

حذف فرمیک اسید از نمونه‌های آبی با روش جذب بر روی سیوس برنج

نرگس صمدانی لنگرودی؛ دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، گروه شیمی
ویدا جدائیان؛ دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر، گروه شیمی

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی امکان استفاده از سیوس برنج به‌عنوان جاذبی طبیعی و مناسب برای حذف فرمیک اسید که اسیدی آلی است، از آب آلوده شده به این اسید و بررسی اثر عوامل مختلف شامل مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب‌شونده، دما و زمان بر میزان جذب و تعیین ثابت‌های ایزوترم‌های جذبی است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که افزایش مقدار جاذب، کاهش غلظت اولیه جذب‌شونده و کاهش دما سبب افزایش جذب شده و فرایند جذب تقریباً بعد از یک ساعت به‌حال تعادل می‌رسد. برای بیان چگونگی جذب فرمیک اسید بر روی سیوس برنج از مدل‌های جذبی مختلفی استفاده شده است که از بین آن‌ها مدل‌های جذبی فروندلیش و لانگمور تطابق بهتری را در مقایسه با سایر ایزوترم‌ها نشان می‌دهند. بررسی‌های آماری نشان می‌دهند که به‌ازای سه درجه آزادی و حدود اطمینان ۹۵٪، میانگین مقدار جذب‌شونده به‌ازای واحد وزن جاذب، $10/39 \pm 0/095$ خواهد شد.

مقدمه

در اکثر صنایع و بیوتکنولوژی اسیدهای آلی به‌عنوان محصول میانی یا مواد اولیه برای افزودنی‌های خوراکی، داروها و پلاستیک‌های قابل بازیافت زیست محیطی اهمیت دارند [۱]، [۲]. فرمیک اسید یا متانوئیک اسید که به آن جوهر مورچه نیز می‌گویند، ساده‌ترین عضو گروه کربوکسیلیک اسیدها است. فرمول شیمیایی آن HCOOH است و در طبیعت در نیش حشراتی مانند مورچه و زنبور یافت می‌شود. همچنین ترکیب عمده ماده گزش‌زا در برگ گزنه است. فرمیک اسید به‌خوبی با آب و بیش‌تر حلال‌های آلی قطبی مخلوط می‌شود. وزن مولکولی آن $46/03 \text{ g.mol}^{-1}$ و چگالی آن $1/22 \text{ g.l}^{-1}$ است. امروزه در صنعت از آن به‌عنوان ماده نگه‌دارنده و آنتی‌باکتریال در غذای دام استفاده می‌شود. پاشیدن مقداری از آن روی علف تازه خشک شده از فساد و پوسیدگی علف جلوگیری کرده و مواد مغذی را تا حد بالایی حفظ می‌کند. برای جلوگیری از فساد غذای زمستانی دام‌ها در مجتمع‌های بزرگ دامداری از این ماده استفاده می‌شود. فرمیک اسید در مرغداری‌ها برای از بین بردن باکتری سالمونلا به غذای مرغ‌ها اضافه می‌شود. این ترکیب همچنین به مقدار ناچیز در صنعت نساجی و دباغی استفاده می‌شود. تماس پوست با مایع یا بخار آن باعث سوختگی شیمیایی و در صورت تماس با چشم ممکن است باعث ایجاد آسیب‌های دائمی در چشم شود همچنین تنفس بخار آن موجب تحریک و سوزش دستگاه تنفسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اسیدهای آلی، ایزوترم جذب سطحی، جذب سطحی، سیوس برنج

