمه‌هادی بوده و به دلیل داشتن خواص فوتوکاتالیستی قوی برای تصفیه، حذف و یا اکسیداسیون آلاینده‌های آلی بسیار مورد توجه است (Hossein Shah Bandar 2012). این مطالعه با هدف بررسی عملکرد غشای نانوکامپوزیتی اکسید تیتانیوم در حذف فلز سنگین سرب از محلول‌های آبی و بررسی ایزوترم و سینتیک جذب انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

این مطالعه یک پژوهش بنیادی - کاربردی بوده و با توجه به ماهیت آن در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام یافت. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل پلی‌سولفون، دی‌متیل استامید، پلی‌وینیل پیرولیدین، ۱- متیل، ۲- پیرولیدون، پپرزین، تری‌میسول کلرید، ایزوپروپوکسید تیتانیوم، استون‌نیتریل، نقره استات و ان-هگزان بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در پژوهش حاضر سدیم دی کرومات و سرب نیترات از شرکت سیگما آلدردیج خریداری شد.

۲-۲- آماده‌سازی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه

نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه (TiO_2) با مقادیر ۱۰ یا ۲۰٪ وزنی از نقره ($10 Ag/TiO_2$ یا $20 Ag/TiO_2$) با یک

از مخاطرات محیط‌زیستی هستند (Alammar et al. 2020). روش‌های حذف فلزات از محیط‌های آلوده به سه گروه روش‌های حذف شیمیایی، غشایی و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند. روش‌های غشایی و یونی شامل استفاده از روش اسمز معکوس، غشاهای الکترودیالیزی و تبادل یونی هستند (Moeinzadeh et al. 2019). مبنای کار روش فیلتراسیون غشایی به این صورت است که غشاء غربال‌گری می‌کند، طوری که مولکول‌های بزرگ‌تر از خلل و فرج غشاء را نگه می‌دارد. در واقع، یک روش فیزیکی برای حذف ذرات معلق در هر مایع از جمله آب است. فرآیندهای غشایی استفاده شده در حذف فلزات از آب‌های آلوده، شامل نانو فیلتراسیون و اسمز معکوس الکترودیالیز می‌باشند. فیلتراسیون غشایی با استفاده از انواع مختلف غشاها و به‌دلایلی همچون راندمان بالا، بهره‌برداری ساده، کاهش تعداد واحدهای عملیاتی و بازیابی محصولات با ارزش در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. مکانیسم جداسازی در این غشاءها هم ناشی از غربالگری و هم متأثر از برهم‌کنش‌های الکتریکی (به دلیل باردار بودن غشاء) است. جداسازی در غشاهای متراکم اسمز معکوس و غشاهای متخلخل نانو فیلتراسیون توسط مکانیسم نفوذ و غربالگری صورت می‌پذیرد، ولی در نانوفیلتراسیون هم‌زمان با انجام این دو مکانیسم، بار سطحی غشاء نیز به جداسازی کمک می‌کند. به این ترتیب که از عبور اجزای محلول باردار که اندازه آن‌ها از حفره‌های غشاء کوچک‌تر است، توسط سایر اجزای خنثی و یا نمک‌ها جلوگیری می‌شود (Divya et al. 2019). در حال حاضر، بیش‌تر غشاهای نانووی استفاده شده در کاربردهای آزمایشگاهی و تجاری، به‌صورت خنثی و یا با بار منفی استفاده می‌شوند (Shirvani et al. 2012). خواص غشاء مانند تخلخل، جنس، میزان آب‌دوستی، ضخامت، زبری و بار سطحی در این زمینه مؤثر هستند (Lee et al. 2019).

در پژوهشی که با هدف حذف نیکل و کادمیوم توسط جاذب‌های دیاتومیت، سیلت، ساقه آفتابگردان و سیمان انجام شد، نتایج نشان داد سیمان قادر به حذف کامل نیکل و کادمیوم از فاضلاب بوده است (Bakhtiari et al. 2020). همچنین در پژوهشی که با هدف سنتز نانوکامپوزیت $Polyaniline/Fe_3O_4$ برای حذف یون‌های سرب از نمونه‌های آب و پساب انجام گرفت، یک نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه ذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با پلی‌آنیلین ساخته و به‌عنوان جاذب قوی برای حذف سرب ارزیابی شد

مرحله اسپری شعله پیرولیز^۱ تهیه و در فیلترهای الیاف شیشه‌ای جمع‌آوری شد. نقره استات و تیتانیوم ایزوپروپوکسید به ترتیب به عنوان پیش‌سازهای نقره و تیتانیوم استفاده شدند. غلظت پیش‌سازهای کل (تیتانیوم ایزوپروپوکسید و نقره استات) در مخلوط ۱:۱ از اسید ۲-اتیل هگزانوئیک و استونیتریل ۰/۱۶ mol بود. محلول پیش‌ساز از طریق نازل FSP در X برابر با ۳ یا ۸ ml/min تغذیه و با استفاده از اکسیژن Y برابر با ۵ l/min به اسپری ریز پراکنده می‌شد (پان گاز، خلوص < ۰/۹۹٪) که در این مطالعه به آن نسبت خوراک FSP X/Y گفته می‌شود و برای تولید نانوذرات با خلوص بالا احتراق انجام می‌شد. همچنین، نانوذرات 20 Ag/TiO₂ در X/Y برابر با ۸/۵ l/min با ۲۰ غلاف اکسیژن اضافی آماده شد (Fujiwara et al. 2014).

