

Using Clinoptilolite Natural Zeolite in the Removal of Methylene Blue and Disperse Red 60 from Aqueous Solutions

Azita Tayebi, Noroullah Mirghaffari* and Mohsen Soleimani¹

(Received: May 11-2025 ; Revised: October 13-2025 ; Accepted: October 18-2025)

1- Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

*Corresponding Author Email: mnorolah@iut.ac.ir

Abstract

As the industry expands and water resources decline, attention has increasingly focused on the treatment and recycling of wastewater generated by various industrial processes. Adsorption using cost-effective and readily available adsorbents is a simple and low-cost method for wastewater treatment in various industrial sectors. In this study, clinoptilolite natural zeolite (CNZ) was employed for the removal of two dye pollutants: cationic methylene blue and disperse red 60. To evaluate the efficiency of CNZ, four variables, pH, contact time, adsorbent dosage, and initial dye concentration, were investigated using response surface methodology. Based on the results obtained from batch experiments, the maximum removal efficiencies of methylene blue and disperse red 60 by CNZ were 98.9% and 78.7%, respectively. These optimal removal percentages were achieved under the following conditions: a contact time of 120 minutes, an initial dye concentration of 50 mg/L, an adsorbent dosage of 20 g/L, and a pH of 10 for methylene blue and a pH of 4 for disperse red 60. The pseudo-second-order kinetic model, with an R^2 value greater than 0.90, exhibited the best fit for the adsorption of both dyes from aqueous solutions. Furthermore, the extent of dye adsorption exhibited a better correlation with the Langmuir (Disperse Red 60) and the Freundlich (Methylene Blue) adsorption isotherms. Results of column experiments demonstrated that the maximum adsorption capacities for Methylene Blue and Disperse Red 60 were 97.7 and 45.9 mg/g, respectively. The results revealed the high potential of CNZ as a sorbent for cationic dye pollutants from industrial wastewaters.

Keywords: Textile industry, Wastewater treatment, Adsorption, Cationic dyes, Response surface method

How to cite this article: Tayebi, A., Mirghaffari, N. and Soleimani, M. 2026. Using Clinoptilolite Natural Zeolite in the Removal of Methylene Blue and Disperse Red 60 from Aqueous Solutions.). *J. Water and Soil Sci.* 30(1): 13-31. DOI: [10.47176/jwss.30.1.71021](https://doi.org/10.47176/jwss.30.1.71021)

Copyright © 2026 Tayebi et al. Published by Isfahan University of Technology.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت در حذف رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ از محیط‌های آبی

آزیتا طیبی، نوراله میرغفاری * و محسن سلیمانی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۲/۲۱؛ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۷/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۲۶)

۱. گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: mnorolah@iut.ac.ir

چکیده

با گسترش صنعت و کاهش میزان آب در دسترس، توجه‌ها به سمت بازچرخانی و تصفیه آب‌های استفاده‌شده در مراحل مختلف صنعت جلب شده است. استفاده از جاذب‌ها یکی از روش‌های آسان و کم‌هزینه تصفیه پساب در صنایع مختلف است. در این مطالعه از ژئولیت کلینوپتیلولیت برای جذب دو ماده رنگزا کاتیونی متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ استفاده شده است. برای بررسی کارایی ژئولیت، چهار متغیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج حاصل‌شده از آزمایش‌های ناپیوسته، بیشترین میزان جذب رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ با استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولیت به ترتیب ۹۸/۹ و ۷۸/۷ درصد در شرایط بهینه زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۰ گرم بر لیتر، pH=۱۰ برای متیلن بلو و pH=۴ برای رد ۶۰ به دست آمد. مدل شبه مرتبه دوم با مقدار $R^2 > 90$ بهترین تناسب را برای جذب مواد رنگزا از محلول‌های آبی داشته است. همچنین میزان جذب مواد رنگزا با هم‌دماهای جذب لانگمویر (دیسپرس رد ۶۰) و فروندلیچ (متیلن بلو) همبستگی بهتری را از خود نشان داد. نتایج آزمایش‌های پیوسته نشان داد که بیشترین میزان جذب متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ به ترتیب ۹۷/۷ و ۴۵/۹ میلی‌گرم بر گرم بود. نتایج بیانگر کارایی قابل توجه ژئولیت مورد استفاده به عنوان جاذب رنگ‌های کاتیونی مورد استفاده برای کاربرد در تصفیه پساب‌های صنعتی است.

واژه‌های کلیدی: صنعت نساجی، تصفیه پساب، جذب، رنگ‌های کاتیونی، روش سطح پاسخ

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. © ۱۴۰۴.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط به استناد صحیح به مقاله و با رعایت

شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است: (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)



مقدمه

امروزه تغییرات اقلیمی، گسترش صنایع و مدیریت نادرست آب، مشکلات زیادی در دسترسی به آب ایجاد کرده است. صنایع نساجی از جمله صنایع آب‌بر است که در صورت مدیریت نادرست، تخلیه پساب آن علاوه بر هدررفت حجم زیادی آب قابل دسترس، آلاینده‌های خطرناکی را نیز به محیط‌زیست وارد می‌کند (۹). مواد رنگ‌زا یکی از مهم‌ترین آلاینده‌هایی است که به طور گسترده از طریق پساب صنایع نساجی، کاغذ، چرم و دباغی، تولید لاستیک و پلاستیک، لوازم آرایشی و داروسازی وارد منابع آبی می‌شود (۱۰). تخلیه این ترکیبات خطرناک آروماتیک به هیدروسفر به دلیل پایداری و ماهیت مقاوم خود در برابر تخریب باعث افزایش کدورت آب نه تنها روی خواص زیباشناسی آب آثار منفی دارند، بلکه به‌طور نگران‌کننده‌ای باعث افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی، اکسیژن‌خواهی بیولوژیکی، جامدات محلول و جامدات معلق نیز می‌شود (۲۹ و ۳۸)؛ از این رو، این تغییرات با کاهش فعالیت‌های بیولوژیکی و فتوسنتزی در محیط منابع آبی باعث اختلال در حیات اکوسیستم‌های طبیعی و موجودات آبی می‌شوند (۳۶). تا به امروز بیش از صد هزار رنگ توسط صنایع تولید و در صنایع مختلف به مصرف رسیده‌اند (۱۰). این رنگ‌ها به طور معمول در چند گروه کاتیونی، آنیونی، دیسپرس، آزو، سولفوری، خمره‌ای و راکتیو تولید می‌شوند (۵). رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ به ترتیب دو رنگ از خانواده کاتیونی (یونی) و دیسپرس (غیریونی) هستند که در صنعت نساجی برای رنگ‌رزی محصولاتمانند اکریلیک، کاغذ، نایلون مورد استفاده قرار می‌گیرند (۷). ورود این رنگ‌ها به آب‌ها عوارضی سرطان‌زایی، آسیب‌رسانی به بافت کلیه‌ها و آسیب به قرنیه چشم را به همراه دارد؛ از این رو به طور معمول این پساب‌ها قبل از رهاسازی در محیط‌زیست باید از طریق روش‌هایی مانند انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته، جذب و فرایندهای میکروبی تصفیه شوند (۲). از میان روش‌های شیمیایی، زیستی و فیزیکی، روش جذب سطحی یکی از روش‌های حذف مواد رنگ‌زا است

