

## Adsorption of Cyanide Anion from Aqueous Solutions Using Zinc Oxide Nano-adsorbent

MAHDI GHANATROO<sup>1</sup>, HOSSEIN MOHAMMADI-MANESH<sup>\*1</sup>, AZAMSADAT GHOROGHCHIAN<sup>1</sup>, HOSSEIN DASHTI KHAVIDAKI<sup>2</sup>, SEYED REZA FANI<sup>3</sup>

1. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Yazd University, Yazd, Iran.

2. Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.

3. Assistant Professor, Plant Protection Research Department, Yazd Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Yazd, Iran.

(Received: Nov. 17, 2020- Revised: June. 4, 2021- Accepted: June. 14, 2021)

### ABSTRACT

Adsorption of cyanide ion from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles and the affecting factors such as pH, concentration of cyanide ion, adsorbent dosage, contact time and temperature have been studied in this paper. The optimal conditions for adsorption of cyanide anion on nano zinc oxide were obtained at pH=6, contact time 80 min, adsorbent dosage 0.07g, temperature 15°C and initial concentration of 250 mg/l. Under these optimal conditions, the highest percentage of adsorption of cyanide was obtained to be 96%. Moreover, the results showed that experimental data is best fitted with Langmuir isotherm equation rather than Freundlich and Temkin isotherms. The maximum adsorption capacity obtained about 24.85 mg/g. In addition, kinetic studies showed that the adsorption of cyanide anion on nano-adsorbent zinc oxide complied well with second-order kinetics model.

**Keywords:** Cyanide Anion, Adsorption, Nano-Adsorbent, Zinc Oxide Nanoparticles, Adsorption Isotherms.



## جذب سطحی آنیون سیانید از محلول‌های آبی با استفاده از نانوجاذب اکسید روی

مهدی قنات‌رو<sup>۱</sup>، حسین محمدی‌منش<sup>۱\*</sup>، اعظم‌السادات فرقچیان<sup>۱</sup>، حسین دشتی خویدکی<sup>۲</sup>، سید رضا فانی<sup>۳</sup>

۱. دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران.

۳. بخش تحقیقات گیاه‌پزشکی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان یزد، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، یزد، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۸/۲۷ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۳/۱۴ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۳/۲۴)

### چکیده

در این تحقیق، جذب سطحی آنیون سیانید از محلول‌های آبی بر روی نانوذرات اکسید روی و عوامل مؤثر بر آن مورد مطالعه قرار گرفته است. این عوامل شامل pH اولیه محلول، غلظت اولیه یون سیانید در محلول، مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دما می‌باشند. شرایط بهینه جذب آنیون سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی عبارتند از:  $\text{pH}=6$ ، زمان تماس ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۷ گرم، دمای ۱۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر. تحت این شرایط بهینه، بیشترین درصد جذب آنیون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی ۹۶ درصد به‌دست آمد. همچنین، نتایج نشان داد که برآزش داده‌های تجربی با هم‌دمای لانگمویر نسبت به هم‌دماهای فروندلیچ و تمکین سازگاری بیشتری با فرایند جذب سطحی دارد و حداکثر ظرفیت جذب در این فرایند برابر با ۲۴/۸۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب است. به علاوه، مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب سطحی آنیون سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی، مرتبه دوم است.

**واژه‌های کلیدی:** آنیون سیانید، جذب سطحی، نانوجاذب، نانوذرات اکسید روی، هم‌دماهای جذب سطحی.

### مقدمه

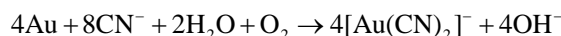
یکی از چالش‌های مهم انسان در سال‌های اخیر، آلودگی محیط زیست به‌ویژه منابع آبی بوده است. یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب، آنیون سیانید و ترکیبات آن است که بسیار سمی و خطرناک هستند. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)، حداکثر میزان مجاز سیانید در آب آشامیدنی را ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر گزارش داده است (World et al., 2006). اگر سیانید از طریق هوا، غذا، آب و یا از طریق پوست وارد بدن گردد، به سرعت به جریان خون راه پیدا می‌کند. سیانید فرآیند اکسیداسیون در سلول‌ها را مختل می‌سازد و باعث می‌شود که محصولات فرایندهای بی‌هوازی مثل لاکتیک اسید در سلول تجمع یابد و از این طریق تنفس سلولی دچار اختلال می‌شود. همچنین، سیانید وارد شده به بدن انسان می‌تواند در مدت کوتاهی شخص را به عوارضی از قبیل سردرد، حالت اغما و در مواردی به مرگ آبی دچار کند. در حیوانات، افزایش لاکتیک اسید در مغز حتی در مقادیر کم سیانید باعث ایجاد حالت اغماء، تشنج و ایجاد صدمات مغزی برگشت‌ناپذیر می‌شود. (Manar et al., 2011).

آنیون سیانید میل ترکیبی زیادی با بسیاری از یون‌های فلزی نشان می‌دهد مثلاً با یون آهن (II)، فروسیانید را تشکیل

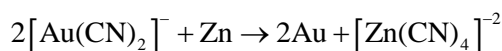
می‌دهد که سمیت آن نسبتاً کم است. از جمله ترکیبات دیگر سیانید می‌توان به سیانامیدها (ترکیبات دارای گروه  $\text{CN}_2^-$ )، تیوسیانات‌ها (ترکیبات دارای گروه  $\text{SCN}^-$ ) و سیانات‌ها و ایزوسیانات‌ها (ترکیبات دارای گروه  $\text{OCN}^-$ ) اشاره کرد. در بین تمام ترکیبات سیانید، هیدروژن سیانید، سمی‌ترین شکل آن در آب است که در اثر عمل هیدرولیز با آب در محلول ایجاد می‌شود (Hilson & Monhemius, 2006).

سیانید می‌تواند هم به صورت طبیعی و هم به صورت مصنوعی تولید شود. بعضی از باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها می‌توانند سیانید را تولید کنند. این یون در آب، خاک و هوا وجود دارد (Bingham et al., 2001). از جمله صنایع مهمی که باعث تولید سیانید در طبیعت می‌شود، معادن استخراج طلا هستند. در عمل فرآوری طلا، ابتدا آن را در محلول سدیم سیانید یا پتاسیم سیانید در حضور  $\text{O}_2$  به عنوان عامل اکسنده، حل نموده تا طلا از سنگ کانسار جدا شده و کمپلکس پایدار  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  تشکیل گردد. سپس، به آن پودر روی اضافه می‌گردد تا جایگزین طلا در کمپلکس شود و بعد آن را احیا ساخته که به صورت رسوب نه‌نشین شده از محلول جدا می‌گردد. واکنش کلی این فرایند به صورت (۱) و (۲) است (Muir & Aylmore, 2006):

(رابطه ۱)



(رابطه ۲)



در دهه‌های اخیر، در اغلب فرآیندهای جداسازی طلا از کربن فعال به‌عنوان جاذب استفاده می‌شود. از مهمترین مزایای کربن فعال در جداسازی طلا، می‌توان به انتخاب پذیری بالای آن نسبت به طلا، سهولت آزادسازی طلا و بزرگ‌بودن اندازه ذرات کربن اشاره کرد. در استفاده از کربن فعال به‌عنوان ماده جاذب طلا، پس از انحلال طلا در محلول و یا در حین انحلال طلا در محلول، کربن فعال به مخزن اضافه می‌شود و طلا را جذب می‌کند. پس از سوزاندن کربن، طلا در ته کوره مخصوص سوختن باقی می‌ماند (Aliprandini *et al.*, 2020; Hua *et al.*, 2012; Amankwah *et al.*, 2005; Rees & Van Deventer, 2000).

