

**Web site:**

<https://wsrcj.srbiau.ac.ir>

Email:

iauwsrcj@srbiau.ac.ir
iauwsrcj@gmail.com

**Vol. 15
No. 2 (58)**

Received:
2024-09-23

Accepted:
2025-10-14

Pages: 13-24

Biosorption of Formic Acid by Carrot Residues: Experimental Study and Statistical Modeling Using the Response Surface Method

Narges Samadani Langeroodi¹

1) Associate professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran.

*Corresponding author emails: n.samadani@gu.ac.ir

Abstract:

Background and Aim: Fatty acids play a fundamental role in nature, biochemistry, and industry, but they are also among the most significant environmental pollutants. Their presence in water endangers the lives of animals, plants, and humans. Formic acid (FA), the simplest carboxylic acid, is primarily used in the textile, fabric, and leather industries. The major ill effects caused by FA are the formation of kidney stones, vomiting, and general body weakness. Recently, the biosorption of pollutants by biological materials has gained attention, particularly for water and wastewater treatment. The primary goal of this study was to evaluate the potential of carrot residues as a low-cost biosorbent for FA biosorption from aqueous solutions and to investigate the effects of effective parameters on biosorption.

Method: Carrot residues were collected, washed with distilled water, dried, and ground into fine particles using an electric mill. After sieving, pigments, tannins, water-soluble substances, and sugars were removed by washing the residues first with 0.5 M hydrochloric acid, followed by distilled water until a constant pH (6.0-7.0) was achieved. Finally, it was dried in the oven. The biosorbent was characterized using infrared spectroscopy (IR) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Adsorption experiments were conducted by mixing specified amounts of biosorbent (0.5-3.0 g) with 50 mL of 0.01 M formic acid solution in a 100 mL conical flask at a range of temperatures (298-328 K) and for different periods (10-120 min). After equilibrium was reached, the biosorbent was separated, and the remaining FA concentration was determined by titration with 0.1 M NaOH. A 3-level, 3-variable Box-Behnken Design (BBD) combined with response surface methodology (RSM) was used to evaluate the effect of the selected variables on FA adsorption by biosorbent.

Results: FT-IR analysis revealed the presence of several functional groups on the adsorbent surface that facilitate chemical bonding with FA. FE-SEM images showed an uneven, irregular, and porous surface, providing ideal conditions for biosorption. In process optimization, the maximum FA biosorption efficiency and adsorption capacity, 82.15% and 7.17 mg/g, were achieved at 303.60 K, with a contact time of 115.50 minutes and a biosorbent mass of 2.50 g. Analysis of variance indicated that biosorbent mass had the most significant influence on biosorption. The quadratic model fit the experimental data well, and three-dimensional response surface plots were generated to depict the interactions between variables. According to these plots, biosorption increased as temperature decreased and biosorbent mass increased. However, further decreases in temperature did not continue to enhance biosorption. The quality of the model was assessed by comparing the experimental values of FA biosorption to those predicted by the model. Furthermore, kinetic studies showed that the adsorption of FA onto carrot residues followed the pseudo-second-order kinetic model.

Conclusion: The results of this study represent that carrot residues proved to be an economical, readily available, and practical green adsorbent for FA biosorption. Given the large quantity of carrot residues produced, particularly as a by-product of carrot juice production, they offer a cost-effective and sustainable option for removing other environmental pollutants. Optimal values for the effective parameters on biosorption were determined using RSM and the BBD. The design of experiments reduced the number and arrangement of the experiments with various combinations of independent variables.

Keywords: Adsorption, Formic acid, carrot residues, Response surface



شاپا چاپی: ۷۴۸۰-۲۲۵۱
شاپا الکترونیکی: ۷۴۰۰-۲۲۵۰

نشریه حفاظت منابع آب و خاک

آدرس تارنما:

<https://wsrj.srbiau.ac.ir>

پست الکترونیک:

iauwsrj@srbiau.ac.ir
iauwsrj@gmail.com

سال پانزدهم

شماره ۲ (۵۸)

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۷/۲۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۴/۰۷/۰۱

صفحات: ۱۳-۲۴

جذب بیولوژیکی فرمیک اسید توسط تفاله‌های هویج: مطالعه تجربی و مدل‌سازی آماری با استفاده از روش رویه پاسخ

نرگس صمدانی لنگرودی^۱

(^۱) دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران.

* ایمیل نویسنده مسئول: n.samadani@gu.ac.ir

چکیده:

زمینه و هدف: اسیدهای چرب نقش اساسی در طبیعت، بیوشیمی و صنعت دارند اما در عین حال از مهم‌ترین آلاینده‌های محیطی هستند. حضور آنها در آب، زندگی حیوانات، گیاهان و انسان‌ها را به خطر می‌اندازد. فرمیک اسید (FA) ساده‌ترین کربوکسیلیک اسید، عمدتاً در صنایع نساجی، پارچه و چرم استفاده می‌شود. عمده‌ترین اثرات سوء ناشی از FA تشکیل سنگ کلیه، استفراغ و ضعف عمومی بدن است. در سال‌های اخیر جذب بیولوژیکی آلاینده‌ها توسط مواد بیولوژیکی مختلف به‌ویژه برای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه زیادی قرار گرفته است. هدف اصلی این تحقیق، ارزیابی پتانسیل تفاله‌های هویج به عنوان یک بیو جاذب کم‌هزینه برای جذب FA از محلول‌های آبی و بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر جذب بوده است.

روش پژوهش: بقایای هویج پس از جمع‌آوری با آب مقطر شسته و خشک شد. سپس با آسیاب برقی خرد و به ذرات ریز تبدیل شد. جهت اصلاح و از بین بردن رنگدانه‌ها، تانن‌ها، مواد محلول در آب و قندها ابتدا بیو جاذب با کلریدریک اسید ۰/۵ مولار و سپس با آب مقطر تا رسیدن به pH حدود ۶-۷ شسته شده و در انتها در آون خشک شد. بیو جاذب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی شد. آزمایش‌ها با مخلوط کردن مقدار مشخصی از بیو جاذب (۳-۵ گرم) با ۵۰ میلی لیتر محلول فرمیک اسید با غلظت اولیه ۰/۱ مولار در گستره دمایی (۱۵/۱۵-۲۹۸/۳۲۸ K) و زمان‌های مختلف (۱۰-۱۲۰ min) انجام شدند. پس از برقراری تعادل، بیو جاذب از محلول جدا شده و غلظت فرمیک اسید باقی مانده توسط تیتراسیون با محلول NaOH با غلظت ۰/۱ مولار تعیین شد. برای ارزیابی اثر متغیرهای انتخاب شده بر جذب FA توسط بیو جاذب، از یک طرح ۳ سطحی، ۳ متغیری باکس-بنکن Box-Behnken (BBD) همراه با روش رویه پاسخ (RSM) استفاده شد.

