محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره۷۴، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰ صفحات ۳۸۶ تا ۴۰۱

حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی سیلیکای اصلاحشده با برگ درخت زیتون

معصومه فريبي '؛ محمد رضا رضايي '؛ محمد حسين صيادى *'

۱ کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
 ۲ دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
 ۲ دانشیار گروه محیط زیست، دریافت ۲۰/۰۴/۲۴ منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه میرجند، بیرجند، ایران

چکیدہ:

امروزه گسترش فناوری و توسعهٔ فعالیتهای صنعتی، سبب ورود مقادیر زیادی از آلایندههای مختلف به محیطهای آبی شده است. ترکیبات سیانید از آلایندههای پساب صنایع مختلف به خصوص معادن طلا و نقرهاند که به علت سمی بودن زیاد برای انسان و محیط زیست باید پیش از تخلیه به محیط تصفیه شوند. در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی سیلیکا مطابق روش همرسوبی و استوبر با اندکی تغییر سنتز و با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ اصلاح و قابلیت آن برای حذف سیانید از محلولهای آبی بررسی شد. برای تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتزشده از الگوی پراش پرتو ایکس، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مغناطیس سنج نمونهٔ مرتعش استفاده شد. طرح آزمایش در این پژوهش، در شرایط علیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مغناطیس سنج نمونهٔ مرتعش استفاده شد. طرح آزمایش در این تحقیق به صورت یک عامل در یک زمان بود و تأثیر عوامل PH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیهٔ سیانید بررسی شد. براساس نتایج این پژوهش، در شرایط بهینهٔ 10ه در یک زمان بود و تأثیر عوامل PH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیهٔ سیانید بررسی شد. براساس نتایج این پژوهش، در شرایط میهینهٔ 10ه در یک زمان بود و تأثیر عوامل PH، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیهٔ سیانید بررسی شد. براساس نتایج این پژوهش، در شرایط میونهٔ شد. بررسی مدل های ایزوترمی جذب از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۱۸۹/۰ تبعیت میکند. همچنین بررسی سینتیکی جذب نشان داد که سرعت فرایند جذب یونهای سیانید روی جاذب 204/Sio از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۱۹۸۱، تبعیت میکند. همچنین بررسی سینتیکی جذب نشان داد که سرعت فرایند جذب یونهای سیانید روی جاذب دور خان داد که نانوذرات معناطیسی سیلیکای اصلاح شده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ قابلیت خوبی در جذب آلایندهٔ سیانید در محلولهای آیی دارند.

كليد واژگان: آلودگي آب، برگ درخت زيتون تلخ، بهينهسازي، مدل سينتيك، نانوجاذب مغناطيسي

mh_sayadi@birjand.ac.ir ايميل:

^{*} نویسنده مسئول؛ تلفن: ۰۹۱۲۳۹۵۹۴۵۳

۱. مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب شیرین بهطور نگران کنندهای افزایش یافته است. از مهم ترین عوامل آلودگی آبهای کرهٔ زمین، افزایش جمعیت، صنعتی شدن و کشاورزی در دو قرن اخیر است. خاصیت حلالیت زیاد آب که حلال منحصربهفردی به شمار میرود نیز سبب میشود که آلایندههای بسیاری در آن حل شده و سبب آلودگی آب شوند (Asgari et al., 2014; Sayadi et al., 2019). فاضلابهای صنعتی حاوی مواد شیمیایی مختلفیاند که ممکن است تأثیرات مخربی بر محیط زیست داشته باشند. این فاضلابها بهدلیل داشتن مواد شیمیایی ممکن است تهدیدی جدی برای سلامت انسان و دیگر موجودات زنده باشند و از اینرو باید پیش از رها شدن در محیط زیست کاملاً تصفیه شوند تا سبب ایجاد بیماری های مختلف و آلودگی محیط زیست نشوند. بهدلیل مسئلهٔ کمبود آب، تصفیهٔ فاضلابهای صنایع و غیره، سبب بازیابی آب و استفادهٔ مجدد از آن در کاربریهای مختلف نیز میشود. از اینرو تصفیهٔ فاضلاب پیش از تخلیه در محیط ضروری است Moussavi and Khosravi, 2010; Ghasemi) and Rohani, 2019). تركيبات سيانيددار هم بهطور طبيعى توسط گونەھايى از باكترىھا، قارچھا، بندپایان و جلبکها و هم بهطور مصنوعی از خروجی واحدهای صنعتی مانند صنایع آبکاری، داروسازی، استخراج طلا و نقره، پلاستیکسازی و سموم کشاورزی تولید و وارد محیط زیست می شوند (Dash .(et al., 2009; Ahmadpour et al., 2020 مهمترين اثر سمى سيانيد، مهار آنزيم سيتوكروم اکسیداز و در نتیجه ایجاد اختلال در تنفس سلولی است. سیتوکروم اکسیداز از آنزیمهای مهم بدن است

که اهمیت زیادی در انتقال زنجیرهٔ الکترون میتوکندری (جابهجایی نهایی الکترون در اکسیژن مولکولی) دارد(Kepa et al., 2008 . سیانید با توجه به میل ترکیبی زیاد برای تشکیل با کمپلکسهای فلزی، با آهن سهظرفیتی موجود در ساختار آنزیم سیتوکروم اکسیداز ترکیب می شود و کمپلکس پایدار سیانید آهن را به وجود میآورد که سبب اختلال در کار آنزیم و در نهایت موجب تجمع اسیدلاکتیک و مرگ سلولی ناشی از آنوکسی می شود (Nelson) (2006. با توجه به سمیت سیانید، لزوم حذف و کاهش غلظت سیانید تا حد استانداردهای زیستمحیطی از شیرابهٔ زبالهها و معادن، فاضلاب و پساب صنایع مختلف با استفاده از روشهای مناسب تصفیه ضرورت دارد. تا کنون از روشهای مختلفی برای حذف سیانید استفاده شده است. در دهههای اخیر، توجه زیادی به استفاده از فناوری نانو در تصفیه فاضلاب و حذف آلودگی از منابع آبی نشان داده شده است. برای حذف سیانید بهعنوان آلایندهٔ سمی و خطرناک از آب و فاضلاب، در ایران و جهان تحقیقاتی صورت گرفته است. در روش جذب، سیانید با استفاده از جاذب مناسب از پساب یا محلول آبی جدا می شود. جذب یکی از روشهای متداول حذف آلایندههای مختلف از فاضلابهای صنعتی است (Moussavi and Khosravi, 2010). روش جذب سطحي ساده و دارای انعطاف پذیری زیادی در طراحی و اجراست و به هزینههای عملیاتی زیادی نیاز ندارد (Saleem et al., 2019). جذب سطحی، نوعی فرایند جداسازی است که در آن، مادهٔ جذب شونده توسط جاذب جذب می شود. از آنجا که برایند نیروهای واردشده بر سطح مولکولهای جاذب برخلاف مولکولهای دیگر موجود در تودهٔ جسم صفر نیست، مولکولهای سطحی تمایل

