

Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmiş Fe₃O₄ Nanoparçacıklarının Sulardan Nitrat Gideriminde Kullanımı

Mehmet TÜRKYILMAZ¹, Sezen KÜÇÜKÇONGAR², İlkey ÖZAYTEKİN³

^{1,2}Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 42250, Konya

³Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 42250, Konya

(Alınış / Received: 01.11.2019, Kabul / Accepted: 06.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

Anahtar Kelimeler

Hidrotermal yöntem,
Fe₃O₄ nanoparçacıkları,
Adsorpsiyon,
Nitrat giderimi

Özet: Bu çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Fe₃O₄ nanoparçacıklarının nitrat giderimindeki etkinliği, ortam şartlarının giderim verimine etkisi, kullanım sonrası geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Manyetik nanoparçacıkların yüzey morfolojisi, element içeriği, kristal yapısı, spesifik yüzey alanı ve fonksiyonel grupları, taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleriyle aydınlatılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, optimum ortam şartlarında (30 dk temas süresi, pH 6,9 değeri, 1,2 g/L adsorban dozu ve 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu) %90,26 giderim verimi elde edilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları 0,1 M'lık NaCl, NaOH, HNO₃ ve HCl ile yapılmış ve NaCl ile tatminkar sonuçlar elde edilmiştir. Fe₃O₄ ile nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu belirlenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 86,96 mg/g olarak tespit edilmiştir.

The Usage of Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method for Nitrate Removal from Water

Keywords

Hydrothermal method,
Fe₃O₄ nanoparticle,
Adsorption,
Nitrate removal

Abstract: In this study, the efficiency of Fe₃O₄ nanoparticle synthesized by hydrothermal method on nitrate removal, the effect of environmental conditions, recovery and reusability properties of nanoparticle were investigated. Surface morphology, element content, crystal structure, specific surface area and functional groups of the magnetic nanoparticle were elucidated by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis. Nitrate removal efficiency was achieved as 90.26% for optimum conditions (30 min contact time, pH 6.9 value, 1.2 g/L adsorbent dose and 100 mg/L initial nitrate concentration) as a result of batch adsorption studies. Desorption studies were performed with 0.1 M NaCl, NaOH, HNO₃ and HCl and favorable results were obtained with NaCl. Nitrate adsorption with Fe₃O₄ was found to be more compatible with Langmuir isotherm model and maximum adsorption capacity was determined as 86.96 mg/g.

1. Giriş

Dünya alanının %70'inden fazlası suyla kaplı olmasına rağmen, mevcut suyun kullanılabilirliği ile ilgili problem önemli bir sorundur. Yeryüzündeki toplam suyun yalnızca %3'ü içme suyu amaçlı kullanılabilir durumdadır ve bunun yaklaşık %70'i donmuş tatlı su, %29'u toprak nemi veya yer altı suyu olarak yeraltındaki akiferlerde bulunmaktadır. Dünya tatlı sularının yalnızca %1'inden azı göllerde ve

nehirlerde bulunur [1]. Hızlı nüfus artışı nedeniyle güvenli içme suyuna giderek artan talep ve tatlı su kaynaklarının kademeli olarak tükenmesi nedeniyle azalan tatlı su tedariki, dünyanın birçok bölgesinde su arz-talep dengesinin kritik seviyelere düşmesine neden olmuştur. Yer altı suyunun aşırı kullanımı, suni yüklemeler, noktasal ve yayılı kirletici kaynaklar ve deniz suyunun karışması tatlı su kalitesinin bozulmasına neden olan olumsuz faaliyetler olarak ifade edilebilir. Bunlar arasında insan faaliyetlerinden

*İlgili yazar: skucukongar@ktun.edu.tr

kaynaklanan yayılı kirlilik, su kirliliğinin başlıca nedenlerinden biridir [2].

Nitrat, suda çözünürlüğünün yüksek olması ve düşük adsorpsiyon özelliği nedeniyle, yüzey ve yeraltı sularında kronik olarak bulunabildiğinden dünyadaki en yaygın yer altı suyu kirleticisi olup, ötrofikasyona sebep olması içme suyu kaynaklarına yönelik ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [3, 4]. Yoğun tarımsal faaliyetler başta olmak üzere atıksular, tarımsal ve kentsel drenajlar, artırılmamış kanalizasyon ve endüstriyel atıkların güvenli olmayan şekilde bertaraf edilmesi, septik sistemlerdeki sızıntı, katı atık depolama alanı sızıntı suyu, hayvan gübresi, sanayi ve otomobiller tarafından bırakılan havadaki azot bileşiklerinden kaynaklanan, yüzeysel sular ve özellikle yeraltı sularındaki nitrat kirliliği 1970'lerden bu yana önemli bir çevre sorunu haline gelmiş, son yıllarda küresel ölçekte çevresel kaygıyı arttırmıştır [5]. Yapılan araştırmalar, birçok yerde yeraltı suyunun nitratla kirlenmesinin yerel ölçekte sınırlı olmadığını ve geniş bölgelerde meydana geldiğini ortaya koymuştur [6-8]. Endişe verici olan husus, su kütlesinin kendi kendini temizleme kapasitesini aşan yüksek nitrat konsantrasyonunun, sıklıkla içme suyu kaynağı olarak kullanılan sığ yeraltı sularında bulunmasıdır [8].