دریافت ۹۲/۶/۳۱ پذیرش ۹۳/۹/۱۶

*نویسنده مسئول nsamadani@yahoo.com

سازمان غذا و داروی آمریکا مقدار مجاز بخار فرمیک اسید در هوای محیط کار را ۵ ppm اعلام کرده است. فرمیک اسید به آسانی متابولیزه شده و از بدن دفع می‌شود اما قرار گرفتن مداوم در معرض آن باعث ایجاد عوارض مزمن مثل حساسیت‌های پوستی می‌شود. آزمایش روی حیوانات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که قرار گرفتن طولانی مدت در معرض فرمیک اسید باعث ایجاد جهش ژنی و آسیب‌های کلیوی و کبدی می‌گردد [۳]. منابع عمده تولیدکننده فرمیک اسید و ترکیبات آن، صنایع و کارخانجات نظیر پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، پلاستیک و چرم‌سازی و صنعت آفت‌کش‌ها است. فرمیک اسید را می‌توان به روش‌های مختلفی مانند ته‌نشینی استاندارد و استخراج مایع-مایع جداسازی کرد [۴]، [۵]. این روش‌ها در مقایسه با روش جذب سطحی شامل مراحل دشوار و پرمصرف انرژی و نیازمند مقادیر زیاد مواد شیمیایی هستند که عموماً سمی یا سرطان‌زا هستند. لازم به ذکر است که هیچ‌کدام از این روش‌ها درصد زیادی ندارند. خالص‌سازی اسیدهای آلی و به‌خصوص فرمیک اسید به روش جذب سطحی در مقایسه با سایر روش‌ها هزینه‌های تولید کمتری دارد. به‌طور کلی جذب سطحی، فرایند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. در جذب سطحی از مواد مختلفی مانند فلزات، اکسیدهای فلزی، کربن فعال، خاکستر، جاذب‌های زیستی و... استفاده می‌شود. رزین‌های تبادل یونی سنتزی، اکسیدهای فلزی و همچنین فلزات در جداسازی اسیدهای آلی نظیر فرمیک اسید و خالص‌سازی آن‌ها استفاده شده - است [۶]، [۷]، [۸]. با توجه به گسترش صنایع مختلف و وارد شدن آلاینده‌های مختلف باید از روش‌های جدید، کارآمد و ارزان برای تصفیه و حذف آلاینده‌ها استفاده کرد. مواد طبیعی شامل محصولات جانبی و مواد زاید حاصل از فعالیت‌های کشاورزی را می‌توان به‌عنوان جاذب‌های ارزان به‌حساب آورد زیرا این مواد در طبیعت به‌وفور یافت می‌شوند و به فرایند و پردازش کمی نیاز دارند همچنین می‌توان آن‌ها را مستقیماً و یا بعد از فعال‌سازی و افزایش ظرفیت جذب به‌کار برد [۹]، [۱۰]، [۱۱]. یکی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر بررسی‌های زیادی روی آن صورت گرفته است، سبوس برنج است. سبوس برنج لایه بین دانه سفید برنج داخلی و پوسته (شلتوک) خارجی است که تنها ۸٪ وزن کل را شامل می‌شود. سبوس برنج شامل ۶۰٪ مواد مغذی موجود در هر دانه برنج است و به‌علت تولید زیاد سالانه در کشورهای مختلف از جمله ایران، و محسوب شدن آن به‌عنوان ماده زاید حاصل از فرایندهای کشاورزی و داشتن ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین و سیلیکا با جای‌گاه‌های سطحی قادر به جذب؛ گزینه‌ای مناسب برای استفاده به‌عنوان جاذب طبیعی و کم هزینه است. تحقیق حاضر شامل بررسی کاربرد سبوس برنج به‌عنوان جاذب برای حذف فرمیک اسید از آب آلوده به آن است. روش‌های آزمایشگاهی برای دستیابی به ایزوترم‌های تعادلی و بهترین شرایط جذب به‌کار گرفته شده است. با توجه به اهداف در نظر گرفته شده در این پژوهش، شرایط عملیاتی آزمایش‌ها تغییر داده شده است که این تغییرات شامل مقدار اولیه جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه جذب شونده‌ها و دما است. پس از به‌دست آوردن نتایج، تطابق ایزوترم‌های فروندلیش و لانگمور با نتایج به‌دست آمده بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

همه مواد استفاده شده در این آزمایش از شرکت مرک خریداری شده‌اند.