یافته‌ها: تجزیه و تحلیل طیف FT-IR حضور چندین گروه عاملی را بر روی سطح بیو جاذب نشان داده است که پیوند شیمیایی با FA را تسهیل می‌کنند. تصویر FE-SEM سطح ناهموار، نامنظم و متخلخل را نشان داده است که شرایط ایده آلی را برای جذب فراهم می‌کند. در بهینه‌سازی فرآیند، حداکثر درصد جذب FA و ظرفیت جذب به ترتیب ۸۲/۱۵٪ و ۷/۱۷ میلی گرم بر گرم در دمای ۳۰۳/۶۰ درجه کلوین با زمان تماس ۱۱۵/۵۰ دقیقه و جرم بیو جاذب ۲/۵۰ گرم حاصل شد. نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان داد که جرم بیو جاذب بیشترین تأثیر را بر جذب دارد. مدل چند جمله‌ای درجه دوم به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت نشان داده است. نمودارهای سه بعدی برای نشان دادن تعاملات بین متغیرها ترسیم شد. بر اساس این نمودارها، جذب با کاهش دما و افزایش جرم بیو جاذب افزایش یافته است. با این حال کاهش بیشتر دما باعث افزایش جذب نشده است. کیفیت مدل با مقایسه مقادیر تجربی جذب FA با مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل ارزیابی شد. علاوه بر این، مطالعه سینتیکی فرایند جذب نشان داده است که جذب FA بر روی تفاله‌های هویج از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

نتیجه گیری: نتایج این تحقیق نشان داده شده است که تفاله‌های هویج یک جاذب سبز مقرون به صرفه، در دسترس و کاربردی برای جذب بیولوژیکی FA هستند. از آنجایی که مقدار زیادی از تفاله‌های هویج خصوصاً پس از پروسه آب گیری در محیط وجود دارند، گزینه‌ای مقرون به صرفه برای حذف آلاینده‌ها از محیط زیست بوده و می‌توان از آن‌ها به عنوان یک بیو جاذب ارزان و در دسترس در حذف سایر آلودگی‌ها نیز استفاده کرد. مقادیر بهینه برای پارامترهای مؤثر بر جذب با استفاده از روش RSM و طرح BBD تعیین شدند. طراحی آزمایش‌ها تعداد و ترتیب آزمایش‌ها را با ترکیب‌های مختلف متغیرهای مستقل کاهش داده است.

کلید واژه‌ها: جذب سطحی، فرمیک اسید، تفاله‌های هویج، رویه پاسخ

مقدمه

امروزه آلودگی آب و خاک توسط فلزات سنگین سمی، اسیدهای چرب، رنگ‌ها، انواع داروها و آنتی بیوتیک‌ها یک مشکل زیست محیطی جهانی است. حضور چنین آلاینده‌هایی در نهرها، دریاچه‌ها و آب‌های طبیعی عامل مشکلات بهداشتی زیادی برای موجودات زنده بوده‌اند به طوری که وجود آن‌ها برای زندگی حیوانات، گیاهان و انسان‌ها بسیار خطرناک است. در نتیجه کاهش غلظت یا حذف این آلاینده‌ها از محیط برای سلامت عمومی و حفاظت از محیط زیست حیاتی است (Biriukov *et al.*, 2019; Pivokonsky *et al.*, 2021; Bechthold *et al.*, 2022; Uslu, 2009; Hosseini *et al.*, 2024; Marsha Putra *et al.*, 2019; Osada *et al.*, 2022; Soleimani Fard *et al.*, 2025; Zandsalimi *et al.*, 2024). در سال‌های اخیر جذب بیولوژیکی انواع آلودگی‌ها در محیط زیست به ویژه در تصفیه آب و فاضلاب توسط مواد بیولوژیکی مختلف به دلیل پتانسیل بالقوه آن‌ها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است (Zeng *et al.*, 2020; Benkaddour *et al.*, 2024; Khoshniyat and Abedini, 2025; Deshmukh *et al.*, 2015; Adekola, and Oba., 2017). در بین آلودگی‌ها اسیدهای چرب یکی از مهم‌ترین آنهاست. اسیدهای چرب ترکیبات ضروری در بیوشیمی، طبیعت و صنعت هستند. اسیدهای چرب، کربوکسیلیک اسیدهایی هستند که دارای زنجیره بلند و خطی آلیفاتیک می‌باشند. از کاربرد مهم اسیدهای چرب می‌توان به واکنش تهیه بيو دیزل (استر آلکلی اسید چرب) به عنوان یک جایگزین واقعی برای سوخت‌های فسیلی اشاره کرد که طی آن اسیدهای چرب در حضور یک الکل و در مجاورت کاتالیزور، بيو دیزل تولید می‌کنند (Fazal *et al.*, 2011; Avhad and Marchetti., 2022). فرمیک اسید (FA) با فرمول HCOOH که متانوئیک اسید نیز نامیده می‌شود مایعی بی‌رنگ با بوی بسیار تند شبیه به بوی سرکه برای اولین بار از مورچه‌های خاصی جدا شده و با نام لاتین فرمیکا به معنای مورچه نام‌گذاری شد. این اسید ساده‌ترین اسیدهای کربوکسیلیک است که در صنعت نساجی، پارچه و چرم استفاده می‌شود. از کاربردهای دیگر آن می‌توان به عنوان عامل نگهدارنده و ضد باکتری در خوراک دام اشاره کرد. همچنین فرمیک اسید را می‌توان در حضور اتانول یا متانول به اتیل یا متیل فرمات تبدیل کرد. متیل فرمات به عنوان عامل دمنده در ساخت فوم پلی یورتان و اتیل فرمات در صنعت به عنوان حلال، قارچ کش و لاروکش در غذاهای فرآوری شده مانند میوه های خشک و غلات استفاده می‌شود. منبع اصلی فرمیک اسید در آب‌های سطحی و زیرزمینی منابع طبیعی و انسانی هستند. فرمیک اسید به طور طبیعی در برخی از گیاهان و بدن حشرات مانند مورچه‌ها و زنبورها وجود دارد که می‌تواند وارد محیط

شود. همچنین پوسیدگی مواد آلی در خاک و سنگ‌ها می‌تواند موجب انتشار ترکیبات آلی از جمله فرمیک اسید به آب‌های زیرزمینی شود. کشاورزی به عنوان یک منبع انسانی یکی از مهم‌ترین عوامل ورود فرمیک اسید و سایر آلاینده‌ها به آب‌های سطحی و زیرزمینی است. استفاده از کودها، آفت‌کش‌ها، فضولات حیوانی و سایر مواد شیمیایی در کشاورزی می‌تواند موجب نفوذ این ترکیبات به منابع آب شود. وجود فرمیک اسید در پساب‌های صنعتی یک مشکل جدی زیست محیطی ایجاد می‌کند. عمده‌ترین عوارض ناشی از این اسیدها تشکیل سنگ کلیه، استفراغ و ضعف عمومی بدن است. فرمیک اسید از آلوده کننده‌های مهم در محیط‌های سر پوشیده محسوب می‌شود و مقدار مجاز بخار آن در هوای چنین محیط‌هایی حدود ppm 5 می‌باشد. از فرمیک اسید به عنوان حشره کش استفاده می‌شود گرچه استفاده از آن بدین منظور اثرات منفی بر محیط زیست خواهد داشت. علی رغم متابولیز آسان و دفع آن از بدن در معرض قرار گرفتن طولانی مدت و تنفس مداوم بخارات آن در صنایعی مانند دامداری و نساجی که در آن‌ها به طور مداوم از فرمیک اسید استفاده می‌شود، سبب ایجاد عوارض مزمنی مانند حساسیت‌های پوستی و چشمی، آسیب‌های کلیوی و کبدی و حتی جهش‌های ژنی منجر به سرطان می‌شود. کربوکسیلیک اسیدها عوامل کمپلکس کننده هستند و گونه‌های آن‌ها در محلول (آنیونی، کاتیونی یا بدون بار) ممکن است روی جاذب‌های مختلف جذب شوند. جذب و تجزیه اسیدهای کربوکسیلیک می‌تواند به طور قابل توجهی بر جذب رقابتی سایر آلاینده‌ها تأثیر بگذارد (Dagnelie *et al.*, 2017; Bechthold *et al.*, 2022). بنابراین به منظور داشتن محیط کار و زندگی ایمن و سالم حذف این ترکیب از چنین محیط‌هایی لازم است. مطالعات نظری و تجربی مختلفی برای بررسی جذب و تجزیه FA بر روی چندین فلز واسطه انجام شده است (Sims *et al.*, 2018; Scaranto and Mavrikakis., 2016; Wang *et al.*, 2017). این تحقیقات به طور کلی بینشی از تجزیه فرمیک اسید روی سطح فلزات واسطه برای تولید هیدروژن، یون فرمات یا منوکسید کربن ارائه می‌دهند که این بینش با استفاده از محاسبات نظری DFT به دست می‌آید. مطالعات متعدد از سال ۲۰۲۴ بر برهمکنش‌های فرمیک اسید روی کاتالیزورهای Pd و Pt با بینش‌هایی در مورد حد واسطه‌ها، مکانیسم‌های کاتالیزوری و سینتیک جذب تمرکز دارند.