سیانید همچنین از طریق فرآیندهای صنعتی مثل آبکاری فلزات، رنگ‌سازی، صنایع دارویی، معادن استخراج نقره، حشره‌کش‌ها و ظهور فیلم‌های عکاسی وارد آب می‌شود (Sirianuntapiboon & Chuamkaew, 2007; Valsero *et al.*, 2013). با مصرف سیانید در صنعت، تخمین زده شده است که سالانه حدود ۱۴ میلیون کیلوگرم سیانید وارد محیط زیست می‌شود.

تاکنون روش‌های گوناگونی جهت حذف سیانید از پساب‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های تبادل یونی، اسمز معکوس، الکتروفتون و تخریب زیستی اشاره کرد. از جمله معایب این روش‌ها می‌توان به هزینه عملیاتی بالا و نیاز به تجهیزات مکانیکی اشاره کرد که باعث می‌شود این روش‌ها مقرون به صرفه نباشند (Yaz *et al.*, 2011; Dash *et al.*, 2013). یکی از روش‌های ساده و قابل قبول جهت حذف آلاینده‌های آب، جذب سطحی است. فرایند جذب سطحی دارای مزایایی همچون انعطاف‌پذیری در طراحی، مقرون به صرفه بودن جاذب‌ها، امکان بازیافت جاذب‌ها، عدم استفاده از مواد شیمیایی خطرناک، عدم تولید ضایعات، زمان کم انجام فرایند و هزینه پایین آن است که این روش را از سایر روش‌ها متمایز کرده است (Moussavi & Khosravi, 2011). موادی که معمولاً به‌عنوان جاذب به‌کار می‌رود شامل زیست جاذب‌ها، جاذب‌های آلی مانند کربن فعال، جاذب‌های معدنی از جمله آلومینا، سیلیکاها، زئولیت‌ها و نانوجاذب‌ها هستند (Toosi *et al.*, 2014). نانوذرات که دسته‌ای از نانوجاذب‌ها هستند به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. نانوذرات دارای دو ویژگی کلیدی هستند که

استفاده از آن‌ها را به‌عنوان جاذب، مطرح کرده است. اولاً نواحی سطحی بسیار وسیع‌تری از ذرات توده‌ای دارند و ثانیاً نانوذرات می‌توانند با گروه‌های شیمیایی مختلف برای افزایش میل به حذف ترکیبات هدف، اصلاح شوند (Yeom & Kim, 2016).

زئولیت Y و فرم‌های اصلاح شده آن یکی از انواع جاذب‌هایی است که برای جذب آنیون سیانید به‌کار برده شده است. سنتز زئولیت Y به روش هیدروترمال صورت گرفت و فرآورده سنتز شده با استفاده از روش‌های دستگاهی و تجزیه شیمیایی مرطوب مورد بررسی و شناسایی قرار داده شد. یافته‌های تحقیق نشان داد که در شرایط به‌کار گرفته شده، زئولیت Y با خلوص بالا تهیه شده و زئولیت اصلاح شده توانایی بالایی در جذب آنیون سیانید دارد (Faghihan *et al.*, 2005). در مطالعه‌ای دیگر، جذب سیانید از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده به روش هیدروترمال انجام شد و عوامل موثر بر فرایند شامل pH، غلظت اولیه سیانید، غلظت نانوذرات هیدروکسی و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و همچنین از هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ و مدل‌های سینتیکی شبه درجه یک، شبه درجه دو و شبه درجه یک اصلاح شده برای بیان نوع فرایند استفاده گردید. نتایج حاصل از مطالعه آن‌ها، نشان داد که بیشترین میزان حذف سیانید در غلظت  $10 \frac{mg}{l}$  از آنیون سیانید، میزان  $0.18 \frac{g}{l}$  از جاذب، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۴ است. به طوری که تحت این شرایط بیش از ۹۲ درصد آنیون سیانید حذف شد (Nourozi *et al.*, 2015). حذف سیانید از محیط‌های آبی با استفاده از پودر آهن و مس از لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف از  $46/6\%$  به  $90/56\%$  برای مس و از  $31\%$  به  $94/78\%$  برای آهن در شرایط ثابت افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه سیانید و مقدار اولیه مس و آهن کارایی حذف به ترتیب کاهش و افزایش پیدا می‌کند. همچنین نتایج نشان داد که داده‌های تعادلی از مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی کرده و سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک Langmuir-Hinshelwood مطابقت دارد (Sherzad-Siboni *et al.*, 2011).

عملکرد رزین نانو ذرات آهن (لیواتیت FO36) در کاهش سیانید از محیط آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH محلول و همچنین زمان تماس نانو ذرات در شرایط اسیدی در دستیابی به حداکثر میزان حذف سیانید یک عامل مهم است، به طوری که حداکثر بازده حذف در زمان تماس ۶۰ دقیقه حاصل می‌گردد و با افزایش pH از ۷ به ۱۱ در زمان تماس ۶۰ دقیقه، بازده حذف از ۷۴ به ۴۲ درصد کاهش می‌یابد. همچنین نتایج

هیدروکالکیت نیز برای جذب سیانید از پساب‌های معدن طلا به‌کاربرده شد و حذف بیش از ۹۰ درصدی سیانید حاصل شد (Alaei *et al.*, 2020).

در این تحقیق، برای اولین بار از نانوذرات اکسید روی برای حذف آنیون سیانید از محلول‌های آبی استفاده شده و عوامل موثر بر فرایند جذب سطحی از جمله pH اولیه محلول، غلظت اولیه یون سیانید در محلول، مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دما بهینه سازی شده و پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی جذب تعیین شده اند.

### مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر، نانوذرات اکسید روی با بار سطحی مثبت در اندازه ۲۰ - ۱۰ nm و مساحت سطح ویژه ۵۰ متر مربع بر گرم خریداری و جهت حذف آنیون سیانید از محلول‌های آبی استفاده شد. به منظور تعیین شرایط بهینه فرایند مورد نظر، اثر pH محلول، غلظت اولیه سیانید، مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول مادر ۱۰۰۰ ppm از آنیون سیانید، مقدار ۲/۵۱ گرم پتاسیم سیانید در یک لیتر محلول ۴ نرمال سود حل شد. حل کردن سود به دلیل فراریت سیانید در pHهای کمتر از ۱۰/۵ صورت گرفت. سایر غلظت‌های مورد نیاز با استفاده از رقیق‌سازی مکرر محلول اولیه با آب مقطر به‌صورت روزانه تهیه شد. جهت تنظیم pH از محلول‌های هیدروکلریک اسید و سدیم‌هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد و pH محلول‌ها توسط دستگاه pH متر مدل AZ-86502 اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نقره نیترات مورد نیاز، مقدار ۰/۳۲۷ گرم از نقره نیترات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار مقطر حل شد (نقره نیترات در آب یک بار مقطر رسوب می‌دهد). به دلیل کاهش خطا در تیتراسیون، محلول تیترانت بدست آمده در نسبت‌های مشخص رقیق شد. همچنین، برای تهیه معرف رودانین مقدار ۲۰ میلی‌گرم از پارا-دی‌متیل آمینو بنزال رودانین در ۱۰۰ میلی‌لیتر استون مرک حل شد.

