

## حذف سیانید از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی سیلیکای اصلاح شده با برگ درخت زیتون

معصومه فریبی<sup>۱</sup>؛ محمد رضا رضایی<sup>۲</sup>؛ محمد حسین صیادی<sup>۲\*</sup>

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

(تاریخ دریافت ۰۰/۰۴/۲۴-تاریخ پذیرش ۰۰/۰۷/۱۰)

### چکیده:

امروزه گسترش فناوری و توسعه 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 استور 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 سنتز شده از الگوی پراش پرتو ایکس، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مغناطیس‌سنج نمونه 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 اولیه سیانید بررسی شد. براساس نتایج این پژوهش، در شرایط بهینه  $pH=5$ ، مقدار جاذب ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید، ۸۱/۴۱ درصد این ماده حذف شد. بررسی مدل‌های ایزوترمی جذب از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۸۱ تبعیت می‌کند. همچنین بررسی سینتیکی جذب نشان داد که سرعت فرایند جذب یون‌های سیانید روی جاذب  $Fe_3O_4/SiO_2$  برازش بهتری با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارد. این تحقیق نشان داد که نانوذرات مغناطیسی سیلیکای اصلاح شده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ قابلیت خوبی در جذب آلاینده سیانید در محلول‌های آبی دارند.

**کلید واژگان:** آلودگی آب، برگ درخت زیتون تلخ، بهینه‌سازی، مدل سینتیک، نانوجاذب مغناطیسی

## ۱. مقدمه

که اهمیت زیادی در انتقال زنجیره 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 می‌شود 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 می‌شود (Nelson, 2006). با توجه به سمیت سیانید، لزوم حذف و کاهش غلظت سیانید تا حد استانداردهای زیست‌محیطی از شیرابه 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 آلاینده 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 می‌شود. جذب یکی از روش‌های متداول حذف آلاینده‌های مختلف از فاضلاب‌های صنعتی است (Moussavi and Khosravi, 2010). روش جذب سطحی ساده و دارای انعطاف‌پذیری 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، ماده جذب‌شونده توسط جاذب جذب می‌شود. از آنجا که برآیند نیروهای وارد شده بر سطح مولکول‌های جاذب برخلاف مولکول‌های دیگر موجود در توده جسم صفر نیست، مولکول‌های سطحی تمایل

امروزه آلودگی منابع آب شیرین به‌طور نگران‌کننده‌ای افزایش یافته است. از مهم‌ترین عوامل آلودگی آب‌های کره 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 بیماری‌های مختلف و آلودگی محیط زیست نشوند. به‌دلیل مسئله کمبود آب، تصفیه فاضلاب‌های صنایع و غیره، سبب بازیابی آب و استفاده مجدد از آن در کاربری‌های مختلف نیز می‌شود. از این‌رو تصفیه فاضلاب پیش از تخلیه در محیط ضروری است (Moussavi and Khosravi, 2010; Ghasemi and Rohani, 2019). ترکیبات سیانیددار هم به‌طور طبیعی توسط گونه‌هایی از باکتری‌ها، قارچ‌ها، 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 می‌شوند (Dash *et al.*, 2009; Ahmadpour *et al.*, 2020). مهم‌ترین اثر سمی سیانید، مهار آنزیم سیتوکروم اکسیداز و در نتیجه ایجاد اختلال در تنفس سلولی است. سیتوکروم اکسیداز از آنزیم‌های مهم بدن است

لیتر بود و در مدت زمان ۳۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد جذب صورت گرفت و داده‌های جذب مطابق ایزوترم فروندلیچ بودند. تغییرات دما از ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد و نتایج نشان داد که افزایش دما می‌تواند سبب افزایش جذب سیانید شود که دلیل آن، کاهش گرانشی محلول و افزایش انتشار مولکول‌های سیانید به درون جاذب است (Singh et al., 2017). هدف این پژوهش، بررسی حذف سیانید توسط نانوذرات مغناطیسی 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 روش‌ها

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

### ۲-۱. مواد شیمیایی لازم

مواد استفاده‌شده در این آزمایش برای سنتز نانوذرات مغناطیسی سیلیکای اصلاح‌شده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ شامل نمک‌های اولیه کلرید آهن  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و کلرید آهن  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، NaOH، آمونیاک، تترا اتیل ارتوسیلیکات بودند که از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. برگ درخت زیتون تلخ نیز از محوطه دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی بیرجند تهیه شد. از آب مقطر دوبار تقطیر در