لیتر بود و در مدت زمان ۳۲ ساعت در دمای ۳۰ درجهٔ سانتی گراد جذب صورت گرفت و دادههای جذب مطابق ایزوترم فروندلیچ بودند. تغییرات دما از ۲۰ تا ۵۰ درجهٔ سانتی گراد درنظر گرفته شد و نتایج نشان داد که افزایش دما می تواند سبب افزایش جذب سیانید شود که دلیل آن، کاهش گرانروی محلول و افزایش انتشار مولکولهای سیانید به درون جاذب است (Singh et al., 2017). هدف این پژوهش، بررسى حذف سيانيد توسط نانوذرات مغناطيسي سیلیکای اصلاحشده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ است که جاذبی برای حذف سیانید از محلولهای آبی محسوب میشود. در این پژوهش تأثیر پارامترهای مختلف مانند pH محلول، غلظت اولیه سیانید، زمان تماس و دوز جاذب آزمایش شده است. همچنین ایزوترمها و سینتیکهای جذب بعد از تعیین شرایط مناسب بررسی شد.

۲. مواد و روش ها

پژوهش حاضر، تحقیقی تجربی- آزمایشگاهی است که در آزمایشگاه آلودگیهای محیط زیست دانشکدهٔ منابع طبیعی و محیط زیست دانشگاه بیرجند انجام گرفت.

۲-۱. مواد شیمیایی لازم

مواد استفاده در این آزمایش برای سنتز نانوذرات مغناطیسی سیلیکای اصلاح شده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ شامل نمکهای اولیهٔ کلرید آهن FeCl₂.4H₂O و کلرید آهن FeCl₂.4H₂O ، آمونیاک، تترا اتیل ارتوسیلیکات بودند که از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. برگ درخت زیتون تلخ نیز از محوطهٔ دانشکدهٔ کشاورزی و منابع طبیعی بیرجند تهیه شد. از آب مقطر دوبار تقطیر در

دارند مولکولهای موجود در محلول را که با آنها در (Abdel-Halim et al., تماساند جذب كنند (2003. امروزه به جذب سطحی آلایندههای مختلف مانند آلایندههای آلی و مواد سمی و غیره از آب و فاضلاب توسط نانوذرات که با محیط زیست نیز سازگارند، بسیار توجه شده است. ویژگیهایی مانند بازدهی و ظرفیت زیاد جذب، جداسازی سریع در حجم زیاد محلول، سطح ویژهٔ زیاد، جایگاههای فعال بیشتر، واکنشپذیری بیشتر و پراکنده شدن در محلول آبی، سبب استفادهٔ گستردهٔ نانوذرات در جذب سطحی شده است در واقع نانومواد در مقایسه با اندازهٔ معمولی همان مواد، توانایی جذب و واکنش پذیری (Chi et al., 2012; Zadeh et al., بیشتری دارند ارند (2020. اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت، روشی معمول و رایج برای عاملدار کردن است. مواد پوستهای سیلیکا براساس پایداری شیمیایی شایان توجه و تطبیق پذیری در اصلاح سطح با گروههای -Si OH مناسبترین ذرات برای پوشش در نظر گرفته رZadeh et al., 2021; Sayadi et al., مى شوند (Dwivedi .2017) و همكاران به بررسی حذف سیانید با استفاده از دو نوع جاذب بلوط و بادام پرداختند و شاخصهای مؤثر بر جذب مانند تغییرات pH، دما، غلظت اولیهٔ سیانید، زمان تماس و مقدار جاذب را بررسی کردند. بیشترین ظرفیت جذب برای بلوط ۱۸/۴۵ و برای بادام ۳۲ میلیگرم در گرم بهدست آمد. فرایند جذب توسط بلوط از مدل لانگموير و توسط بادام از ايزوترم فروندليچ تبعيت می کرد (Dwivedi, 2016). Singh و همکاران نیز به بررسی حذف سیانید و فنول از فاضلاب مصنوعی با استفاده از پسماند چغندرقند پرداختند. غلظت اولیهٔ سیانید در این تحقیق ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در

سنتز نمونهها و محلولها استفاده شد.

۲-۲. سنتز نانوذرات مگنتیت روشهای مختلفی برای سنتز نانوذرات مگنتیت وجود دارد که در میان آنها همرسوبی بهدلیل سادگی و كمخطر بودن، پركاربردترين روش توليد نانوذرات مگنتیت محسوب می شود (Wang et al., 2011). در این پژوهش نیز نانوذرات مگنتیت به روش همرسوبی با اندکی تغییر سنتز شدند. در ابتدا ۱/۶۹ گرمFeCl₃. 6H₂O و ۴/۵۹ و FeCl₂ . 4H₂O گرم توزین و در ۱۰۰ میلیلیتر آب مقطر روی دستگاه هات پلیت در دمای ۸۰ درجهٔ سانتی گراد بهمدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول ۱/۵ مولار سدیم هیدروکسید بهصورت قطرهقطره به محلول در حال همزدن اضافه شد. بهطور معمول با افزودن چند قطره سدیم هیدروکسید به محلول، رنگ محلول از نارنجی به سیاه تغییر پیدا میکند که نشاندهندهٔ تشکیل مگنتیت است. محلول دو ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد؛ سپس پودر سیاه با آهنربای خارجی جدا و چند بار با آب مقطر و اتانول شسته شد و بهمدت ۲۴ ساعت در آون قرار گرفت .(Kunzmann et al., 2011)