۲-۵- تهیه غشای نانو کامپوزیتی

برای ساخت غشای نانو کامپوزیتی ابتدا محلول آبی ۰/۲٪ (PIP) بر روی سطح غشاء PSF ریخته شده و به صورت افقی روی سطح غشاء نگه داشته شده تا از نفوذ محلول PIP به منافذ غشاء اطمینان حاصل شود. سپس محلول اضافی را از سطح غشاء خارج کرده و از ورنه لاستیکی برای برداشتن قطره‌های اضافی محلول استفاده شد. سپس محلول ۰/۱۵٪ (TiO₂) + (TMC) را بر روی سطح غشاء ریخته و بعد از یک ۱ min تماس با سطح مقدار اضافی تخلیه شد. برای جدا کردن مونومرهای واکنش نداده، سطح غشاء را با آن-هگزان خالص دو مرتبه شسته و ۱ min در دمای محیط و سپس ۵ min در آن با دمای ۷۰°C خشک شد (Emadzadeh et al. 2014). آزمایش‌های تصفیه و حذف فلز سنگین سرب در فشار ۸ bar و دمای محیط با غلظت ۱۵۰ ppm محلول خوراک (فلز سنگین) انجام شد. دو نمونه غشاهای انتخاب شده که یکی بدون نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه و دیگری با درصدهای مختلف اکسید تیتانیوم سیاه بود در دمای محیط و فشار ذکر شده، مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور محاسبه شار آب از رابطه (۱) استفاده شد.

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

که، ΔV تغییر حجم خوراک، A_m سطح مؤثر غشاء (برحسب m³) و Δt زمان نفوذ (برحسب h) می‌باشد. به منظور محاسبه درصد حذف فلز سنگین از رابطه (۲) استفاده شد.

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad (2)$$

که، R درصد حذف، C_f غلظت فلز سنگین در محلول خوراک (برحسب m³) و C_p غلظت محلول نفوذ کرده (برحسب h) می‌باشد (Emadzadeh et al. 2014).

۲-۳- ساخت زیرلایه برای حذف فلز سنگین از آب
به منظور ساخت غشای زیرلایه PSF/TiO₂ از محلولی که شامل ۰/۱۷۵٪ PSF، ۰/۰۵٪ PVP به عنوان ماده حفره‌ساز (تخلخل‌زا) و ۰/۸۲٪ دی‌متیل استامید استفاده شد. برای از بین بردن حباب‌های هوای به دام افتاده در محلول، محلول همگن تهیه شده در دمای ۲۵°C به مدت ۲ h نگه داشته شد. محلول ساخته شده به وسیله چاقوی ریخته‌گری روی صفحه شیشه‌ای ریخته و مجموعه بلافاصله در یک حمام انعقادی آب با دمای اتاق غوطه‌ور شد. پس از جدا کردن غشاء از صفحه شیشه‌ای، غشاء به حمام آب دیگری منتقل و حداقل برای ۲۴ h در آن نگهداری شد تا حلال باقی‌مانده از آن خارج شود. غشاء ساخته شده قبل از استفاده در آب دی-یونیزه نگهداری شد (Emadzadeh et al. 2014).

۲-۴- آماده‌سازی لایه پلی‌آمید برای حذف فلز سنگین از آب

برای تشکیل لایه پلی‌آمید، ابتدا ۱۰۰ ml محلول آبی PIP ۲ درصد بر سطح غشاء PSF ریخته شد. PIP به مدت ۲ min به صورت افقی بر روی سوبسترا نگه داشته شد تا از نفوذ محلول PIP به منافذ سوبسترا اطمینان حاصل شود. سپس محلول اضافی PIP از سطح سوبسترا تخلیه کرده و غلظت لاستیکی برای برداشتن قطره‌های اضافی محلول PIP بر روی آن کشیده شد. سپس ۱۰۰ ml محلول TMC ۰/۱٪ در سیکلوهگزان با مقادیر مختلف TiO₂ (۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۰۵) بر روی سطح بستر ریخته و این محلول بعد از ۱ min تماس با

۲-۴- آماده‌سازی لایه پلی‌آمید برای حذف فلز سنگین از آب

برای تشکیل لایه پلی‌آمید، ابتدا ۱۰۰ ml محلول آبی PIP ۲ درصد بر سطح غشاء PSF ریخته شد. PIP به مدت ۲ min به صورت افقی بر روی سوبسترا نگه داشته شد تا از نفوذ محلول PIP به منافذ سوبسترا اطمینان حاصل شود. سپس محلول اضافی PIP از سطح سوبسترا تخلیه کرده و غلظت لاستیکی برای برداشتن قطره‌های اضافی محلول PIP بر روی آن کشیده شد. سپس ۱۰۰ ml محلول TMC ۰/۱٪ در سیکلوهگزان با مقادیر مختلف TiO₂ (۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۰۵) بر روی سطح بستر ریخته و این محلول بعد از ۱ min تماس با

^۱Flame Spray Pyrolysis (FSP)

۲-۶- آزمایش‌های جذب غشاء

در این آزمایش ۲ l محلول ۱۰۰ ppm تیتانیوم دی-اکسید که با آب دی‌یونیزه حل شده به‌عنوان محلول خوراک استفاده شد. در ابتدا میزان جذب محلول خوراک با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و پس از اتمام آزمایش، میزان جذب آب نفوذ کرده (پرمیت) با دستگاه اندازه‌گیری شد تا میزان حذف فلز سنگین مشخص شود. هدف در این آزمایش میزان شار و ریجکشن بالا بود. لازم به ذکر است آزمایش‌های جذب با استفاده از واحد نانوفیلتراسیون انجام شد.