آماده‌سازی جاذب

قبل از فرایند جذب باید آماده‌سازی جاذب انجام شود. برای این منظور ابتدا مقدار لازم از سیوس برنج به مدت یک ساعت با آب مقطر با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد و پس از چندین بار شستشو و صاف کردن تا رسیدن pH محلول زیر صافی به حدود ۷، در آن با دمای ۵۰ به مدت یک شبانه روز خشک شده و در دسیکاتور نگهداری شد پس از آن آسیاب شده و با الک‌های درجه‌بندی شده (الک‌های استاندارد ASTM) ذرات با اندازه ۰/۵ mm - ۰/۲۵ جداسازی شد.

آزمایش‌های جذب

در روشی ناپیوسته ۳/۵ گرم از جاذب (وزن جاذب در گستره ۶-۰/۵ گرم انتخاب شد) وزن شده و داخل ارلن ریخته شد. سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف ۰/۴-۰/۱ مولار فرمیک‌اسید تهیه شد. ۵۰ cm^۳ از آن‌ها روی جاذب درون ارلن ریخته شد. محلول با هم‌زن مغناطیسی مگنت‌دار یک ساعت با سرعت متوسط ۲۰۰ دور در دقیقه که در همه نمونه‌ها یکسان است، هم زده شد. پس از به تعادل رسیدن این فرایند، محلول صاف شده و مقدار فرمیک‌اسید موجود در محلول زیر صافی به روش تیتراسیون با NaOH ۰/۱ مولار در مجاورت معرف فنل فتالین تعیین شد. در آزمایش‌های مختلف عوامل مورد نظر در آزمایش از جمله وزن جاذب از ۰/۵ تا ۶ گرم و دما از دمای محیط آزمایشگاه یعنی ۲۲ درجه سانتی‌گراد تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد تغییر یافت و تغییر در میزان جذب بررسی شد. همه آزمایش‌ها چهار بار تکرار شد و نتایج به‌ازای سه درجه آزادی و سطح اطمینان ۹۵٪ محاسبه شده است.

نتایج و بحث

فرایند جذب به‌منظور تعیین اثرات مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب‌شونده، دما و زمان روی فرایند جذب و تعیین ثابت‌های ایزوترم‌های جذبی انجام شد. در هر مورد ظرفیت جذب بر اساس این رابطه به‌دست آمد:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/W \quad (1)$$

در رابطه (۱)، Q_e مقدار جذب‌شونده به‌ازای واحد وزن جاذب (mg.g^{-1})، C_0 غلظت اولیه اسید در محلول (mg.l^{-1})، C_e غلظت تعادلی اسید در محلول (mg.l^{-1})، V حجم محلول (۱) و W وزن جاذب (g) است [۱۲]،

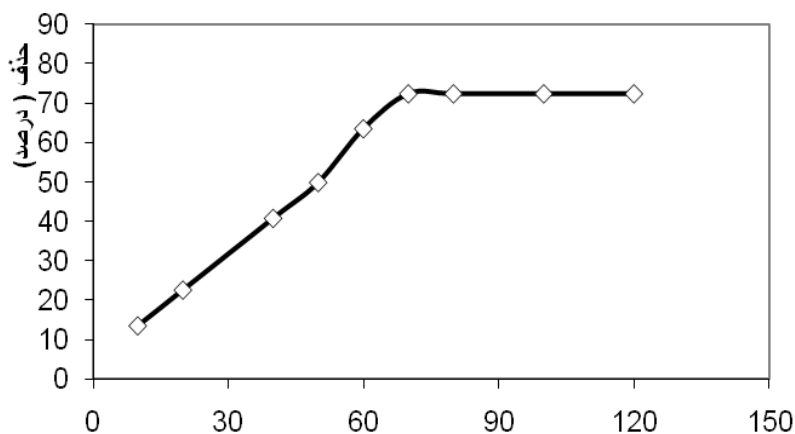
[۱۳]. درصد حذف فرمیک‌اسید از محلول طبق این رابطه تعیین شد:

$$\text{درصد حذف فرمیک} = 100 \times (C_0 - C_t / C_0) \quad (2)$$

در رابطه (۲) C_t غلظت اسید در محلول در زمان t است.