دارند مولکول‌های موجود در محلول را که با آنها در تماس‌اند جذب کنند (Abdel-Halim et al., 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 ویژه زیاد، جایگاه‌های فعال بیشتر، واکنش‌پذیری بیشتر و پراکنده شدن در محلول آبی، سبب استفاده گسترده نانوذرات در جذب سطحی شده است در واقع نانومواد در مقایسه با اندازه معمولی همان مواد، توانایی جذب و واکنش‌پذیری بیشتری دارند (Chi et al., 2012; Zadeh et al., 2020). اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت، روشی معمول و رایج برای عامل‌دار کردن مواد پوسته‌ای سیلیکا براساس پایداری شیمیایی شایان توجه و تطبیق‌پذیری در اصلاح سطح با گروه‌های Si-OH مناسب‌ترین ذرات برای پوشش در نظر گرفته می‌شوند (Zadeh et al., 2021; Sayadi et al., 2017). Dwivedi و همکاران به بررسی حذف سیانید با استفاده از دو نوع جاذب بلوط و بادام پرداختند و شاخص‌های مؤثر بر جذب مانند تغییرات pH، دما، غلظت اولیه 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 لانگمویر و توسط بادام از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کرد (Dwivedi, 2016). Singh و همکاران نیز به بررسی حذف سیانید و فنول از فاضلاب مصنوعی با استفاده از پسماند چغندر قند پرداختند. غلظت اولیه سیانید در این تحقیق ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم 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 به دلیل سادگی و کم‌خطر بودن، پرکاربردترین روش تولید نانوذرات مگنتیت محسوب می‌شود (Wang et al., 2011). در این پژوهش نیز نانوذرات مگنتیت به روش هم‌رسوبی با اندکی تغییر سنتز شدند. در ابتدا ۱/۶۹ گرم  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  و ۴/۵۹ گرم  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  توزین و در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر روی دستگاه هات‌پلیت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول ۱/۵ مولار سدیم هیدروکسید به صورت 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 نشان‌دهنده 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 به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار گرفت (Kunzmann et al., 2011).

## ۲-۳. پوشش‌دار کردن نانوذرات مگنتیت با سیلیکا

برای پوشش سیلیکا روی نانوذرات مگنتیت، ۰/۵ گرم از نانوذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) سنتز شده در ۴۰ میلی‌لیتر اتانول و ۲۰ میلی‌لیتر آب رقیق شد و ۲ سی‌سی آمونیاک به آن افزوده شد؛ سپس به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله اولتراسونیک پراکنده و یکنواخت شد. محلول به مدت 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 به صورت قطره‌قطره اضافه شد. در نهایت نانوذرات مغناطیسی سیلیکا به وسیله مگنت جدا شده و چند بار با آب شسته شد و ۲۴ ساعت در آن قرار داده شد تا خشک شود (Razak et al., 2018).

## ۲-۴. اصلاح نانوذرات مغناطیسی سیلیکا با خاکستر برگ زیتون

به منظور اصلاح نانوذرات مغناطیسی سیلیکا با خاکستر برگ زیتون تلخ، ابتدا خاکستر برگ زیتون آماده شد. برای این کار ابتدا برگ زیتون تلخ از درختان محوطه دانشکده جمع‌آوری و شسته شد و سپس با آب مقطر شست‌وشو داده شده و در انکوباتور خشک شد. سپس برگ‌های خشک‌شده پودر شده و داخل بوتله چینی روی شعله قرار داده شد. در نهایت پودرها در کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت به خاکستر تبدیل شد. برای تهیه 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 رسوب کرده در حفره‌های آن حذف شوند. در نهایت خاکستر دوباره با آب مقطر شسته شد تا اسید آن حذف شود. خاکستر شسته‌شده به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا ناخالصی‌های آلی آن تبخیر شود و پس از آن در اسید نیتریک ۱ مولار به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. در نهایت این خاکستر تهیه‌شده و نانوذرات مغناطیسی سیلیکای سنتز شده به نسبت ۱:۱ با هم مخلوط شدند.

جدول ۱- مشخصات آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب سیانید با نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> اصلاح شده

مشخصات آزمایش‌ها	بهینه‌سازی pH	بهینه‌سازی زمان تماس	بهینه‌سازی مقدار جاذب	بهینه‌سازی غلظت سیانید
pH	۳، ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱	۵	۵	۵
زمان تماس (دقیقه)	۴۵	۱۰ تا ۱۲۰	۴۵	۴۵
مقدار جاذب (میلی‌گرم بر لیتر)	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰، ۳۰۰، ۱۰۰	۳۰
غلظت سیانید (میلی‌گرم بر لیتر)	۲۵	۲۵	۲۵	۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰

رابطه ۱ استفاده شد:

$$\%R = \left[ \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

رابطه ۲ نیز برای تعیین ظرفیت جذب یا ظرفیت تعادلی نانوجاذب سنتز شده به کار گرفته شد.

(رابطه ۲)

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

در این رابطه‌ها  $q_e$  مقدار یون‌های سیانید جذب شده به ازای واحد وزن جاذب،  $C_0$  غلظت اولیه یون‌های سیانید در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های سیانید در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول برحسب لیتر و  $m$  جرم جاذب برحسب گرم است.

## ۲-۷. ایزوترم‌های 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 تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد.

### ۲-۷-۱. ایزوترم مدل لانگمویر

در مدل لانگمویر جذب به صورت تک‌لایه است و

## ۲-۵. شناسایی و تعیین ویژگی‌های نانوذرات

سنتز شده

برای تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده از الگوی پراش پرتو ایکس مدل Rigaku MiniFlex 600 (XRD)، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Shimadzo, FT\_IR1650 Spectrophotometer (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TE-SCAN، SEM)MIRA3 و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش مدل Lake Shore 7403 (VSM) استفاده شد.