همچنین به‌منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی سرب، سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت. رابطه‌های (۳، ۴ و ۵) به ترتیب بیانگر فرم خطی معادلات ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین است (Langmuir 1918; Freundlich and Heller 1939; Temkin and Pyzhev 1940).

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

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

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

که، C_e بیانگر غلظت تعادلی سرب بر حسب $q_e, \text{mg/l}$ بیانگر جذب سرب بر جاذب بر حسب $Q_m, \text{mg/g}$ و b ثابت‌های لانگمویر و به ترتیب مربوط به حداکثر میزان جذب و انرژی جذب است. K_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ، به ترتیب بیانگر حداکثر میزان جذب و شدت جذب هستند. همچنین k و B ثابت‌های رابطه تمکین می‌باشند.

با مطالعه سینتیک جذب سطحی می‌توان درباره سازوکار واکنش‌های جذب سطحی، سرعت جذب و اجذب اطلاعاتی به دست آورد. لذا آگاهی از سرعت جذب و واجذب به‌منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی مورد نیاز است. بدین منظور داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه گردید. 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 یون‌های سرب جذب شده در زمان تعادل و زمان t (min) هستند. k_1 ثابت سرعت رابطه مرتبه اول است. همچنین داده‌های

آزمایشی توسط مدل شبه مرتبه دوم که در رابطه (۷) آمده است، ارزیابی شد.

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

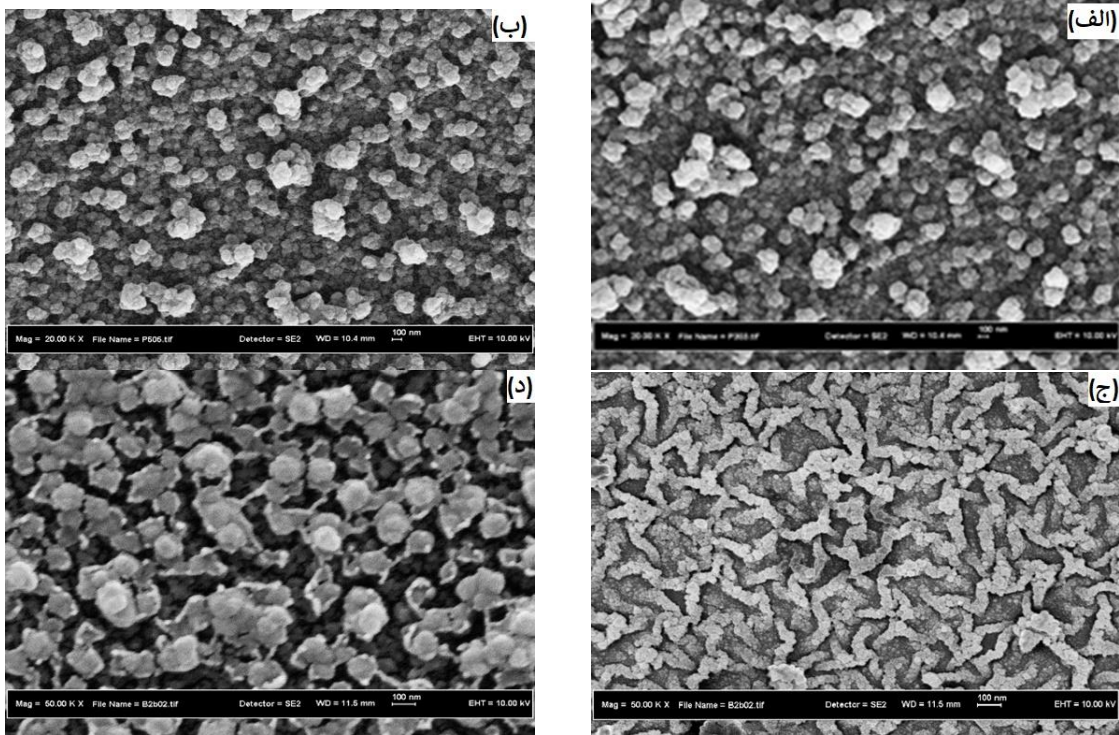
که، k_2 ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم بر حسب g/mg.min است.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات غشا

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشاهای نانوکامپوزیت و غشای خالص در شکل (۱) الف تا د نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱) دیده می‌شود که منافذ غشاهای نانوکامپوزیت و غشای خالص به‌طور مساوی در سطح زیرلایه توزیع شده و هنگام بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ به راحتی مشاهده می‌شوند. همچنین ارزیابی تأثیر غلظت پلیمر بر میانگین قطر منافذ بسترها نشان داد که با افزایش غلظت پلیمر، اندازه منافذ بستر کاهش یافت. کاهش قطر منافذ بستر به وسیله حلال به تأخیر افتاده و غیرحلال (آب حاصل از حمام انعقادی) طی فرآیند وارونگی فاز که ناشی از ویسکوزیته بالاتر محلول استفاده شده است، قابل توضیح است.