در ایران در فرایند تولیدات صنعتی برای جداسازی فرمیک اسید از آب روش‌های مختلفی مانند استخراج مایع-مایع با استفاده از حلال‌های آلی توسط شرکت‌های پیشرفته به کار می‌رود. همچنین از جاذب‌های طبیعی مانند سیوس برنج که توانایی جذب فرمیک اسید از نمونه‌های آبی را دارند، خاک‌هایی با ترکیبات خاص (خاک زرد و قرمز) و مواد جاذب کربنی

استفاده می‌شود. این فرآیندها در راستای کاهش آلودگی محیط زیست، حفظ منابع آب و جلوگیری از آسیب‌های سلامت انسان به کار گرفته می‌شوند و توسعه فناوری‌های کم‌مصرف و بهینه برای جداسازی فرمیک اسید از آب در حال انجام است. استفاده از جاذب‌های مناسب و اصلاح خاک‌ها برای ارتقاء راندمان جذب و جداسازی فرمیک اسید از آب و خاک، از موضوعات مورد توجه در تحقیقات محیط زیست و مهندسی شیمی ایران بوده است.

با توجه به شرایط محیطی و منابع آبی استان گلستان، توجه به حذف فرمیک اسید از منابع آب اهمیت ویژه‌ای دارد تا سلامت زیستی آب‌های سطحی و زیرزمینی حفظ شود. استفاده از روش‌های مناسب استخراج و جذب با توجه به امکانات محلی و نوع آلودگی می‌تواند به بهبود کیفیت آب کمک کند. در خاک‌های استان گلستان، اصلاح وضعیت جذب مواد شیمیایی و استفاده از اسیدهای اصلاح‌کننده و جاذب‌هایی که بتوانند pH خاک را بهینه کنند، به جذب و جداسازی مؤثرتر فرمیک اسید کمک می‌کند. همچنین در این استان، مطالعاتی بر سینتیک آزادسازی مواد از خاک و اثرات آن بر فرآیندهای جداسازی انجام شده است که نشان می‌دهد روش‌های جذب سطحی با توجه به نوع خاک و ویژگی‌های شیمیایی آن موثر است.

روش‌های حذف آلاینده‌ها را می‌توان به سه دسته اصلی تقسیم کرد: فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی. تکنیک‌های زیادی مانند ترسیب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، اکسیداسیون و احیا، اولترا فیلتراسیون و جداسازی غشایی برای تصفیه پساب‌های حاوی این آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Jacob et al., 2024; Neves et al., 2024; Nakazawa et al., 2021; Li., 2020; Khoshkholghsima et al., 2024). جذب سطحی یک روش موثر برای حذف آلاینده‌های محلول (آلی یا معدنی) از آب است. جذب سطحی به دلیل سادگی، هزینه بسیار کم، مناسب و موثر بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در مورد جذب توسط محصولات جانبی کشاورزی به دلیل هزینه کم، در دسترس بودن، پایداری خوب و ماهیت غیر سمی آنها انجام شده است (Cepoi and Zinicovscaia., 2020; Shaikhiev et al., 2022; Jahani et al., 2025; Adekola and Oba., 2017; Young and Mcquillan., 2009). تحقیقی که توسط (Adekola and Oba., 2017) صورت گرفته است، درصد جذب FA توسط بيو جاذب پوسته بذر شی باتر (shea butter seed shells) با مقادیر ۱۰۰-۲۰ میلی گرم از بيو جاذب با غلظت اولیه ۱-۰/۲ مولار از FA و در مدت ۴۰۰ دقیقه، ۳۵-۳۰ درصد گزارش شده است. همچنین ۱/۵ گرم از جاذب بازی ضعیف آمبرلیت IRA-67 ظرفیت جذب mg/g ۴/۴۸ را در مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه با غلظت اولیه ۱۱۵-۲۳

گرم بر لیتر از FA از خود نشان داده است (Uslu., 2009). سلیکان و همکاران (Celebican et al., 2020) نشان دادند که مقدار ۰/۱ گرم از نانو لوله‌های کربنی چند جداره در دمای °C ۲۵ در غلظت‌های ۱۰ درصد وزنی FA، دارای ظرفیت جذب ۱۲۳۶/۲۶ mg/g می‌باشند. همچنین درصد جذب FA توسط بيو جاذب‌های خاک اره، پوست سیب زمینی و پوسته برنج با مقادیر ۰/۱-۱۰ گرم از بيو جاذب‌ها با غلظت اولیه ۰/۴ مولار از FA و در مدت ۹۰ دقیقه، توسط دشماخ و همکاران (Deshmukh et al., 2015)، ۳۵-۵۰ درصد گزارش شده است. طراحی آزمایش‌ها تعداد و ترتیب آزمایش‌ها را با ترکیب-های مختلف متغیرهای مستقل کاهش می‌دهد (Montgomery., 2001). روش رویه پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری است که برای طراحی، بهبود و بهینه‌سازی فرآیندها در ساخت مدل‌های تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش می‌تواند برای ارزیابی اثرات منحصربه‌فرد متغیرها، اهمیت آنها و تأثیر متقابل دو یا چند متغیر و تعیین شرایط بهینه هر یک از متغیرها برای پاسخ مورد نظر کاربرد داشته باشد. طرح باکس - بنکن (BBD) یکی از رایج ترین و کارآمدترین طرح های RSM است.

هدف اصلی در این مطالعه بررسی پتانسیل تفاله‌های هویج به‌عنوان یک جاذب زیستی کم هزینه برای حذف FA از محلول‌های آبی است. بقایای هویج عمدتاً از سلولز و لیگنین تشکیل شده‌اند و به دلیل داشتن گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلیک و فنلی توانایی اتصال به FA را دارند. در این تحقیق اثر پارامترهای موثر بر جذب FA توسط بیوجاذب شامل زمان تماس، دما و مقدار بیوجاذب بررسی شده و مقادیر بهینه این پارامترها به روش پاسخ سطح و طرح باکس-بنکن به دست آمده‌اند. توسط روش BBD، ۱۵ آزمایش طراحی شد و سپس مدل‌سازی جذب فرمیک اسید از محیط آبی توسط بیوجاذب با استفاده از روش رویه پاسخ در پنجره DOE از نرم‌افزار مینی‌تیب minitab نسخه ۲۰۲۲ انجام شد. تأثیر متقابل بین زمان تماس، دما و مقدار بيو جاذب و تأثیر آن‌ها بر جذب FA با استفاده از مدل چند جمله‌ای درجه دوم به دست آمده از روش رویه پاسخ مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه سینتیک جذب نیز بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی شامل فرمیک اسید (HCOOH)، سود (NaOH)، و کلریدریک اسید (HCl) از شرکت صنایع شیمیایی و دارویی هامون طب و شرکت دکتر مجلی خریداری شده‌اند. در این تحقیق برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانو جاذب از دستگاه FT-IR مدل (Perkin Elmer, Spectrum)

در روابط (۲) و (۳)، C_0 غلظت اولیه فرمیک اسید (mg/L)، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، V حجم محلول (L) و W مقدار بیو جاذب (g) و q_t (mg/g) مقدار فرمیک اسید جذب شده در یک گرم بیو جاذب یا ظرفیت جذب می‌باشد.