بررسی اثر مقدار جاذب

در پژوهش حاضر برای مقادیر مختلف ۰/۵-۶ گرم از جاذب، درصد حذف فرمیک اسید بررسی شد. نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. چنان‌که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب درصد حذف افزایش یافته است. در حقیقت با افزایش مقدار جاذب، سطح استفاده شده برای عمل جذب افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف اسید افزایش می‌یابد. از شکل پیداست که با ۳/۵ گرم جاذب بیش‌ترین درصد حذف مشاهده شده و با افزایش بیش‌تر جاذب، درصد حذف تقریباً ثابت مانده است.



دوز جاذب (گرم بر لیتر)

شکل ۱. منحنی درصد حذف فرمیک اسید بر حسب دوز جاذب

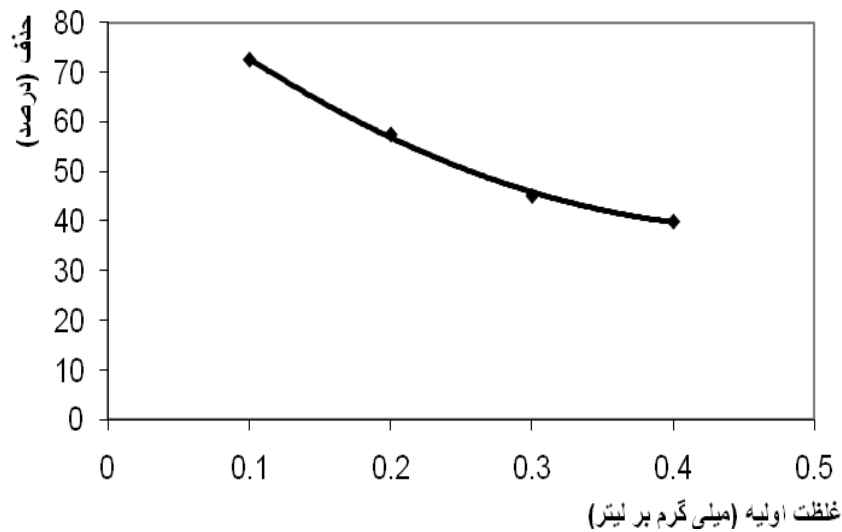
(غلظت اولیه جذب شونده: ۰/۱ M، دما: ۲۹۵ K، مقدار جاذب: ۰/۵-۶g)

بررسی اثر غلظت اولیه

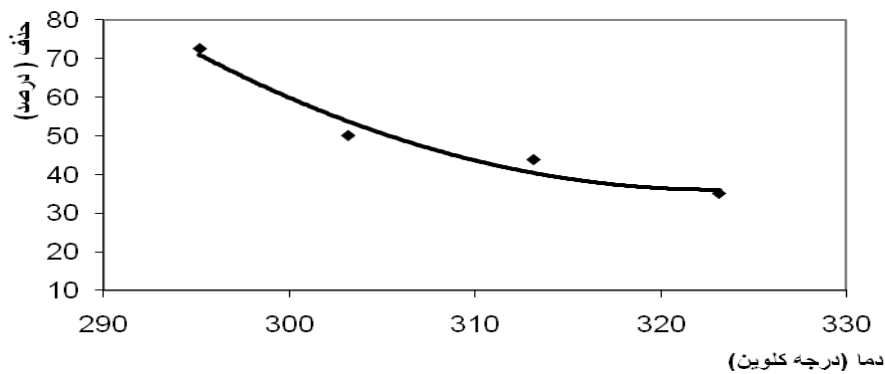
بهم‌نظور تعیین اثر غلظت‌های مختلف فرمیک اسید بر میزان جذب، این مرحله از آزمایش‌ها در گستره غلظتی ۰/۴-۰/۱ مولار فرمیک اسید بررسی شده است. نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه فرمیک اسید درصد حذف آن از محلول کاهش یافته است. با افزایش غلظت جذب‌شونده در محلول، مکان‌های جذبی فعال روی سطح جاذب با مقادیر زیاد جذب‌شونده احاطه می‌شوند بنا بر این به‌دلیل کاهش دسترسی به تعداد زیادی از این مکان‌های فعال، درصد حذف فرمیک اسید از محلول به‌تدریج کاهش پیدا می‌کند.