که برخلاف سایر روش‌های تصفیه فاضلاب از مزایایی مانند عدم نیاز به تجهیزات ویژه و گران‌قیمت، راندمان بیشتر، عدم تولید لجن و آلودگی ثانویه نیز برخوردار است (۳۷). معمولاً جاذب‌هایی استفاده می‌شوند که از قیمت، قابلیت دسترسی و قدرت جذب زیادی برخوردار باشند. این جاذب‌ها معمولاً شامل مواد طبیعی، ضایعات صنعتی، جاذب‌های زیستی و محصولات باقیمانده و جانبی کشاورزی است (۲، ۲۹ و ۳۶). ژئولیت‌ها جاذب‌های آلومینوسیلیکاتی چهار وجهی‌های AlO_4 و SiO_4 بسیار متخلخل با سطح ویژه زیاد هستند. این ترکیبات معدنی از شبکه‌ای سه‌بعدی با سطحی پوشیده از بار منفی و ظرفیت تبادل یونی زیاد و با مورفولوژی مشبک و کانال‌دار ساخته شده‌اند (۲۸). کلینوپتیلولیت یکی از فراوان‌ترین و با قدرت‌گزینه‌پذیری در بین ۴۰ ژئولیت طبیعی شناخته شده است که امروزه از آن به عنوان یکی از جاذب‌های کارآمد و در دسترس برای تصفیه انواع مختلف آلاینده‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳). در مطالعه حاضر، به بررسی جذب و رنگ متیلن بلو و رد ۶۰ به عنوان دو رنگ نماینده از گروه رنگ‌های کاتیونی و دیسپرس استفاده شده در صنعت نساجی با استفاده از ژئولیت طبیعی پرداخته شده است. همچنین طی این پژوهش از روش مدل‌سازی آماری سطح پاسخ (RSM) که ابزاری پرکاربرد و ارزشمند برای پیش‌بینی و بررسی اثر متقابل پارامترهای تأثیرگذار بر عمل جذب استفاده شده است. این روش با بهینه‌سازی و کاهش تکرار آزمایش‌ها سبب کاهش خطای آزمایش‌ها می‌شود. روش سطح پاسخ با استفاده از نمودارهای خطی یا درجه دوم برای متغیرهای مورد بررسی مدل مناسب را ارائه می‌دهد (۲۴ و ۲۵). در این مقاله، میزان راندمان جذب دو رنگ کاتیونی و دیسپرس و همچنین، سیستیک، ایزوترم تعادلی و آزمایش‌های پیوسته و ناپیوسته جذب به وسیله ژئولیت کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفته است. برای مشخصه‌یابی جاذب از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDX)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، BET و تعیین نقطه pH_{pzc} برای ارزیابی فرایند جذب توسط جاذب در قبل و بعد از جذب رنگ استفاده شده است.

مواد و روش

مواد

این پژوهش یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی است که به دو صورت ستونی و پیمانه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. زئولیت استفاده شده در این پژوهش، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت است. رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ از برند مرک آلمان و شرکت الوان ثابت تهیه شده‌اند. مشخصات و اطلاعات مربوط به سایر مواد استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

روش کار

تهیه و شناسایی جاذب

زئولیت استفاده شده در این پژوهش از شرکت صادرات زئولیت ایران تهیه شده است. سپس برای از بین بردن آلودگی‌های سطحی، آنها را چندبار با آب مقطر و آب شهری شستشو داده و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در نهایت پس از خشک شدن جاذب‌ها به منظور همگن سازی ذرات زئولیت، آنها آسیاب و با الک مش ۴۵ میکرون الک شدند. محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر برای تهیه نمونه غلظت‌های ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر نمونه‌های مد نظر رنگ تهیه شد. جاذب‌ها برای ارزیابی و مقایسه تغییرات سطحی قبل و بعد از عمل جذب رنگ مواد رنگ‌زا با دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Philips XL30 بررسی شد. همچنین از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز یا FT-IR مدل Philips XL30 برای شناسایی گروه‌های عاملی در محدوده طول موج ثابت شده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. علاوه بر این، برای بررسی مشخصات حجم، نحوه توزیع و مساحت حفرات از روش BHJ با کمک دستگاه BET مدل BEL PREP MINI II انجام شد (۷).

طراحی آزمایش و جذب ناپیوسته

در این پژوهش، با استفاده از روش سطح پاسخ مدل طراحی بهینه برای آزمایش‌های پیمانه‌ای یک طراحی آزمایش بر اساس

چهار متغیر اصلی زمان تماس، مقدار جاذب، مقدار غلظت مواد رنگ‌زا و pH صورت گرفت. ترتیب انجام تمامی آزمایش‌ها توسط نرم‌افزار Design Expert به صورت تصادفی تعیین شد. همچنین تمامی فاکتورهای مدل به صورت کدگذاری شده وارد تحلیل شدند. در این مطالعه، هدف اصلی بهینه‌سازی، فرایند جذب، بیشینه کردن راندمان جذب برای هر دو مدل رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ است (۲۶). جدول ۲ مقادیر سطوح فاکتورهای اصلی به کاررفته در طراحی آزمایش آمده است.

برای شروع آزمایش‌های پیمانه‌ای پس از تهیه محلول استوک، ابتدا منحنی کالیبراسیون متیلن بلو در طول موج ۶۶۴ و غلظت (۱۴-۱) میلی گرم بر لیتر و دیسپرس رد ۶۰ در طول موج ۵۱۷ و غلظت (۱۴۰-۲/۵) میلی گرم بر لیتر رسم کرده، سپس محلول‌های حاوی مواد رنگ‌زا به ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس برای اختلاط جاذب و مواد رنگ‌زا، ظروف حاوی مواد با سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق روی شیکر قرار گرفتند. در ادامه روند آزمایش‌های به منظور جداسازی جاذب‌ها از محلول، ظروف به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه تا زمانی که جاذب‌ها به طور کامل ته‌نشین گردند، درون سانتریفیوژ مدل ROTINA 380 قرار گرفتند. پس از جداسازی جاذب از محلول‌ها، ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو و رد ۶۰ با استفاده از دستگاه طیف‌سنج در طول موج ۶۶۴ و ۵۱۷ نانومتر اندازه‌گیری شدند. در نهایت میزان ظرفیت جذب بر حسب درصد در شرایط تعادل با استفاده از معادله ۱ و ۲ محاسبه شد (۴ و ۲۰).

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{W} \quad (1)$$

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

در این معادلات، q_e مقدار جذب جاذب (میلی گرم بر گرم)، R درصد جذب، C_i غلظت اولیه رنگ در محلول (میلی گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی مواد رنگ‌زا در محلول (میلی گرم بر لیتر)، V حجم محلول جذب‌شونده (لیتر) و W مقدار جاذب (گرم بر لیتر)

جدول ۱. مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

عنوان ماده	فرمول شیمیایی	برند و درجه خلوص	کاربرد
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک ۹۹٪	تنظیم pH
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک ۹۹٪	تنظیم pH
متیلن بلو	SCl _۳ N _{۱۸} H _{۱۶} C	مرک ۹۹٪	تهیه محلول آلاینده
دیسپرس RED ۶۰	C _{۲۰} H _{۱۳} NO _۴	الوان ثابت	تهیه محلول آلاینده
متانول	C _۱ H _۴ O _۱	مرک ۹۹٪	حلال احیا جاذب
استون	CH _۳ COCH _۳	مرک ۹۹٪	حلال رنگ RED ۶۰

جدول ۲. فاکتورها و سطوح استفاده شده در طراحی آزمایش

فاکتورها	واحد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
B: زمان	دقیقه	۵	۳۰	۶۰	۱۲۰
A: pH	-	۴	۶	۸	۱۰
C: مقدار جاذب	گرم بر لیتر	۱	۵	۱۰	۲۰
D: غلظت رنگ	میلی گرم بر لیتر	۲۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰

است. در تمامی آزمایش‌ها از HCl و NaOH برای تنظیم pH محلول‌ها استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها به صورت ۳ بار تکرار انجام شدند (۱ و ۳۹).

آزمایش‌های تعیین ایزوترم

به منظور بررسی تعادل جذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط کلینوپتیلولیت طبیعی، مطالعات ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ انجام شد. پس از تعیین شرایط بهینه آزمایش، محلول‌های استوک با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند. pH محلول‌ها بر اساس مقادیر بهینه برای هر رنگ تنظیم شد (متیلن بلو pH=۱۰، دیسپرس رد ۶۰ pH=۴). مقدار ۲۰ گرم بر لیتر کلینوپتیلولیت طبیعی به هر ظرف ۱۰۰ میلی لیتری حاوی محلول رنگ‌زا اضافه و مخلوط‌ها به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه روی شیکر اوربیتالی قرار گرفتند تا تعادل جذب

حاصل شود. سپس، مخلوط جاذب و محلول با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد. غلظت رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ در محلول‌های باقی مانده با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis مدل Jasco V530 در طول موج‌های ۶۶۴ نانومتر (متیلن بلو) و ۵۱۷ نانومتر (دیسپرس رد ۶۰) اندازه‌گیری شده است. داده‌های حاصل برای برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد و مدل مناسب برای توصیف فرایند جذب هر رنگ تعیین شد (۱۱ و ۳۲).