طراحی آزمایش‌ها

اثر سه پارامتر موثر بر جذب فرمیک اسید از محلول‌های آبی توسط بیو جاذب با استفاده از BBD در سه سطح ارزیابی شد. این پارامترها، دما (T)، مقدار بیو جاذب (W) و زمان تماس (t) می‌باشند که به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شدند و درصد جذب (R %) به عنوان متغیر وابسته (پاسخ) در نظر گرفته شد. توسط روش باکس-بنکن، ۱۵ آزمایش طراحی و با کدگذاری برای سه پارامتر دما، مقدار بیو جاذب و زمان تماس در سه سطح (جدول ۱)، درصدهای جذب به دست آمده از طرح باکس-بنکن با استفاده از روش رویه‌ی پاسخ بهینه‌سازی شدند. مقادیر مینیمم و ماکزیمم و نقاط میانگین برای هر یک از پارامترها به صورت کدهای -۱، +۱ و ۰ درآمدند. طراحی باکس-بنکن و مقادیر پاسخ‌ها در جدول (۲) داده شده است.

جدول ۱. سطوح متغیرهای مستقل و کدهای مربوطه

متغیر	نماد	+۱	۰	-۱
دما	T	۳۲۸/۱۵	۳۱۳/۱۵	۲۹۸/۱۵
مقدار بیو جاذب (گرم)	W	۲/۵	۱/۵	۰/۵
زمان (دقیقه)	t	۱۲۰	۶۵	۱۰

جدول ۲. طراحی باکس-بنکن و مقادیر پاسخ‌ها

R (درصد جذب)	t(min)	W(gr)	T	شماره آزمایش
۱۶/۲۵	۰	-۱	-۱	۱
۶۸/۵۰	۰	۱	-۱	۲
۹/۲۵	۰	-۱	۱	۳
۳۸/۸۰	۰	۱	۱	۴
۱۲/۵۰	-۱	۰	-۱	۵
۶۲/۴۰	۱	۰	-۱	۶
۱۳/۰۰	-۱	۰	۱	۷
۲۵/۵۰	۱	۰	۱	۸
۸/۲۵	-۱	-۱	۰	۹
۴۰/۱۰	۱	-۱	۰	۱۰
۳۵/۸۵	-۱	۱	۰	۱۱
۷۴/۵۰	۱	۱	۰	۱۲
۵۷/۲۰	۰	۰	۰	۱۳
۶۰/۸۰	۰	۰	۰	۱۴
۵۹/۵۰	۰	۰	۰	۱۵

RX1) استفاده شد. برای بررسی تصویر و مورفولوژی سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FE-SEM مدل (MIRA3 کمپانی سازنده TESCAN) استفاده شد. pH محلول‌ها توسط pH متر مدل (Metron 827 pH Lab) تعیین شدند.

تهیه بیوجاذب

در این تحقیق از تفاله‌های هویج به عنوان جاذب گیاهی و کم هزینه برای حذف فرمیک اسید استفاده شده است. ابتدا تفاله‌های هویج از یک مرکز آب هویج گیری در شهر گرگان جمع آوری شده سپس جهت حذف آلودگی‌ها و ناخالصی‌های محلول در آب با آب مقطر شستشو داده شد. در ادامه در آون در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت تا خشک شود. سپس با آسیاب برقی خرد و به ذرات ریز تبدیل شد. این ذرات از الک استاندارد با مش ۳۵ (ASTM) عبور داده شدند. جهت اصلاح و از بین بردن رنگدانه‌ها، تانن‌ها، مواد محلول در آب و قندها ابتدا بیو جاذب با کلریدریک اسید ۰/۵ مولار و سپس با آب مقطر تا رسیدن به pH حدود ۶-۷ شسته شد. در انتها در آون با دمای $40^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و پس از تهیه در دسیکاتور نگهداری شد.

آزمایش‌های جذب سطحی

آماده سازی محلول‌ها

در این پژوهش آزمایش‌های جذب به روش تیتراسیون انجام شد. آزمایش‌ها با مخلوط کردن مقدار مشخصی از بیو جاذب (۳-۰/۵ گرم) با ۵۰ میلی لیتر محلول فرمیک اسید با غلظت اولیه ۰/۰۱ مولار در گستره دمایی ($15/15 K$) انجام شدند. و زمان‌های مختلف (۱۰-۱۲۰ min) انجام شدند. پس از برقراری تعادل، بیو جاذب از محلول جدا شده و غلظت فرمیک اسید باقی مانده توسط تیتراسیون با محلول NaOH با غلظت ۰/۱ مولار در مجاورت معرف فنل فتالین با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد:

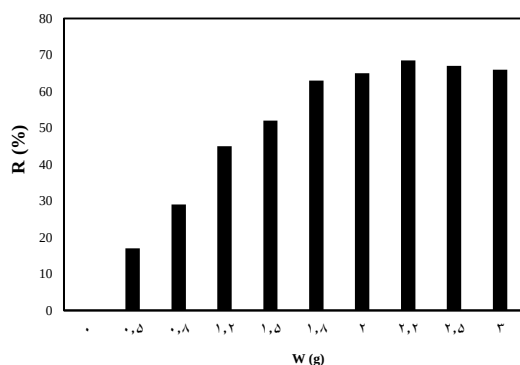
$$CM_1V_1 = CM_2V_2 \quad (1)$$

در رابطه (۱)، CM_1 و CM_2 به ترتیب غلظت‌های FA و NaOH بر حسب ($mole/L$) و V_1 و V_2 به ترتیب حجم محلول FA و حجم سود مصرفی در واکنش تیتراسیون می‌باشد.

درصد جذب فرمیک اسید و ظرفیت جذب توسط روابط (۲) و (۳) تعیین شدند:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

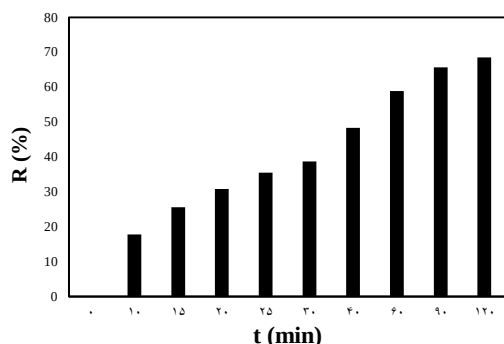
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (3)$$



شکل ۳. اثر مقدار بیو جاذب بر درصد جذب فرمیک اسید

بررسی اثر زمان تماس

شکل ۴، تأثیر زمان تماس را بر جذب FA اسید نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش امکان تماس FA با گروه‌های عاملی موجود در سطح بیو جاذب، درصد جذب افزایش می‌یابد تا در زمان تعادل به مقدار ماکزیمم می‌رسد. بعد از رسیدن به تعادل به دلیل اشباع مکان‌های جذبی توسط جذب شونده تغییر چندانی در جذب صورت نمی‌گیرد. با توجه به شکل، زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان رسیدن به تعادل در نظر گرفته شده است.



شکل ۴. اثر زمان بر درصد جذب فرمیک اسید

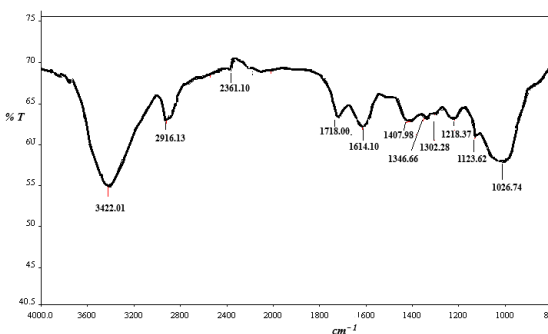
بررسی اثر دما

تأثیر دما روی درصد جذب FA در گستره دمایی ۳۲۸/۱۵-۲۹۸/۱۵ درجه کلوین در مجاورت ۲/۲ گرم جاذب بررسی شده و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما درصد جذب کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که با افزایش دما انرژی جنبشی مولکول‌های FA در فاز محلول افزایش یافته و تمایل آنها به جذب و نشست روی سطح بیو جاذب کاهش می‌یابد.