İçme suyunda artan nitrat konsantrasyonu, bir yandan ötrofikasyon, biyolojik çeşitlilik ve su kalitesinde azalma gibi ciddi çevre sorunlarına neden olurken [9, 10], diğer yandan hipertansiyon [11], guatr [12], tiroid bozukluğu [13], kanser, sindirim sistemi hastalıklarının ve düşüklerin artması, çocuklarda methemoglobinemia sendromunun (mavi bebek) görülmesi gibi istenmeyen sağlık sorunlarına neden olur [14, 15]. İçme suyunda aşırı nitrat konsantrasyonu kaynaklı sağlıkla ilgili endişeler dikkate alındığında, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) maksimum nitrat konsantrasyonunu 50 mg/L, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 10 mg/L değerini benimsemiştir [16-18]. Bununla birlikte, içme suyundaki nitrat konsantrasyonunun dünyanın birçok yerinde kabul edilebilir maksimum konsantrasyondan fazla olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, sudaki nitrit ve nitrat seviyelerinin belirlenmesi, izlenmesi ve hem çevre hem de insan sağlığı üzerindeki potansiyel tehlikeli etkileri nedeniyle güvenli içme suyu sağlamak için standart seviyenin altına düşürülmesi önemlidir [2].

Sulu ortamlarda nitratın sürekli artması ve insan sağlığı ve ekoloji üzerindeki olumsuz etkileri, düşük maliyetli ve verimli nitrat giderme teknikleri konusunda araştırmaların yapılmasına neden olmuştur. Sulardan nitratın uzaklaştırılması, yüksek stabilitesi ve çözünürlüğü nedeniyle problemlidir [2]. Ayrıca su arıtımında kullanılan koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, klorlama gibi geleneksel prosesler sudan nitrat iyonunun uzaklaştırılmasında

yeterli derecede etkili değildir [19]. Bu nedenle, çevreye olan riskleri azaltmak ve aşırı nitratı sudan uzaklaştırmak için iyon değiştirme reçeneleri [20, 21], ters ozmos [22], elektrokimyasal giderim [23], mikro-elektrodiyaliz ve mikro-elektroliz [24], Donnan diyalizi [22], katalitik denitrifikasyon, sıfır değerlikli demir (Fe₀) [25, 26] ve magnezyum (Mg₀) kullanımı [27], nitratın biyolojik olarak uzaklaştırılması [28], nanofiltrasyon ve demir nanoparçacıkları vasıtasıyla kimyasal indirgeme [10, 29] ve adsorpsiyonu [30] içeren teknolojiler uygulanmıştır. Bunlar arasında, fiziksel adsorpsiyon yönteminin genellikle nitrit ve nitrat kirleticilerinin giderilmesinde etkili, düşük maliyetli ve en sık kullanılan yöntem olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, nitrat giderme için mevcut teknolojilerin pahalı, giderim verimlerinin az oluşu ve ayrıca zararlı yan ürünler üretmeleri bu teknolojilerin eksiklikleri ve kısıtlamaları olduğunu göstermektedir [31]. Bu nedenle, sudan nitrat giderimi için düşük maliyetli ve verimli teknolojiler geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir.

Nitratın sudan uzaklaştırılmasında mikron büyüklüğünde parçacıkların kullanıldığı farklı adsorbanlar test edilmiştir [32, 33], ancak küçük boyutları pratik olarak matrislerden ayrılmasını zorlaştırmıştır. Nano veya mikroparçacıklar kullanan manyetik destekli kimyasal ayırma, ayırma zorluğunun üstesinden gelerek geleneksel adsorbanlardan daha hızlı, basit ve kesin sonuç alınmasını sağlamıştır [34]. Manyetik adsorban nanoparçacıklar son yıllarda, yüksek spesifik yüzeyleri, toksik olmayışları, miknatısla kolay ayrılma, hızlı tepki verme, yüksek verim ve kirleticileri sorblama kabiliyetlerinden dolayı giderim çalışmalarında kullanılmıştır [35, 36]. Bu yöntemin en büyük avantajı, işletim maliyetini optimize edebilen harici bir manyetik alanın kullanılmasıyla nanosorbentlerin geri kazanılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlamasıdır [37].

Bu çalışmada Fe₃O₄ nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi, geri kazanım ve yeniden kullanılabilirliği incelenmiş ve sentetik su numunelerinden nitrat giderimindeki etkinliği, ortam şartlarının verime etkisi araştırılarak adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Nanoparçacık sentez işlemi için FeCl₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O ve CTAB (Setil trimetil amonyum bromür: katyonik yüzey aktif madde), pH ayarlamaları için HCl ve NaOH, sentetik nitrat çözeltisi hazırlamak için KNO₃, desorpsiyon çalışmaları için HNO₃, HCl, NaOH ve NaCl kimyasalları kullanılmıştır. Kimyasal maddelerin tamamı Merck ve Hach-Lange firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Adsorbanın sentezi

Fe₃O₄ nanoparçacıklarının hidrotermal yöntemle sentezinde Yılmaz, E. (2015) tarafından geliştirilmiş metot kullanıldı [38]. Bu metoda göre nanoparçacıklar NaOH varlığındaki demir bileşiklerinden çöktürme reaksiyonuyla hazırlandı. İlk olarak, FeCl₂.4H₂O ve FeCl₃.6H₂O [1:2 oranında] 50 mL deiyonize su içerisinde çözülür ve bu çözelti 0,5 g CTAB içerisine damla damla eklendi. Çözelti 80°C'de ultrasonik su banyosunda karıştırıldı. Daha sonra demir solüsyonu 120°C'de 15 saat boyunca otoklav cihazında bekletildi ve Fe₃O₄ parçacıklarının manyetizmasının kalıcılığı için deiyonize su ile birkaç kez yıkandı.

2.3. Adsorbanın karakterizasyonu

Manyetik nanoparçacıkların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), kristal yapısı kantitatif X-ışını kırınımı (XRD), spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve fonksiyonel grupların tanımlanması Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizleriyle aydınlatıldı.

2.4. Kesikli adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri laboratuvar ortamında potasyum nitratın distile suda çözünmesiyle hazırlanan stok çözeltiler (1000 mg/L NO₃) kullanılarak kesikli olarak çalışıldı. Başlangıç nitrat konsantrasyonu (40-500 mg NO₃/L), pH (3-11), adsorban dozu (0,2 - 1,4 g/L) ve temas süresi (0-60 dk) değişkenlerinin nitrat giderim verimi üzerine etkileri araştırıldı. Deneyler 175 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. pH ayarlamalarında HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı.