آزمایش‌های تعیین سینتیک

به منظور بررسی سینتیک جذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط کلینوپتیلولیت طبیعی، آزمایش‌های تجربی به منظور تعیین برازش مدل‌های جنبشی شبه مرتبه اول و دوم انجام شد. در این آزمایش‌ها، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ‌زا با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH بهینه تنظیم شده به

و q_e مقدار جذب برحسب (mg/g) است (۲۷).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

طراحی آزمایش‌ها و آنالیز واریانس با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 10 انجام شد. برای تعیین معناداری اثرات فاکتورها در تحلیل آنالیز واریانس (ANOVA)، سطح معنی‌داری ($\alpha=0.05$) نظر گرفته شد؛ به این معنی که p -value‌های کمتر از ۰/۰۵ به عنوان فاکتورهای معنادار تلقی شدند. نمودار و داده‌های آزمایشگاهی و رسم نمودارهای سینتیک و ایزوترم به وسیله نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی جاذب

طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) کلینوپتیلولیت طبیعی قبل و بعد از جذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ در محدوده طول موج ۴۵۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت و با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۱). طیف‌های FTIR کلینوپتیلولیت طبیعی، پیک‌های مشخصه ساختار زئولیتی را در نواحی $400-500\text{ cm}^{-1}$ و $860-1230\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Al-O در محدوده $760-710\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. طیف‌های واقع در محدوده $1200-450\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی پیوندهای Si-O-Si، Al-O، Si-O و Si-O-Al نسبت داده می‌شوند. پیک ارتعاشی قوی در محدوده $1100-983\text{ cm}^{-1}$ که قوی‌ترین پیک ارتعاشی کششی نامتقارن در زئولیت طبیعی است، به ارتعاشات کششی پیوند Si-O-Si نسبت داده می‌شود. پیک مشاهده‌شده در ناحیه فرکانس بیشتر از 3400 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) آب جذب‌شده نسبت داده می‌شود (۱۶) و (۳۰). بر اساس نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) (شکل ۱)، افزایش نسبی شدت پیک در ناحیه 3400 cm^{-1} پس از جذب رنگ متیلن بلو دیده شد. این تغییرات، احتمالاً ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل (OH) یا آمین (NH) مرتبط با مولکول‌های رنگ جذب‌شده است. علاوه

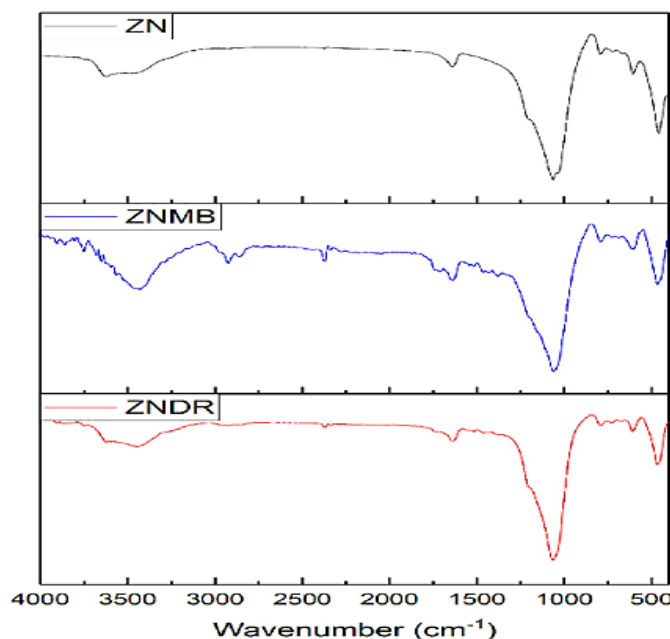
ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه شد. سپس ۲۰ گرم بر لیتر کلینوپتیلولیت طبیعی به هر ظرف اضافه و مخلوط‌ها به مدت زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه روی شیکر اوربیتال قرار گرفتند تا اختلاط کامل حاصل شود. پس از اتمام زمان‌های مشخص، مخلوط جاذب و جذب‌شونده با استفاده از فیلتراسیون خلأ صاف و غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول به وسیله دستگاه طیف‌سنج UV-Vis طول موج‌های ۶۶۴ نانومتر (متیلن بلو) و ۵۱۷ نانومتر (دیسپرس رد ۶۰) با دقت زیادی اندازه‌گیری و محاسبه شده است (۲۱). داده‌های حاصل برای تعیین بهترین مدل سینتیک جذب با استفاده از روش‌های رگرسیون خطی و غیرخطی تجزیه و تحلیل و پارامترهای مدل محاسبه شد.

آزمایش‌های جذب پیوسته (ستونی)

به منظور بررسی عملکرد جذب و واجذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط کلینوپتیلولیت طبیعی، آزمایش‌های تجربی در سیستم ستونی انجام شد. محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۵۰ گرم ماده رنگزا با pH بهینه تهیه و با استفاده از پمپ پرستالتیک مدل Jenway (۳۳۳۰)، با سرعت جریان ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون پلی‌اتیلنی عبور داده شد. غلظت مواد رنگزا در زمان‌های مشخص (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰ دقیقه) و غلظت نهایی برای رسم منحنی شکست اندازه‌گیری شد. غلظت رنگ با استفاده از دستگاه طیف‌سنج تعیین شد. پس از هر مرحله جذب، فرایند احیای جاذب با استفاده از شویش با آب مقطر و متانول انجام شد. غلظت مواد رنگزا در محلول‌های شویش اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی کارایی جاذب پس از احیاء، محلول رنگزا مجدداً از ستون عبور داده شد و غلظت رنگ اندازه‌گیری شد (۳۰). درصد واجذب رنگ‌ها با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شود.

$$P_d = \frac{(C_d - V_d)}{W \times q_e} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله P_d درصد واجذب، C_d غلظت محلول واجذب‌شده برحسب (mg/L)، V_d حجم محلول واجذب‌شده برحسب (L)

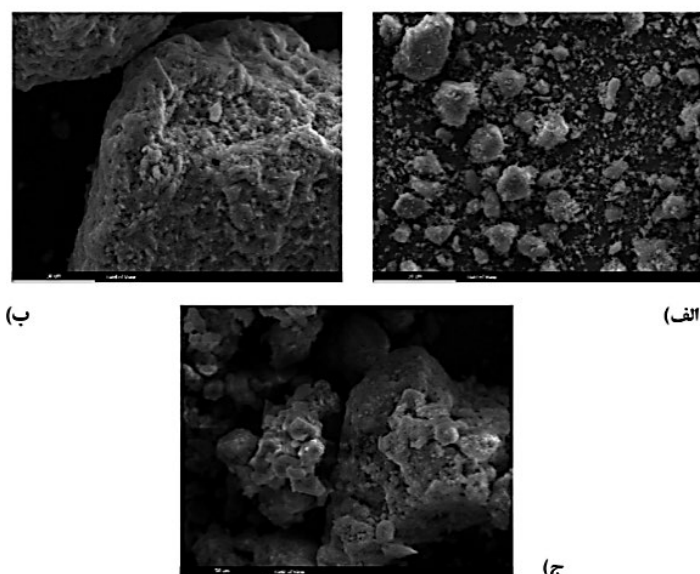


شکل ۱. طیف FT-IR ژئولیت طبیعی (ZN) قبل و بعد از جذب متیلن بلو (ZNMB) و دیسپرس رد ۶۰ (ZNDR)