## ۲-۶. طراحی آزمایش‌ها

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

در این تحقیق برای محاسبه درصد حذف سیانید از

روی سطوحی با انرژی یکسان انجام می‌گیرد.

معادله خطی مدل لانگمویر به صورت رابطه ۳ است (Langmuir, 1916).

(رابطه ۳)

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

در این رابطه،  $C_e$  غلظت تعادلی سیانید در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر،  $q_e$  مقدار سیانید جذب شده به ازای وزن جاذب یا همان ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $q_m$  بیشینه یا بیشترین ظرفیت جذب سطحی برحسب میلی‌گرم بر گرم و  $K_L$  ثابت لانگمویر است.

۲-۷-۲. ایزوترم مدل فروندلیچ

اساس این مدل برخلاف ایزوترم لانگمویر، جذب چندلایه‌ای و غیریکنواخت ماده 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 خطی معادله فروندلیچ به صورت رابطه ۴ است (Freundlich, 1906).

(رابطه ۴)

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

در این معادله  $q_e$  مقدار ماده جذب‌شده در واحد وزن جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت ماده جذب‌شده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر لیتر و  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند.

۲-۷-۳. ایزوترم مدل تمکین

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

واقع در ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ، تأثیر فعل و انفعالات ماده جذب‌شونده در فرایند جذب مطرح نشده بود؛ بنابراین مدل تمکین به‌منظور بررسی این عامل در نظر گرفته و شناخته شد.

فرم خطی ایزوترم تمکین به صورت رابطه ۵ است (Pyzhev and Tempkin, 1940):

(رابطه ۵)

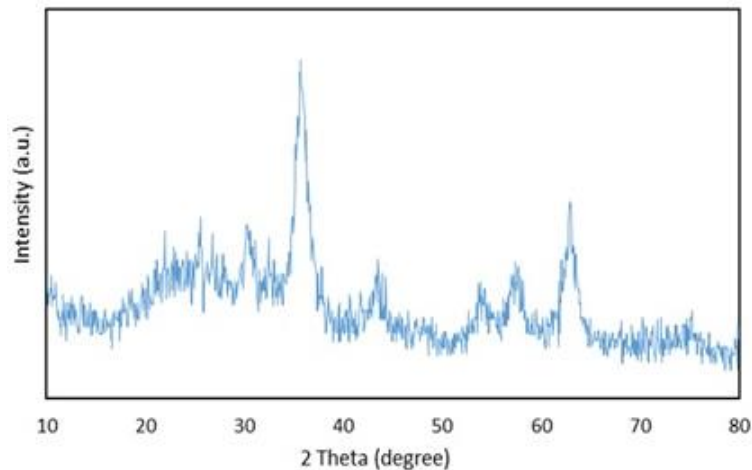
$$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e$$

در این رابطه  $q_e$  مقدار یون‌های جذب‌شده در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $B_T$  ثابت تمکین (پارامتری مربوط به گرمای جذب) برحسب ژول بر مول،  $K_T$  ثابت جذب تعادلی تمکین (ثابت پیوندی در تعادل) برحسب میلی‌گرم بر لیتر و  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های سیانید در محلول برحسب میلی‌گرم بر گرم است.

## ۲-۸. مطالعات سینتیک جذب

تحقیقات سینتیک جذب به‌منظور درک بهتر سازوکار جذب، بررسی سرعت فرایند جذب و حرکت‌شناسی یون‌های جذب‌شونده استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین عوامل در طراحی سیستم‌های جذب برای تعیین زمان بهینه فرایند و بررسی سرعت جذب، سینتیک واکنش است. در واقع از سینتیک جذب به‌عنوان مدلی برای برآورد مقدار جذب با زمان استفاده می‌شود. خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بر سینتیک واکنش تأثیر می‌گذارد و انتقال ذرات جذب‌شونده در واحد زمان را بررسی می‌کند (Hosseini et al., 2019).

در این پژوهش، مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم بررسی شد. فرم خطی سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به صورت رابطه‌های ۶ و ۷ است.



شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> اصلاح شده

۶۲/۹۲۷° متعلق به نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> است که به ترتیب مربوط به سطوح (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) بوده که بازتاب ساختار نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> است (Chi *et al.*, 2012) (JCPDS card No. 19-0629). همچنین پیک در ۲θ برابر با ۲۲/۱۲۶° متعلق به SiO<sub>2</sub> است که بیانگر این است که نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با پوسته SiO<sub>2</sub> آمورف پوشیده شده است (Mortazavi-Derazkola *et al.*, 2017; Shekari *et al.*, 2017).

۳-۱-۲. مشخصه یابی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 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 FT-IR نسبت به طیف سنج معمولی مادون قرمز IR، سرعت بیشتر، تکرارپذیری بهتر و اندازه گیری دقیق تری دارد. در شکل ۲ نتایج تجزیه و تحلیل FT-IR نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> اصلاح شده با زیتون نشان می دهد که پیک های cm<sup>-1</sup> ۳۴۱۶<sup>۱</sup> مربوط به ارتعاش کششی OH و ارتعاشات پیوندی موجود در محدوده ۱۶۳۸ و ۱۳۸۳cm<sup>-1</sup>

(رابطه ۶):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

(رابطه ۷)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

در این رابطه ها، q<sub>e</sub> برابر است با مقدار سیانید جذب شده در حالت تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، q<sub>t</sub> مقدار سیانید جذب شده در زمان t برحسب میلی گرم بر گرم، k<sub>1</sub> و k<sub>2</sub> ثابت های سرعت تعادلی سینتیک درجه اول و دوم هستند.