بحث و نتایج

اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR)

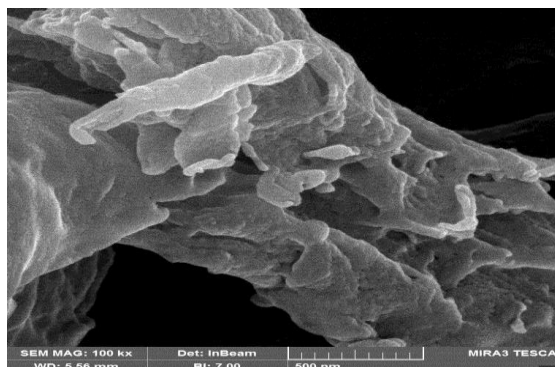
با بررسی و آنالیز طیف FT-IR می‌توان گروه‌های عاملی مهم روی سطح بیو جاذب را که نقش مهمی در جذب فرمیک اسید دارند، شناسایی کرد. مهم‌ترین این گروه‌ها شامل C=O پیوندهای کربوکسیلیک ($1700-1600\text{ cm}^{-1}$)، C-H آلیفاتیک ($2916/14\text{ cm}^{-1}$)، O-H ($3422/01\text{ cm}^{-1}$)، و O ($1300-1000\text{ cm}^{-1}$) و C≡N ($2361/10\text{ cm}^{-1}$) می‌باشند. (Guzel *et al.*, 2008; Ebrahimi *et al.*, 2019)



شکل ۱. طیف FTIR بیو جاذب

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)

تصویر FE-SEM بیو جاذب در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست، سطح این ذرات، ناهموار و نامنظم، تا حدی متراکم و دارای حفره می‌باشد که شرایط مناسبی را برای جذب فراهم کرده است.



شکل ۲. تصویر FE-SEM بیو جاذب

بررسی اثر مقدار بیوجاذب

تأثیر مقدار بیو جاذب بر روی جذب FA با به کار بردن مقادیر مختلفی از بیو جاذب در شرایطی که سایر پارامترها ثابت هستند، انجام شد. همان‌طور که از شکل ۳ پیداست، با افزایش مقدار بیو جاذب از ۰/۵ تا ۲/۲ گرم به دلیل افزایش تعداد مکان‌های جذب قابل دسترس برای FA، درصد جذب افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر جاذب تا ۳/۰ گرم، افزایش قابل ملاحظه‌ای در درصد جذب مشاهده نمی‌شود. بنابراین جرم بهینه بیو جاذب ۲/۲ گرم انتخاب شده است.

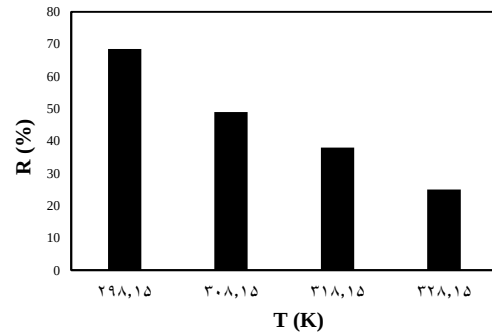
$$R(\%) = 59.17 - 9.14 T(K) + 17.98 W(\text{gr}) + 16.61 t(\text{min}) - 18.65 T(K) * T(K) - 7.32 W(\text{gr}) * W(\text{gr}) - 12.17 t(\text{min}) * t(\text{min}) - 5.68 T(K) * W(\text{gr}) - 9.35 T(K) * t(\text{min}) \quad (4)$$

از رابطه ۴ مشهود است که دما اثر خطی منفی بر R (%) دارد در حالی که جرم بیو جاذب و زمان اثر خطی مثبت دارند. در همان زمان یک اثر درجه دوم منفی برای دما، جرم بیو جاذب و زمان نیز مشهود است. رابطه ۴ همچنین تعامل بین فاکتورها را نشان می‌دهد ($T * W$ و $T * t$ با اثرات منفی). به دلیل بزرگ بودن مقدار احتمال معناداری برای اثر متقابل $W * t$ ، این جمله به عنوان یک عامل بی‌تاثیر از مدل حذف شده و تحلیل رویه پاسخ با مدل فاقد این جمله انجام شده است. مقدار بالای ضریب تعیین (0.994) نشان می‌دهد که مدل برازش شده می‌تواند تغییرات پاسخ را به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل در بازه تجربی داده شده با قدرت توصیف کند. در این پژوهش مقادیر 0.9775 و 0.9904 برای r^2_{adj} و r^2 نشان دهنده توافق بسیار خوب داده‌های تجربی با داده‌های پیش بینی شده توسط مدل است (Montgomery., 2001; Hosseini *et al.*, 2024; Shadigoo and Salimi., 2024). ضرایب مدل درجه دوم برازش شده برای بهینه سازی جذب فرمیک اسید و کمیت‌های مورد نیاز در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. ضرایب مدل برازش شده

پارامتر	ضرایب	SE-Coeff	T-Value	P-Value
مقدار ثابت	۵۹/۱۷	۲/۰۵	۲۸/۹۰	۰/۰۰۰
T	-۹/۱۴	۱/۲۵	-۷/۲۹	۰/۰۰۰
W	۱۷/۹۸	۱/۲۵	۱۴/۳۴	۰/۰۰۰
t	۱۶/۶۱	۱/۲۵	۱۳/۲۵	۰/۰۰۰
T * T	-۱۸/۶۵	۱/۸۵	-۱۰/۱۱	۰/۰۰۰
W * W	-۷/۳۲	۱/۸۵	-۳/۹۷	۰/۰۰۷
t * t	-۱۲/۱۷	۱/۸۵	-۶/۶۰	۰/۰۰۱
T * W	-۵/۶۸	۱/۷۷	-۳/۲۰	۰/۰۱۹
T * t	-۹/۳۵	۱/۷۷	-۵/۲۷	۰/۰۰۲

همان طور که از جدول (۴) مشاهده می‌شود، P-value برای همه ضرایب تخمینی کمتر از 0.1 است که نشان می‌دهد این متغیرها به طور قابل توجهی بر R (%) (پاسخ) تأثیر می‌گذارند. نمودار پارتو (شکل ۶) که بر اساس قدر مطلق مقادیر استاندارد شده ضرایب رسم می‌شود، بیانگر تأثیرگذاری پارامترها بر جذب و اهمیت ضرایب رگرسیون در مدل است. بر اساس ضرایب استاندارد شده رابطه ۴، نمودار پارتو رسم شده است. واضح است که تأثیر جرم بیو جاذب بیشتر از سایر متغیرها است.



شکل ۵. اثر دما بر درصد جذب فرمیک اسید

تحلیل نتایج روش رویه پاسخ

با کدگذاری متغیرهای مستقل (جدول ۱) و درصدهای جذب به دست آمده از طرح باکس - بنکن (جدول ۲) بهینه‌سازی جذب FA با استفاده از روش رویه‌ی پاسخ انجام شد. به منظور به دست آوردن مدل تئوری برای پیش‌بینی درصد جذب، چند جمله‌ای درجه دوم به داده‌های جدول (۲) برازش شدند که نتایج در جدول آنالیز واریانس (جدول ۳) ملاحظه می‌گردد.