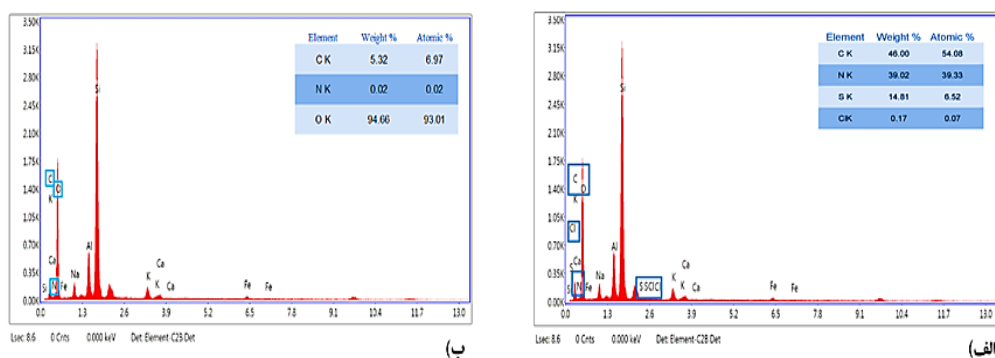
بر این، تغییرات قابل توجهی در شدت پیک‌های ضعیف مربوط به پیوند $C=N$ ، گروه‌های آمینی و ترکیبات آروماتیک در نواحی $1678-1648\text{ cm}^{-1}$ ، 1600 cm^{-1} و 2000 cm^{-1} دیده شد. این تغییرات در طیف FTIR کلینوپتیلولیت پس از جذب رنگ متیلن بلو، به طور محسوس تری نسبت به دیسپرس رد ۶۰ قابل مشاهده است که حاکی از برهمکنش‌های قوی‌تر متیلن بلو با سطح جاذب است (۱۷ و ۲۲).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل ۲) به منظور بررسی مورفولوژی سطح و خواص فیزیکی کلینوپتیلولیت طبیعی قبل و بعد از جذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ تهیه شد. این تصاویر نشان می‌دهد که سطح جاذب قبل از جذب، دارای ساختاری ناهمگن با فرورفتگی‌ها، برآمدگی‌ها، منافذ و تخلخل‌های متعدد است. پس از فرایند جذب، کاهش قابل توجهی در تعداد و اندازه منافذ دیده می‌شود که حاکی از اشغال این مکان‌ها توسط مولکول‌های رنگ است. در برخی از مناطق، سطوح تقریباً صافی دیده می‌شود که نشان‌دهنده پوشش کامل سطح جاذب توسط مواد رنگزا است. این تغییرات مورفولوژیکی، تأییدی بر فرایند جذب و اشغال مکان‌های فعال

بر سطح کلینوپتیلولیت توسط مولکول‌های رنگ است (۸ و ۲۲). آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به منظور بررسی تغییرات ترکیب عنصری سطح کلینوپتیلولیت طبیعی پس از جذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ انجام شد. نتایج (شکل ۳)، حضور عناصر مشخصه رنگ‌های جذب‌شده را تأیید کرد. به طور خاص، عناصر کلر (Cl)، گوگرد (S)، نیتروژن (N) و کربن (C) در سطح کلینوپتیلولیت پس از جذب متیلن بلو و عناصر نیتروژن (N) و کربن (C) پس از جذب دیسپرس رد ۶۰ شناسایی شدند (۱۵ و ۱۷). علاوه بر این، آنالیزهای جذب/واحد جذب نیتروژن به روش بروناتر-امت-تلا (BET) و بارت-جویینر-هالندا (BJH) به منظور تعیین ویژگی‌های ساختاری کلینوپتیلولیت طبیعی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج (جدول ۳) نشان داد که ژئولیت مورد استفاده دارای سطح ویژه زیاد و ساختار مزوپور با توزیع منافذ یکنواخت بود. این ویژگی‌ها، مطابق با طبقه‌بندی آیوپاک (IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)) نشان‌دهنده پتانسیل زیادی کلینوپتیلولیت طبیعی برای جذب مواد رنگزا از محلول‌های آبی است. مساحت سطح ویژه $34/27$



شکل ۲. تصویر SEM زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت



شکل ۳. نمودارهای EDX زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بعد از جذب، (الف) متیلن بلو و (ب) رد ۶۰

شامل (A) pH، زمان تماس (B)، مقدار جاذب (C) و غلظت اولیه رنگ (D) بیان شد. نتایج به دست آمده نشان داد که متغیرهای مستقل مقدار غلظت اولیه (D) برای رنگ دیسپرس رد ۶۰ و متغیر مقدار جاذب (C) برای رنگ متیلن بلو بیشترین تأثیرگذاری را دارند (۲۰).

در این مطالعه تحلیل واریانس، مقادیر زیاد آماره F و ضریب تعیین (R^2) نشان دهنده معناداری آماری مدل پیش بینی کننده فرایند جذب است. در این مطالعه، مقادیر زیاد R^2 و مقادیر F و P به دست آمده، اعتبار مدل های رگرسیونی را تأیید می کند. بررسی نتایج نشان داد که در فاکتورهای نتایج به دست آمده در

مترمربع بر گرم (BET) و حجم منافذ قابل توجه ۰/۱۹ سانتی متر مکعب بر گرم (BJH) نشان دهنده تعداد زیاد جایگاه فعال و سطوح در دسترس برای فرایند جذب توسط جاذبها است (۸ و ۱۲).

آزمایش های ناپیوسته (پیمانه ای)

داده های حاصل از آزمایش های طراحی شده با استفاده از نرم افزار Design-Expert 10 تحلیل و به صورت نمودارها و جداول ارائه شد. مدل های رگرسیونی حاصل از تحلیل واریانس (ANOVA) فرایند جذب رنگ های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط کلینوپتیلولیت طبیعی به دست آمد. در این مدل ها (جدول ۳)، متغیر پاسخ (Y) به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل

جدول ۳. مدل‌های رگرسیونی جذب رنگ متیلن بلو و رد دیسپرس ۶۰ توسط ژئولیت طبیعی

شماره	مدل	رنگ
۱	$Y_1 = +89/37 + 3/81A + 27/64C - 3/41D + 2/98BC + 2/98CD + 3/75A^2 + 3/51B^2 - 29/68C^2 - 4/57D^2$	متیلن بلو
۲	$Y_2 = +32/79 - 3/99A + 5/73C - 15/96D + 5/82AB + 2/44AD$	رد ۶۰

جدول ۴. R^2 و R^2_{adj} به دست آمده از تجزیه واریانس داده‌های جذب مواد رنگزا

ژئولیت طبیعی				نوع رنگ
Adequate Precision	R^2_{Pred}	R^2_{adj}	R^2	
۳۴/۶۵	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۹	متیلن بلو
۱۸/۸۰	۰/۶۴	۰/۸۸	۰/۹۵	رد دیسپرس ۶۰ (قبل کاهش)
۳۵/۱۴	۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۹۶	رد دیسپرس ۶۰ (بعد کاهش)

جدول ۴، مقادیر ضرایب تعیین (R^2) بیشتر از ۹۵ درصد از تحلیل واریانس هستند که این مقادیر نشان‌دهنده برازش مناسب مدل‌های رگرسیونی با داده‌های تجربی است. علاوه بر این R^2_{pred} برای مدل هر دو رنگ به خوبی با مقادیر R^2_{adj} سازگاری دارد. این برازش به خوبی نشان‌دهنده عدم وجود برازش بیش از حد (Overfitting) و قابلیت زیادی برای پیش‌بینی نتایج جدید است. همچنین مقادیر دقت کافی (Adequate Precision) به دست آمده از این مدل‌ها بیشتر از ۴ هستند که این نیز تأییدی بر نسبت سیگنال به نویز قوی و قابلیت اطمینان مدل‌ها بوده است. نتایج ارائه شده در جدول‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که مقادیر و P-value برای هر دو رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ کمتر از ۰/۰۰۵ است که این امر معناداری آماری پارامترهای مدل و برازش مناسب مدل‌های پیش‌بینی‌کننده را تأیید می‌کند. همچنین با توجه به مقادیر به دست آمده در ستون مجموع مربعات می‌توان گفت برای رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ به ترتیب فاکتورهای جاذب و غلظت رنگ با مقدار ۹۱۶۰/۲۰ و ۳۵۸۸/۱۴ بیشترین اندازه اثر را روی متغیر پاسخ دارا هستند (۱۴ و ۳۵).