برای اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده سیانید از روش تیتراسیون مطابق روش CN-D4500 براساس روش کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد (Mitch *et al.*, 2003). برای انجام آزمایش، مقداری از نمونه حاوی سیانید با غلظت لازم (۱۵-۱۰ میلی‌لیتر) با استفاده از پپیت داخل ارلن ریخته شد. سپس، یک میلی‌لیتر از محلول ۴ نرمال سود و بعد از آن ۵ قطره از معرف رودانین اضافه شد. علت اضافه کردن سود در این مرحله به دلیل این است که معرف رودانین در pH های بالا عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. سپس، محلول نقره

تحقیق نشان داد که در میزان دوز ۳ گرم بر لیتر رزین و زمان تماس ۶۰ دقیقه و در شرایطی که pH=۷ و غلظت سیانید ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر باشد، حداکثر بازده حذف سیانید ۸۱ درصد به دست می‌آید. لیواتیت FO36 قدرت پیوند شدن بالایی دارد و اثر تبادل یون سیانید بر روی رزین تبادل‌گر کاتیونی از معادله واکنش درجه اول پیروی می‌کند (Mahvi & Kiani, 2012).

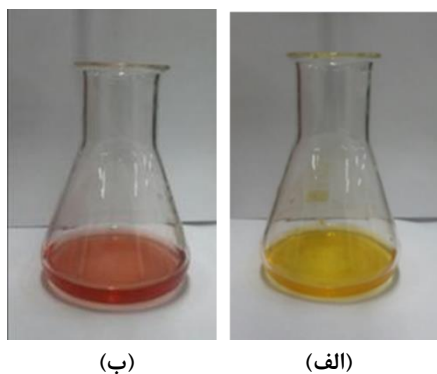
کارایی فرآیند الکتروفتون در حذف سیانید در حضور مداخله‌گر هیومیک اسید از محیط آبی نیز در تحقیقی مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های این پژوهش نشان داد که بازده فرآیند الکتروفتون با افزایش pH، افزایش غلظت اولیه آلاینده و افزایش غلظت هیومیک اسید کاهش و با افزایش ولتاژ جریان، غلظت هیدروژن پروکسید افزایش می‌یابد. در بهترین شرایط آزمایش در pH برابر با ۳، غلظت اولیه سیانید برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت، غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر هیدروژن پراکسید و غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر هیومیک اسید، بازده فرآیند الکتروفتون ۷۲ درصد به دست آمد، درحالی که در غیاب هیومیک اسید در محیط، در شرایط مشابه، بازده این فرآیند ۹۶ درصد بود (Samarghandi *et al.*, 2014).

علاوه‌براین، سیانید موجود در آب سد باطله کارخانه فرآوری طلا با استفاده از محلول‌های هیپوکلریت کلسیم و هیپوکلریت سدیم حذف شد (Khodadad *et al.*, 2008). در تحقیق دیگری، ایزوترم‌های جذب سطحی سیانید به‌وسیله کربن فعال و مدل‌های سینتیکی آن مورد بررسی قرار گرفت (Behnamfard and Salarirad, 2009). همچنین، نانورس هیدروکسید دو لاگانه لایه‌ای (Mg/Al) سنتز شد و برای حذف سیانید از محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت و میزان ظرفیت جذب ۷۳/۸۰ میلی‌گرم/گرم حاصل شد (Behnamfard & Salarirad, 2009). اثر برخی از ترکیبات آلی مانند هیومیک‌اسید و فنول بر جذب سیانید روی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و اکسید-روی و به‌صورت فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت و درصد‌های جذب از ۲۸/۹ تا ۹۹/۳ درصد حاصل شد (Farrokhi *et al.*, 2013). جذب سطحی سیانید بر روی کربن فعال آغشته به برمید آمونیم نیز مورد مطالعه قرار گرفت و درصد جذب بالاتر از ۹۷ درصد به‌دست آمد (Ramavandi, 2016). هیدروکسیدهای دولایه نیز برای حذف سیانید از پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفت و در شرایط بهینه، بیش از ۸۴ درصد سیانید حذف گردید (Alaei *et al.*, 2019). ضمناً، نانوجاذب دیگری شامل نانوذرات اکسیدروی و ترکیبات آلی فلزی مس سنتز شد و برای حذف سیانید از پساب‌ها استفاده شد که بیشترین جذب حاصله ۷۶/۵ درصد بود (Ghasemi & Rohani, 2019). خاک رس آنیونی از نوع

سیانید بعد از انجام آزمایش در محلول است. مقدار تعادلی یون‌های جذب‌شده بر حسب میلی‌گرم به ازای یک گرم جاذب با استفاده از معادله (۵) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{V}{m}(C_i - C_f) \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در آن،  $C_i$  غلظت اولیه و  $C_f$  غلظت تعادلی محلول یون سیانید بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول نمونه بر حسب لیتر و  $m$  جرم نمونه جاذب بر حسب گرم می‌باشند.



شکل ۱- رنگ محلول حاوی سیانید در حضور معرف رودانین الف) قبل از شروع تیتراسیون ب) بعد از انجام تیتراسیون

### تعادل جذب سطحی

در فرایند جذب سطحی تعادلی، عوامل متعددی تاثیرگذار هستند که برخی از مهم‌ترین آنها عبارتند از: pH اولیه محلول، غلظت اولیه جذب‌شونده، مقدار جاذب و دما. اثر این عوامل بر میزان جذب یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته اند.

یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب سطحی، pH اولیه محلول است. یون سیانید در محیط اسیدی شدید و در غلظت‌های کم یون سیانید به صورت HCN محلول در آب در می‌آید که می‌تواند به صورت گاز از محلول خارج شود اما دو نکته مهم در این رابطه وجود دارد؛ یکی اینکه تبدیل یون سیانید به HCN در غلظت‌های کم و در pHهای خیلی پایین صورت می‌گیرد. اگر غلظت یون سیانید نسبتاً بالا و مثلاً ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر (تقریباً معادل ۰/۱ مول در لیتر) باشد، در pHهای بزرگتر از ۳ به علت اثر محدودکنندگی یون  $H^+$ ، مقدار قابل توجهی از یون سیانید نمی‌تواند به صورت HCN درآید. به همین علت، در بعضی تحقیقات مشابه، pH بهینه می‌تواند اسیدی باشد (Nourozi et al., 2015; Samarghandi et al., 2014). علاوه‌براین، خروج HCN به صورت گاز از محلول در زمانهای طولانی (بیش از حداقل ۴ ساعت) طول می‌کشد (Adams, 1994). بنابراین، برای تعیین اثر pH، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سیانید با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در

نیترا در نسبت‌های مشخصی رقیق شده و داخل بورت ریخته شده و تیتراسیون تا زمان تغییر رنگ از زرد به گل‌بهی ادامه داده شد. شکل (۱) رنگ محلول‌ها قبل و بعد از تیتراسیون را نشان می‌دهد. در این تحقیق، آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام شده و میانگین آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای بدست آوردن مقدار سیانید باقی‌مانده در محلول از رابطه (۳) استفاده شد:

$$ppm = \frac{(A-B)}{\text{حجم نمونه}} * 1000 * (\text{نسبت رقیق شدن نیترا نقره})$$

که در آن، A میلی‌لیتر نقره نیترا مصرف شده برای نمونه و B میلی‌لیتر نقره نیترا مصرف شده برای محلول شاهد (بلانک) می‌باشد. سیانید موجود در محلول پس از تیترا کردن با نقره نیترا به صورت کمپلکس  $[Ag(CN)_2]^-$  در می‌آید و به محض این‌که تمام سیانید کمپلکس شد، افزایش یک مقدار کم یون نقره در حضور معرف رودانین فوراً رنگ محلول را از زرد قناری به رنگ گل‌بهی تغییر می‌دهد.