### ۳. نتایج و بحث

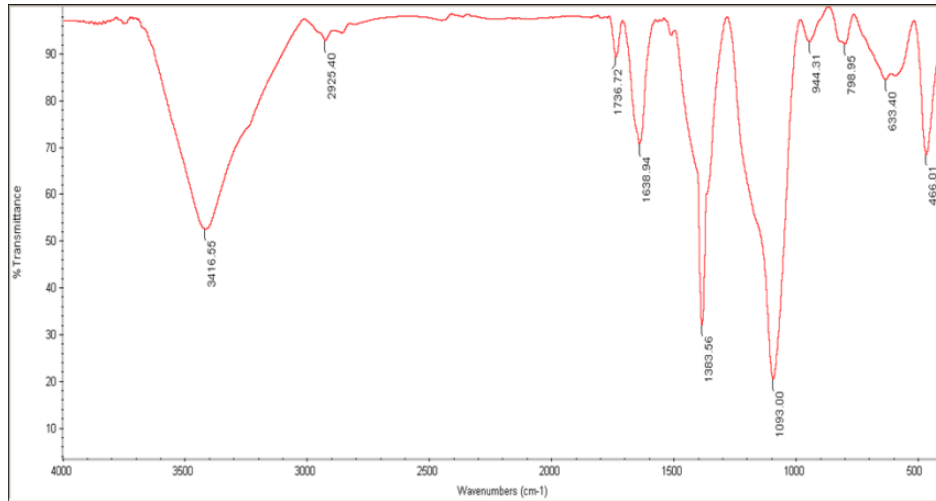
#### ۳-۱-۱. مشخصه یابی نانوکامپوزیت

سنتز شده

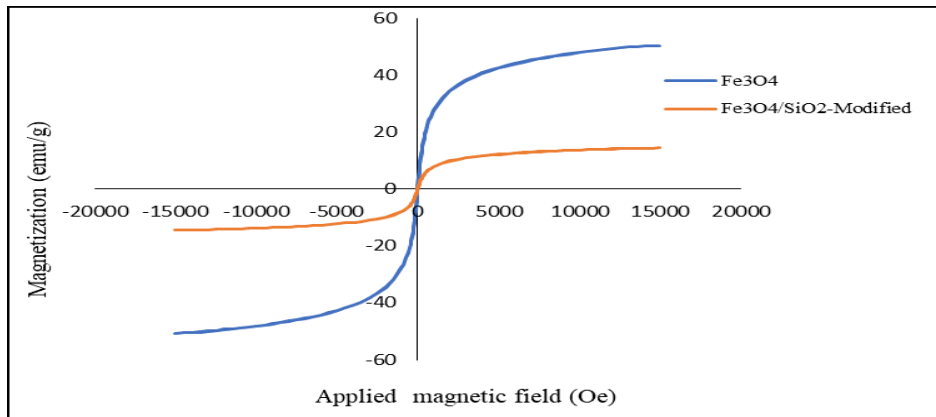
#### ۳-۱-۱-۱. تعیین ساختار Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> توسط

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

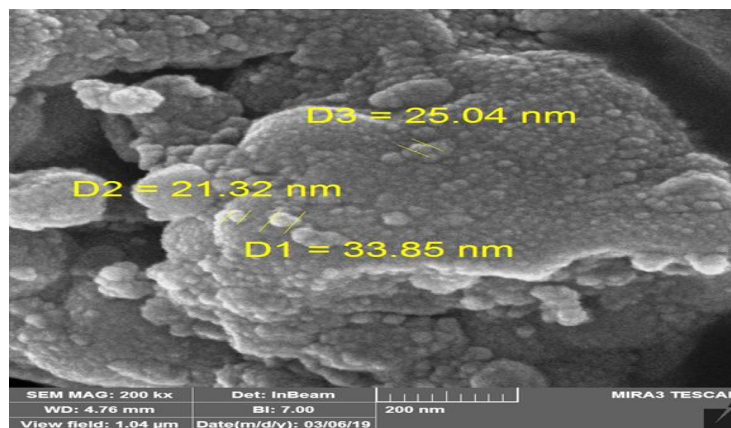
شکل ۱ الگوهای XRD نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> اصلاح شده با زیتون را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود این کامپوزیت دارای ساختار کریستالی است که پیک های ۲θ برابر با ۳۰/۴۷۰°، ۳۵/۷۶۱°، ۴۳/۴۶۵°، ۵۳/۹۸۹°، ۵۷/۳۷° و



شکل ۲- طیف FT- IR نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  اصلاح شده



شکل ۳- الگوی VSM مربوط به نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  اصلاح شده