۲-۳. پوشش دار کردن نانو ذرات مگنتیت با سیلیکا

برای پوشش سیلیکا روی نانوذرات مگنتیت، ۱/۵ گرم از نانوذرات مگنتیت (Fe₃O4) سنتزشده در ۴۰ میلیلیتر اتانول و ۲۰ میلیلیتر آب رقیق شد و ۲ سیسی آمونیاک به آن افزوده شد؛ سپس بهمدت ۳۰ دقیقه بهوسیلهٔ اولتراسونیک پراکنده و یکنواخت شد. محلول بهمدت چهار ساعت توسط همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. ۳ سیسی

تترا اتیل ارتوسیلیکات در ۱۰ میلیلیتر اتانول رقیق شده و به محلول در حال همزدن بهصورت قطرهقطره اضافه شد. در نهایت نانوذرات مغناطیسی سیلیکا بهوسیلهٔ مگنت جدا شده و چند بار با آب شسته شد و ۲۴ ساعت در آون قرار داده شد تا خشک شود (Razak *et al.*, 2018).

۲-۲. اصلاح نانوذرات مغناطیسی سیلیکا با
 خاکستر برگ زیتون

بهمنظور اصلاح نانوذرات مغناطيسي سيليكا با خاکستر برگ زیتون تلخ، ابتدا خاکستر برگ زیتون آماده شد. برای این کار ابتدا برگ زیتون تلخ از درختان محوطهٔ دانشکده جمع آوری و شسته شد و سپس با آب مقطر شستوشو داده شده و در انکوباتور خشک شد. سیس برگهای خشکشده یودر شده و داخل بوتهٔ چینی روی شعله قرار داده شد. در نهایت یودرها در کوره در دمای ۵۰۰ درجهٔ سانتیگراد به مدت ۵ ساعت به خاکستر تبدیل شد. برای تهیهٔ نانوذرات مغناطیسی سیلیکای اصلاحشده با خاکستر، ابتدا خاکستر با آب مقطر شسته شد تا ناخالصیهای آن حذف شود و سپس با اسید هیدروکلریدریک ۰/۰۰۱ مولار شسته شد تا نمکهای رسوبکرده در حفرههای آن حذف شوند. در نهایت خاکستر دوباره با آب مقطر شسته شد تا اسید آن حذف شود. خاکستر شستهشده بهمدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۸۵ درجهٔ سانتی گراد قرار داده شد تا ناخالصی های آلی آن تبخیر شود و پس از آن در اسید نیتریک ۱ مولار بهمدت ۵ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. در نهایت این خاکستر تهیهشده و نانوذرات مغناطیسی سیلیکای سنتزشده به نسبت ۱:۱ با هم مخلوط شدند.

ارزیابی حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی...

بهینهسازی غلظت سیانید	بهینهسازی مقدار جاذب	بهینهسازی زمان تماس	بھینەسازى pH	مشخصات آزمایشها
۵	۵	۵	۳، ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱	pH
۴۵	40	۱۰ تا ۱۲۰	40	زمان تماس (دقیقه)
٣٠	۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۲۵۰ و ۱۰۰۰	۵۰۰	۵۰۰	مقدار جاذب (میلیگرم بر لیتر)
۱۰، ۲۵، ۵۰، ۵۰ ۷۵ و ۱۰۰	٢۵	٢۵	٢۵	غلظت سیانید (میلیگرم بر لیتر)

جدول ۱- مشخصات آزمایشهای بهینهسازی جذب سیانید با نانوذرات Fe3O4/SiO2 اصلاح شده

۲-۵. شناسایی و تعیین ویژگیهای نانوذرات

سنتزشده

برای تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتزشده از الگوی پراش پرتو ایکس مدل Rigaku MiniFlex (XRD) 600 (XRD)، طيفسنج مادون قرمز تبديل فوريه Shimadzo, FT_IR1650 مدل (FT-IR) Spectrophotometer)، ميكروسكوپ TE-SCAN, الكترونى روبشى مدل SEM)MIRA3) و مغناطيسسنج نمونه مرتعش مدل VSM) Lake Shore7403) استفاده شد.

۲-۶. طراحي آزمايشها

این پژوهش، تحقیقی بنیادی-کاربردی است. همهٔ آزمایشها در آزمایشگاه مرکزی آلودگیهای محیط زیست دانشکدهٔ منابع طبیعی و محیط زیست دانشگاه بیرجند در سیستمی ناپیوسته در دمای محیط صورت گرفت. طراحی آزمایشها بهصورت یک عامل در یک زمان بود و تأثیر پارامترهای pH محلول، مدت زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اوليهٔ آلايندهٔ مورد نظر بر مقدار حذف سیانید از آب بررسی و مقادیر بهینهٔ آنها تعيين شد (جدول ۱).

در این تحقیق برای محاسبهٔ درصد حذف سیانید از

 $\%R = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right] \times 100$ رابطهٔ ۲ نیز برای تعیین ظرفیت جذب یا ظرفیت تعادلی نانوجاذب سنتزشده به کار گرفته شد.

(رابطهٔ۲)

 $q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right] \times 100$

رابطهٔ ۱ استفاده شد:

(رابطهٔ ۱)

در این رابطهها qe مقدار یونهای سیانید جذب شده بهازای واحد وزن جاذب، Co غلظت اولیهٔ یون های سیانید در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر، Ce غلظت تعادلی یونهای سیانید در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر، v حجم محلول برحسب لیتر و m جرم جاذب برحسب گرم است. ۲-۷. ایزو ترمهای جذب

تعداد زیادی مدل ایزوترم تعادلی برای بررسی رفتار جاذب وجود دارد. در این پژوهش پس از بهینهسازی شرایط حذف سیانید، از ایزوترمهای جذب مدل لانگمویر و فروندلیچ برای تجزیهوتحلیل دادهها استفاده شد.