بررسی اثر دما

فرایند جذب در دامنه دمایی ۲۲-۵۰ درجه سانتی‌گراد برای محلول ۰/۱ مولار فرمیک اسید در مجاورت ۳/۵ گرم سیوس برنج انجام شد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. چنان‌که از شکل پیداست با افزایش دما درصد حذف فرمیک اسید از محلول کاهش یافته است زیرا افزایش دما موجب سست شدن پیوندهایی می‌شود که بین مولکول‌های جذب‌شونده و سطح جاذب ایجاد شده‌اند.



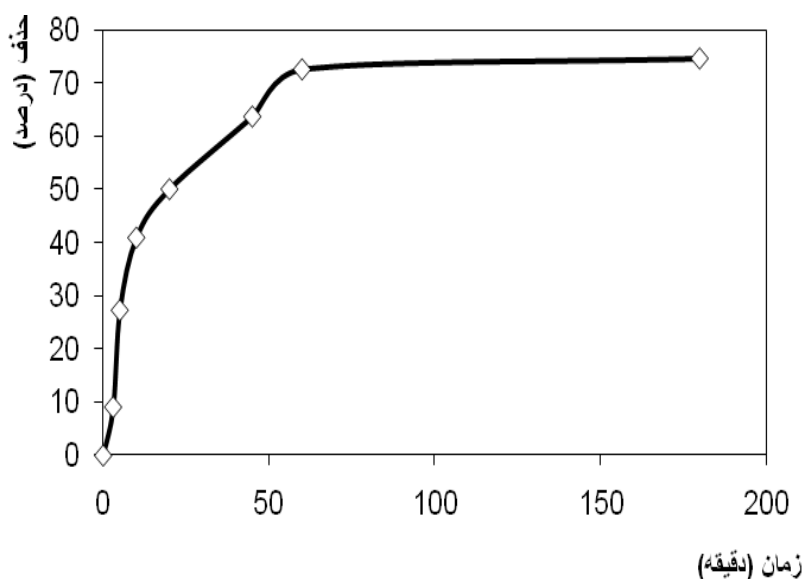
شکل ۲. منحنی درصد حذف فرمیک اسید بر حسب غلظت اولیه جذب شونده (غلظت اولیه جذب شونده: ۰/۴ - ۰/۱ M، دما: ۲۹۵ K، مقدار جاذب: ۳/۵ g)



شکل ۳. منحنی درصد حذف فرمیک اسید بر حسب دما (غلظت اولیه جذب شونده: ۰/۱ M، دما: ۲۹۵-۳۲۳ K، مقدار جاذب: ۳/۵ g)

بررسی اثر زمان

فرایند جذب در دمای محیط برای محلول ۰/۱ مولار فرمیک اسید در مجاورت ۳/۵ گرم سبوس برنج در زمان‌های مختلف بررسی شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. چنان‌که از شکل پیداست با افزایش زمان تماس محلول با سطح جاذب، مولکول‌های جذب شونده فرصت بیشتری برای خروج از محلول و نشست روی سطح جاذب خواهند داشت بنا بر این درصد حذف فرمیک اسید از محلول افزایش می‌یابد. سرعت جذب در ابتدای فرایند نسبتاً زیاد بوده که مربوط به وجود سطح آماده جاذب در آغاز فرایند و یا به عبارت دیگر وجود مکان‌های فعال جذب است اما با افزایش زمان، به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال جذبی با مولکول‌های جذب شونده، درصد حذف فرمیک اسید از محلول افزایش کمی را نشان می‌دهد و پس از گذشت تقریباً یک ساعت فرایند به تعادل رسیده و درصد حذف فرمیک اسید از محلول ثابت می‌ماند.