به منظور ارزیابی اعتبار مدل رگرسیون به دست آمده در این پژوهش، شاخص‌های آماری مختلفی بررسی شدند. نتایج

تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که مدل برای توصیف داده‌های جذب سطحی مناسب است. با این حال، با بررسی دقیق‌تر، اختلاف بین R^2 و R^2_{adj} به دست آمده برای رنگ دیسپرس رد ۶۰ به ترتیب ۰/۹۵ و ۰/۸۸ دیده شد. این اختلاف نسبی ۷ درصدی، ممکن است نشان‌دهنده وجود اندکی برازش بیش از حد (overfitting) در مدل کامل باشد که معمولاً به دلیل حضور فاکتورهای غیرمعنادار در مدل رخ می‌دهد. با این حال، مقدار R^2_{adj} به دست آمده نشان می‌دهد که مدل مقدار ۸۸ درصد از تغییرات در داده‌های پاسخ را به درستی توجیه می‌کند؛ بنابراین برای رفع این مشکل و افزایش قابلیت اطمینان برای مدل رنگ دیسپرس رد ۶۰، پس از شناسایی داده‌های پرت و فاکتورهای غیر معنادار و حذف آنها از مدل باعث بهبود قابل توجهی در آمارهای برازش شد. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود، مقادیر R^2_{adj} (۰/۹۵) و R^2_{pred} (۰/۹۳) به یکدیگر بسیار نزدیک شده‌اند؛ بنابراین، این سازگاری به خوبی نشان می‌دهد که بیش‌برازش به درستی حذف و سبب افزایش توانایی مدل کاهش یافته در پیش‌بینی نتایج جدید شده است. علاوه بر این، با تغییرات ایجاد شده مقدار دقت کافی نیز از ۱۸/۸۰ به ۳۵/۱۴ افزایش یافته که تأیید می‌کند مدل کاهش یافته نسبت سیگنال به نویز بیشتر و پایداری بیشتری دارد. همان‌طور که در شکل ۴

جدول ۵. نتایج تجزیه واریانس مدل پیشنهادی برای جذب رنگ متیلن بلو توسط ژئولیت طبیعی

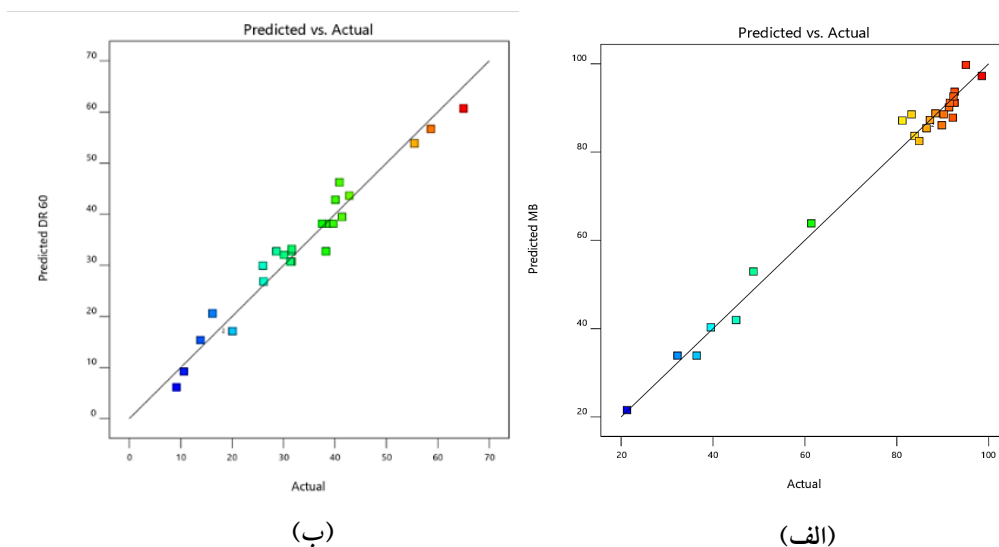
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۳۱۴۴/۹۳	۱۵	۵۵/۱۴۶۰	۷۳/۱۱۴	۰/۰۰۰۱<
pH-A	۱۸۷/۶۲	۱	۱۸۷/۶۲	۴۷/۱۴	۰۰۱۶/۰
C - جاذب	۹۱۶۰/۲۰	۱	۹۱۶۰/۲۰	۵۳/۷۱۹	۰۰۰۱/۰<
D - غلظت	۱۴۴/۸۶	۱	۱۴۴/۸۶	۳۸/۱۱	۰۰۴۲/۰
BC	۶۵/۸۵	۱	۶۵/۸۵	۷۳/۶	۰۲۰۴/۰
CD	۶۲/۱۸	۱	۶۲/۱۸	۸۸/۴	۰۴۳۱/۰
A ²	۵۵/۴۱	۱	۵۵/۴۱	۳۵/۴	۰۵۴۴/۰
B ²	۴۸/۲۹	۱	۴۸/۲۹	۷۹/۳	۰۷۰۴/۰
C ²	۱۲/۴۲۷۳	۱	۱۲/۴۲۷۳	۶۵/۳۳۵	۰۰۰۱/۰<
D ²	۴۴/۸۶	۱	۴۴/۸۶	۷۹/۶	۰/۰۱۹۹
باقیمانده	۹۶/۱۹۰	۱۵	۷۳/۱۲		
Lack of Fit	۲۳/۱۵۷	۱۱	۲۹/۱۴	۶۹/۱	۰۳۲۳۱/۰
خطای خالص	۷۷/۳۳	۴	۴۳/۸		
دقت کافی	۱۳۳۳۵/۸۹	۲۴			

جدول ۶. نتایج تجزیه واریانس مدل پیشنهادی برای جذب رنگ رد ۶۰ ژئولیت طبیعی

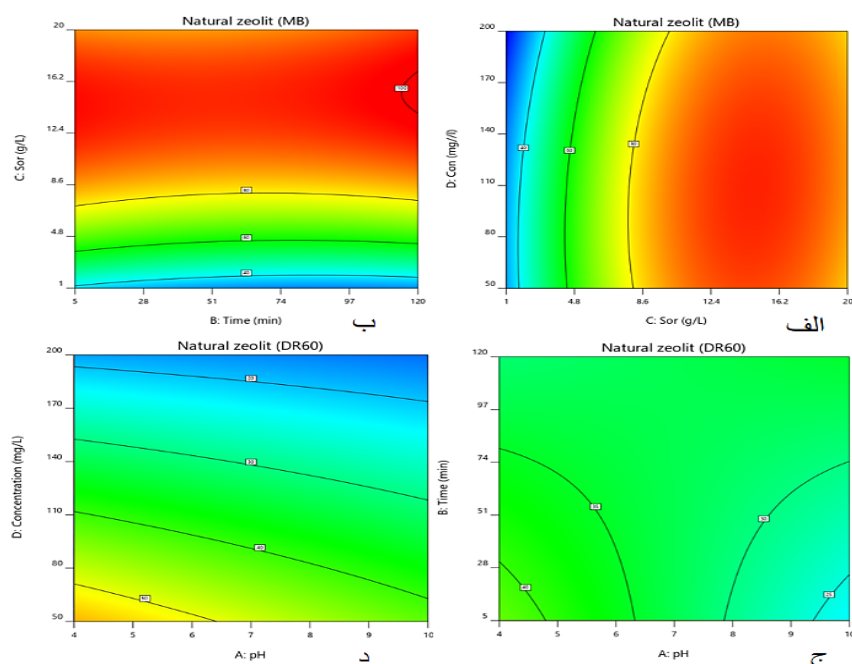
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۵۰/۴۵۸۷	۵	۵۰/۹۱۷	۹۱/۳۱	۰۰۰۱/۰<
pH-A	۰۳/۲۵۰	۱	۰۳/۲۵۰	۲۴/۸۸	۰۰۰۱/۰<
C - جاذب	۲۳/۴۲۸	۱	۲۳/۴۲۸	۶۲/۴۲	۰۰۰۱/۰<
D - غلظت	۱۴/۳۵۸۸	۱	۱۴/۳۵۸۸	۳۵۷/۰۹	۰۰۰۱/۰<
AB	۷۲/۴۰۰	۱	۲۷/۴۰۰	۳۹/۸۳	۰۰۰۱/۰<
AD	۱۹/۵۹	۱	۱۹/۵۹	۵/۸۹	۰/۰۲۵۳
باقیمانده	۱۹۰/۹۲	۱۹	۱۰/۰۵		
Lack of Fit	۱۴۰/۰۳	۱۴	۱۰/۰۰	۹۸۲۷/۰	۵۵۶۱/۰
خطای خالص	۵۰/۸۹	۵	۱۰/۱۸		
دقت کافی	۴۷۷۸/۴۲	۲۴			