۲-۷-۱. ایزو ترم مدل لانگمویر

در مدل لانگمویر جذب به صورت تک لایه است و

محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره۷۴، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

روی سطوحی با انرژی یکسان انجام می گیرد. معادلهٔ خطی مدل لانگمویر بهصورت رابطهٔ ۳ است (Langmuir, 1916).

(رابطهٔ ۳)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

در این رابطه، Ce غلظت تعادلی سیانید در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر، qe مقدار سیانید جذب شده به ازای وزن جاذب یا همان ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، qm بیشینه یا بیشترین ظرفیت جذب سطحی برحسب میلی گرم بر گرم و kL ثابت لانگمویر است.

۲-۷-۲. ايزوترم مدل فروندليچ

اساس این مدل برخلاف ایزوترم لانگمویر، جذب چندلایهای و غیریکنواخت مادهٔ جذبشونده روی جاذب است. مطابق این مدل، انرژی جذب با افزایش پوشش سطح کاهش مییابد و این ناشی از ناهمگن بودن و غیریکنواخت بودن سطح جاذب است (Zhang et al., 2016).

فرم خطى معادلة فروندليچ بهصورت رابطة ۴ است (Freundlich, 1906).

> (رابطهٔ ۴) Log q_e = Log K_f + $\frac{1}{n}$ Log C_e

در این معادله qe مقدار مادهٔ جذب شده در واحد وزن جاذب برحسب میلی گرم بر گرم، Ce غلظت مادهٔ جذب شده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل برحسب میلی گرم بر لیتر و Kf و n ثابت های ایزوترم فروندلیچ هستند.

ایزوترم تمکین با هدف در نظر گرفتن تأثیر فعل و انفعالات مادهٔ جذبشونده بر فرایند جذب است. در

واقع در ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ، تأثیر فعل و انفعالات مادهٔ جذبشونده در فرایند جذب مطرح نشده بود؛ بنابراین مدل تمکین بهمنظور بررسی این عامل در نظر گرفته و شناخته شد. فرم خطی ایزوترم تمکین بهصورت رابطهٔ ۵ است فرم حطی ایزوترم تمکین بهصورت رابطهٔ ۵ است

(رابطهٔ ۵)

 $q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e$

در این رابطه q_e مقدار یونهای جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، B_T ثابت تمکین (پارامتری مربوط به گرمای جذب) بر حسب ژول بر مول، K_T ثابت جذب تعادلی تمکین (ثابت پیوندی در تعادل) بر حسب میلی گرم بر لیتر و Ce غلظت تعادلی یونهای سیانید در محلول بر حسب میلی گرم بر گرم است.

 $-\Lambda$. مطالعات سینتیک جذب

تحقیقات سینتیک جذب به منظور درک بهتر سازوکار جذب، بررسی سرعت فرایند جذب و حرکتشناسی یونهای جذب شونده استفاده می شود. یکی از مهم ترین عوامل در طراحی سیستمهای جذب برای تعیین زمان بهینهٔ فرایند و بررسی سرعت جذب، سینتیک واکنش است. در واقع از سینتیک جذب به عنوان مدلی برای بر آورد مقدار جذب با زمان استفاده می شود. خواص فیزیکی و شیمیایی مادهٔ جاذب بر سینتیک واکنش تأثیر می گذارد و انتقال ذرات جذب شونده در واحد زمان را بررسی می کند ذرات جذب شاه در واحد زمان را بررسی می کند

در این پژوهش، مدلهای سینتیک شبه مرتبهٔ اول و دوم بررسی شد. فرم خطی سینتیک شبه درجهٔ اول و شبه درجهٔ دوم بهصورت رابطههای ۶ و ۷ است.

صفحه ۳۹۱

ارزیابی حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی...



شكل ۱- الگوی XRD نانوذرات Fe3O4/SiO2 اصلاح شده

(رابطهٔ ۶): $tlog(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}$ (رابطهٔ ۷) $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$ در این رابطهها، q_e برابر است با مقدار سیانید

جذب شده در حالت تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، qt مقدار سیانید جذب شده در زمان t برحسب میلی گرم بر گرم، $\mathbf{k_{29}k_{1}}$ ثابت های سرعت تعادلی سینتیک درجهٔ اول و دوم هستند.

۳. نتايج و بحث

۳-۱. مشخصه یابی نانو کامپوزیت

سنتزشده

۲−۱−۱. تعیین ساختار Fe₃O₄/SiO₂ توسط

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) شکل ۱ الگوهای XRD نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂ اصلاحشده با زیتون را نشان میدهد. همانطور که

ملاحظه می شود این کامپوزیت دارای ساختار کریستالی است که پیکهای ۲۵ برابر با ۳۰/۴۷۰۰، ۳۵/۷۶۱۰، ۴۳/۴۶۵۰، ۵۷/۳۷۰ و

ورات Fe_3O_4 است که به تنوذرات Fe_3O_4 است که بهترتیب مربوط به سطوح (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۰) (۵۱۱) و (۴۴۰) بوده که بازتاب ساختار (Chi *et al.*, 2012) بوده که بازتاب ساختار (Chi *et al.*, 2012) محینین پیک در نانوذرات Fe_3O_4 است که (SiO2 است که نانوذرات Fe_3O_4 است که بیانگر این است که نانوذرات Fe_3O_4 با پوستهٔ SiO_2 (Mortazavi با پوستهٔ Fe_3O_4 با پوستهٔ SiO_2 آمورف پوشیده شده است -Fe_3O_4 المت (Mortazavi است که نانوذرات Fe_3O_4 با پوستهٔ 2012) (Mortazavi امورف پوشیده شده است -Fe_3O_4)

Fe₃O₄/SiO₂ با مشخصه یابی نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ با