Nitrat konsantrasyonları UV/Vis spektrofotometre (DR 2800, HACH) cihazı ile standart kadmiyum indirgeme metodu kullanılarak belirlendi. Giderim verimlerini belirlemek üzere denklem 1 kullanıldı. Bir sonraki adımda adsorpsiyon kapasitesi denklem 2'ye göre çözeltinin denge süresindeki veriler kullanılarak belirlendi.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (2)$$

C₀ ve C_e sırasıyla başlangıç ve denge nitrat konsantrasyonlarını, q_e adsorban kapasitesi, V numune hacmi ve m adsorban kütlesini belirtmektedir.

2.5. İzoterm modelleri

Adsorpsiyon izotermi adsorbanın katı ve sıvı faz arasındaki dengesini açıklamaya yönelik denklemlerdir. İzoterm modellerini değerlendirmek

için sabit adsorban miktarında (1,4 g/L), orijinal numune pH'sında (6,9) ve farklı başlangıç nitrat konsantrasyonlarında (40-500 mg/L) deneyler yürütüldü. Manyetik nanoparçacıkların nitrat adsorplama kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle değerlendirildi. Çalışılan izotermelerin lineer eşitlikleri sırasıyla denklem 3 ve 4'te verildi.

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

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

q_e ve q_m sırasıyla dengedeki adsorpsiyon kapasitesini ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini; C_e çıkış nitrat konsantrasyonunu; b, n, k_L ve k_f ise eşitlik sabitlerini belirtmektedir.

2.6. Desorpsiyon

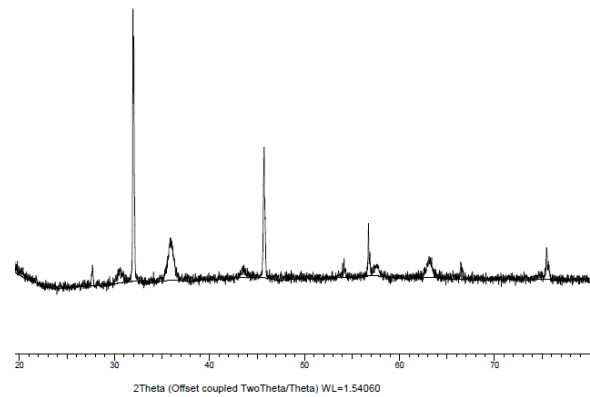
Malzemenin yeniden kullanımını incelemek için, nitrat adsorpsiyonu işleminden sonra mıknatıs yardımıyla geri kazanılan manyetik nanoparçacıklar 20 mL 0,1 M'lık HNO₃, HCl, NaOH ve NaCl kullanılarak 1 saat reaksiyon süresinde 175 rpm karıştırma hızında desorpsiyona tabi tutuldu. Reaksiyon bitiminde nanoparçacıklar ayrılarak 10 mL saf su ile 5 kez yıkandı ve sonrasında tekrar adsorpsiyon işlemi uygulandı.

3. Bulgular

3.1. Malzemenin karakteristik özellikleri

3.1.1. XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Fe₃O₄ nanoparçacıklarının kristal yapısını belirlemek amacıyla yapılan XRD grafiği Şekil 1.'de verilmiştir.



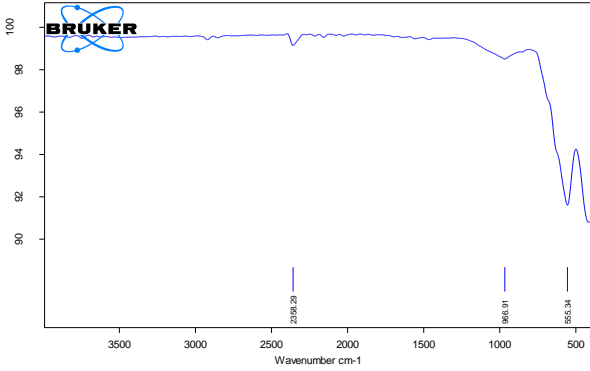
Şekil 1. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının XRD grafiği.

Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş manyetik nanoparçacıklar için tipik bir XRD grafiği oluşmuştur. Geniş pikler, çok ince ve küçük kristalit boyutlarını gösterirken, keskin pikler, çok kristalli bir yapıya işaret eder [39, 40]. Keskin, güçlü tepeler, ürünlerin

iyi kristalize edildiğini doğrular. Şekil 1.'de manyetik nanoparçacıklarının XRD şablonunda, $2\theta = 32^\circ, 35,9^\circ, 45,7^\circ, 56,7^\circ, 63,1^\circ$ ve $75,5^\circ$ 'de ortaya çıkan 6 pik Fe₃O₄ nanoparçacıklarının kübik spinel yapısında olduğunu göstermektedir. En şiddetli pikin 32° olduğu gözlenmiştir.

3.1.2. FT-IR analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Fe₃O₄ nanoparçacıklarının FTIR spektrumu Şekil 2.'de verilmiştir.

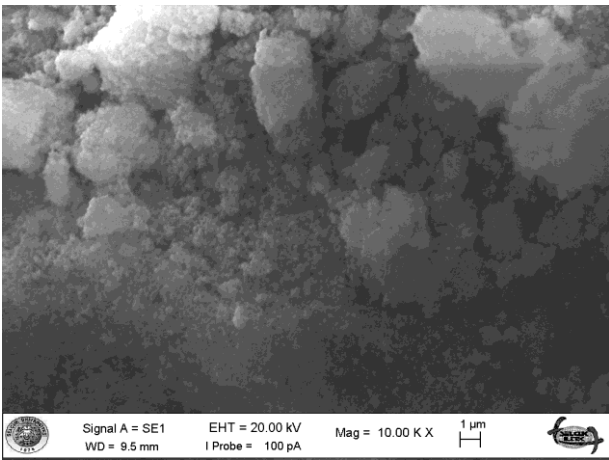


Şekil 2. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının FT-IR grafiği.