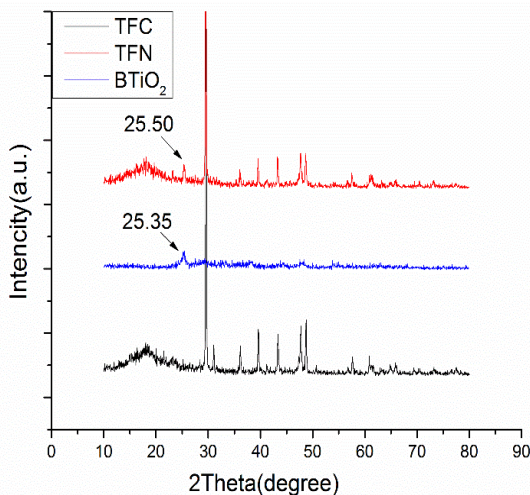
به‌منظور نشان دادن پلیمریزاسیون سطحی موفقیت‌آمیز پلی‌سولفون و ترکیب نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سیاه، تحلیل ATR-FTIR انجام شد. با توجه به شکل (۲) طیف مادون قرمز غشاها، قله‌های یکسانی را با پلی‌سولفون نشان می‌دهد که بیان می‌کند پلیمریزاسیون سطحی در تمام غشاها رخ داده است، همچنین طیف‌های مادون قرمز در 1200 cm^{-1} قله‌های بارزی را نشان داد که مشخصه اصلی بستر ساخته شده از پلی‌سولفون بود. قله ایجاد شده در 1670 cm^{-1} هم مربوط به ارتعاشات کششی C-O است که می‌تواند حضور افزودنی PVP در ماتریس بستر را نشان دهد.



شکل ۱- تصاویر FESEM از تغییرات روی سطح غشاهای نانوکامپوزیت و غشای خالص

Fig. 1 FESEM images of changes on the surface of nanocomposite membranes and pure membranes

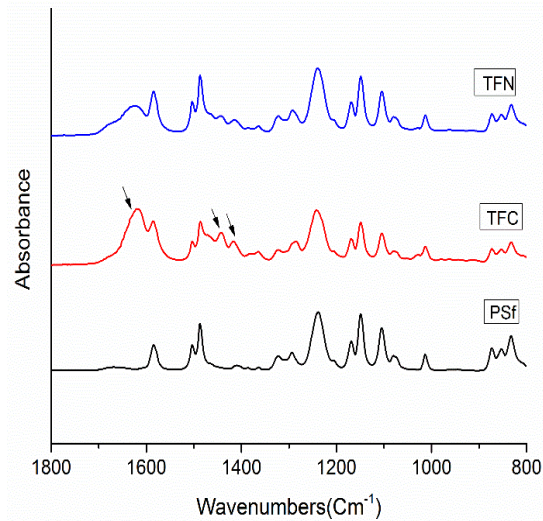
شود. قله‌های $25/35$ و $25/50$ °C مطابق با فاز آناتاز TiO_2 بوده که در تمام ذرات غالب هستند. همچنین سابوکسیدهای تیتانیوم توسط XRD برطرف شد. در این جا، قله‌های زیرین، نشانگر بلورهای کوچک و یا تبلور کم، مطابق با ریخت‌شناسی لایه‌ای آن‌ها است.



شکل ۳- طیف XRD از نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید سیاه و دو غشای کامپوزیت (بدون نانوذره) و نانوکامپوزیت

Fig. 3 XRD patterns of black titanium dioxide nanoparticles and two composite membranes (without nanoparticles) and nanocomposite

نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی به منظور تعیین زبری سطح در شکل (۴) ارائه شده است. با توجه به شکل