استفاده از طیف مادون قرمز (FT-IR) به کمک این روش می توان گروه های عاملی و همچنین مولکول های آلی را شناسایی کرد. طیف سنج مادون قرمز TT-IR نسبت به طیف سنج معمولی مادون قرمز IR، سرعت بیشتر، تکرارپذیری بهتر و اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج ایزین نشان می دهد که پیک های ۲۰۳ و ارتعاشات پیوندی موجود در محدودهٔ ۱۶۳۸ و ¹

محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره۷۴، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰



شكل ۲- طيف FT- IR نانوكامپوزيت Fe3O4/SiO2 اصلاحشده



شكل ٣- الگوى VSM مربوط به نانوكامپوزيت Fe3O4/SiO2 اصلاحشده



شكل ۴- تصوير SEM از نانوكامپوزيت Fe3O4/SiO2 اصلاحشده

al., 2012). باندها در ۱۰۹۳ و ¹⁻۹۴۴ cm بهترتیب بیانگر ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si و باند ⁻cm ۱۸۹۷ نیز مربوط به ارتعاش متقارن Si-O-Si است

مربوط به ارتعاش گروههای کربوکسیلات است (Hussaini *et al.*, 2005). پیک ¹⁻۴۶۶cm به ارتعاش پیوند Fe-O اشاره دارد (Esmaeilpour *et*

صفحه ۳۹۳

ارزیابی حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی...



شکل ۵- تأثیر PH بر مقدار جذب یونهای سیانید توسط نانوذرات Fe3O4/SiO2 اصلاحشده



شکل ۶- تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب یونهای سیانید توسط نانوذرات Fe3O4/SiO2 اصلاحشده

است که در حضور میدان مغناطیسی رفتاری سوپر پارامغناطیس از خود نشان میدهد. هیچ اثر یا پدیدهٔ پسماند مغناطیسی نیز در تصویر دیده نمیشود. همچنین بیشترین درجهٔ اشباعشدگی مغناطیسی محینین بیشترین درجهٔ اشباعشدگی مغناطیسی (Zhang *et al.*, 2015; Farzad and Veisi, 2018)

۲−۱−۳. تعیین مشخصات Fe₃O₄/SiO₂ توسط

ميکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویر SEM نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂ اصلاحشده با زیتون در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصویر ساختار هسته- پوستهٔ Fe₃O₄/SiO₂ با خواص (Sayadi *et al.*, 2017). پیک مشاهدهشده در ناحیهٔ ^{۲-}۶۳۳ cm به ارتعاش کششی متقارن پیوند Si-O-Fe تعلق دارد (Saleh, 2015). این نتایج نشاندهندهٔ قرارگیری موفقیتآمیز SiO₂ روی Fe₃O₄

۲-۱-۳. آنالیز VSM مربوط به نانو کامپوزیت
 Fe3O4/SiO2
 شکل ۳ خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت
 Fe3O4/SiO2

VSM را نشان میدهد. براساس این آنالیز نانوکامپوزیت سنتزشده دارای خواص مغناطیسی نرم

صفحه ۳۹۴

محيط زيست طبيعي، منابع طبيعي ايران، دوره ٧۴، شماره ٢، تابستان ١۴٠٠



شکل ۷- تأثیر مقدار جاذب بر مقدار جذب یونهای سیانید توسط نانوذرات Fe₃O4/SiO2 اصلاحشده



غلظت اولیه سیانید(میلی گرم بر لیتر)

شكل A- تأثير غلظت اوليهٔ سيانيد بر مقدار حذف آن توسط نانوذرات Fe₃O₄/SiO₂ اصلاح شده

pH محلول، جذب سیانید توسط جاذب کاهش یافت، محلول، جذب سیانید توسط جاذب کاهش یافت، بهطوری که بیشترین جذب سیانید در ۵ =pH غلظت اولیهٔ سیانید ۲۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان تماس ۴۵ جاذب ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان تماس ۴۵ مای بیشتر از ۵ مقدار جذب بهطور چشمگیری کاهش یافت و کمترین مقدار حذف در ۲۱=pH اتفاق افتاد. بنابراین ۵ =pH بهعنوان Hf بهینه در نظر گرفته شد و آزمایشهای دیگر در این Hf انجام انجام گرفت. تأثیر پارامتر Hf در پژوهشهای صورت گرفته دربارهٔ جذب سیانید از محلولهای آبی توسط مورفولوژیکی از Fe₃O₄ و SiO₂ خالص را با اندازهٔ متوسط ۳۴–۲۱ نانومتر نشان می دهد که بیانگر (Farooghi *et al.*, یوشش موفقیت آمیز است (Farooghi *et al.*, 2018) 2018. ۳–۲. بررسی تأثیر عوامل مختلف بر جذب یونهای سیانید از محلولهای آبی ۲–۳ . بررسی اثر pH محلول بر مقدار جذب یونهای سیانید یونهای سیانید ۵ تأثیر عامل ال بر مقدار جذب PH محلول است. شکل ۵ تأثیر عامل PH را بر بازده حذف سیانید توسط نانوکامپوزیت مگنتیت- سیلیکا

ارزیابی حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی...



شکل ۹- ایزوترمهای لانگمویر(آ)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) برای جذب سیانید توسط نانوذرات Fe3O4/SiO2 اصلاح شده

	زوترم تمكين	يا	ايزوترم فروندليچ		ايزوترم لانگموير			
Кт	Вт	\mathbb{R}^2	Kf	Ν	R ²	KL	qm	R ²
•/510	•/• ٣٢	۰/۷۰۶	١٨/٩٨٩	٣/۵٩٣	• /٧٣۵	۵/۱۱۹	48/011	•/٩٨١