Fe₃O₄ nanoparçacıklarının FT-IR spektrumunda gözlenen 555 cm^{-1} dalga boyundaki karakteristik pik (Fe-O) bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [41, 42]. 967 cm^{-1} de oluşan bant (C-O) gerilmesinden kaynaklanmakta olup, manyetik yapıları desteklemektedir [43]. 2358 cm^{-1} de oluşan bant ise CO₂ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [44].

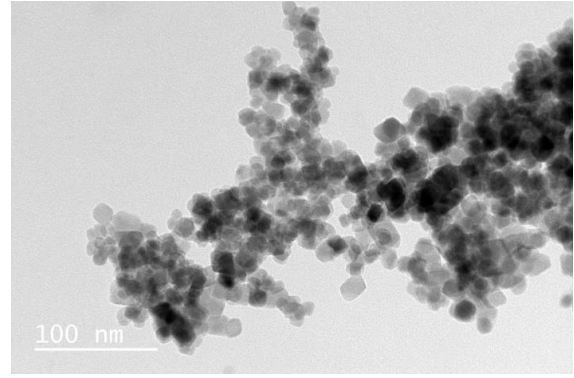
3.1.3. SEM-TEM analizleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Fe₃O₄ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü Şekil 3.'te, TEM görüntüsü ise Şekil 4.'te verilmiştir.



Şekil 3. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü.

Şekil 3 ve 4'te de görüldüğü üzere Fe₃O₄ nanoparçacıkları küresel ve oval bir morfolojik yapıya sahiptir.



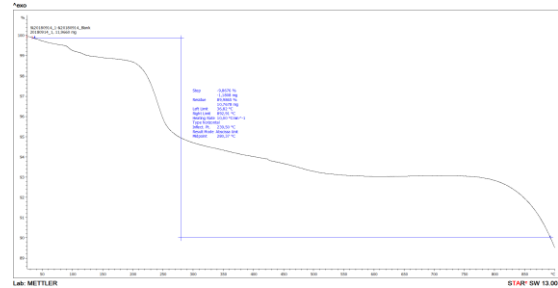
Şekil 4. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının TEM görüntüsü.

3.1.4. BET analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen manyetik nanoparçacıklarının BET yüzey alanı $17,7402\text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Nanoparçacıkların Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre tayin edilmiş adsorpsiyon gözenek hacmi $0,083991\text{ cm}^3/\text{g}$, desorpsiyon gözenek hacmi $0,087861\text{ cm}^3/\text{g}$ ve ortalama gözenek çapı $39,1456\text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılmış çalışmalarda BET yüzey alanları çay atığı ile birleştirilmiş Fe₃O₄ için $27,5\text{ m}^2/\text{g}$ [45], sülfonlanmış bir Fe₃O₄ için ise $18,32\text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir [46].

3.1.5. TG analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Fe₃O₄ nanoparçacıklarının TGA eğrisi Şekil 5.'de verilmiştir.



Şekil 5. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının TGA eğrisi.

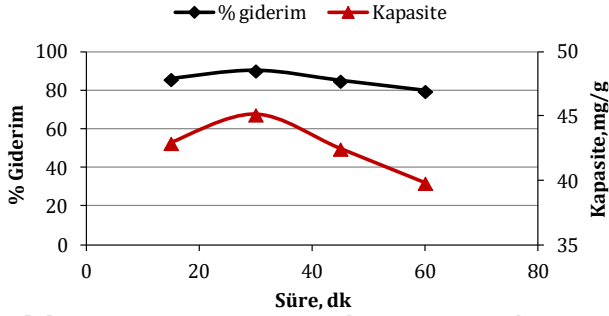
Kütle kaybını gösteren bu eğri $25\text{--}900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. $25\text{--}275^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında görülen ilk hafif kütle kaybı, FT-IR spektrumunda da ortaya çıkan manyetik nanoparçacıkların yüzeyinde adsorbe edilmiş su moleküllerinin buharlaşması sonucu kütle kaybı olarak gösterilebilir. Sonrası ise, C₄ ve CH₂'nin manyetit yüzeyinden uzaklaştırılmasına ve manyetit, maghemite (Fe₂O₃) indirgenmesi yoluyla faz transferinden kaynaklanan termal bozulma olarak değerlendirilmektedir [47].

3.2. Adsorpsiyona etki eden parametreler

3.2.1. Temas süresinin etkisi

Orijinal numune pH'ında, 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunda nitrat gideriminin zamana bağlı

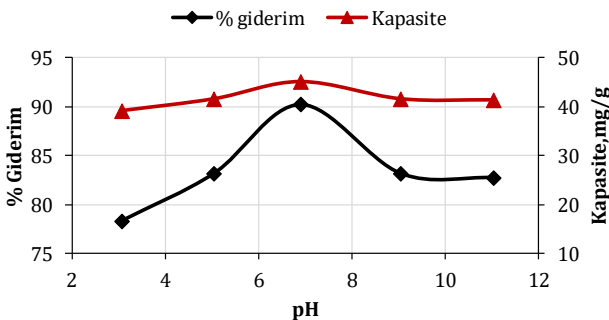
değişimi 60 dk boyunca izlendi. Deneyler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, temas süresinin manyetik parçacıklar ile nitrat giderimi üzerine etkisi Şekil 6.' da gösterilmektedir. İlk 30 dk artan temas süresi ile birlikte adsorpsiyon verimi artarak %90,26'ya ulaştı. Bu noktadan sonra temas süresinin artması nitrat giderim verimini azaltarak 60'ıncı dakikada %79,63'e kadar geriledi. Bu sonuç nitrat adsorpsiyonunun hızlı olduğunu ve dengenin 30 dk'lık temas süresi ile sağlandığını ortaya koymuştur.