روش انجام آزمایش جذب سطحی بدین گونه بود که ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سیانید با غلظت ۵۰ ppm که از رقیق‌سازی محلول‌های مادر ۱۰۰۰ ppm تهیه شده بودند، داخل ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شدند. برای تنظیم pH، از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار استفاده شد. همچنین، برای اینکه غلظت محلول اولیه در هنگام تنظیم pH، زیاد تغییر نکند، قبل از به حجم رساندن محلول، pH با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم شد (به‌عنوان مثال، برای تهیه محلول ۵۰ ppm سیانید در pH برابر با ۵، ابتدا ۵ میلی‌لیتر از محلول اولیه سیانید برداشته شده و به آن ۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و pH با اضافه کردن چند قطره ۱ HCl نرمال تنظیم شده و بعد، محلول تا ۱۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس مقدار معینی از جاذب به محلول هر ارلن اضافه گردید و مخلوط نمونه‌ها و نانوجاذب در مدت زمان مشخصی روی دستگاه همزن قرار داده می‌شود تا جذب کامل گردد. پس از مدت زمان معینی، نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی صاف شدند. اندازه‌گیری میزان غلظت باقی‌مانده یون‌های سیانید بعد از فرایند جذب به روش تیتراسیون انجام شد. ضمناً، برای انجام هر یک از آزمایش‌های جذب سطحی شرایط بهینه به دست آمده در آزمایش قبل برای انجام آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد. سپس، درصد جذب با استفاده از رابطه (۴) بدست آمد:

$$\%Adsorption = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در آن،  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنیون

$$K_0 = \frac{a_s}{a_e} = \frac{\gamma_s q_e}{\gamma_e c_e} \quad (\text{رابطه ۹})$$

که در آن،  $K_0$  ثابت تعادل ترمودینامیکی فرایند جذب سطحی و  $a_s$  و  $a_e$  به ترتیب فعالیت گونه جذب شده روی سطح جاذب و در محلول تعادلی را نشان می‌دهد،  $(\frac{mg}{L})$  غلظت تعادلی جذب‌شونده در محلول و  $(\frac{mg}{g})$  مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل می‌باشند.  $\gamma_s$  و  $\gamma_e$  به ترتیب ضرایب فعالیت ماده جذب شده و ماده موجود در محلول در حالت تعادل می‌باشند.

در محلول‌های رقیق که مقدار ماده حل شده در حلال خیلی کم است، ضرایب فعالیت نزدیک واحد بوده و در این صورت معادله (۹) به صورت (۱۰) در می‌آید:

$$K_0 = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

با استفاده از ثابت تعادل ترمودینامیکی، مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^0$ ) برای جذب سطحی در یک دمای معین از رابطه (۱۱) به دست می‌آید:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

با توجه به رابطه  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  و در نظر گرفتن رابطه (۱۱) می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} -RT \ln K_0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 \\ \rightarrow \ln K_0 &= \frac{-\Delta H^0}{R} \left\{ \frac{1}{T} \right\} + \frac{\Delta S^0}{R} \end{aligned} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

حال، با استفاده از رابطه (۱۲) و با رسم  $\ln K_0$  در برابر  $\frac{1}{T}$  خط راستی به دست می‌آید که می‌توان تغییرات انتالپی استاندارد  $\Delta H^0$  را از شیب این خط ( $-\frac{\Delta H^0}{R}$ ) و تغییرات انتروپی استاندارد  $\Delta S^0$  را از عرض‌ازمبدأ این خط ( $\frac{\Delta S^0}{R}$ ) به دست آورد.

### سینتیک جذب سطحی

مطالعات سینتیکی برای تعیین سرعت جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی انجام شده‌اند. در ابتدا، برای بررسی اثر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی، آزمایش‌های جذب سطحی در زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه انجام شدند. در این آزمایش‌ها، غلظت اولیه یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH بهینه برابر با ۶، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۲°C در نظر گرفته شد. سپس، مدل‌های سینتیکی جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. یکی از مدل‌های ساده سینتیکی جذب سطحی، مدل سینتیکی مرتبه

لیتر و با pHهای ۲، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۱۰ تهیه شد. سپس مقدار ۱ گرم بر لیتر نانوجاذب اکسید روی (معادل با ۰/۰۵ گرم در هر نمونه) به هر محلول اضافه شده و به مدت ۴۰ دقیقه روی دستگاه همزن برقی قرار داده شد. پس از آن، محلول‌ها با استفاده از کاغذ صافی، صاف و سپس آنالیز شدند.

غلظت اولیه یون سیانید از جمله عوامل مهم دیگری است که می‌تواند عمل جذب را تحت تاثیر قرار دهد. برای بررسی اثر غلظت اولیه آنیون سیانید بر درصد جذب آن‌ها، محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. pH محلول یون‌های سیانید ۶، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۲ درجه سلسیوس (دمای محیط) در نظر گرفته شد.

برای تعیین مقدار بهینه نانوجاذب، مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۰۹ و ۰/۱۲ گرم نانوذرات اکسید روی به ۵۰ میلی لیتر محلول سیانید با غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر که pH آن به مقدار بهینه ۶ تنظیم شده بود، اضافه گردید و محلول به مدت زمان ۴۰ دقیقه در دمای ۲۲°C روی همزن برقی قرار داده شد. برای بررسی اثر دما، آزمایش جذب سطحی در دماهای متفاوت ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس انجام شد. در این آزمایش، غلظت اولیه محلول سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول برابر با ۶، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم و زمان تماس ۸۰ دقیقه بود.

### بررسی هم‌دماهای جذب سطحی

در این مطالعه، بعد از به دست آوردن پارامترهای بهینه برای جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید، هم‌دماهای جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های هم‌دما لانگمویر (Mathias et al., 1966)، فروندلیچ (Chardon & Blaauw, 1998) و تمکین (Temkin et al., 1940) بررسی شدند. فرم خطی این مدل‌ها به ترتیب به صورت معادلات (۸) - (۶) است:

$$\text{Langmuir:} \quad (\text{رابطه ۶})$$

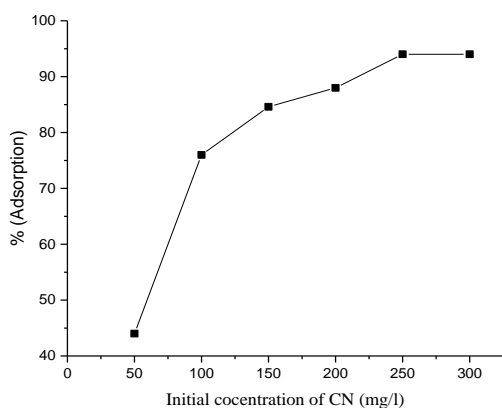
$$\frac{q_e}{c_e} = q_m K_L - q_e K_L \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\text{Freundlich:} \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$\text{Tamkin:} \quad q_e = B_1 \ln C_e + B_1 \ln K_T$$