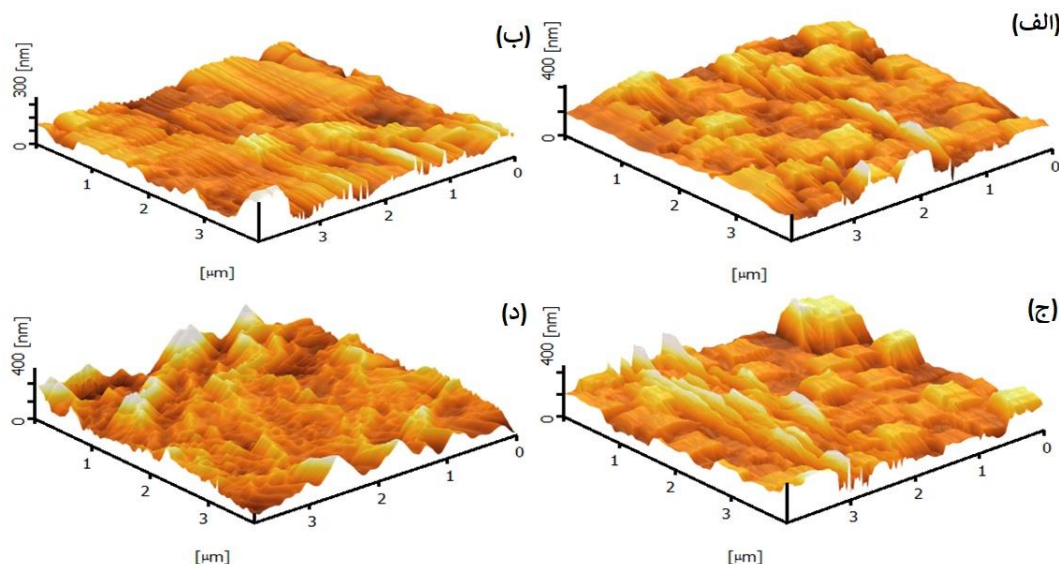


شکل ۲- طیف‌های FTIR از پلی‌سولفون، غشای خالص و غشای نانوکامپوزیت

Fig. 2 FTIR spectra of polysulfone, pure membrane and nanocomposite membrane

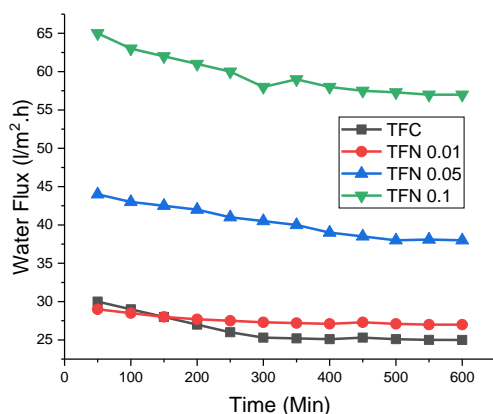
شکل (۳) الگوهای XRD حاصل از نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید سیاه و دو غشای کامپوزیت (بدون نانوذره) و نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. نسبت خوراک بالاتر FSP به ایجاد قله‌های قوی‌تر و واضح‌تری منجر می‌شود که نشانگر بلورهای بزرگ‌تر است. با افزایش نسبت X/Y غلظت توده ذرات و مدت‌زمان ماندن در دماهای بالا افزایش یافته و با افزایش انعقاد و پالایش به ایجاد ذرات بزرگ‌تر منتهی می‌-

منافذ غشایی همبستگی وجود دارد. با استفاده از برنامه تحلیل تصویر AFM، ابعاد منافذ همه بسترهای پلی سولفون به صورت کمی براساس مساحت سطح اسکن یعنی $2 \mu\text{m}$ در ۲ تعیین شد. پارامترهای زبری متوسط (R_a)، متوسط مربع ریشه‌ی مقدار (R_{ms}) و اختلاف متوسط میان بلندترین قله و پایین‌ترین دره (R_z) در جدول (۱) آورده شده است.



شکل ۴- تصاویر AFM از: الف) TFC، ب) TFN0.01، ج) TFN0.05، و د) TFN0.1
Fig. 4 AFM images of: a) TFC, b) TFN0.01, c) TFN0.05, and d) TFN0.1

تمامی غشاهای در مدت زمان ۵۰ و ۶۰۰ min و فشارهای ۴۵ و ۱۴۵ bar بوده است.



شکل ۵- شار عبوری از غشاهای مختلف برحسب زمان

Fig. 5 Flux passing through different membranes in terms of time

میزان فشار مؤثر محلول عبوری از غشاء عامل اصلی تعیین‌کننده مقدار نمونه‌ی نفوذی است. افزایش فشار، افزایش فلاکس آب نفوذی را به دنبال خواهد داشت. یک اصل کلی در فرآوری تمام محصولات این است که با افزایش فشار تا حد مشخصی، میزان فلاکس نفوذی افزایش می‌یابد. با

می‌توان اظهار کرد که نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه زبری سطح را تا حدودی کاهش داده است، همچنین به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت پلیمر اندازه منافذ بستر کاهش یافته است. همان‌طور که دیده می‌شود، زبری سطح بستر PSF با افزایش غلظت پلیمر کاهش یافته است، همچنین شکل نشان می‌دهد اندازه منافذ سطح کوچک‌تر به ایجاد یک سطح نرم‌تر روی یک بستر PSF تمایل دارد. بین زبری سطح و ساختار

جدول ۱- پارامترهای زبری متوسط، متوسط مربع ریشه مقدار و اختلاف متوسط میان بلندترین قله و پایین‌ترین دره در بسترهای PSF در غلظت‌های مختلف پلیمر

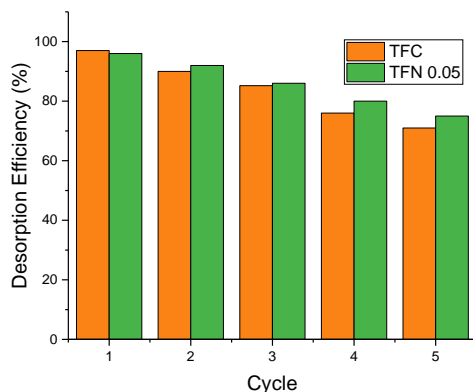
Table 1 Mean roughness, mean square root roughness parameters and mean difference between the highest peak and the lowest valley in PSF substrates at different polymer concentrations

R_z (nm)	R_{ms} (nm)	R_a (nm)	membrane
330.7	63.3	49.4	TFC
362.1	57.8	44.9	TFN0.01
248.2	46.7	33.49	TFN0.05
411.9	63.42	48.47	TFN0.1

۲-۳- مقدار شار عبوری از غشاء با غلظت‌های مختلف نانوذرات

مقایسه شار عبوری از غشاء با غلظت‌های مختلف نانوذرات تیتانیوم اکسید برحسب زمان در شکل (۵) ارائه شده است. با توجه به شکل (۵)، بیش‌ترین شار عبوری در بین غشاهای مختلف مربوط به 0.1 mg/l و در مدت زمان ۵۰ min و فشار ۱۴۵ bar بوده است، همچنین کم‌ترین شار عبوری مربوط به غشای خالص و در مدت زمان ۶۰۰ min و فشار ۴۵ bar بوده است. در کل بیش‌ترین و کم‌ترین شار عبوری از