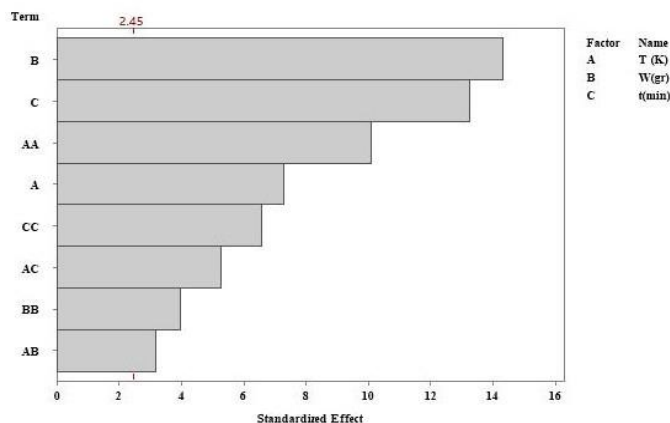
جدول ۳. نتایج حاصل از آنالیز واریانس (ANOVA)

منبع تغییرات	درجه آزادی (DF)	F-Value	P-Value (مقدار معناداری)
مدل	۸	۷۷/۰۵	۰/۰۰۰
خطی	۳	۱۴۴/۸۰	۰/۰۰۰
دما (درجه کلون)	۱	۵۳/۱۴	۰/۰۰۰
مقدار (گرم) W	۱	۲۰۵/۶۲	۰/۰۰۰
زمان (دقیقه) t	۱	۱۷۵/۶۳	۰/۰۰۰
درجه دوم	۳	۴۷/۹۹	۰/۰۰۰
T * T	۱	۱۰۲/۱۲	۰/۰۰۰
W * W	۱	۱۵/۷۴	۰/۰۰۷
t * t	۱	۴۳/۵۱	۰/۰۰۱
برهمکنش	۲	۱۹/۰۳	۰/۰۰۳
T * W	۱	۱۰/۲۵	۰/۰۱۹
T * t	۱	۲۷/۸۲	۰/۰۰۲
خطا	۶	-	-
مجموع	۱۴	-	-

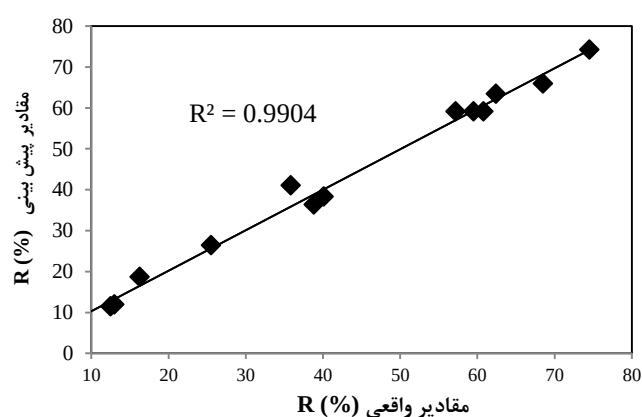
$$r^2 = 99.04$$

$$r^2_{adj} = 97.75$$

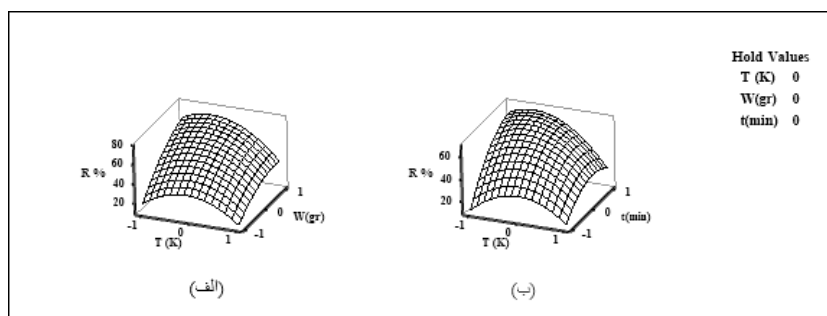
با توجه به مقدار کوچک احتمالات معناداری (P-Value کمتر از 0.1) برای عبارت‌های مدل در جدول ۳، مدل برازش شده شامل چند جمله‌ای درجه دوم (رابطه ۴) است که رابطه بین پاسخ برازش (R %) و متغیرهای مستقل را نشان می‌دهد:



شکل ۶. نمودار پارتو از اثرات استاندارد شده



شکل ۷. مقادیر پیش بینی شده در مقابل مقادیر واقعی درصد جذب



شکل ۸. نمودارهای سه بعدی اثرات همزمان متغیرهای مستقل بر جذب فرمیک اسید

صحت سنجی مدل برازش شده

کیفیت برازش مدل چند جمله‌ای درجه دوم (معادله ۳) با مقایسه R (%) بین مقادیر واقعی (تجربی) و مدل پیش‌بینی شده بیان شده است. از آنجایی که بر اساس شکل ۷ مقادیر پیش‌بینی شده نزدیک به مقادیر واقعی هستند صحت مدل به کار رفته برای جذب فرمیک اسید روی بیو جاذب تایید می‌شود.

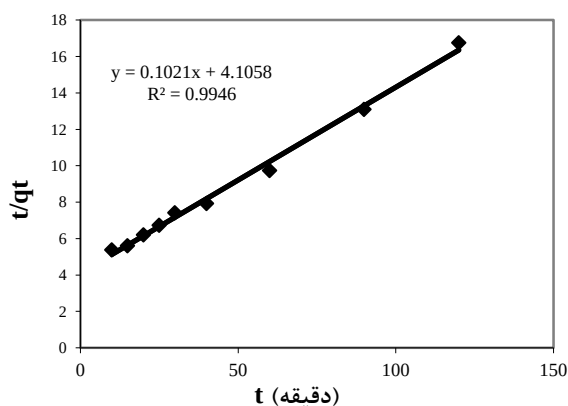
نمودار سه بعدی برای جذب فرمیک اسید روی بیو جاذب

نمودارهای سه‌بعدی، تأثیر همزمان دو متغیر (با ثابت فرض کردن متغیر سوم در نقطه مرکزی) را بر روی درصد جذب نشان می‌دهند (Elkader et al., 2023; Ghadami et al., 2024).

شکل ۸ الف- اثر همزمان پارامترهای جرم بیو جاذب و دما را بر درصد جذب نشان می‌دهد. با توجه به نمودار با کاهش دما و افزایش جرم بیو جاذب، درصد جذب افزایش یافته اما با کاهش بیشتر دما نمی‌توان این روند افزایشی جذب را مشاهده کرد. به طوری که منطقه ماکزیمم جذب برای دمای حدود 30.3 K و مقدار بیو جاذب $2/50$ گرم دیده می‌شود. شکل ۸ ب- تأثیر همزمان دما و زمان تماس را بر درصد جذب نشان می‌دهد. واضح است که با کاهش دما و گذشت زمان درصد جذب افزایش یافته اما با کاهش بیشتر دما همانند مورد الف، روند افزایش جذب مشاهده نمی‌شود.