(الف و ب) دیده می‌شود، نقاط داده‌های واقعی (مقادیر تجربی) به طور کامل در یک خط مستقیم با مقادیر پیش‌بینی شده (Predicted Values) قرار گرفته‌اند. این تطابق نزدیک، به طور عملی و بصری

نشان‌دهنده دقت زیاد مدل در پیش‌بینی پاسخ‌ها برای داده‌های جدید است و توانایی مدل در تعمیم‌پذیری را به وضوح تأیید می‌کند. همچنین بررسی نمودارهای کانتور ارائه‌شده در شکل‌های



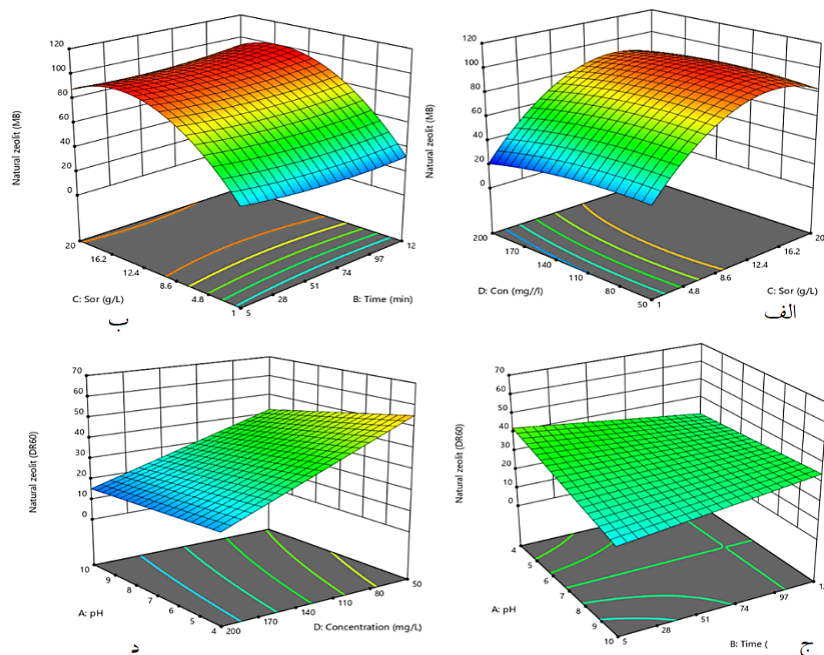
شکل ۴. نمودار نرمال باقیمانده‌ها نسبت به باقیمانده‌های استیودنتایز شده و داده‌های حقیقی نسبت به داده‌های پیش‌بینی شده برای جذب رنگ متیلن بلو (الف) و دیسپرس رد ۶۰ (ب) توسط ژئولیت طبیعی



شکل ۵. نمودارهای کانتر اثرات فاکتورهای متقابل برای جذب رنگ متیلن بلو (الف و ب) و دیسپرس رد ۶۰ (ج و د)

است (۲۵). پس از بررسی آماری مدل، فرایند بهینه‌سازی به منظور دستیابی به بیشترین راندمان جذب انجام شد که در نتیجه آن مشخص شد مقدار شاخص مطلوبیت برای هر دو مدل برابر ۱ به دست آمد که این نیز نشان‌دهنده تطابق عالی بین اهداف تعیین شده و نتایج بهینه‌سازی مدل است.

۵ (متیلن بلو الف و ب) و دیسپرس رد ۶۰ (د و ج) نشان داد که این نمودارها به دلیل تطابق زیاد با نتایج آماری جدول واریانس و ضرایب تعیین سبب تأیید اعتبار مدل می‌شود. در نتیجه این انطباق میان تحلیل گرافیکی و آماری، به خوبی نشان‌دهنده توانایی زیاد مدل در تعمیم‌پذیری و پیش‌بینی دقیق پاسخ‌ها نیز



شکل ۶. اثرات متقابل پارامترهای جاذب در غلظت (الف) زمان در مقدار جاذب، (ب) برای رنگ متیلن بلو و اثرات متقابل pH در غلظت (ج) pH در زمان (د) در جذب رنگ دیسپرس رد ۶۰ توسط زئولیت کلینوپتیلولیت

این، نمودار شکل ۶-ب نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف رنگ متیلن بلو از محلول نیز تا یک نقطه بهینه افزایش می‌یابد؛ بنابراین این امر بیانگر این است که برای رسیدن به بیشترین جذب، مدت زمان مشخصی برای برهم‌کنش مولکول‌های رنگ با سطح جاذب مورد نیاز است. نتایج این پژوهش، مشابه با یافته‌های ایگبراسه و مخیزه (۱۲) و ایگوگبا و همکاران (۱۳) است. آنها همچنین در نتایج خود فرایند جذب و همکاران (۱۳) است. آنها همچنین در نتایج خود فرایند جذب مواد رنگزا برای حذف متیلن بلو را گزارش کرده‌اند. مطابق با نمودارهای سطحی پاسخ (شکل ۶-ج و د)، درحالی‌که راندمان جذب مواد رنگزا با افزایش مقدار جاذب رابطه مستقیمی دارد، با افزایش غلظت اولیه رنگ (۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، راندمان جذب به طور معکوس کاهش یافت. این امر نشان‌دهنده رقابت مولکول‌های رنگ برای اشغال مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب است. به عبارت دیگر، با کاهش غلظت اولیه رنگ (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و افزایش مقدار جاذب (۲۰ گرم بر لیتر)، نسبت مکان‌های فعال در دسترس به مولکول‌های رنگ افزایش می‌یابد که منجر به افزایش بیشترین ظرفیت جذب و راندمان

نمودارهای سطحی پاسخ (شکل‌های ۵ و ۶) به منظور بررسی اثر متقابل پارامترهای مؤثر بر جذب رنگ‌های متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط کلینوپتیلولیت طبیعی ترسیم شد. تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که اثر متقابل بین مقدار جاذب و غلظت اولیه مواد رنگزا برای هر دو رنگ و همچنین اثر متقابل بین زمان تماس و pH و pH و غلظت رنگ برای رنگ دیسپرس رد ۶۰ معنی‌دار است.

مطابق با نمودارهای سطحی پاسخ (شکل ۶-الف)، افزایش دوز جاذب منجر به افزایش قابل توجه ظرفیت جذب برای هر دو نوع رنگ‌زا شد. با این حال، به دلیل ماهیت یونی رنگ متیلن بلو و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک قوی‌تر آن با مکان‌های تبادل یونی کلینوپتیلولیت، افزایش ظرفیت جذب برای این رنگ تا یک نقطه بهینه ادامه می‌یابد. به عبارت دیگر، افزایش مقدار جاذب، با فراهم آوردن سطح و مکان‌های فعال بیشتر، کارایی جذب را برای هر دو رنگ افزایش می‌دهد؛ اما این اثر برای رنگ یونی متیلن بلو به دلیل جاذبه‌های الکترواستاتیک و وجود یک رابطه غیرخطی، تا یک حد مشخص بارزتر است. علاوه بر

این تطابق قابل قبول تأیید می‌کند که مدل علاوه بر پیش‌بینی صحیح رفتار سیستم‌های پیچیده شیمیایی، از اعتبار کافی برای توصیف فرایند جذب نیز برخوردار است (۲۰ و ۳۵).