بررسی این قابلیت، احیا و بازیابی جاذب پس از انجام فرآیند جذب توسط محلول کلریدریک اسید 0.1 M به‌عنوان شوینده انجام شد. در هر مرحله پس از استفاده مجدد از جاذب، مقدار فلز سرب جذب شده اندازه‌گیری شد. نتایج بررسی واجذب فلز سرب با استفاده از کلریدریک اسید 0.1 M، نشان داد که نانوکامپوزیت مورد استفاده بدون تغییر قابل توجهی در کارایی جذب تا پنج مرتبه قابل استفاده بوده و دارای راندمان بالای ۷۱٪ برای فلز سرب است (شکل ۷). بنابراین در چنین شرایطی استفاده از این جاذب‌ها از نظر اقتصادی قابل توجه است.



شکل ۷- نتایج واجذب فلز سرب با استفاده از کلریدریک اسید 0.1 M

Fig.7 Results of desorption of lead metal using 0.1 M hydrochloric acid

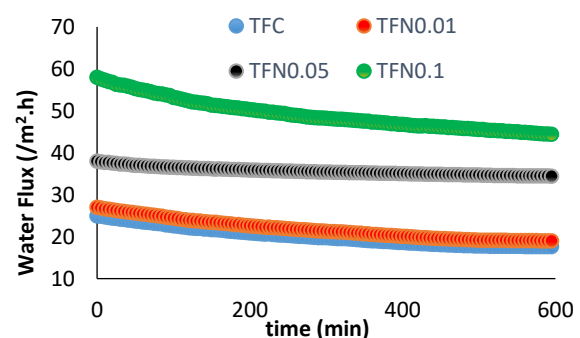
۳-۵- منحنی‌های هم‌دمای جذب فلز سرب

مدل‌های ایزوترم جذب، نشان دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب شده در سطح جاذب و غلظت ماده جذب شونده باقی مانده در داخل محلول می‌باشد. برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم مورد مطالعه، نتایج بر روی سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین اعمال شد. مقادیر R^2 و ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب براساس نتایج به دست آمده از داده‌های ایزوترم در جدول (۲) نشان داده شده است. همانطور که در جدول (۲) نشان داده شده است، ضریب همبستگی R^2 ایزوترم لانگمویر برابر با ۰/۹۹۵، برای غشای TFC و ۰/۹۹۴ برای غشای TFN 0.05 و ایزوترم فروندلیچ برابر با ۰/۸۳۰ و ۰/۸۲۲ برای غشای TFN 0.05 و ایزوترم تمکین برابر با ۰/۹۰۲ و ۰/۹۱۱ برای غشای TFC و ۰/۹۱۱ برای غشای TFN 0.05 است. از میان R^2 های ارائه شده، بیش‌ترین میزان برای ایزوترم لانگمویر می‌باشد. مدل جذب لانگمویر برای جذب سرب توسط جاذب مورد استفاده در این مطالعه، بیانگر آن بود که

افزایش فشار، مواد محلول در نمونه سنتتیک در سطح غشاء تجمع یافته و منجر به ایجاد مقاومت هیدرولیکی و افزایش راندمان حذف می‌شود. به عبارتی پلاریزاسیون غلظتی و راندمان افزایش می‌یابد. البته در فشارهای پایین افزایش وجود دارد ولی در فشارهای بالا به دلیل گرفتگی شدید نتیجه معکوس خواهد داشت (Daei niaki et al. 2013).

۳-۳- اثر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه بر آهنگ رسوب‌گذاری

مقایسه اثر نانوذرات اکسید تیتانیوم بر نرخ رسوب‌گذاری در شکل (۶) ارائه شده است. با افزایش غلظت نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه آهنگ رسوب‌گذاری بر سطح غشاء افزایش می‌یابد، به طوری که در غشاء با غلظت ۰/۱ mg/l حداکثر رسوب و در غشای خالص کمترین میزان رسوب مشاهده می‌شود. این امر به علت ایجاد تجمع نانوذرات در غلظت‌های بالا از نانوذرات در حمام انعقاد که احتمال رسوب نانو ذرات در آن بیشتر است، می‌باشد. به‌طور کلی تراوش پذیری غشاء، در ۳۰ min اول به تدریج کاهش می‌یابد تا به یک مقدار پایدار برسد. کاهش تراوش پذیری با زمان برای غشاهای نانوکامپوزیت، به دلیل تمایل کم‌تر سطح غشاء به جذب BSA کم‌تر است. حضور نانوذرات TiO_2 بر سطح غشاء از جذب یا رسوب BSA بر سطح غشاء جلوگیری می‌کند و با ممانعت از گرفتگی، باعث افزایش تراوش پذیری غشاء می‌شود (Safavi et al. 2017).



شکل ۶- اثر نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه بر آهنگ رسوب‌گذاری
Fig. 6 Effect of black titanium oxide nanoparticles on deposition rate

۳-۴- بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

یکی از ویژگی‌های حائز اهمیت جاذب سنتزی، قابلیت بازیابی استفاده مجدد از آن در حذف فلز سرب است. برای

نهایت ثابت شدن روند جذب می‌شود. پژوهش‌گران بسیاری در مطالعات خود، نتایج مشابهی از اثر پارامتر زمان بر میزان جذب به دست آوردند (Saber et al. 2014; Saha and Sarkar 2012; Zhou et al. 2009).