بررسی سینتیک جذب

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e\text{تئوری}})^2}{q_{e\text{تئوری}}} \quad (7)$$



شکل ۱۰. نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

جدول ۵. داده‌های سینتیکی مربوط به جذب

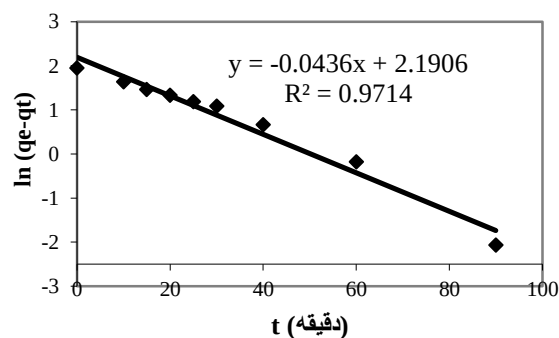
ثابت‌ها				مدل سینتیکی
χ^2	R^2	k_1	q_e	شبه مرتبه اول
۱/۱۴۴	۰/۹۷۱۴	۰/۰۴۳۶	۸/۹۴	
χ^2	R^2	k_2	q_e	شبه مرتبه دوم
۰/۹۳۱	۰/۹۹۴۶	۰/۰۰۲۵	۹/۷۹	

هر قدر ضریب همبستگی نتایج به دست آمده بر اساس یک مدل به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد، تفسیر نتایج بر اساس آن مدل دقیق‌تر است. بر این اساس، فرایند جذب FA توسط بیو جاذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با R^2 بزرگ‌تر تبعیت می‌کند. از آنجایی که مقادیر ضرایب همبستگی در دو مدل تقریباً به هم نزدیک هستند، به منظور اطمینان از نتیجه حاصل، آزمون مربع کای (χ^2) نیز انجام شد. بر اساس این آزمون هر قدر مربع کای به دست آمده بر اساس یک مدل تئوری نسبت به مدل دیگر کوچک‌تر باشد، تفسیر نتایج بر اساس آن مدل دقیق‌تر است. بنابراین نتایج حاصل از جدول (۵) نشان می‌دهند که فرایند جذب FA توسط بیو جاذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با R^2 بزرگ‌تر و χ^2 کوچک‌تر تبعیت می‌کند. از طرف دیگر در سینتیک شبه مرتبه دوم، عموماً جذب با تشکیل لایه نازکی از مولکول‌های جذب شونده روی سطح جاذب و همچنین نفوذ درون ذره‌ای اتفاق می‌افتد. از آنجایی که بر اساس تصویر FE-SEM (شکل ۲) سطح بیو جاذب ناهموار و نامنظم و دارای حفره می‌باشد و شرایط مناسبی را برای جذب فراهم کرده است، می‌تواند تاییدی بر این نتیجه باشد که جذب FA توسط بیو جاذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای طراحی سیستم‌های جذبی پیش‌بینی سرعت فرایند جذب می‌باشد. سینتیک جذب مسیر انجام واکنش و زمان رسیدن به تعادل را توصیف می‌کند. جهت بررسی سینتیک جذب FA توسط بیو جاذب، داده‌های حاصل از جذب با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول (Lagergren., 1898)، و شبه مرتبه دوم (Ho and McKay., 2000) ارزیابی شد.

فرم خطی مدل سرعت شبه مرتبه اول یا معادله لاگرن به صورت رابطه (۵) بیان می‌شود. در این رابطه q_e و q_t به ترتیب مقادیر فرمیک اسید جذب شده در زمان تعادل و در زمان t (بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب) بوده و k_1 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول (بر دقیقه) است. k_1 و q_e با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t از روی شیب و عرض از مبدا خط به دست می‌آیند. (شکل ۹ و جدول ۵).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$



شکل ۹. نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

فرم خطی مدل شبه مرتبه دوم یا معادله هو به صورت رابطه (۶) بیان می‌شود. در این رابطه k_2 ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم (گرم بر میلی گرم بر دقیقه) می‌باشد. k_2 و q_e به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t به دست می‌آیند (شکل ۱۰ و جدول ۵).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

بررسی نمودارها و ضرایب همبستگی (R^2) حاصل، انطباق بسیار خوب نتایج تجربی را با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد. برای اینکه اطمینان حاصل شود فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند از آزمون مربع کای (χ^2) (رابطه ۷) استفاده شده است. نتایج در جدول ۵ نشان داده شده‌اند.

نتیجه‌گیری

گزارش شده است که در بخش مقدمه به تعدادی از آن‌ها اشاره شد. با این حال چنین مقایسه‌ای دقیق نیست زیرا شرایط تجربی آزمایش‌ها متفاوت هستند. در تحقیق حاضر نمودارهای سطوح پاسخ که رابطه بین متغیرهای مختلف را در مقادیر بهینه نشان می‌دهند، نیز ترسیم شدند. همچنین سینتیک جذب نیز بررسی شد و نتایج نشان دادند که جذب سطحی FA با استفاده از بیو جاذب مورد نظر از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. به طور کلی بیو جاذب به کار رفته قابلیت خوبی در جذب FA از محیط آبی از خود نشان داده است. از آنجایی که مقدار زیادی از تفاله‌های هویج پس از پروسه آب‌گیری در محیط وجود دارند، می‌توان از آن‌ها به عنوان یک بیو جاذب ارزان و در دسترس در حذف سایر آلودگی‌ها نیز استفاده کرد.

در این مطالعه فرایند جذب FA روی تفاله‌های هویج به طور ناپیوسته و در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. از-RSM BBD برای ارزیابی اثر دما، مقدار بیو جاذب و زمان تماس بر جذب استفاده شد. مدل ریاضی چند جمله‌ای درجه دوم به طور دقیق رابطه بین پاسخ و متغیرها را تشریح کرد. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که مقدار بیو جاذب بیشترین اثر را بر درصد جذب دارد. تجزیه و تحلیل مدل RSM، حداکثر درصد جذب FA و ظرفیت جذب را در شرایط بهینه به ترتیب حدود ۸۲/۱۵ درصد و ۷/۱۷ mg/g با مقدار ۲/۵۰ گرم از بیو جاذب در دمای برابر با ۳۰۳/۶۰ درجه کلوین و زمان تماس ۱۱۵/۵۰ دقیقه نشان داد. همانطور که مشاهده شد، راندمان جذب FA در تحقیق حاضر قابل مقایسه و حتی بهتر از چندین جاذب

Reference:

- Abd Elkader, R. S., Mohamed, Mo. K., Hasanien, Y. A., & Kandeel, E. M. (2023). Experimental and Modeling Optimization of Strontium Adsorption on Microbial Nanocellulose, Eco-Friendly Approach, *Journal of Cluster Science*, 34, 3147–3163. <https://doi.org/10.1007/s10876-023-02454-3>.
- Adekola, F. A., & Oba, I. A. (2017). Biosorption of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution Using Activated Carbon From Shea Butter Seed Shells, *Applied Water Science*, 7, 2727–2736. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0491-3>.
- Avhad, M. R., & Marchetti, J. M. (2015). A Review on Recent Advancement in Catalytic Materials for Biodiesel Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 696–718. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>.
- Bechthold, P., Orazi, V., Juan, A., & Marchetti, J. M. (2022). A First-Principles Study of Formic Acid Adsorption on CaO (001), *Applied Surface Science*, 583, 152296. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152296>.
- Benkaddour, S., El Ouahabi, I., Essoufy, M., Hiyane, H., Lazar, N., Saufi, H., Slimani, R., Shalaby, N. F., Riadi, Y., & Abdel-Gawad S. A. (2024). Biosorption of Basic Yellow 28 Dye onto Watermelon Seeds. Part II: Modeling and Optimization by Response Surface Methodology, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 17 (1), 2408253. 10.1080/17518253.2024.2408253.
- Biriukov, D., Kroutil, O., Kabelac, M., Ridley, M. K., Machesky, M. L., & Predota, M. (2019). Oxalic Acid Adsorption on Rutile: Molecular Dynamics and Ab Initio Calculations, *Langmuir*, 35 (24), 7617–7630. 10.1021/acs.langmuir.8b03984.
- Celebican, O., Inci, I., & Baylan, N. (2020). Modeling and Optimization of Formic Acid Adsorption by Multiwall Carbon Nanotube using Response Surface Methodology, *Journal of Molecular Structure*, 1203, 127312. 10.1016/j.molstruc.2019.127312.
- Cepoi, L., & Zinicovscaia, I. (2020). *Spirulina Platensis as a Model Object for the Environment Bioremediation Studies*, in: *Handbook of Algal Science. Technology and Medicine*, Amsterdam, The Netherlands: Academic Press.
- Dagnelie, R. V. H., Rasamimanana, S., Thory, E., & Lefèvre, G. (2017). Competitive Adsorption of Organic Molecules on Clay Rock, *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 144–147. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.033>.
- Deshmukh, V. V., Chandraker, N., Thakur, R. S., & Chandrakar, A. K. (2015). Biosorption of Formic Acid, *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, 2 (6), 22–27.
- Ebrahimi, M., Samadani Langeroodi, N., & Hooshmand, Sh. (2019). Biosorption of Fe (III) Ions Using Carrot: Equilibrium, Kinetics, and Statistical Analysis, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55 (2), 259–265. 10.1134/S2070205119020163.
- Fazal, M., Haseeb, A., & Masjuki, H. (2011). Biodiesel Feasibility Study: An Evaluation of Material Compatibility; Performance; Emission and Engine Durability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2), 1314–1324. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.004>.
- Ghadami, F., Valian, M., Atoof, F., Dawi, E. A., Miranzadeh, M. B., Mahdi, M. A., & Salavati-Niasari, M. (2024). Response Surface Methodology for Optimization of Operational Parameters to Remove Tetracycline from Contaminated Water by New Magnetic Ho₂MoO₆/Fe₂O₃ Nano Adsorbent, *Results in Engineering*, 21, 101746. 10.1016/j.rineng.2023.101746.