ایزوترم و سینتیک جذب

مطالعات جذب ایزوترم و سینتیک به منظور بررسی رفتار جذب مولکول‌های رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ روی ژئولیت طبیعی انجام شد. پارامترهای مدل‌های سینتیک و ایزوترم محاسبه شده و در جدول ۷ نشان داده شده است. داده‌های جدول ۷ و شکل ۷، نشان‌دهنده ضریب تعیین (R^2) به دست آمده از محاسبات فرایند جذب است. این نتایج نشان می‌دهند که فرایند جذب هر دو رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط ژئولیت طبیعی از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. این نتیجه با ضریب تعیین (R^2) بیشتر از ۹۰ درصد دیده شده برای مدل شبه مرتبه دوم تأیید می‌شود که نشان‌دهنده برازش مناسب داده‌های تجربی با این مدل است. نتایج پژوهش‌های دیگری که روی مواد رنگزا غیریونی (دیسپرس) و یونی انجام شد، این نتایج به دست آمد که جذب این دو نوع ماده رنگزا طی فرایند جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند که نشان‌دهنده برهمکنش‌های شیمیایی بین رنگ و جاذب است (۸، ۲۲ و ۲۶). به منظور بررسی ظرفیت حذف مواد رنگزا، مطالعات ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر روی ژئولیت طبیعی انجام شد. ضرایب همبستگی (R^2) و پارامترهای K_F ، R_L ، q_{max} ، K_L ، $1/n$ محاسبه شده در جدول ۸ گزارش شده است. تحلیل داده‌های ایزوترم نشان داد که مدل فروندلیچ به طور قابل توجهی داده‌های جذب تعادلی را برای رنگ متیلن بلو توصیف می‌کند؛ درحالی‌که مدل لانگمویر برازش بهتری برای داده‌های جذب رنگ دیسپرس رد ۶۰ ارائه می‌دهد. مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی $R^2 = 0.98$ ، برازش بهتری نسبت به مدل لانگمویر با $R^2 = 0.91$ دارد. مقادیر به دست آمده پارامترهای ثابت فروندلیچ (K_F) برابر با ۱۶/۰ و شدت جذب ($1/n$) برابر با ۰/۹۱ است؛ بنابراین با توجه به اینکه

حذف رنگ از محلول می‌شود (۳۱ و ۳۵). مطابق با نمودار سطحی پاسخ (شکل ۶-د)، بیشترین راندمان حذف رنگ دیسپرس رد ۶۰ از محلول آبی در شرایط غلظت اولیه پایین (۵۰ میلی گرم بر لیتر) و pH اسیدی (۴) حاصل می‌شود. این امر نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه pH بر برهمکنش‌های بین مولکول‌های رنگ دیسپرس رد ۶۰ و سطح جاذب است (۱۹). همچنین، نمودار سطحی پاسخ (شکل ۶-ج) نشان می‌دهد که کاهش همزمان زمان تماس و pH منجر به کاهش راندمان حذف رنگ می‌شود. این نتیجه تأیید می‌کند که افزایش زمان تماس، به ویژه در pHهای بیشتر، فرصت بیشتری را برای برهمکنش بین مولکول‌های رنگ و مکان‌های فعال جاذب فراهم می‌کند. به طور خلاصه، نتایج نشان می‌دهد که افزایش زمان تماس و کاهش غلظت اولیه رنگ، راندمان جذب دیسپرس رد ۶۰ توسط کلینوپتیلولیت طبیعی را بهبود می‌بخشد. در پژوهش‌های مشابهی که به حذف متیلن بلو و دیسپرس رد ۳۴۳ با جاذب‌های دیگر انجام شده است، سایر پژوهشگران نیز به این نتیجه رسیده‌اند که غلظت اولیه رنگ نقش کلیدی در فرایند جذب ایفا می‌کند، همچنین مطالعات آنها تأیید می‌کند که غلظت اولیه ماده رنگزا، pH و زمان تماس پارامترهای کلیدی و تأثیرگذار روی حذف رنگ از محلول‌های آبی هستند (۶، ۱۹ و ۳۱).

اعتبارسنجی مدل و آزمایش تأییدکننده

در این مطالعه به منظور تأیید اعتبارسنجی نهایی مدل، یک آزمایش در شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار انجام شد. شرایط بهینه شامل زمان تماس (۲ دقیقه)، مقدار جاذب (۲۰ گرم بر لیتر)، غلظت رنگ (۵۰ میلی گرم بر لیتر) و pH (متیلن بلو=۱۰ و دیسپرس رد ۶۰=۴) بود. مقدار جذب تجربی به دست آمده برای این دو رنگ در این آزمایش به ترتیب برابر با ۹۸/۹۸ و ۷۸/۷۲ درصد گزارش شد. این نتایج نشان‌دهنده تطابق بسیار عالی بین مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی برای رنگ متیلن بلو و تطابق خوب برای رنگ دیسپرس رد است؛ بنابراین،

جدول ۷. داده‌های به‌دست‌آمده از برازش سینتیک جذب رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰

نوع رنگ	سینتیک	
	شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول
	R^2	R^2
متیلن بلو	۰/۹۲	۰/۰۷
دیسپرس رد ۶۰	۰/۹۹	۰/۸۹

جدول ۸. داده‌های به‌دست‌آمده از برازش ایزوترم جذب رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰

ایزوترم	پارامتر	متیلن بلو	دیسپرس رد ۶۰
	R^2	۰/۹۱	۰/۹۱
لانگمویر	R_L	۰/۱۷۵۵ - ۰/۰۰۴۴	۰/۰ - ۰/۰۴۷۳/۰/۰۱۲
	K_L	۰/۱۴	۳/۲۲
	q_{max}	۵/۴۴	۳/۳۲
	R_2	۰/۹۸	۰/۳۵
فروندلیچ	K_f	۲/۲۹	۲۷/۸۴
	$1/n$	۱/۱۷	۰/۵۶

مقدار ثابت $1/n$ بین مقادیر ۰ و ۱ قرار دارد، این نتیجه نشان می‌دهد که فرایند جذب به صورت چندلایه روی یک سطح ناهمگن اتفاق افتاده است. این نتایج نشان می‌دهد که مکانیسم‌های جذب برای دو رنگ مورد مطالعه متفاوت است. با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی (R^2) حاصل از مدل‌های ایزوترم جذب، می‌توان استنباط کرد که مکانیسم جذب رنگ دیسپرس رد ۶۰ روی زئولیت طبیعی، مطابق با مدل لانگمویر، به صورت جذب تک‌لایه مولکول‌های رنگ روی سطح همگن جاذب صورت می‌پذیرد. این انطباق قوی با مدل لانگمویر، با مقادیر پارامترهای ظرفیت جذب بیشینه (q_{max}) برابر ۳/۴۲ میلی‌گرم بر گرم و ثابت لانگمویر (K_L) برابر با ۰/۱۴ لیتر بر میلی‌گرم، تأیید می‌شود. در مقابل، جذب رنگ متیلن‌بلو روی

زئولیت طبیعی، مطابق با مدل فروندلیچ، از نوع جذب چندلایه روی سطح ناهمگن است؛ بنابراین، علت این نتایج به‌دست‌آمده در نحوه مکانیسم‌های جذب دو ماده رنگ‌زا، به دلیل تفاوت در ماهیت آنهاست. مولکول‌های کاتیونی رنگ متیلن‌بلو به دلیل جاذبه‌های الکترواستاتیک قوی و تبادل یونی، می‌توانند به راحتی روی تمامی سطوح ناهمگن زئولیت جذب شوند. در نتیجه، نتایج به‌دست‌آمده از این آزمایش نشان می‌دهد که جذب متیلن‌بلو به صورت یک مکانیسم جذب گسترده و چندلایه روی سطح زئولیت رخ داده است و به درستی با مدل فروندلیچ تطابق دارد؛ درحالی‌که دیسپرس رد ۶۰ به دلیل ماهیت غیریونی خود با نیروهای ضعیف‌تری به یک سطح از جایگاه‌های فعال موجود روی جاذب متصل می‌شود؛ بنابراین، جذب این رنگ که

به صورت انتخابی است، فقط روی جایگاه‌هایی با بیشترین انرژی صورت می‌گیرد و فرایند جذب به صورت تک‌لایه با مدل لانگمویر مطابقت دارد. میکارایی حذف مواد رنگ‌زا از محلول‌های آبی در پژوهش حاضر در مقایسه با داده‌های سلیمان و همکاران (۳۳) و لِه و همکاران (۱۸)، نشان داد که جذب رنگ غیر یونی (دیسپرس) و یونی از محلول‌های آبی رفتاری مشابه نتایج پژوهش حاضر برخوردار است.