شکل ۴. منحنی درصد حذف فرمیک اسید بر حسب زمان
(غلظت اولیه جذب شونده: ۰/۱ M، دما: ۲۹۵ K، مقدار جاذب: ۳/۵ g)

بررسی ایزوترم جذب

ایزوترم جذبی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذبی است. در واقع ایزوترم جذبی چگونگی فعل و انفعال بین جذب‌شونده و جاذب را تشریح می‌کند از این رو، همواره به‌عنوان عاملی مهم برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه کردن مصرف آن در نظر گرفته می‌شود. برای بیان جذب فرمیک اسید روی سیوس برنج می‌توان از مدل‌های مختلفی استفاده کرد. نتایج تجربی حاصل از این تحقیق با استفاده از مدل‌های فروندلیش و لانگمور بررسی شد.

مدل لانگمور

معادله لانگمور به‌کار برده شده برای جذب تعادلی عبارت است از:

$$C_e/Q_e = C_e/q_m + 1/(K_L \times Q_m) \quad (3)$$

در رابطه (۳) Q_m ماکزیمم جذب (mg.g^{-1}) و K_L ضریب جذب (l.mg^{-1}) از ثابت‌های لانگمور هستند. این ثابت‌ها به‌ترتیب بستگی به ظرفیت جذب و انرژی جذبی دارند و از رسم تغییرات C_e/Q_e بر حسب C_e در دمای محیط به‌دست می‌آیند. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. پارامترهای ایزوترم‌های جذبی و ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول

T, K	فروندلیش				لانگمور				سینتیک شبه مرتبه اول
	$K_F, \text{mg.g}^{-1}$	$n, \text{mg.l}^{-1}$	R^2	Δq (%)	$K_L, \text{l.mg}^{-1}$	$Q_m, \text{mg.g}^{-1}$	R^2	Δq (%)	K_1, min^{-1}
۲۹۵/۱۵	۰/۹۸	۳/۰۴	۰/۹۹۸	۳/۲	۰/۰۰۰۴۶۱	۲۴/۵۱	۰/۹۹۱	۸/۸	۰/۰۱۶۲

مدل فروندلیش

فروندلیش نشان داد که فرایند جذب توسط رابطه زیر صورت می‌گیرد:

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n (\log C_e) \quad (4)$$

بنا بر این با رسم $\ln Q_e$ برحسب $\ln C_e$ خطی راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدأ $\ln K_F$ به دست می‌آید. در رابطه فوق K_F و n ثابت‌های ایزوترم فروندلیش هستند. نتایج در جدول ۱ آورده شده است. مقادیر R^2 در جدول ۱ ضریب همبستگی محاسبه شده با رگرسیون خطی را در هر دو مدل نشان می‌دهد.