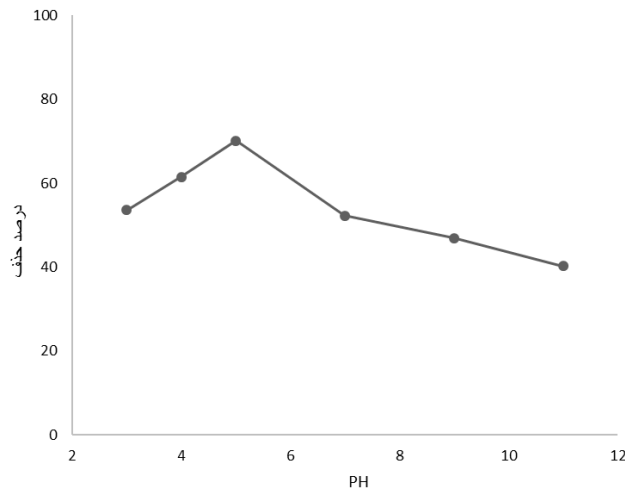


شکل ۴- تصویر SEM از نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  اصلاح شده

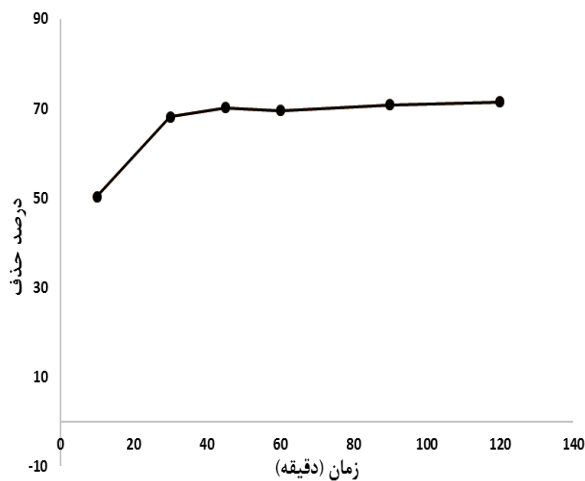
(*al.*, 2012). باندها در  $1093$  و  $944 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب بیانگر ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si و باند  $\text{cm}^{-1}$   $798$  نیز مربوط به ارتعاش متقارن Si-O-Si است

مربوط به ارتعاش گروه‌های کربوکسیلات است (Hussaini *et al.*, 2005). پیک  $466 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند Fe-O اشاره دارد (Esmailpour *et*





شکل ۵- تأثیر pH بر مقدار جذب یون‌های سیانید توسط نانوذرات  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح شده



شکل ۶- تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب یون‌های سیانید توسط نانوذرات  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح شده

است که در حضور میدان مغناطیسی رفتاری سوپر پارامغناطیس از خود نشان می‌دهد. هیچ اثر یا پدیده پسماند مغناطیسی نیز در تصویر دیده نمی‌شود. همچنین بیشترین درجه اشباع‌شدگی مغناطیسی برای این کامپوزیت برابر با  $14/437$  (emu/g) است (Zhang *et al.*, 2015; Farzad and Veisi, 2018).

### ۳-۱-۴. تعیین مشخصات $Fe_3O_4/SiO_2$ توسط

#### میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

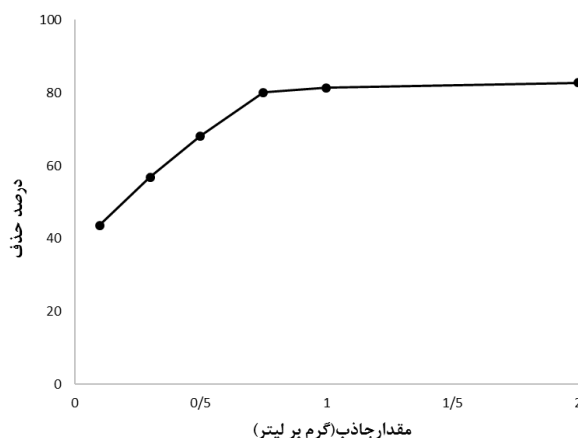
تصویر SEM نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح شده با زیتون در شکل ۴ نشان داده شده است. این تصویر ساختار هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$  با خواص

(Sayadi *et al.*, 2017). پیک مشاهده شده در ناحیه  $633\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن پیوند Si-O-Fe تعلق دارد (Saleh, 2015). این نتایج نشان‌دهنده قرارگیری موفقیت‌آمیز  $SiO_2$  روی  $Fe_3O_4$  است.