Şekil 6. Temas süresinin nitrat giderimi üzerine etkisi.

3.2.2. pH etkisi

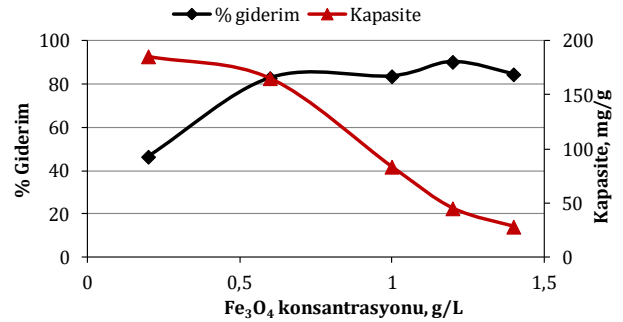
pH adsorban yüzey yükünü, iyonlaşmayı, adsorbe edici yapının özelliğini, aktif bölgelerdeki fonksiyonel grupların yanı sıra çözeltinin kimyasal özelliklerini (çözünürlük vb.) etkileyen bir faktör olduğundan adsorpsiyon sürecinde incelenmesi önem arz eden bir parametredir [48, 49]. Manyetik nanoparçacıklar ile nitrat giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi Şekil 7.'de görülmektedir. Şekilden nitrat gideriminin pH'ya bağlı olduğu, orijinal numune pH'sı 6,9'da %90,26 ile maksimum giderimin sağlandığı görüldü. pH 6,9'un üzerinde nitrat giderim verimi azalmaya başlamıştır. Yüksek pH'lardaki bu verim azalması, muhtemelen, manyetik nanoparçacıkların yüzeyini negatif yükleyen OH⁻ iyonu ve negatif yük nedeniyle. Dolayısıyla adsorban ve nitrat arasında giderim veriminin azalmasına neden olan bir itme kuvveti oluşturulur [50]. Nitekim Xu ve diğ. (2014) çalışmalarında nitratın Fe²⁺ ve Fe₃O₄ ile gideriminde nötr ortam şartlarının çok daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [51]. Sonraki aşamalar için maksimum giderimin elde edildiği orijinal numune pH değeri kullanılmıştır.



Şekil 7. Başlangıç pH değerinin nitrat giderimi üzerine etkisi.

3.2.3. Başlangıç adsorban dozunun etkisi

Adsorban miktarı adsorpsiyon kapasitesini ve kirlenici konsantrasyonunu etkileyen önemli bir parametredir [52]. Adsorban madde miktarının nitrat giderimi üzerine etkisi Şekil 8.'de gösterilmektedir. Manyetik nanoparçacıkların miktarının etkisi 0,2-1,4 g/L arasında değiştirilerek orijinal numune pH'sında, 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunda ve 30 dk temas süresinde çalışıldı. Adsorban madde miktarının artmasıyla giderim veriminde meydana gelen artış daha yüksek dozlarda daha fazla aktif bölgelerin ve daha büyük yüzey alanlarının mevcudiyetine bağlandı [53]. Adsorban konsantrasyonu 0,2 g/L'den 1,2 g/L'ye artırıldığında nitrat giderim verimi %46,21'den %90,26'ya ulaştı. Bu noktadan sonra dozda meydana gelen artış adsorbanın efektif yüzey alanında değiştirilen nitrat partiküllerinin yığılmasından dolayı verimi artırmamıştır. Bu yüzden 1,2 g/L optimum doz olarak kabul edildi ve sonraki çalışmalarda kullanıldı. Sonuçta adsorban dozu artırılarak temas yüzeyi ve aktif adsorpsiyon bölgeleri artırıldı. Böylece daha fazla nitrat adsorpsiyonu meydana gelmiştir. Literatürde benzer bulgular diğer araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [54, 55]. Bununla birlikte daha yüksek giderim veriminde adsorban kapasitesi nitrat için önemli ölçüde azaldı. Bu da Hu ve diğ. (2015) yapmış oldukları çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir [56].

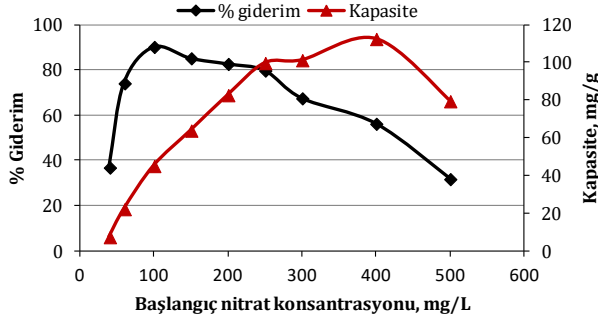


Şekil 8. Adsorban dozunun giderim verimi üzerine etkisi.

3.2.4. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi

Nitrat çözeltisinin başlangıçtaki konsantrasyonu optimum adsorban dozu (1,2 g/L), temas süresi (30 dk) ve pH (6,9) değerlerinde 40-500 mg/L nitrat arasında değişen değerlerde çalışıldı. Sonuçlara bakıldığında 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunda %90,26 ile en yüksek giderim verimi elde edildi ve sonrasında artan başlangıç konsantrasyon değeriyle birlikte 500 mg/L nitrat konsantrasyonunda %31,8 giderim değerine geriledi. Çözeltideki kirlenici konsantrasyonunun artırılması adsorbandaki aktif yüzey alanlarını azaltır ve yüzeyde daha aktif grupları nötralle ederek devre dışı bırakır. Bu nedenle giderim etkinliği azalır. Düşük konsantrasyonda daha yüksek nitrat alımı

daha az sayıda adsorban türü için adsorban yüzeyinde daha fazla alan bulunmasına bağlanabilir. Diğer araştırmacılarda benzer sonuçları elde ettiklerini belirtmiştir [57, 58].