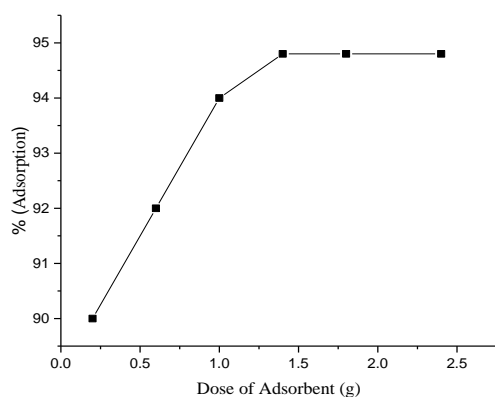
برای به دست آوردن ثابت تعادل فرایند جذب سطحی از رابطه (۹) استفاده می‌کنیم:

در شکل (۳) نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه آنیون سیانید بر کارایی فرایند حذف را نشان می‌دهد. همان‌طور که داده‌ها نشان می‌دهد، با افزایش غلظت اولیه یون سیانید، درصد جذب تا غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد و بعد از این مقدار درصد جذب ثابت می‌ماند. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش مواد جذب شونده بر روی سطح جاذب، به سرعت مکان‌های جذب روی جاذب اشباع شده و بازده حذف ماده جذب شونده ثابت می‌ماند (Ebrahim *et al.*, 2013; Islam *et al.* 2011).



شکل ۳- اثر غلظت اولیه یون سیانید بر درصد جذب آن (شرایط ثابت: pH محلول یون سیانید ۶، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما ۲۲ °C)

تاثیر مقدار نانوجاذب بر میزان درصد جذب یون‌های سیانید با شرایط مذکور در شکل (۴) آورده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوجاذب، ابتدا درصد جذب افزایش می‌یابد که بخاطر افزایش مکان‌های جذبی بیشتر است. پس از آن، به علت اشباع شدن مکان‌های جذبی، درصد جذب تقریباً ثابت باقی می‌ماند (Feng *et al.*, 2010).



شکل ۴- اثر مقدار نانوجاذب بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: محلول یون pH غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، ۲۲ °C سیانید شش، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما

اول لاگ‌رگن است (Wahab *et al.*, 2010) که به صورت رابطه (۱۳) نوشته می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

که در آن،  $k_1$  ثابت سرعت مرتبه اول لاگ‌رگن ( $h^{-1}$ ) است،  $q_e$  جرم ماده جذب شده در حال تعادل بر واحد ( $\frac{mg}{g}$ ) جرم جاذب و  $q_t$  جرم ماده جذب شده در زمان  $t$  بر واحد ( $\frac{mg}{g}$ ) جرم جاذب است.

مدل سینتیکی مرتبه دوم به صورت رابطه (۱۴) بیان می‌شود.

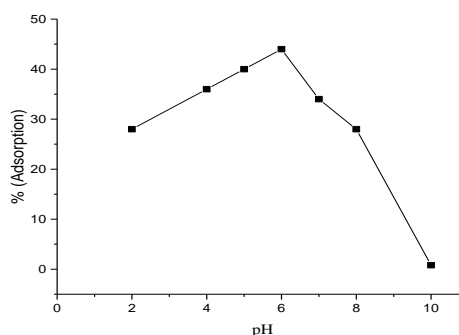
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{رابطه ۱۴})$$

که در آن، علاوه بر کمیت‌های قبلی،  $k_2$  ثابت سرعت جذب است.

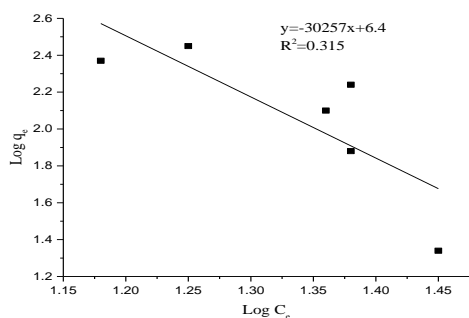
## نتایج

### مطالعه تعادلی

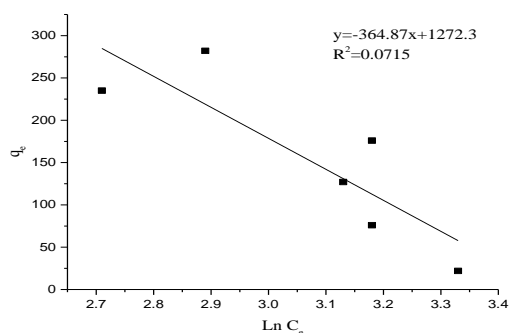
یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر میزان جذب سطحی تعادلی، pH اولیه محلول می‌باشد. نتایج اثر pH اولیه محلول بر درصد جذب یون‌های سیانید در شرایط مذکور در شکل (۲) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۲) مشخص شده، بالاترین درصد جذب سیانید با استفاده از نانوجاذب روی اکسید، در pH برابر شش حاصل می‌شود. در مقادیر pH پایین، به علت غلظت بالا و تمایل بیشتر یون هیدرونیوم به جذب بر روی جاذب، بیش از سایر یون‌ها بر روی جاذب جذب می‌شود. با افزایش pH، غلظت یون هیدرونیوم کاهش یافته که منجر به جذب بیشتر جذب شونده بر روی سطح جاذب می‌شود. pH های بالا هم به علت فراریت یون سیانید مناسب نیست (Xue *et al.*, 2009; Erdema *et al.*, 2009; Alkan & Dogan, 2001).



شکل ۲- اثر pH اولیه محلول بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما ۲۲ °C)

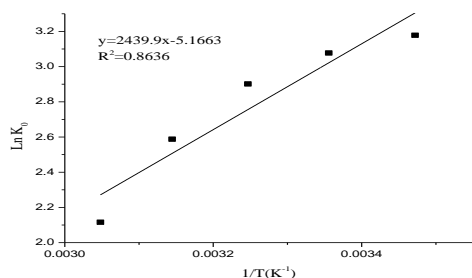


شکل ۷- نمودار تجربی جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی در برازش با همدمای جذب سطحی فروندلیچ (شرایط ثابت: pH برابر ۶، زمان تماس ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۲ °C)



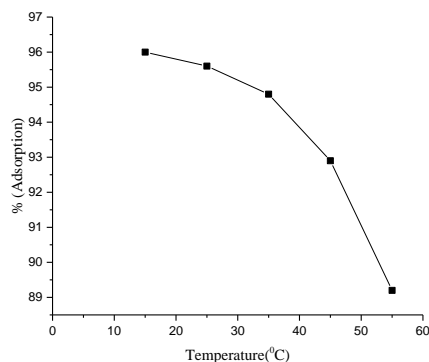
شکل ۸- نمودار تجربی جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی در برازش با همدمای تمکین شرایط ثابت: pH برابر شش، زمان تماس ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۲ °C

نمودار تغییرات  $\ln K_0$  در برابر  $\frac{1}{T}$  و برازش آن با خط راست در شکل (۹) نشان داده شده است. تغییر انتالپی استاندارد  $\Delta H^0$  از شیب خط برازش شده برابر با  $(\frac{KJ}{mol}) -20/28$  و تغییر انتروپی استاندارد  $\Delta S^0$  از عرض از مبدأ این خط برابر با  $(\frac{J}{mol.K}) -42/95$  به دست آمده است. با توجه به مقادیر منفی انتالپی و انتروپی استاندارد مشخص می‌شود که به ترتیب، فرایند جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی گرمازا بوده و این فرایند جذب سطحی با کاهش بی‌نظمی همراه است.