جدول ۳- داده‌های حاصل از سینتیک جذب برای فلز سرب با استفاده از غشا TFC

Table 3 Data from adsorption kinetics for lead metal using TFC and TFN 0.05 membrane

Kinetics model	Parameter	The amount of	
		TFC	TFN 0.05
Pseudo-first-order	q_{e1} (mg/g)	71.450	75.868
	k_1 (min^{-1})	0.0954	.0947
	R^2	0.9574	0.9635
	q_{e2} (mg/g)	116.27	128.20
Pseudo-second order	k_2 (g/mg.min)	0.0028	0.0026
	R^2	0.9996	0.9997

همچنین براساس پارامترهای به دست آمده توسط دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم که در جدول (۳) ارائه شده‌اند، مدل شبه مرتبه دوم با داشتن R^2 برابر با ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۹ برای غشاهای TFC و TFN 0.05 و همچنین مشابه بودن ظرفیت جذب به دست آمده از این مدل با ظرفیت جذب به دست آمده از محاسبات، تطابق بیشتری با داده‌ها نسبت به مدل مرتبه اول دارد. این مدل نشانگر این موضوع است که جذب شیمیایی کنترل کننده فرآیند جذب است.

۴- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی غشای نانوکامپوزیت ساخته شده از نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه اصلاح شده برای حذف فلز سنگین سرب از پساب‌های نفتی انجام گرفت که براساس آن نتایج زیر به دست آمد:

۱- با توجه به نتایج حاصل غشاء با غلظت ۰/۰۵ mg/l از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه در مدت‌زمان ۵۰ min. فشار ۱۴۵ bar و pH برابر ۸/۵ بیش‌ترین کارایی را در حذف و دفع فلزات سنگین و نمک داشت.

۲- مقدار شار عبوری نمک سدیم‌سولفات با افزایش غلظت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه افزایش داشته در حالی که مقدار دفع تا غلظت ۰/۰۱ mg/l کاهش چندانی نداشت اما پس‌از آن با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات (۰/۰۵ mg/l)، فواصل روی سطح غشاء زیاد شد که موجب کاهش درصد حذف شد. به‌طور کلی در نتیجه افزایش تخلخل و بهبود آبدوستی، شار عبوری از غشاء افزایش یافت.

همگن بودن جذب و یکسان بودن پیوندهای جذبی بین جاذب و ماده جذب شونده می‌باشد و ملکول‌های جذب شونده با یکدیگر برهمکنشی ندارند.

جدول ۲- داده‌های حاصل از ایزوترم‌های جذب برای فلز سرب با استفاده از غشا TFC و غشا TFN 0.05

Table 2 Data from adsorption isotherms for lead metal using TFC and TFN 0.05 membrane

Isotherm model	Parameter	The amount of	
		TFC	TFN 0.05
Langmuir	b (l/mg)	0.0614	1.001
	q_m (mg/g)	255	555.55
	R^2	0.9959	0.9941
Freundlich	K_F (mg.l/g)	93.14	71.22
	n	2.345	2.429
	R^2	0.8304	0.8222
Temkin	B	109.76	116.52
	K	1.975	1.453
	R^2	0.9028	0.9114

همچنین ملکول‌های جذب شونده بر روی سایت‌های مشخصی از جاذب قرار گرفته و در نهایت جذب سرب توسط جاذب به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت اتفاق افتاده است. بیشترین ظرفیت جذب (q_m) به دست آمده برای جذب سرب در دمای 25°C برابر با ۲۵۵ mg/g جاذب برای غشای TFC و ۵۵۵/۵۵ mg/g برای غشای TFN 0.05 می‌باشد. لذا می‌توان به تشابه موجود با یافته‌های پژوهش‌های دیگران که بر روی جذب فلز سرب از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف انجام شده بود، اشاره نمود. (Sobhanardakani et al, 2016; Talebzadeh et al, 2016)

۳-۶- بررسی سینتیک جذب فلز سرب با استفاده از

غشاهای TFC و TFN 0.05

زمان تماس یکی از متغیرهای بسیار مهم در فرآیند جذب می‌باشد. نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب فلز سرب بیانگر این است که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ min، ظرفیت جذب فلز افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله دوم، مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است. در مرحله اول به سبب اینکه بیشتر سایت‌های جاذب خالی است، فرآیند جذب به سرعت روی جاذب انجام می‌شود و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت‌ها نفوذ مولکول‌های متوترکسات از بین مولکول‌های جذب شده و اتصال به سایت‌های خالی باعث کندتر شدن فرآیند و در

کارایی سایر نانوذرات اصلاح شده در حذف فلزات سنگین از پساب‌های نفتی با استفاده از فرآیند اسمز مستقیم پرداخته شود.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل قابل ارسال است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

۳- با افزایش غلظت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه آهنگ رسوب‌گذاری بر سطح غشاء هم افزایش یافت، به طوری که در غشاء با غلظت 0.5 mg/l حداکثر میزان رسوب مشاهده شد.

۴- با توجه به ضرایب همبستگی R^2 ، داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگمویر بهتر پیروی می‌کنند. بر اساس پارامترهای به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی مشخص گردید که جذب شیمیایی کنترل کننده فرآیند جذب است.