جدول ۲- ضرایب ثابت و همبستگی مدلهای ایزوترمی در جذب سیانید

شکل ۶ تأثیر عامل زمان تماس را بر حذف سیانید در شرایط غلظت اولیهٔ ۵۰ میلی گرم بر لیتر سیانید، مقدار جاذب ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر نانوذرات و pH بهینه در دمای محیط نشان می دهد. مطابق شکل در ابتدای فرایند، سرعت جذب زیاد است و سپس با گذشت زمان بازده جذب تقریباً ثابت می شود. در ۳۰ دقیقهٔ نخست فرایند، بیشترین بازده حذف مشاهده شد که ۶۹ درصد بود و پس از این زمان، افزایش چشمگیری در مقدار حذف صورت نگرفت و روند کیانی و محوی دربارهٔ حذف سیانید توسط نانوذرات آهن نشان داد که بیشترین جذب سیانید در ۹/۵ pH = اتفاق افتاد (Kiani and Mahvi, 2014). قاسمی و روحانی در پژوهشی در زمینهٔ حذف سیانید با استفاده از نانوذرات اکسید روی و MOF/Cu بیان داشتند که بیشترین جذب سیانید در ۶ =pH صورت گرفت (Ghasemi and Rohani, 2019). ۳-۲-۲. بررسی اثر زمان تماس بر بازده حذف سیانید

صفحه ۳۹۶



شکل ۱۰– سینتیک شبه درجهٔ اول (آ) و سینتیک شبه درجهٔ دوم (ب) در جذب سیانید توسط نانوکامپوزیت Fe3O4/SiO2 اصلاح شده

سینتیک شبه درجهٔ دوم			سینتیک شبه درجهٔ اول			
K2	q_{e}	R ²	K ₁	$q_{\rm m}$	R ²	
•/••١٩۶	8./24	٠/٩٩١	• / • ٣٢	٩/٨٣	•/۶۷۳۱	

جدول ۳- ضرایب ثابت و همبستگی مدلهای سینتیکی جذب سیانید

از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تا ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار حذف از ۰/۰۴۳ به ۸۰ درصد افزایش یافت، زيرا تعداد مكانهاي فعال براي جذب افزايش يافت که این موضوع ممکن است بهدلیل بیشتر شدن برخوردها بین جاذب و یونهای آلاینده و در نتیجه چسبیدن آلایندهٔ بیشتر به جاذب باشد. اما این روند تا حدی ادامه می یابد و پس از آن با افزایش مقدار جاذب، تغییر چشمگیری در مقدار حذف سیانید مشاهده نمی شود. افزون بر این باید در نظر داشت که افزایش جاذب تا جایی سودمند است که هزینهبر نباشد و سبب افزایش کدورت محلول نشود. در تحقيق Nourozi و همكاران دربارهٔ اثر حذف سيانيد با استفاده از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۸ گرم بر لیتر، بازده جذب از ۴۶ تا ۹۹ درصد افزایش داشت Allahabadi .(Nourozi *et al.*, 2015) و همكاران نیز اثر حذف سیانید با استفاده از نانوذرات آهن را بررسی کردند و دریافتند که با افزایش جاذب به مقدار ۱ گرم بر لیتر، بازده حذف افزایش می یابد .(Allahabadi et al., 2019)

حذف تقریباً ثابت شد. با افزایش زمان تماس، جایگاههای فعال جاذب و یونهای موجود در محلول فرصت بیشتری برای تماس با یکدیگر دارند و این جایگاههای فعال با گذشت زمان اشغال میشوند؛ بنابراین پس از گذشت مدت زمانی از شروع واکنش مقدار جذب ثابت میشود و تقریباً به تعادل میرسد که در این آزمایش بیشترین بازده حذف در ۳۰ دقیقه اول از شروع فرایند صورت گرفت و پس از آن روند حذف بهطور تقریبی ثابت شد. در پژوهش Jauto و منعتی با استفاده از کربن فعال اصلاح سطحشده با منعتی با استفاده از کربن فعال اصلاح سطحشده با اسید پرداخته شد و زمان بهینهٔ این پژوهش ۳۰ دقیقه بهدست آمد که با تحقیق حاضر مطابقت دارد (Jauto *et al.*, 2019).

۳-۳- بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده حذف
 سیانید

تأثیر مقدار جاذب در فرایند جذب سیانید توسط نانوذرات سنتزشده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار جاذب

صفحه ۳۹۷

۳–۲–۴. بررسی اثر غلظت اولیهٔ سیانید بر بازده حذف سیانید

همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود در شرایط بهینه (PH=4، مدت زمان ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر) با افزایش غلظت یون های سیانید، کارایی حذف آن کاهش می یابد. مطابق شکل ۸ مشخص شد که با افزایش غلظت اولیهٔ سیانید از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، کارایی حذف آن از ۹۳ درصد به ۳۲ درصد کاهش پیدا کرد. Asgari و همکاران در پژوهشی دربارهٔ حذف سیانید با استفاده از پوست تخم مرغ دربارهٔ حذف سیانید با استفاده از پوست تخم مرغ مرغ میلی گرم بر لیتر، بازده حذف افزایش می یابد، ولی مقادیر بیشتر سیانید سبب کاهش بازده حذف می شود (Asgari *et al.*, 2015).

۳–۳. بررسـی ایزوترمهـای جـذب در فراینـد

جذب سيانيد

در این تحقیق، دادههای تعادلی جذب توسط ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. نتایج تحقیق در شکل ۹ نشان داده شده است. ضرایب همبستگی و ضرایب ثابت ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نیز در جدول ۲ ارائه شده است. مقایسهٔ ضرایب همبستگی حاصلشده از شده است. مقایسهٔ ضرایب همبستگی حاصلشده از برای تطبیق ایزوترمهای بررسیشده و دادههای برای تطبیق ایزوترمهای بررسیشده و دادههای مدلهای ایزوترمهای جذب نشان داد که ضرایب همبستگی خوبی با ایزوترم لانگمویر دارند که مقدار آن ۹۸۶/۱۰ حاصل شد. برای ایزوترمهای فروندلیچ و تمکین این مقدار بهترتیب ۲۵۳/۱ و ۹۵/۱۰ است.