- Guzel, F., Yakut, H., & Topal, G. (2008). Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from Aqueous Solution by Black Carrot (*Daucus Carota* L.) Residues, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1275–1287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.087>.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat, *Water Research*, 34 (3), 735-742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- Hosseini, S. A., Samadani Langeroodi, N., Bahlakeh, Gh., Khalafi, M., & Ramezanzadeh, B. (2024). A detailed electronic-scale DFT simulation and a response surface methodology for the removal of Fe (III) ions from aqueous solutions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45 (2), 342–354. 10.1080/01932691.2022.2151457.
- Jacob, M. M., Ponnuchamy, M., Kapoor, A., & Sivaraman, P. (2024). Adsorptive membrane separation for eco-friendly decontamination of chlorpyrifos via biochar-impregnated cellulose acetate mixed matrix membrane, *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 56314–56331. 10.1007/s11356-024-34912-4.
- Jahani, Z., Samadani Langeroodi, N., Khalafi, M., & Mokhtari, A. (2025). Optimization of adsorption parameters for tetracycline removal from aqueous solutions by ZnCl₂-activated carbon derived from walnut shell, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 44 (10), 2490-2502.
- Khoshkholghsima, N. Z., Loni, F., & Ghaffari, M. R. (2024). Novel Bioremediation Strategies: Enhancing Polluted Soil and Protecting the Environment through Omics Technologies and Microbial Approaches, *Journal of Water and Soil Conservation*, 31 (2), 33-55. [In Persian]
- Khoshniyat, S., & Abedini, S. (2025). An updated comprehensive review on the adsorptive removal of heavy metals from industrial effluents, *International Journal of New Chemistry*, 12 (1), 74-86. <https://www.magiran.com/p2764379>.
- Lagergren, S. K. (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Li, Q., Li, T., & Wang, Q. (2020). Photoelectrocatalytic Removal of Bisphenol A Using [Ru(bpy)₂(tbp)]²⁺ Modified TiO₂ Electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 6759–6768. 10.20964/2020.07.32.
- Marsha Putra, S. E., Muttaqien, F., Hamamoto, Y., Inagaki, K., Hamada, I., & Morikawa, Y. (2019). Van der Waals density functional study of formic acid adsorption and decomposition on Cu (111), *The Journal of Chemical Physics*, 150, 154707. <https://doi.org/10.1063/1.5087420>.
- Montgomery, D. C. (2001). *Design and Analysis of Experiments*, New York: John Wiley & Sons Inc.
- Nakazawa, Y., Abe, T., Matsui, Y., Shinno, K., Kobayashi, S., Shirasaki, N., & Matsushita, T. (2021). Differences in Removal Rates of Virgin/decayed Microplastics, Viruses, Activated Carbon, and Kaolin/Montmorillonite Clay Particles by Coagulation, Flocculation, Sedimentation, and Rapid Sand Filtration During Water Treatment, *Water Research*, 203, 117550. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117550>.
- Neves, T. F., Lopes, C. B., Mastelaro, V. R., Dantas, R. F., Silva, C. M., & Predige, P. (2024). Toxic Metals Removal by New Membranes Based on Graphene Oxide and a Cationic Polymer: Influence of Chemical and Morphological Aspects, *Chemical Engineering Journal*, 498, 155496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155496>.
- Osada, W., Tanaka, Sh., Mukai, K., Choi, Y. H., & Yoshinobu, J. (2022). Adsorption, Desorption, and Decomposition of Formic Acid on Cu (977): The Importance of Facet of the Step, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126 (19), 8354-8363. 10.1021/acs.jpcc.2c01948.
- Pivokonsky, M., Kopecka, I., Cermakova, L., Fialova, K., Novotna, K., Cajthaml, T., Henderson, R. K., & Pivokonska, L. (2021). Current Knowledge in the Field of Algal Organic Matter Adsorption onto Activated Carbon in Drinking Water Treatment, *Science of The Total Environment*, 799, 149455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149455>.
- Scaranto, J., & Mavrikakis, M. (2016). HCOOH Decomposition on Pt (111): A DFT Study, *Surface Science*, 648, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.09.023>.
- Shadigoo, R., Salimi, F., & Azimi, N. (2024). Wet-Oxidation Study of Dye Removal Using MOF-235 Under Room Conditions and Optimization Process by Experimental Design, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 43 (1), 181-192. 10.30492/ijcce.2023.1999450.5950.
- Shaikhiev, I.G., Kraysman, N.V., & Sverguza, S.V. (2022). Onion (*Allium Cepa*) Processing Waste as a Sorption Material for Removing Pollutants from Aqueous Media, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12 (3), 3173–3185. 10.33263/BRIAC123.31733185.
- Sims, J. J., Ould Hamou, C. A., Réocreux, R., Michel, C., & Giorgi, J. B. (2018). Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cobalt (0001), *Journal of Physical Chemistry C*, 122, 20279–20288. 10.1021/acs.jpcc.8b04751.
- Soleimani Fard, M., Samedani Langeroodi, N., Javan, M., Dehno Khalaji, A. (2025). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by CuFe₂O₄/PVP Adsorbent: Experimental and Theoretical Study, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (11), 2109-2124. [In Persian]

- Uslu, H. (2009). Thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 155, 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.040>.
- Wang, P., Steinmann, S. N., Fu, G., Michel, C., & Sautet, P. (2017). Key Role of Anionic Doping for H₂ Production from Formic Acid on Pd (111), *ACS Catalysis Journal*, 7, 1955–1959. 10.1021/acscatal.6b03544.
- Young, A. G., & Mcquillan, A. (2009). Adsorption/Desorption Kinetics from ATR-IR Spectroscopy. Aqueous Oxalic Acid on Anatase TiO₂, *Langmuir*, 25 (6), 3538–3548. <https://doi.org/10.1021/la803116n>.
- Zandsalimi, S., Abdi, Ch., & Bahmani, O. (2024). Study of Arsenic in Water and Soil Sources of a Contaminated region and Its Absorption and Accumulation Rate in the Local Pasture Plants of the Area (Case Study: Bijar City), *Journal of Water and Soil Conservation*, 31 (1), 73-92. [In Persian]
- Zeng, S., Tan, J., Xu, X., Huang, X., & Zhou, L. (2020). Facile Synthesis of Amphiphilic Peach Gum Polysaccharide as a Robust Host for Efficient Encapsulation of Methylene Blue and Methyl Orange Dyes from Water, *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 974–980. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.151>.