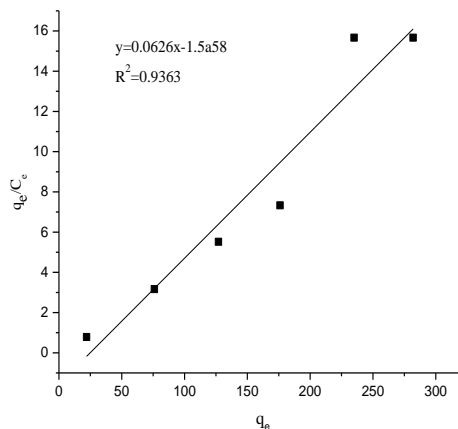
شکل ۹- نمودار تغییرات  $\ln K_0$  در برابر  $1/T$  برای جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول ۶، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم و زمان تماس ۸۰ دقیقه)

نتایج اثر دما بر درصد جذب یون سیانید در شکل (۵) آورده شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود، بالاترین درصد جذب برای آنیون سیانید در دمای ۱۵ درجه سلسیوس به دست می‌آید. درصد جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد زیرا فرایند جذب سطحی یون‌های سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی مانند اغلب فرایندهای جذب سطحی گرمازا است. این فرایند جذب سطحی با کاهش بی‌نظمی همراه است (Reddad et al., 2003).



شکل ۵- اثر دما بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول ۶، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم و زمان تماس ۸۰ دقیقه)

همان‌طور که در شکل‌های (۶، ۷ و ۸) مشاهده می‌شود، تطابق داده‌های تجربی جذب سطحی سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی نشان داد که داده‌های تجربی با همدمای لانگمویر تطابق بیشتری نسبت به همدمای فروندلیچ و تمکین دارد زیرا رگرسیون خط مربوط به نمودار لانگمویر که میزان نزدیکی نقاط تجربی نسبت به داده‌های این همدمای را نشان می‌دهد، از دو همدمای دیگر خیلی بیشتر و به یک نزدیک‌تر است.

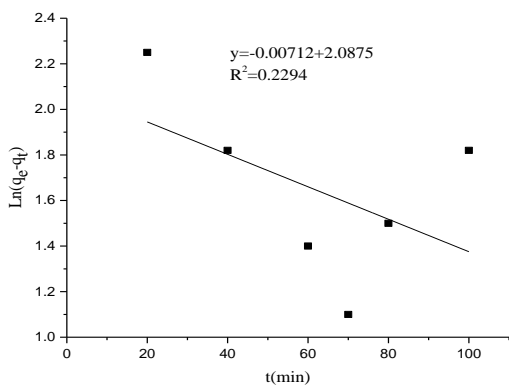


شکل ۶- نمودار تجربی جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی در برازش با همدمای لانگمویر (شرایط ثابت: pH برابر شش، زمان تماس ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۲ °C)

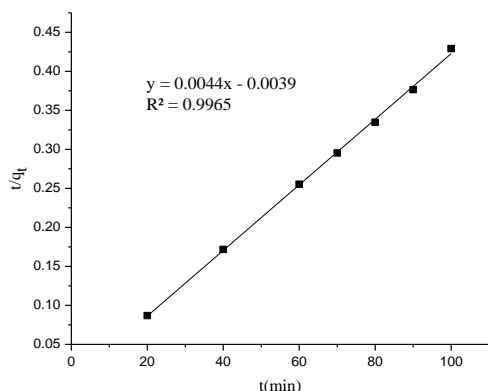


## مطالعه سینتیک

برای بررسی سینتیک فرایند جذب سطحی، ابتدا اثر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی بررسی شد. نتایج اثر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های سیانید در شرایط مذکور در شکل (۱۰) نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، درصد جذب یون‌سیانید تا زمان تماس ۸۰ دقیقه افزایش می‌یابد، زیرا تعداد زیادی سایت فعال خالی جذب برای جذب یون‌های سیانید بر روی آنها وجود دارد. با افزایش بیشتر زمان تماس، درصد جذب کمی کاهش می‌یابد، زیرا هم سایت‌های فعال جذب اشباع می‌شوند و هم نیروهای دافعه بین یون‌های جذب شده بر روی سطح جذب و داخل محلول سبب واجذب تعدادی از یون‌های سیانید از سطح جذب می‌شود. نتایج مشابهی در پژوهش‌های دیگر گزارش شده اند (Batagarawa & Ajibola, 2019; Rahdar & Ahmadi, 2019; Adebayo *et al.*, 2020; Arifiyana & Devianti, 2021).



شکل ۱۱- نمودار تغییرات  $\ln(q_e - q_t)$  در برابر (دقیقه)  $t$  برای سینتیک مرتبه اول جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول شش و مقدار نانو جاذب ۰/۰۵ گرم)

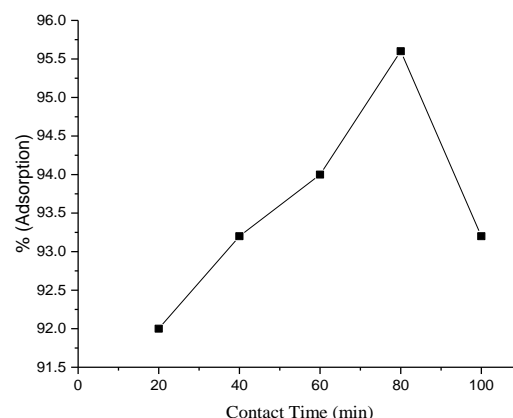


شکل ۱۲- نمودار تغییرات  $t/q_t$  در برابر (دقیقه)  $t$  برای سینتیک مرتبه دوم جذب سطحی یون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول شش و مقدار نانو جاذب ۰/۰۵ گرم)

مقایسه درصد‌های جذب جاذب‌های مختلف برای حذف سیانید از محلول‌های آبی

همان‌گونه که قبلاً ذکر شد، تاکنون جاذب‌های متعددی برای حذف آنیون سیانید مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج درصد‌های جذب برای تعدادی از آنها که عملکرد جاذب را بر اساس درصد جذب ارزیابی کرده‌اند، در جدول (۱) آورده شده است. بر اساس نتایج جدول (۱)، جاذب استفاده شده در این کار پژوهشی (نانو اکسید روی)، از جمله مناسب‌ترین جاذب‌ها برای جذب سطحی سیانید از محلول‌های آبی می‌باشد.

شکل ۱۰- اثر زمان تماس بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول یون سیانید شش، مقدار نانو جاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۳°C)



شکل ۱۰- اثر زمان تماس بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول یون سیانید شش، مقدار نانو جاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۳°C)

سپس مدل‌های سینتیک جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. در ابتدا، معادله سینتیک مرتبه اول و نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب زمان رسم شد. اگر این نمودار خطی می‌شد، از روی شیب آن  $k_1$  به دست می‌آمد، اما همانگونه که در شکل (۱۱) نشان داده شده، این نمودار خطی نیست ( $R^2 = 0.2294$ ). در نتیجه، سینتیک جذب سطحی آنیون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی از مرتبه اول نیست.