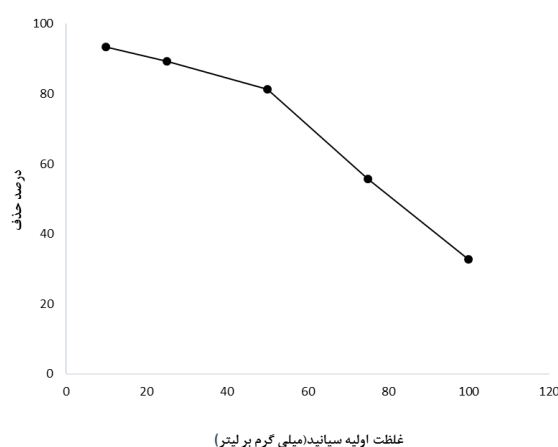
### ۳-۱-۳. آنالیز VSM مربوط به نانوکامپوزیت

#### $Fe_3O_4/SiO_2$

شکل ۳ خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح شده با زیتون به وسیله الگوی VSM را نشان می‌دهد. براساس این آنالیز نانوکامپوزیت سنتز شده دارای خواص مغناطیسی نرم



شکل ۷- تأثیر مقدار جاذب بر مقدار جذب یون‌های سیانید توسط نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  اصلاح‌شده



شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه سیانید بر مقدار حذف آن توسط نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  اصلاح‌شده

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش pH محلول، جذب سیانید توسط جاذب کاهش یافت، به‌طوری که بیشترین جذب سیانید در  $\text{pH}=5$ ، غلظت اولیه سیانید ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جذب ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان تماس ۴۵ دقیقه به مقدار  $70/13$  درصد صورت گرفت و در pH های بیشتر از ۵ مقدار جذب به‌طور چشمگیری کاهش یافت و کمترین مقدار حذف در  $\text{pH}=11$  اتفاق افتاد. بنابراین  $\text{pH}=5$  به‌عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد و آزمایش‌های دیگر در این pH انجام گرفت. تأثیر پارامتر pH در پژوهش‌های صورت‌گرفته درباره جذب سیانید از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های مختلف بررسی شده است. نتایج تحقیق

مورفولوژیکی از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{SiO}_2$  خالص را با اندازه متوسط ۲۱-۳۴ نانومتر نشان می‌دهد که بیانگر پوشش موفقیت‌آمیز است (Farooghi *et al.*, 2018).

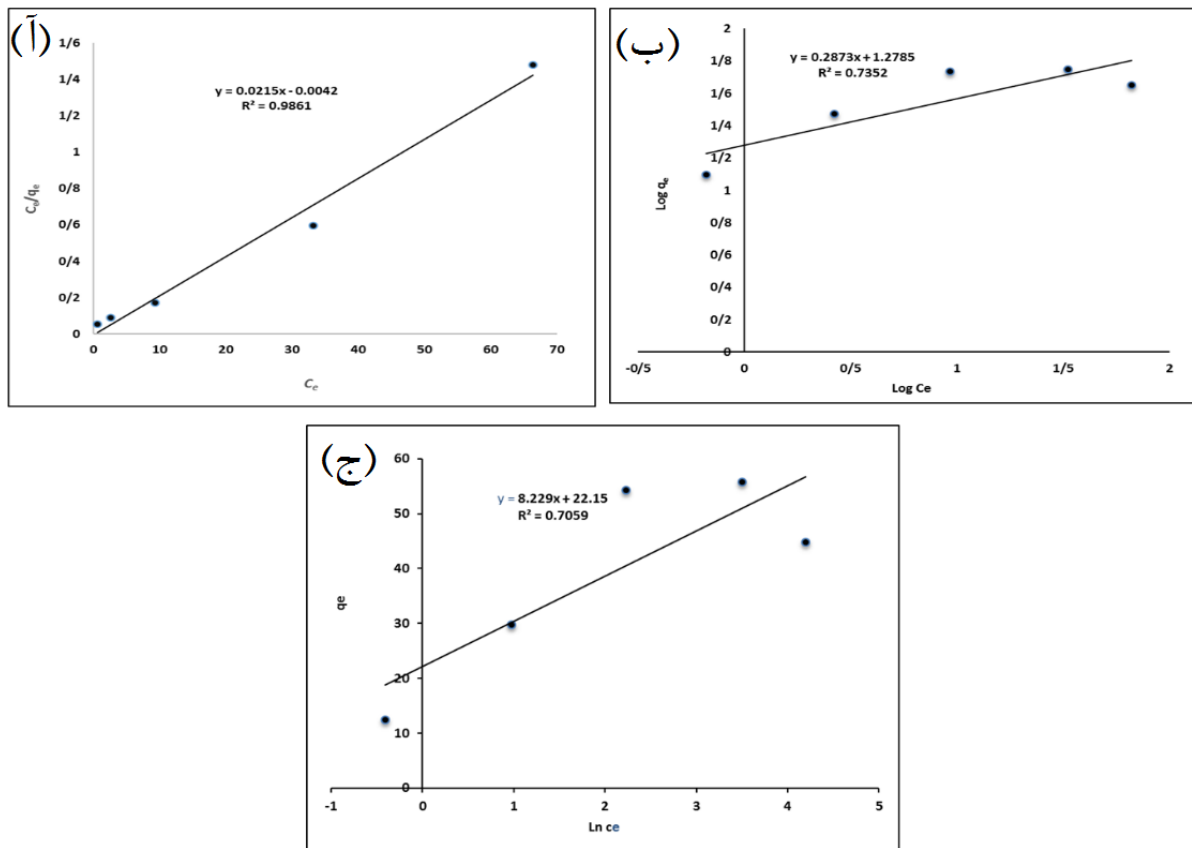
### ۲-۳. بررسی تأثیر عوامل مختلف بر جذب

#### یون‌های سیانید از محلول‌های آبی

#### ۱-۲-۳. بررسی اثر pH محلول بر مقدار جذب

#### یون‌های سیانید

یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرایند جذب، pH محلول است. شکل ۵ تأثیر عامل pH را بر بازده حذف سیانید توسط نانوکامپوزیت مگنتیت-سیلیکا اصلاح‌شده با برگ درخت زیتون تلخ نشان می‌دهد.