ايزوترم لانگموير بيان ميكند كه جذب بهصورت تکلایه است و سطح جاذب دارای مکانهایی با انرژی برابر است و هر مولکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص دارد. در پژوهش Shirzad Siboni و همکاران دربارهٔ حذف سیانید با استفاده از پودر آهن و مس، دادههای تعادلی جذب سیانید از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می کرد که با یافتههای این تحقیق مطابقت دارد (Shirzad Siboni et al., 2011). نتايج تحقيقات Gupta و همكاران دربارهٔ حذف سیانید با استفاده از کربن فعال تهیهشده از باگاس نیشکر نشان داد که دادههای ایزوترم تعادلی جذب سیانید با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد که مشابه نتايج حاصل شده است(Gupta et al., 2012) . در تحقيق Allahabadi و همكاران، جذب سيانيد با استفاده از نانوذرات آهن از مدل ایزوترمی لانگمویر با ضریب رگرسیون بیش از ۹۵ درصد پیروی کرد و حداکثر ظرفیت جذب برای سیانید ۲۵/۶۳ میلی گرم بر گرم بهدست آمد که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (Allahabadi *et al.*, 2019) دارد

۳-۴. بررسی سینتیک حذف سیانید

سینتیک جذب به منظور تعیین مدلی برای برآورد مقدار جذب با زمان استفاده می شود و برای درک بهتر دینامیک جذب یون های سیانید روی سطح جاذب، سینتیک جذب را بررسی می کنند. در شکل ۱۰ نمودار حاصل از برازش داده های تعادلی جذب سیانید با مدل های سینتیک شبه درجهٔ اول و دوم آورده شده است. در جدول ۳ ضرایب ثابت و همبستگی این مدل ها نیز ارائه شده است. با توجه به اطلاعات به دست آمده از نمودارهای سینتیکی و مشاهدهٔ ضرایب همبستگی آنها می توان نتیجه گرفت که جذب سیانید توسط نانوذرات مغناطیسی

از خود نشان می دهد. تصویر SEM از نانو کامیوزیت سنتزشده، ساختار هسته- يوستهٔ Fe₃O₄/SiO₂ با خواص مورفولوژیکی از Fe₃O4 و SiO₂ خالص را نشان مىدهد كه بيانگر پوشش موفقيتآميز است. نتایج آزمایشها نشان داد که در شرایط بهینهٔ نانوكامپوزيت مغناطيسي سيليكاي اصلاحشده با خاکستر برگ زیتون تلخ توانایی زیادی در حذف سیانید از محیط آبی دارد. تجزیهوتحلیل مدلهای ايزوترمي لانگموير، فروندليچ و تمكين در فرايند جذب نشان داد که دادههای جذب سیانید از محلولهای آبی با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. همچنین نتایج بررسی سینتیکهای جذب نشان داد که جذب سیانید از سینتیک شبه درجهٔ دو با ضریب همبستگی پیروی میکند. بهطور کلی نتایج این پژوهش بیان داشت که نانوکامپوزیت مغناطیسی سیلیکای اصلاحشده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ، جاذبی بهنسبت کارامد و مؤثر در حذف یونهای سیانید از آب است.

References

Abdel-Halim, S.H., Shehata, A.M.A., El-Shahat, M.F., 2003. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. Water Research 3 (7), 1678-1683.

Ahmadpour, N., Sayadi, M.H., Sobhani, S., Hajiani, M., 2020. A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe2O4@ TiO2/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution. Journal of Cleaner Production 268, 122023.

Allahabadi, A., Rahmani Sani, A., Saghi, M., Behrozikhah, H., Sadeghi, S., Behrouzikhah, M., 2019. Removal of Cyanide from Hazardous Waste by Iron Nanoparticles. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences 26(1), 63-71. سیلیکای اصلاحشده از مدل سینتیکی شبه درجهٔ دوم پیروی میکند و ضریب همبستگی آن ۰/۹۹۱ است. نتایج پژوهش Pirmoradi و همکاران در حذف سیانید با استفاده از نانوکریستال اکسید روی پوشش دادهشده با نیکل اکسید نشان داد که حذف سیانید از مدل سینتیک شبه درجهٔ دوم با مقدار ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ پیروی میکند Pirmoradi *et*. *al.*, 2017)

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی مگنتیت به روش همرسوبی با اندکی تغییر سنتز و مطابق روش استوبر با سیلیکا پوششدار شد. قلههای نمایانشده در آنالیز XRD نانوذرات سنتزشده بیانگر این است که نانوذرات 4RO نانوذرات مورف پوشیده که نانوذرات 4EsO با پوستهٔ SiO آمورف پوشیده شده است. نتایج آنالیز VSM نانوکامپوزیت -Fe₃O4 شده است. نتایج آنالیز SiO نانوکامپوزیت -SiO SiO₂ اصلاحشده نشان داد که نانوکامپوزیت سنتزشده دارای خواص مغناطیسی نرم است که در

Asgari, G., Ramavandi, B., Sahebi, S., 2014. Removal of a cationic dye from wastewater during purification by Phoenix dactylifera. Desalination and Water Treatment 37-39(52), 7354-7365.

Asgari, G., Seid Mohammadi, A., shabanlo, A., MehrAliPour, J., 2015. Removal of cyanide by eggshell as low-cost adsorbent. Pajouhan Scientific Journal 11(3), 52-59.

Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Tu, J., Zhao, L., Li, N., Li, X., 2012. Synthesis of Fe3O4@ SiO2–Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. Journal of Colloid and Interface Science 383 (1), 96-102.

Dash, R. R., Balomajumder, C., Kumar, A., 2009. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. Chemical

Archive of SID.ir

صفحه ۳۹۹

ارزیابی حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی...

Engineering Journal 146(3), 408-413.

Dwivedi, N., Balomajumder, C., Mondal, P., 2016. Comparative investigation on the removal of cyanide from aqueous solution using two different bioadsorbents. Water Resources and Industry 15, 28-40.

Esmaeilpour, M., Sardarian, A.R., Javidi, J., 2012. Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe3O4@ SiO2 nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1, 1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions. Applied Catalysis A: General 445, 359-367.

Farooghi, A., Sayadi, M. H., Rezaei, M. R., Allahresani, A., 2018. An efficient removal of lead from aqueous solutions using FeNi3@ SiO2 magnetic nanocomposite. Surfaces and Interfaces 10, 58-64.