سپس، معادله سینتیک مرتبه دوم و نمودار تغییرات  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  و برازش آن با خط راست در شکل (۱۲) نشان داده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، داده‌های تجربی به خوبی با خط راست برازش می‌شوند. بنابراین، سینتیک فرایند جذب

جدول ۱- مقایسه جاذب‌های مختلف برای حذف سیانید از محلول‌های آبی از

نظر درصد جذب سطحی		
جاذب	درصد جذب	مرجع
کاتالیست $TiO_2$	٪۷۸	Barakat <i>et al.</i> , 2004
آلومینا	٪۸۸	Naeem & Zafar, 2009
پودر آهن و مس	۹۰/۵۶٪ برای مس و ۹۴/۷۸٪ برای آهن	Shirzad-Siboni <i>et al.</i> , 2011
رزین نانوذرات آهن (لیواتیت FO36)	۸۱	Mahvi & Kiani, 2012
نانوذرات هیدروکسی آپاتیت	٪۹۲	Nourozi <i>et al.</i> , 2015
کربن فعال اشباع شده با آمونیم برمید	٪۹۷	Ramavandi, 2016
نانوذرات اکسید روی	٪۹۶	تحقیق حاضر

## بحث

در این تحقیق، جذب سطحی سیانید از محلول‌های آبی با استفاده از نانوجاذب‌های اکسید روی و عوامل موثر بر آن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که نانوجاذب روی اکسید جاذب موثری برای حذف یون سیانید از محلول‌های آبی است. همچنین پارامترهای pH اولیه محلول، غلظت اولیه آنیون سیانید در محلول، مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه به دست آمده برای جذب آنیون سیانید با نانوجاذب اکسید روی به صورت زیر به دست آمدند:

$pH=6$ ، زمان تماس ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۱۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه آنیون سیانید ۲۵۰ میلی گرم در لیتر.

جذب سیانید با استفاده از نانو ذرات اکسید روی نشان داد که این امر تحت تأثیر تغییرات pH قرار داد. به طوری که بیشترین میزان حذف سیانید در  $pH=6$  اتفاق افتاده و در pH برابر ۱۰ کمترین میزان حذف یون سیانید مشاهده گردید. کاهش بازده حذف در pHهای بالاتر از شش بدلیل این است که بار سطحی نانوجاذب مورد استفاده منفی بوده و باعث ایجاد دافعه بین آنیون‌های سیانید در محلول و سطح منفی جاذب می‌شود. در این مطالعه مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه یون سیانید کارایی و درصد جذب تا غلظت ۲۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش می‌یابد و بعد از این مقدار درصد جذب ثابت می‌ماند. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش مواد جذب شونده بر روی سطح جاذب، به سرعت مکان‌های جذب روی جاذب اشباع شده و بازده حذف ماده جذب شونده ثابت می‌ماند. همچنین به منظور تعیین مقدار جاذب نتایج نشان داد که بالاترین میزان جذب سیانید در مقدار ۰/۰۷ گرم جاذب است اما با توجه به اینکه مقادیر جاذب ۰/۰۷ و ۰/۰۵ گرم تأثیر زیادی در بازده جذب نداشت، مقدار بهینه جاذب با توجه به صرفه اقتصادی، ۰/۰۵ گرم در نظر گرفته شد. همچنین ثابت ماندن درصد جذب بعد از مقدار ۰/۰۷ گرم نانوجاذب ممکن است به خاطر مزاحمت برخی از مکان‌های جذب

برای یکدیگر باشد. همچنین مشخص گردید که با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می‌یابد و در تمامی غلظت‌های نانوجاذب بیشترین مقدار جذب در ۸۰ دقیقه اول صورت گرفته است این امر نشان می‌دهد که یون‌های سیانید فرصت بیشتری دارند تا توسط جاذب جذب شوند، با افزایش بیشتر زمان تماس، مقدار جذب اندکی کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از واجذب یون‌های سیانید از سطح جاذب باشد. همچنین در بررسی اثر دما در جذب مشاهده گردید، درصد جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد زیرا فرایند جذب سطحی یون‌های سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی مانند اغلب فرایندهای جذب سطحی گرمازا است. این فرایند جذب سطحی با کاهش بی‌نظمی همراه است.

تطابق داده‌های تجربی جذب سطحی سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی نشان داد که داده‌های تجربی با هم‌دمای لانگمویر تطابق بیشتری دارد تا هم‌دمای فروندلیچ و تمکین. همچنین، سینتیک فرایند جذب سطحی آنیون سیانید بر روی جاذب نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که سینتیک جذب سطحی آنیون سیانید از مرتبه دوم است. همچنین با استفاده از عرض از مبدأ مقدار ثابت سرعت برابر با  $\frac{g}{mg \cdot min}$  ۱۷۵/۴ به دست آمد.

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق، جذب سطحی یون سیانید از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی و عوامل موثر بر آن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه  $pH=6$ ، زمان تماس ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۷ گرم، دمای ۱۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، بیشترین درصد جذب آنیون سیانید بر روی نانوذرات اکسید روی ۹۶ درصد به دست آمد. همچنین، برازش داده‌های تجربی با اطلاعات تئوری نشان داد که هم‌دمای لانگمویر نسبت به هم‌دمای فروندلیچ و تمکین سازگاری بیشتری با این فرایند جذب سطحی دارد و حداکثر ظرفیت جذب در این فرایند برابر با ۲۴/۸۵ میلی گرم بر گرم جاذب است. به علاوه، مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب سطحی آنیون سیانید بر روی نانوجاذب اکسید روی، مرتبه دوم است.

## سپاس‌گزاری

این مقاله بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با عنوان "جذب سطحی آنیون‌های سیانید و نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانوجاذب" است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یزد به انجام رسیده و بدین وسیله قدردانی می‌شود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