شکل ۹- ایزوترم‌های لانگمویر (آ)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) برای جذب سیانید توسط نانوذرات  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح‌شده

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

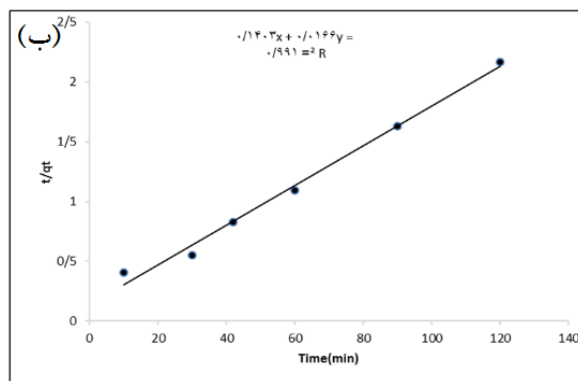
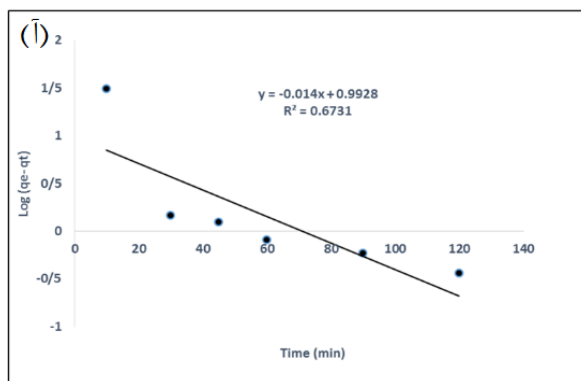
ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
$K_T$	$B_T$	$R^2$	$K_f$	$N$	$R^2$	$K_L$	$q_m$	$R^2$
۰/۲۱۵	۰/۰۲۲	۰/۷۰۶	۱۸/۹۸۹	۳/۵۹۳	۰/۷۳۵	۵/۱۱۹	۴۶/۵۱۱	۰/۹۸۱

شکل ۶ تأثیر عامل زمان تماس را بر حذف سیانید در شرایط غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید، مقدار جاذب ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات و pH بهینه در دمای محیط نشان می‌دهد. مطابق شکل در ابتدای فرایند، سرعت جذب زیاد است و سپس با گذشت زمان بازده جذب تقریباً ثابت می‌شود. در ۳۰ دقیقه 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 درباره حذف سیانید توسط نانوذرات آهن نشان داد که بیشترین جذب سیانید در pH ۶/۵ = اتفاق افتاد (Kiani and Mahvi, 2014). قاسمی و روحانی در پژوهشی در زمینه حذف سیانید با استفاده از نانوذرات اکسید روی و MOF/Cu بیان داشتند که بیشترین جذب سیانید در pH=۶ صورت گرفت (Ghasemi and Rohani, 2019).

۲-۲-۳. بررسی اثر زمان تماس بر بازده حذف

سیانید



شکل ۱۰- سینتیک شبه درجه اول (آ) و سینتیک شبه درجه دوم (ب) در جذب سیانید توسط نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح شده

جدول ۳- ضرایب ثابت و همبستگی مدل‌های سینتیکی جذب سیانید

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
$K_2$	$q_e$	$R^2$	$K_1$	$q_m$	$R^2$
۰/۰۰۱۹۶	۶۰/۲۴	۰/۹۹۱	۰/۰۳۲	۹/۸۳	۰/۶۷۳۱

از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار حذف از ۰/۴۳ به ۸۰ درصد افزایش یافت، زیرا تعداد مکان‌های فعال برای جذب افزایش یافت که این موضوع ممکن است به دلیل بیشتر شدن برخوردها بین جاذب و یون‌های آلاینده و در نتیجه چسبیدن آلاینده بیشتر به جاذب باشد. اما این روند تا حدی ادامه می‌یابد و پس از آن با افزایش مقدار جاذب، تغییر چشمگیری در مقدار حذف سیانید مشاهده نمی‌شود. افزون‌بر این باید در نظر داشت که افزایش جاذب تا جایی سودمند است که هزینه‌بر نباشد و سبب افزایش کدورت محلول نشود. در تحقیق Nourozi و همکاران درباره اثر حذف سیانید 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 (Nourozi et al., 2015). Allahabadi و همکاران 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 می‌یابد (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 همکاران به بررسی حذف مؤثر سیانید از فاضلاب صنعتی با استفاده از کربن فعال اصلاح سطح‌شده با اسید پرداخته شد و زمان بهینه این پژوهش ۳۰ دقیقه به‌دست آمد که با تحقیق حاضر مطابقت دارد (Jauto et al., 2019).