Şekil 9. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun giderim verimine etkisi.

3.3. İzoterm çalışmaları

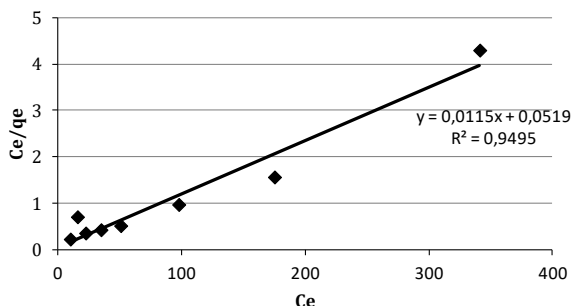
Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında en etkili faktörlerden biridir. Aslında, adsorpsiyon izotermi adsorban ve kirletici arasındaki etkileşimi açıklar. Bu nedenle, adsorban tüketimini optimize etmek ve adsorban kapasite miktarını belirlemek için önemli bir rol oynar [59]. Adsorban ve nitrat arasındaki ilişkiyi belirlemek ve manyetik nanoparçacıklar üzerinde nitrat iyon adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi incelendi.

3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli, sınırlı sayıda aynı sorpsiyon bölgesi içeren yüzeye tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Denge verileri, Langmuir adsorpsiyon izotermi denklem (3) doğrusallaştırılmış formu kullanılarak analiz edildi. Langmuir sabitleri, k_L ve tek tabakalı emme kapasitesi, q_m , eğimden ve C_e/q_e - C_e arasındaki grafiğin kesişim noktasından hesaplandı (Şekil 10). Sonuçlar Tablo 1.'de gösterilmektedir. Langmuir izotermi temel özellikleri, boyutsuz sabit R_L ile ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (5)$$

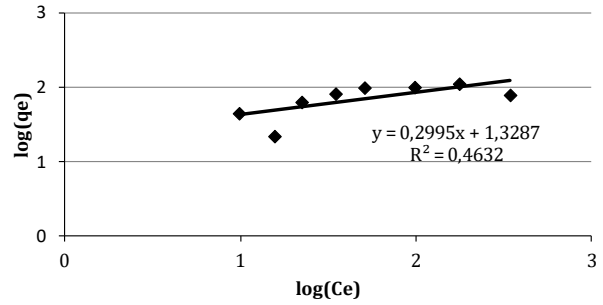
Burada R_L denge sabitidir, adsorpsiyon tipini belirtir, 0 ile 1 arasındaki R_L değerleri uygun adsorpsiyonu gösterir. Bu çalışmada R_L değeri 0,043 olarak elde edildi.



Şekil 10. Langmuir izoterm grafiği.

3.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich modelinde heterojen ve çok katmanlı yüzeylere adsorpsiyon yapılır, geri dönüşümlüdür ve adsorpsiyon tabakası ile sınırlı değildir. Denge sabitleri ($1/n$) ve k_f , deneysel verilere dayanarak $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasındaki doğrusal çizginin sırasıyla eğiminden ve kesişim noktasında yararlanılarak bulundu. (Şekil 11). Sonuçlar Tablo 1.'de gösterilmektedir. $1/n$ değerinin 1'den daha küçük olması nitratın manyetik nanoparçacıklar tarafından uygun şekilde adsorbe edildiğini ifade eder. Ancak, Freundlich izoterm modeli daha küçük korelasyon değerine sahip olduğundan bu adsorpsiyon işlemi için uygun değildir.



Şekil 11. Freundlich izoterm grafiği.

Tablo 1., model sabitlerini ve korelasyon katsayılarını (R^2) özetlemektedir. Nitratın Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarına adsorpsiyonu, daha büyük R^2 'ye sahip Langmuir modeliyle daha iyi tarif edilir. Bu nedenle, nitrat adsorpsiyonu, homojen Fe₃O₄ yüzeyine adsorpsiyonu tek tabakalı olarak meydana gelir. Tahmin edilebilir maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 86,96 mg/g nitratdır. Bu değer literatürde rapor edilen bazı adsorban maddelerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir; modifiye edilmiş Fe₃O₄ nanoparçacıkları için 76,92 mg/g [35], manyetik bioçar için 15,53 mg/g [60], manyetik mezoporöz silika için 51,28 mg/g [61], Fe₃O₄ nanoparçacıklarının ve Fe değişimli nano-bentonitin NO₃⁻ adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 49,90 ve 64,76 mg/g [62], Fe₃O₄/bentonit nanokompozitinin kapasitesi ise 6,4391 mg/g [63] olarak elde edildiği bildirilmiştir.

Tablo 1. İzoterm denge sabitleri

Langmuir model				Freundlich model		
Qmaks (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	R_L	k_f (mg/g)	$1/n$ (L/mg)	R^2
86,96	0,223	0,9495	0,043	21,32	0,3	0,4632

3.4. Desorpsiyon çalışmaları

Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyi tekrar kullanılabilirlik, adsorpsiyon yönteminin ekonomik değerini önemli ölçüde artıracak herhangi bir adsorban için büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada, 0,1 M'lık NaCl, NaOH, HNO₃ ve HCl çözeltileriyle desorpsiyon işleminden sonraki nitrat giderim verimleri sırasıyla %57, %56, %32 ve %24 olarak