مطالعات ترمودینامیکی

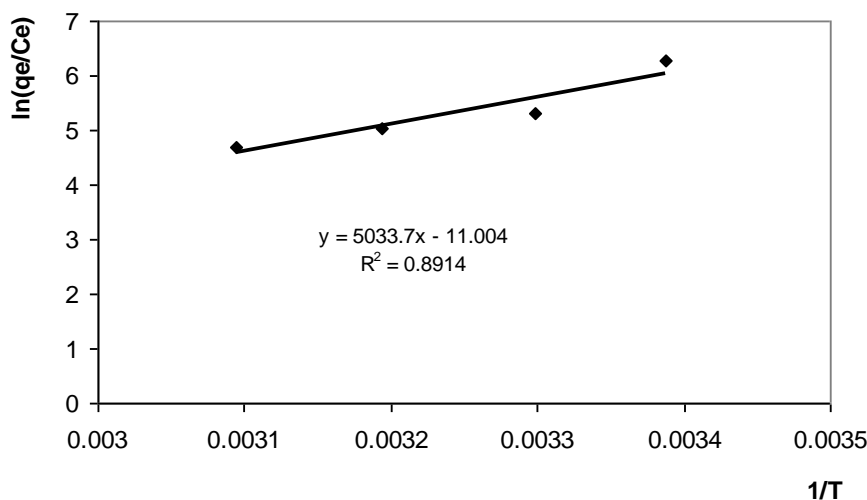
تعیین عوامل ترمودینامیکی جذب معیار دیگری است که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد. عوامل ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی، تغییرات آنتروپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس با استفاده از روابط (۵) و (۶) به دست می‌آید [۱۴]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

به این صورت که از رسم منحنی تغییرات $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ برحسب $1/T$ (شکل ۵) خط راستی حاصل می‌شود. از روی

شیب و عرض مبدأ خط حاصل به ترتیب ΔH° و ΔS° به دست می‌آیند. نتایج در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۵. منحنی تغییرات $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ بر حسب $1/T$ برای به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی (غلظت اولیه جذب شونده: ۰/۱ M، دما: ۲۹۵-۳۲۳ K، مقدار جذب: ۳/۵ g) جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب فرمیک اسید روی کربن رنگبر

		ΔG° , kJ/mol			
ΔS° , kJ/mol.K ⁻¹	ΔH° , kJ/mol	۲۹۵/۱۵	۳۰۲/۱۵	۳۱۳/۱۵	۳۲۳/۱۵
-۰/۰۹۱	-۴۱/۸۵	-۱۴/۸۵	-۱۳/۶۶	-۱۱/۸۳	-۱۰/۴۶

بررسی‌های سینتیکی

سینتیک جذب محلول ۰/۱ مولار فرمیک اسید روی سبوس برنج در مدت زمان به تعادل رسیدن سیستم بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که ثابت سرعت جذب از این معادل G سینتیکی شبه مرتبه اول به دست می‌آید [۱۵]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

در معادله (۷) k_1 ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول است و واحد آن (min^{-1}) است. k_1 همان شیب منحنی تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t است که مقدار آن در جدول ۱ آورده شده است.

توصیف آماری

آمار، توصیف ریاضی از فرایندهای تصادفی را روی نتایج یک تجربه شیمیایی ممکن می‌سازد. در پژوهش حاضر به منظور اطمینان از صحت نتایج، همه آزمایش‌ها در چهار تکرار صورت گرفت. برای مقایسه عددی میزان تطابق مدل‌های بررسی شده، Δq یا انحراف معیار برای مقادیر محاسبه شده و آزمایشگاهی با استفاده از این رابطه محاسبه شده است:

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(Q_{t, \text{exp}} - Q_{t, \text{cal}})}{q_{t, \text{exp}}} \right]^2}{n-1}} \quad (8)$$

که مقادیر آن برای ایزوترم‌های بررسی شده در جدول ۱ ارائه شده است. در رابطه (۸) $Q_{t, \text{cal}}$ و $Q_{t, \text{exp}}$ به ترتیب مقدار فرمیک اسید جذب شده محاسبه شده و آزمایشگاهی بر حسب mg.g^{-1} و n تعداد آزمایش‌ها است.