## REFERENCES

- Adams, M. D. (1994) Removal of cyanide from solution using activated carbon; *Minerals Engineering*, 7, 1165-1177.
- Adebayo, G. B., Adegoke, H. I., Fauzeeyat, S. (2020) Adsorption of Cr(VI) ions onto goethine, activated carbon and their composite: kinetic and thermodynamic studies; *Applied Water Science*, 10, 213.
- Alaei, R., Javanshir, S., Behnamfard, A., (2019) The study of the removal conditions of free cyanide from wastewaters by layered double hydroxide through experimental design technique, kinetic and equilibrium studies; *Iranian journal of mining engineering*, 14, 103-120.
- Alaei, R., Javanshir, S., Behnamfard, A., (2020) Treatment of gold ore cyanidation wastewater by adsorption onto a hydrotalcite-type anionic clay as a novel adsorbent; *Journal of environmental health science and engineering*, 18(2), 779-791.
- Aliprandini, P., Veiga, M. M., Marshall, B. G., Scarazzato, T., Espinosa, D. C. (2020) Investigation of mercury cyanide adsorption from synthetic wastewater aqueous solution on granular activated carbon; *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101154.
- Alkan, M., Dogan, M. (2001) Adsorption of copper (II) onto perlite; *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 280-291.
- Amankwah, R. K., Pickles, C. A. and Yen, W. T. (2005). Gold recovery by microwave augmented ashing of waste activated carbon; *Minerals Engineering*, 18(5), 517-526.
- Arifiyana, D., Devianti, V. A. (2021) Optimization of pH and contact time adsorption of banan peels as adsorbent of Co(II) and Ni(II) from liquid solutions; *AIP Conference Proceedings*, 2330, 070007.
- Barakat, M. A., Chen, Y. T., Huang, C. P. (2004). Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from water by illuminated TiO<sub>2</sub> catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental*, 53(1), 13-20.
- Batagarawa, S. M., Ajibola, A. K. (2019) Comparative evaluation for the adsorption of toxic heavy metals on to millet, corn and rice husks as adsorbents; *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research*, 8, 119-125.
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon; *Journal of hazardous materials*, 170(1), 127-133.
- Bingham, E., Cohnsen, B., Patty, S. (2001) Toxicology, *John Wiley & Sons*, New York, 2.
- Chardon, W. J., Blaauw, D. (1998) Kinetic Freundlich equation applied to soils with a high residual phosphorus content; *Soil science*, 163, 30-35.
- Dash, R. R., Gaur, A., Balomajumder, C. (2009) Cyanide in industrial wastewaters and its Removal; *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1-11.
- Ebrahim, M. K., Kaan, Y., Nihan, U., Mansur, Z., Reham, M. A. S. (2013) Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA); *Applied Surface Science*, 287, 428-442.
- Erdema, B., Özcana, A., Göka, Ö., Özcan, A. S. (2009) Immobilization of 2,2-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions; *Journal of Hazardous Materials*, 163, 418-426.
- Faghihan, H., Saleh Asheghabadi, A. (2005) The adsorption of ions of cyanide by zeolite Y and its modified forms; *Chemistry and Chemical Engineering of Iran*, 23, 25-32, (In Farsi)
- Farrokhi, M., Yang, J. K., Lee, S. M., Shirzad-Siboni, M. (2013). Effect of organic matter on cyanide removal by illuminated titanium dioxide or zinc oxide nanoparticles; *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11(1), 1-8.
- Feng, Y., Gong, J. L., Zeng, G. M., Niu, Q. Y., Zhang, H. Y., Niu, C. G. (2010) Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents; *Chemical Engineering Journal*, 162, 487-494.
- Ghasemi, N., Rohani, S. (2019). Optimization of cyanide removal from wastewaters using a new nano-adsorbent containing ZnO nanoparticles and MOF/Cu and evaluating its efficacy and prediction of experimental results with artificial neural networks; *Journal of Molecular Liquids*, 285, 252-269.
- Hilson, G., Monhemius, A. J. (2006) Alternatives to Cyanide in the gold mining industry what prospects for the future; *Journal of Cleaner Production*, 14, 1158-1167.
- Hua, J. M., Wei, K. M. and Zheng, Q. (2012). Thermal desorption of mercury from gold-loaded granule activated carbon and its effect on gold elution; *Hydrometallurgy*, 117, 86-92.
- Islam, M., Chandra, M. P., Patel, R. (2011) Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites; *Journal of Hazardous Materials*, 189, 755-763.
- Khodadad, A., Teimoury, P., Abdolahi, M., Samiee, A. (2008). Detoxification of cyanide in a gold processing plant tailings water using calcium and sodium hypochlorite; *Mine Water and the Environment*, 27(1), 52-55.
- Mahvi, A. H., Kiani, G. H. (2012) Evaluation of the performance of the iron nanoparticle resin (Livate FO36) in reducing cyanide from the aqueous medium; *Journal of Health Research*, 7, 146-155, (In Farsi).
- Manar, R., Bonnard, M., Rast, C., Veber A. M. (2011) Ecotoxicity of cyanide complexes in industrially contaminated soils; *Journal of Hazardous Materials*, 197, 369-377.
- Mathias, P. M., Kumar, R., Moyer, J. D., Schork, J. M., Srinivasan, S. R., Auvil, S. R., Talu, O., (1966) Correlation of multicomponent gas adsorption by the dual-site Langmuir model. Application to

- nitrogen/oxygen adsorption on 5A-zeolite; *Industrial & engineering chemistry research*, 35, 2477-2483.
- Mitch, W. A., Gerecke, A. C., Sedlak, D. L. (2003) A N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater; *Water research*, 37, 33-3741.
- Moussavi, G., Khosravi, R. (2010) Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes; *Journal of Hazardous Materials*, 183, 724-730.
- Muir, D. M., Aylmore, M. G. (2006) Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing—issues and impediments; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 14, 1158-1167.
- Naeem, S., Zafar, U. (2009). Adsorption studies of cyanide (CN)<sup>-</sup> on alumina; *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 10, 83-87.
- Nourozi, R., Noorisepehr, M., Zarabi, M. (2015) Cyanide adsorption from aqueous media using hydrothermal synthesized magnetic hydroxyapatite nanoparticles: kinetics and equilibrium equilibrium studies; *Journal of Health and Health*, 5, 275-288, (In Farsi).
- Rahdar, S., Ahmadi, S. (2019) The removal of amoxicillin with ZnO nanoparticles in combination with US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes from aqueous solutions; *Iranian Journal of Health Sciences*, 7, 36-45.
- Ramavandi, B. (2016). Adsorption potential of NH<sub>4</sub>Br-soaked activated carbon for cyanide removal from wastewater; *Indian Journal of Chemical Technology*, 22(5), 183-193.
- Reddad, Z, Gerente, C., Andres, Y., Thibabult, J. F., Le Cloriec, P. (2003) Cadmium and lead adsorption by natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modeling; *Water Research*, 37, 3983–3991.
- Rees, K. L. and Van Deventer, J. S. J. (2000). The mechanism of enhanced gold extraction from ores in the presence of activated carbon; *Hydrometallurgy*, 58(2), 151-167.
- Samarghandi, M. R., Shabanloo, A., Shamsi, KH., Mehr Ali Pour, j., Poureshgh, Y. (2014) Effect of electrophoton process on cyanide removal in the presence of humic Acid interferer from aquatic environment; *Journal of Health*, 4, 293-303, (In Farsi).
- Shirzad-Siboni, M., Samarghandi, M. R., Farrokhi, M., piri dogahe, H., Zarrabi, M., ( 2011). Cyanide removal from aqueous media using iron and copper powder: A study of equilibrium and kinetics; *Journal of Health*, 3, 289-300, (In Farsi).
- Sirianuntapiboon, S., Chuamkaew, C. (2007) Packed cage rotating biological contactor system for treatment of cyanide wastewater; *Bioresource Technology*, 8, 266-272.
- Temkin, M. I. (1940) Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts; *Acta physicochimica URSS*, 12, 327–356.
- Toosi, M. R., Peyravi, M. H., Sajadi, J., Bayani, M. J., Manghabati, H. (2014) Erratum to photocatalytic purification of wastewater polluted by odorant sulfur compounds using titanium oxide in a continuous photoreactor; *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 12, 667-667.
- Valsero, M. H., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., Bayona, J. M. (2013) Removal of cyanide from water by means of plasma discharge technology; *Water Research*, 47, 1701-1707.
- Wahab, M. A., Jellali, S., Jedidi, N. (2010) Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR Analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling; *Bioresource Technology*, 101, 5070–5075.
- World Health Organization, Guidelines for drinking-waterquality, WHO, Geneva, Switzerland, (2006).
- Xue, Y., Houa, H., Zhu, S. (2009) Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag; *Journal of Hazardous Materials*, 162, 391–401.
- Yaz, E. Y., Deveci, H., Alp, I. (2009) Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies; *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1362-1366.
- Yeom, C., Kim, Y. (2016) Purification of oily seawater/wastewater using superhydrophobic nano-silica coated mesh and sponge; *Journal of industrial and engineering chemistry*, 40, 47-53.
- Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Daaskalakis N. (2010) Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against; *Journal of Nanoparticle Research*, 2, 1625-1636.