bulundu. Bu sonuçlar nitrat, hidroksit ve sülfat iyonlarının rejenerasyon sırasında geri dönüşsüz biçimde adsorpsiyon bölgelerini işgal etmesi ve dolayısıyla ilk yeniden kullanım için mevcut adsorpsiyon bölgelerinin önemli ölçüde azalmasıyla açıklanabilir [56]. Bununla birlikte, yüksek asit ve baz konsantrasyonlarının nanoparçacıkların mıknatıslanma özelliğini doğrudan zayıflatabileceği, sorbent parçacıklarda manyetik çekirdeğin çözünmesine ve tahrip olmasına neden olabileceği ifade edilmiştir [64]. Bu yüzden, adsorbanların mıknatıslanma özelliğini koruyabilen 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılarak yerinde rejenerasyona tabi tutulması uygun bulundu.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmanın temel amacı nitrat iyonlarının sentetik numunelerden giderilmesinde Fe₃O₄ nanoparçacıklarının etkinliğini araştırmaktır. Hidrotermal yöntemle üretilen Fe₃O₄ yüksek adsorpsiyon verimine, üretilebilirliğe ve tekrarlanabilirliğe sahip basit, etkili, hızlı ve ucuz bir adsorbandır. Kesikli deney çalışmaları sonucunda, 30 dk temas süresi, 6,9 pH değeri, 1,2 g/L adsorban dozu ve 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu, %90,26 giderim verimi ile optimum giderim ortam şartları olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 0,1 M'lık NaCl, NaOH, HNO₃ ve HCl ile desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve NaCl ile tatminkar sonuçlar elde edilmiştir. Fe₃O₄'ün mıknatıslanma özelliği harici bir mıknatis ile kısa sürede artırılmış çözeltiden kolayca ayrılmasını sağlamıştır. Fe₃O₄ ile nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, hidrotermal metotla üretilmiş Fe₃O₄ nanoparçacıklarının nitrat iyonlarının çevresel örneklerden giderilmesinde umut verici bir adsorban olarak etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Özellikle malzemenin manyetik özelliği arıtım işleminden sonra nanoparçacıkların su ortamından ayrılmasını kolaylaştırarak, muhtemel işletme problemlerinin ve maliyetin azalmasına katkı sağlayacaktır.

Kaynakça

[1] Amin, Z.A. 2007. The water problem. Daily Star, October 8.

[2] Mohsenipour, M., Shahid, S., Ebrahimi, K. 2014. Removal Techniques of Nitrate from Water. Asian Journal of Chemistry, 26(23), 7881-7886.

[3] Liu, A., Ming, J., Ankumah, R.O. 2005. Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. Science of the Total Environment, 346(1-3), 112-120.

[4] Kapoor, A., Viraraghavan, T. 1997. Nitrate removal from drinking water. Journal of Environmental Engineering, 123(4), 371-380.

[5] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Kim, S-H., Jeon, B., Kang, J. 2008. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. Separation Science and Technology, 43(4), 886-907.

[6] Kite-Powell, A.C., A.K. Harding. 2006. Nitrate Contamination in Oregon Well Water: Geologic Variability And The Public's Perception 1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 42(4), 975-987.

[7] Hamlin, H. J., Moore, B. C., Edwards, T. M., Larkin, I. L., Boggs, A., High, W. J., Guillette Jr, L. J. 2008. Nitrate-induced elevations in circulating sex steroid concentrations in female Siberian sturgeon (*Acipenser baeri*) in commercial aquaculture. Aquaculture, 281(1-4), 118-125.

[8] Fenton, O., Richards, K. G., Kirwan, L., Khalil, M. I., Healy, M. G. 2009. Factors affecting nitrate distribution in shallow groundwater under a beef farm in South Eastern Ireland. Journal of Environmental Management, 90(10), 3135-3146.

[9] Hekmatzadeh, A. A., Karimi-Jashani, A., Talebbeydokhti, N., Kløve, B. 2012. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. Desalination, 284, 22-31.

[10] Hwang, Y.-H., Kim, D.-G., Shin, H.-S. 2011. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. Journal of Hazardous Materials, 185(2-3), 1513-1521.

[11] Malberg, J., Savage, E., Osteryoung, J. 1978. Nitrates in drinking water and the early onset of hypertension. Environmental Pollution, 15(2), 155-160.

[12] Seffner, W. 1995. Natural water contents and endemic goiter--a review. Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin= International Journal of Hygiene and Environmental Medicine, 196(5), 381-398.

[13] Van Maanen, J. M., van Dijk, A., Mulder, K., de Baets, M. H., Menheere, P. C., van der Heide, D., Kleinjans, J. C. 1994. Consumption of drinking water with high nitrate levels causes hypertrophy of the thyroid. Toxicology Letters, 72(1-3), 365-374.

[14] Rodríguez-Maroto, J. M., García-Herruzo, F., García-Rubio, A., Gómez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C. 2009. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron. Chemosphere, 74(6), 804-809.

[15] Shah, P.M., Raghimi, M., Khademi, M. 2005. The environmental impact of urban development on nitrate contamination of groundwater resources in Gorgan district, NE Iran, 48-55.