نتیجه‌گیری

- ۱- نتایج نشان می‌دهد که ماکزیم درصد حذف فرمیک اسید از محلول در دمای محیط، ۲۲/۵٪ است.
- ۲- نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که مدل جذبی فروندلیش برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایش جذب مناسب است در ضمن چون ایزوتوم فروندلیش سطح جذبی را ناهمگن تصور می‌کند این تطابق خوب ممکن است که به دلیل توزیع ناهمگون سایت‌های جذبی بر روی سطح جاذب باشد. مقدار منفی ΔH° در جدول ۲ نشان می‌دهد که فرآیند جذب فرآیندی گرمازا است و مقدار منفی به دست آمده برای ΔG° خود به خودی بودن فرآیند را تأیید می‌کند. مقدار منفی به دست آمده برای ΔS° نشان می‌دهد که در فرآیند جذب سطحی فرمیک اسید روی سبوس برنج بی‌نظمی کاهش یافته است.
- ۳- طبق نتایج ارائه شده در جدول ۱ مقادیر R^2 محاسبه شده از دو روش، تفاوت چندانی با هم ندارند که این نشان‌دهنده صحت نتایج است. با توجه به ضرایب R^2 و همچنین انحراف معیار محاسبه شده، ایزوترم فروندلیش بهترین تطابق را با نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده آن است که به ازای سه درجه آزادی و حدود اطمینان ۹۵٪، مقدار جذب شونده به ازای واحد وزن جاذب $10/39 \pm 0/095$ ، خواهد شد.

۴- بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق، سیوس برنج به‌عنوان جاذبی مؤثر، در دسترس، ارزان و طبیعی برای حذف فرمیک‌اسید از محلول آبی محسوب می‌شود.

منابع

1. S. Kulprathipanja, "Separation of citric acid from fermentation broth", European patent EP; 324210B1 (1989).
2. S. Kulprathipanja, A. Oroskar, J. Preignitz, "Separation of citric acid from fermentation broth with a weakly basic anionic resin absorbent", US patent, 4851573 (1989).
3. H. C. Brown, E. A. Braude, F. C. Nachod, "Determination of organic structures by physical methods", Academic Press, New York (1995).
4. P. J. Mcateer, R. W. Cox, C. J. Geankoplis, "Extraction of mixed solutes: I. Separation of formic and hydrochloric acids. II. Separation of acetic and sulfuric acids", AIChE Journal., **7** (1961) 456-462.
5. S. Selin, S. B. Sahika, B. Mehmet, I. İsmail, "Investigation of Formic Acid Separation from Aqueous Solution by Reactive Extraction: Effects of Extractant and Diluent", J. Chem. Eng. Data., **55** (2010) 1519-1522.
6. X. Cao, H. Yun, Y. Koo, "Recovery of lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400Biochem", Eng. J., **11** (2002) 189-196.
7. G. Ya. Popova, T. V. Andrushkevich, Yu. Chesalov, E. S. Stoyanov, "In situ FTIR study of the adsorption of formaldehyde, formic acid, and methyl formiate at the surface of TiO₂ (anatase)", Kinet. Catal., **41**(2000) 885-891.
8. Zh. Shaodong, Q. Chao, Ch. Xinzhi, "Comparative Theoretical study of adsorption and Dehydrogenation of formic acid, hydrazine and isopropanol on Pd (1 1 1)", Surf. Catal. Lett., **141** (2011) 726-734.
9. A. Demirbas, "Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions into modified lignin from alkali glycerol delignification", J. Hazard, Mater, **109** (2004) 221-226.
10. Y. S. Ho, C. T. Huang, H. W. Huang, "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Proc", Biochem, **37** (2002) 1421-1430.
11. T. Mathialagon, T. Viraraghavan, "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite", J. Hazard, Mater, **B94** (2002) 247-291.

12. P. Brown, I. A. Jefcoat, "Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution", *Advances Environ. Res.*, **4** (2000) 19-25.
13. A. Tor, C. Yunus, "Removal of Congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud", *J. Hazard, Mater*, **138** (2006) 409-415.
14. B. K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait, "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin", *J. Hazard, Mater*, 161 (2009) 387.
15. M. Dogan, M. Alkan, A. Turkyilmaz, Y. Ozdemir, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite", *J. Hazard, Mater*, B109 (2004) 141.