### ۳-۲-۳. بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده حذف

#### سیانید

تأثیر مقدار جاذب در فرایند جذب سیانید توسط نانوذرات سنتز شده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب

### ۳-۲-۴. بررسی اثر غلظت اولیه سیانید بر بازده

#### حذف سیانید

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود در شرایط بهینه (pH=۵، مدت زمان ۳۰ دقیقه و مقدار جذب ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) با افزایش غلظت یون‌های سیانید، کارایی حذف آن کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۸ مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه سیانید از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، کارایی حذف آن از ۹۳ درصد به ۳۲ درصد کاهش پیدا کرد. Asgari و همکاران در پژوهشی درباره حذف سیانید با استفاده از پوست تخم‌مرغ دریافتند که با افزایش غلظت اولیه سیانید تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده حذف افزایش می‌یابد، ولی مقادیر بیشتر سیانید سبب کاهش بازده حذف می‌شود (Asgari et al., 2015).

### ۳-۳. بررسی ایزوترم‌های جذب در فرایند

#### جذب سیانید

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. مقایسه ضرایب همبستگی حاصل شده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها معیاری مناسب برای تطبیق ایزوترم‌های بررسی شده و داده‌های تعادلی جذب است. در این تحقیق، نتایج بررسی مدل‌های ایزوترم‌های جذب نشان داد که ضرایب همبستگی خوبی با ایزوترم لانگمویر دارند که مقدار آن ۰/۹۸۶۱ حاصل شد. برای ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین این مقدار به ترتیب ۰/۷۳۵۲ و ۰/۷۰۵۹ است.

ایزوترم لانگمویر بیان می‌کند که جذب به‌صورت تک‌لایه است و سطح جذب دارای مکان‌هایی با انرژی برابر است و هر مولکول جذب‌شونده تنها به یک مکان اختصاص دارد. در پژوهش Shirzad Siboni و همکاران درباره حذف سیانید با استفاده از پودر آهن و مس، داده‌های تعادلی جذب سیانید از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کرد که با یافته‌های این تحقیق مطابقت دارد (Shirzad Siboni et al., 2011). نتایج تحقیقات Gupta و همکاران درباره 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 نتایج حاصل شده است (Gupta et al., 2012). در تحقیق Allahabadi و همکاران، جذب سیانید 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 میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (Allahabadi et al., 2019).

### ۳-۴. بررسی سینتیک حذف سیانید

سینتیک جذب به‌منظور تعیین مدلی برای برآورد مقدار جذب با زمان استفاده می‌شود و برای درک بهتر دینامیک جذب یون‌های سیانید روی سطح جاذب، سینتیک جذب را بررسی می‌کنند. در شکل ۱۰ نمودار حاصل از برازش داده‌های تعادلی جذب سیانید با مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم آورده شده است. در جدول ۳ ضرایب ثابت و همبستگی این مدل‌ها نیز ارائه شده است. با توجه به اطلاعات به‌دست‌آمده از نمودارهای سینتیک و مشاهده ضرایب همبستگی آنها می‌توان نتیجه گرفت که جذب سیانید توسط نانوذرات مغناطیسی

از خود نشان می‌دهد. تصویر SEM از نانوکامپوزیت سنتز شده، ساختار هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$  با خواص مورفولوژیکی از  $Fe_3O_4$  و  $SiO_2$  خالص را نشان می‌دهد که بیانگر پوشش موفقیت‌آمیز است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که در شرایط بهینه نانوکامپوزیت مغناطیسی سیلیکای اصلاح شده با خاکستر برگ زیتون تلخ توانایی زیادی در حذف سیانید از محیط آبی دارد. تجزیه و تحلیل مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در فرایند 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 درجه دو با ضریب همبستگی پیروی می‌کند. به‌طور کلی نتایج این پژوهش بیان داشت که نانوکامپوزیت مغناطیسی سیلیکای اصلاح شده با خاکستر برگ درخت زیتون تلخ، جاذبی به نسبت کارآمد 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  $ZnFe_2O_4@TiO_2/Cu$  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 اصلاح شده از مدل سینتیک شبه درجه 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 داده شده با نیکل اکسید نشان داد که حذف سیانید از مدل سینتیک شبه درجه 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 استوربا با سیلیکا پوشش دار شد. قله‌های نمایان شده در آنالیز XRD نانوذرات سنتز شده بیانگر این است که نانوذرات  $Fe_3O_4$  با پوسته  $SiO_2$  آمورف پوشیده شده است. نتایج آنالیز VSM نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  اصلاح شده نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای خواص مغناطیسی نرم است که در حضور میدان مغناطیسی، رفتاری سوپر پارامغناطیس

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  $Fe_3O_4@SiO_2-Ag$  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*

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.

Esmailpour, M., Sardarian, A.R., Javidi, J., 2012. Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> 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 FeNi<sub>3</sub>@ SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposite. *Surfaces and Interfaces* 10, 58-64.

Farzad, E., Veisi, H., 2018. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with polydopamine as a novel magnetite reductant and stabilizer sorbent for palladium ions: synthetic application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@ 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, 385-470.

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). *Toloebehdasht* 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/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*

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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ 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.