در پایان پیشنهاد می‌گردد در سایر مطالعات مشابه نسبت به ارزیابی کارایی نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه در حذف سایر فلزات سنگین از پساب‌های نفتی اقدام گردد و به بررسی

References

- Ahmadi, M., Delavar, M. A., Golchin, A. and Hasani, A. (2020). Removal of lead from aqueous solutions using biochar and olive kernel biomass with adsorption system: isothermal and kinetic studies. *J. Water Soil Conserv.*, 27(1), 109-126 [In Persian].
- Alammar, A., Park, S. H., Williams, C. J., Derby, B. and Szekely, G. (2020). Oil-in-water separation with graphene-based nanocomposite membranes for produced water treatment. *J. Membr. Sci.*, 603(118007). doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118007.
- Azizian, S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 276(1), 47-52.
- Bakhtiari, S., Sotoodehnia, F. and Shahrashoob, M. (2020). Removal of nickel and cadmium using diatomite, silt, sunflower stem and cement (green concrete components). *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(8), 1-3 [In Persian].
- Bhagyaraj, S. and Krupa, I. (2020). Alginate-halloysite nanocomposite aerogel: preparation, structure, and oil/water separation applications. *Biomol.*, 10(12). 16p. doi.org/10.3390/biom10121632.
- Daei Niaki, S. M., Takdastan, M., Zazouli, M. A. and Mortazavi, M. S. (2013). Application of nanofiltration technology in heavy metals (Ni, Cu and Zn) removal from wastewater. *J. Water Wastewater*, 24(1), 125-131 [In Persian].
- Divya, K., Rana, D., and Alwarappan, S. (2019). Investigating the usefulness of chitosan based proton exchange membranes tailored with exfoliated molybdenum disulfide nanosheets for clean energy applications, *Carbohydr. Polym.*, 504-512. doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.092.
- Emadzadeh, D., Lau, W. J., and Matsuura, T., (2014). The potential of thin film nanocomposite membrane in reducing organic fouling in forward osmosis process. *Desal.*, 348, 82-88. doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.008.
- Freundlich, H. and W. Heller, (1939) The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61(8): 2228-2230. Available from <https://doi.org/10.1021/ja01877a071>. DOI 10.1021/ja01877a071.
- Fujiwaraa, K., Deligiannakis, Y., Skoutelis, C. G. and Pratsinisa, S. E. (2014). Visible-light active black $\text{TiO}_2\text{-Ag/TiOx}$ particles. *Appl. Catal. B. Environ.*, 154(155), 9-15. doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.060.
- Hossein Shahi Bandari, M (2012). Nanotechnology applications in surface water, ground water and wastewater treatment. *Human Environ.* 10(22), 24-32. [In Persian].
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403. Available from <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>. DOI 10.1021/ja02242a004.

- Lee, W., Goh, P. and Lau, W. (2019). Antifouling zwitterion embedded forward osmosis thin film composite membrane for highly concentrated oily wastewater treatment. *Separat. Purif. Technol.*, 214, 40–50. doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.009.
- Marioryad, H., Ghaedi, A. M. and Emadzadeh, D. (2020). A thin film nanocomposite reverse osmosis membrane incorporated with s-beta zeolite nanoparticles for water desalination. *Chemistry Select* 5., 1972 –1975. doi.org/10.1002/slct.201904084.
- Moeinzadeh, R., Ghadami Jadval Ghadam, A., Jye Lau, W. and Emadzadeh, D. (2019). Synthesis of nanocomposite membrane incorporated with aminofunctionalized nanocrystalline cellulose for refinery wastewater treatment. *Carbohydr. Polym.*, 225(115212). doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115212.
- 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 [In persian].
- Safavi, S. M. A., Tavakolmoghadam, M. and Rekabdar, F. (2017). TiO₂/PVDF membrane preparation via colloidal precipitation method. *J. Petrol. Res.*, 27(3), 86-99. doi.org/10.22078/pr.2017.795
- Saha, S. and Sarkar P. (2012). Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *J. Hazard. Mate.*, 227, 68-78. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.001.
- Shirvani, H., Ghanjidost, H., Hemmati, M. and Zarasvand Asadi, R. (2012). Investigation of oil refinery wastewater treatment using a submerged membrane bioreactor. *J. Petrol. Res.*, 70(22), 43-55. [In persian].
- Shokouhi Rad, A. (2020). The synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ to removal of lead ions from water and wastewater samples. *J. Water Wastewater*, 31(5), 169-183 [In Persian].
- 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.
- Talebzadeh, F., Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2016) CeO₂ nanoparticles supported on CuFe₂O₄ nanofibers as novel adsorbent for removal of Pb(II), Ni(II), and V(V) ions from petrochemical wastewater. *Desal. Water Treat.*, 57(58), 28363-28377.
- Temkin, M. and Pyzhev, V. (1940) Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Zhou, Y. T., Nie, H. L. and Branford-White, C. (2009). Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. *J. Colloid Interface Sci.*, 330(1), 29-37. doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.026.

How to cite this paper:

Mohammad Gheimasi, M. H., Kiani Sadr, M., Lorestani, B., Cheraghi, M. and Emadzadeh, D. (2022). Performance Evaluation of Titanium Dioxide Nanocomposite Membrane in Removal of Lead from Aqueous Solutions. *Environ. Water Eng.*, 8(2), 304-316. DOI: 10.22034/JEWE.2021.303033.1621