Farzad, E., Veisi, H., 2018. Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles coated with polydopamine as a novel magnetite reductant and stabilizer sorbent for palladium ions: synthetic application of Fe₃O₄/SiO₂@ PDA/Pd for reduction of 4-nitrophenol and Suzuki reactions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 60, 114-124.

Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. The journal of Physical Chemistry 57, 385470.

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.

Gupta, N., Balomajumder, C., Agarwal, V.K., 2012. Adsorption of cyanide ion on pressmud surface: A modeling approach. Chemical Engineering Journal 191, 548-556.

Hosseini, R., Sayadi, M.H., Shekari, H., 2019. Adsorption of nickel and chromium from aqueous solutions using copper oxide nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic modeling, and thermodynamic studies. Avicenna Journal of Environmental Health Engineering 6(2), 66-74.

Hussaini, S. F., Farhadi, A., Wakili, N., 2005.Infrared spectrophotometry and its application in medicine. Research in Medicine 29(4), 379-386. (In Persian).

Jauto, A.H., Memon, S.A., Channa, A., Khoja, A.H., 2019. Efficient removal of cyanide from industrial effluent using acid treated modified surface activated carbon. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 1-10.

Kepa, U., Stanczyk-Mazanek, E., Stepniak, L., 2008. The use of the advanced oxidation process in the ozone+ hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. Desalination 223(1-3), 187-193.

Kiani, G.H., Mahvi, A.H., 2014. Removing Cyanide from Aqueous Solutions using Iron Nano Particle Resin (Lewatit FO36). Tolooebehdasht 12(4), 104-112.

Kunzmann, A., Andersson, B., Vogt, C., Feliu, N., Ye, F., Gabrielsson, S., Krug, H., 2011. Efficient internalization of silica-coated iron oxide nanoparticles of different sizes by primary human macrophages and dendritic cells. Toxicology and Applied Pharmacology 253(2), 81-93.

Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids part I solids. Journal of the American Chemical Society 38, 2221-2295.

Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M., Khojasteh, H., Amiri, O., Ghoreishi, S. M., 2017. Green synthesis of magnetic Fe3O4/SiO2/HAp nanocomposite for atenolol delivery and in vivo toxicity study. Journal of Cleaner Production 168, 39-50.

Moussavi, G., Khosravi, R., 2010. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. Journal of Hazardous Materials 183(1-3), 724-730.

Nelson, L., 2006. Acute cyanide toxicity: mechanisms and manifestations. Journal of

محيط زيست طبيعي، منابع طبيعي ايران، دوره ٢۴، شماره ٢، تابستان ١۴٠٠

Emergency Nursing 32(4), S8-S11.

Nourozi, R., NooriSepehr, M., Zarrabi, M., 2015. Adsorption of Cyanide from Aqueous Solutions Using Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method: Equilibrium and Kinetic Study. Journal Health 5 (4), 275-288.

Pirmoradi, M., Hashemian, S., Shayesteh, M.R., 2017. Kinetics and thermodynamics of cyanide removal by ZnO@ NiO nanocrystals. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 27(6), 1394-1403.

Razak, N.F.A., Shamsuddin, M., Lee, S.L., 2018. Adsorption kinetics and thermodynamics studies of gold (III) ions using thioctic acid functionalized silica coated magnetite nanoparticles. Chemical Engineering Research and Design 130, 18-28.

Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., McKay, G., 2019. Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. Biomass Conversion and Biorefinery 9(4), 775-802.

Saleh, T.A., 2015. Mercury sorption by silica/carbon nanotubes and silica/activated carbon: a comparison study. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua 6 (8), 892-903.

Sayadi, M. H., Siami, M., Esmailpour, M., Hajiani, M., 2017. The efficiency of biosynthesis silica nanoparticles at removal of heavy metals Cr and Cu from aqueous solutions. Journal of Birjand University of Medical Sciences 24 (1), 36-49. (In Persian).

Sayadi, M.H., Rashki, O., Shahri, E., 2019. Application of modified Spirulina platensis and Chlorella vulgaris powder on the adsorption of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering 7(3), 103169.

Shekari, H., Sayadi, M. H., Rezaei, M. R., Allahresani, A., 2017. Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. Surfaces and Interfaces 8, 199-205. Shirzad Siboni, M., Samarghandi, M., Farrokhi, M., Piri Dogahe, H., Zarrabi, M., 2011. Removal of Cyanide from Aquatic Solution by Using of Iron and Copper Powder: Equilibrium and Kinetic Study. Iranian Journal of Health & Environment 4(3), 289-300.

Singh, N., Balom A., Jumder, C., 2017. Biosorption of Phenol and Cyanide from Synthetic/Simulated Wastewater by Sugarcane Bagasse-Equilibrium Isotherm and Kinetic Analyses. Water Conservation Science and Engineering 2 (1), 1-14.

Tempkin, M.I., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Physicochimica USSR 12, 327-356.

Wang, Z., Zhu, S., Zhao, S., Hu, H., 2011. Synthesis of core–shell Fe₃O₄@ SiO₂@ MS (M= Pb, Zn, and Hg) microspheres and their application as photocatalysts. Journal of Alloys and Compounds 509 (24), 6893-6898.

Zadeh, R.J., Sayadi, M.H., Rezaei, M.R., 2021. Synthesis of Thiol modified magMCM-41 nanoparticles with rice husk ash as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for the removal of herbicides. Journal of Environmental Chemical Engineering 9(1), 104804.

Zadeh, R.J., Sayadi, M.H., Rezaei, M.R., 2020. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by modified magnetic nanoparticles with amino functional groups. Journal of Water and Environmental Nanotechnology 5, 147-156.

Zhang, Q., Maddukuri, N., & Gong, M., 2015. A direct and rapid method to determine cyanide in urine by capillary electrophoresis. Journal of Chromatography A 1414, 158-162.

Zhang, Q., Teng, J., Zou, G., Peng, Q., Du, Q., Jiao, T., Xiang, J., 2016. Efficient phosphate sequestration for water purification by unique sandwich-like MXene/magnetic iron oxide nanocomposites. Nanoscale 8(13), 7085-7093.