- [16] World Health Organization. 2008. Guidelines for drinking-water quality: Third Edition Incorporating 1st and 2nd Addenda, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva, Switzerland, 668s.
- [17] Titov, V.Y., Petrenko, Y.M. 2005. Proposed mechanism of nitrite-induced methemoglobinemia. *Biochemistry (Moscow)*, 70(4), 473-483.
- [18] United States Environmental Protection Agency. 2002. Edition of the drinking water standards and health advisories. EPA 822-R-02-038. Office of Water, Washington DC.
- [19] Shrimali, M., Singh, K. 2001. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, 112(3), 351-359.
- [20] Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W. G., Kandasamy, J., Naidu, G., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S. 2016. Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidised-bed adsorption studies. *Separation and Purification Technology*, 158, 62-70.
- [21] Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., Yüksel, M. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1206-1214.
- [22] Schoeman, J., Steyn, A. 2003. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*, 155(1), 15-26.
- [23] Luo, J., Song, G., Liu, J., Qian, G., Xu, Z. P. 2014. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 435, 21-25.
- [24] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Yang, S., Sugiura, N. 2010. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. *Bioresource Technology*, 101(16), 6553-6557.
- [25] Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N. 1997. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695.
- [26] Chen, Y.-M., Li, C.-W., Chen, S.-S. 2005. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*, 59(6), 753-759.
- [27] Kumar, M., Chakraborty, S. 2006. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 112-121.
- [28] Oh, S. Y., Seo, Y. D., Kim, B., Kim, I. Y., Cha, D. K. 2016. Microbial reduction of nitrate in the presence of zero-valent iron and biochar. *Bioresource Technology*, 200, 891-896.
- [29] Shi, J., Yi, S., He, H., Long, C., Li, A. 2013. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb²⁺ and NO₃. *Chemical Engineering Journal*, 230, 166-171.
- [30] Mohammadi, A. A., Alinejad, A., Kamarehie, B., Javan, S., Ghaderpoury, A., Ahmadpour, M., Ghaderpoori, M. 2017. Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(9), 1959-1968.
- [31] Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 317-323.
- [32] Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 51(3), 374-378.
- [33] Islam, M., Mishra, P.C., Patel, R. 2010. Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Management*, 91(9), 1883-1891.
- [34] Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G. 2009. As (V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1415-1420.
- [35] Poursaberi, T., Karimi, M., Hassanisadi, M., Sereshti, H. 2013. Magnetic removal of nitrate ions from aqueous solution using amino-silica coated magnetic nanoparticles modified by oxovanadium (IV) porphyrin. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17(05), 359-366.
- [36] Hadei, M., Aalipour, M., Mengli Zadeh, N., Pourzamani, H. 2016. Ethylbenzene removal from aqueous solutions by nano magnetic particles. *Archives of Hygiene Sciences*, 5(1), 22-32.
- [37] Feng, Y., Gong, J. L., Zeng, G. M., Niu, Q. Y., Zhang, H. Y., Niu, C. G., Yan, M. 2010. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 487-494.
- [38] Yılmaz, E. 2015. Manyetik nanokompozitlerin sentezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Konya.
- [39] Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Gharayebi, Y., Shamel, K., Nadi, B. 2013. Fabrication and characterization of SiO₂/(3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for lead (II) removal from aqueous solution. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(3), 599-607.

- [40] El Ghandour, H., Zidan, H. M., Khalil, M. M., Ismail, M. I. M. 2012. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(6), 5734-5745.
- [41] Kumari, M., Pittman Jr, C.U., Mohan, D. 2015. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 120-132.
- [42] Yuwei, C., Jianlong, W. 2011. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 286-292.
- [43] Malkoc, E., Nuhoglu, Y. 2006. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. *Chemical Engineering Science*, 61(13), 4363-4372.
- [44] Banerjee, S.S., Chen, D.-H. 2007. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 792-799.
- [45] Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K.A. 2011. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 160-168.
- [46] Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K., Liu, T., Liu, J. 2017. Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 307-316.
- [47] Rudolph, M., Erler, J., Peuker, U.A. 2012. A TGA-FTIR perspective of fatty acid adsorbed on magnetite nanoparticles- Decomposition steps and magnetite reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 397, 16-23.
- [48] Ahmaruzzaman, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1-2), 48-67.
- [49] Kamarehie, B., Aghaali, E., Musavi, S. A., Hashemi, S. Y., Jafari, A. 2018. Nitrate removal from aqueous solutions using granular activated carbon modified with iron nanoparticles. *International Journal of Engineering (IJE), IJE TRANSACTIONS A: Basics*, 31(4), 554-563.
- [50] Ghasemi, E., Sillanpää, M. 2015. Magnetic hydroxyapatite nanoparticles: an efficient adsorbent for the separation and removal of nitrate and nitrite ions from environmental samples. *Journal of Separation Science*, 38(1), 164-169.
- [51] Xu, T., Cai, Y., O'Shea, K.E. 2007. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions. *Environmental Science & Technology*, 41(15), 5471-5477.
- [52] Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M. 2007. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 41-46.
- [53] Rao, R.A., Rehman, F. 2010. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 405-412.
- [54] Öztürk, N., Bektaş, T.E.I. 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1-2), 155-162.
- [55] Demiral, H., Gündüzoğlu, G. 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6), 1675-1680.
- [56] Hu, Q., Chen, N., Feng, C., Hu, W. 2015. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex. *Applied Surface Science*, 347, 1-9.
- [57] Heidari, S., Basiri, H., Nourmoradi, H., Kamareei, B. 2016. Hexadecyl trimethyl ammonium bromide-modified montmorillonite as a low-cost sorbent for the removal of methyl red from liquid-medium. *International Journal of Engineering*, 29(1), 60-67.
- [58] Dai, Y., Hu, Y., Jiang, B., Zou, J., Tian, G., Fu, H. 2016. Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 249-258.
- [59] Mohammadi, A. S., Sardar, M. 2013. The removal of penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H₂SO₄: Isotherm and kinetic study. *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(4), 497-508.
- [60] Dewage, N. B., Liyanage, A. S., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., Mlsna, T. 2018. Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on α-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresource Technology*, 263, 258-265.
- [61] Kheshti, Z., Ghajar, K. A., Altaee, A., Kheshti, M. R. 2019. High-Gradient Magnetic Separator (HGMS) combined with adsorption for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 212, 650-659.
- [62] Mukhopadhyay, R., Adhikari, T., Sarkar, B., Barman, A., Paul, R., Patra, A. K., Kumar, P. 2019. Fe-exchanged nano-bentonite outperforms Fe₃O₄ nanoparticles in removing nitrate and bicarbonate from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 376, 141-152.

- [63] Khatamian, M., Divband, B., Shahi, R. 2019. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe₃O₄/bentonite nanocomposite: Performance for nitrate, BOD and COD water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100870.
- [64] Song, W., Gao, B., Xu, X., Wang, F., Xue, N., Sun, S., Jia, R. 2016. Adsorption of nitrate from aqueous solution by magnetic amine-crosslinked biopolymer based corn stalk and its chemical regeneration property. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 280-290.