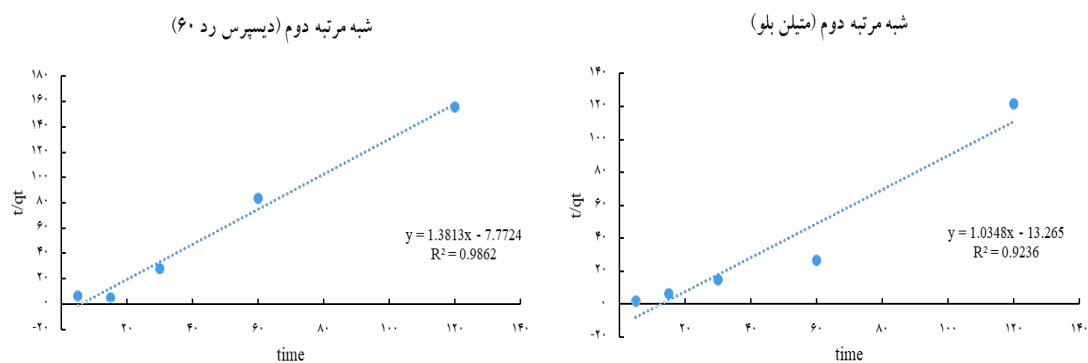
آزمایش‌های پیوسته (ستونی)

در این مطالعه، پس از انجام آزمایش‌های پیمانه‌ای، فرایند جذب پیوسته مواد رنگ‌زا در سیستم ستونی با استفاده از ژئولیت طبیعی بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب پیوسته، مطابق با شکل‌های ۸، نشان می‌دهد که سرعت جذب مواد رنگ‌زا در بازه زمانی اولیه (۱۵-۰ دقیقه) به طور قابل توجهی بیشتر بود. این امر حاکی از وجود مکان‌های فعال بیشتر و دسترسی آسان‌تر به سطح جاذب در ابتدای فرایند جذب است. سینتیک فرایند جذب در سیستم ستونی نشان داد که سرعت جذب مواد رنگ‌زا با پیشرفت زمان کاهش می‌یابد و در نهایت به حالت تعادل می‌رسد. این پدیده به دلیل اشباع تدریجی مکان‌های فعال جاذب و کاهش گرادیان غلظت بین فاز مایع و سطح جاذب قابل توجیه است. بیشترین ظرفیت جذب مشاهده شده برای مواد رنگ‌زا متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ در این شرایط به ترتیب ۹۷/۷۳ و ۴۵/۹۳ درصد بود. بیشترین مقدار رنگ جذب شده متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ به ترتیب در زمان ۱۵ دقیقه و به مقدار ۹/۶۷۲۱ و زمان ۶۰ دقیقه با مقدار ۵۷/۸۴ میلی گرم بر لیتر بوده است. این مقادیر نشان‌دهنده توانایی زیاد ژئولیت طبیعی در حذف این مواد رنگ‌زا از محلول‌های آبی است. در پژوهش‌های مشابه، پژوهشگران با بررسی تأثیر غلظت مواد رنگ‌زا ورودی بر منحنی شکست، به این نتیجه رسیدند که در صورت ثابت نگه‌داشته شدن سایر پارامترهای تأثیرگذار، غلظت ورودی مواد رنگ‌زا به دلیل اشباع تدریجی مکان‌های فعال جاذب، پارامتری مؤثر بر منحنی شکست است؛ بنابراین،

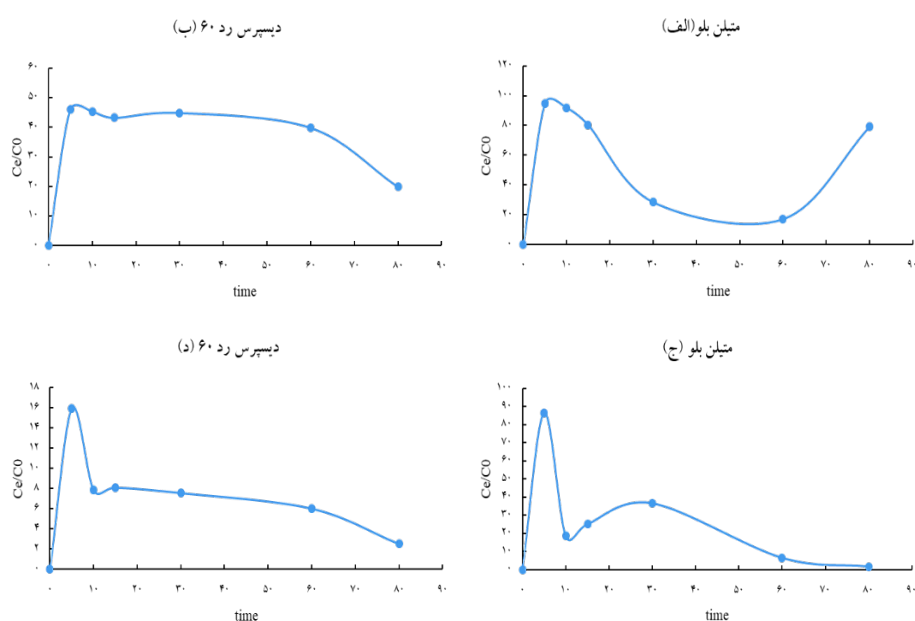
نتایج به دست آمده از نسبت C/C_0 در جدول ۹ نشان داد که مقادیر این نسبت برای جذب رنگ‌های متیلن بلو و رد ۶۰، در بازه زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه، رو به افزایش بوده است. این روند نشان‌دهنده کاهش سرعت جذب و نزدیک شدن فرایند به تعادل دینامیکی است. همچنین، با توجه به این نتایج، می‌توان گفت تفاوت در روند مکانیسم جذب به دلیل رفتار فیزیکی و شیمیایی این دو ماده رنگی است. متیلن بلو به دلیل برهمکنش‌های یونی، جذب قوی‌تری نسبت به رنگ رد ۶۰ (که غیر یونی است) دارد؛ بنابراین، این رنگ نسبت به رد ۶۰ دیرتر به تعادل می‌رسد (۲۳ و ۳۴). به منظور تعیین مکانیسم‌های جذب و احیا و ارزیابی قابلیت استفاده مجدد ژئولیت طبیعی، مطالعات واجذب پس از دو مرحله جذب و احیاء انجام شد. نتایج مربوط به واجذب در جدول ۱۰ ارائه شده است. نتایج نشان داد که بازیابی مواد رنگ‌زا از ژئولیت طبیعی با استفاده از حلال‌های آلی (متانول) به طور قابل توجهی مؤثرتر از آب مقطر است. این امر حاکی از تفاوت در برهمکنش‌های بین مواد رنگ‌زا و سطح جاذب در حضور حلال‌های مختلف است. حلال‌های آلی با قطبیت مناسب، می‌توانند بر نیروهای جاذبه بین مواد رنگ‌زا و ژئولیت غلبه کرده و منجر به واجذب مؤثرتر شوند. در مقابل، آب مقطر به دلیل قطبیت زیاد و عدم توانایی در شکستن برخی از پیوندهای قوی بین مواد رنگ‌زا و سطح جاذب، کارایی کمتری در واجذب دارد (۴).

نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور ارزیابی کارایی ژئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی در حذف دو رنگ متیلن بلو (کاتیونی) و دیسپرس رد ۶۰ (غیریونی) از محلول‌های آبی که نماینده دو نوع متفاوت از مواد رنگ‌زا مورد استفاده در صنعت نساجی هستند، انجام شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های ناپیوسته نشان داد که pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه مواد رنگ‌زا و مقدار جاذب، پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب هستند. تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیک جذب نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم برازش مناسبی را برای



شکل ۷. برازش سینتیک شبه مرتبه دوم جذب رنگ متیلن بلو و رد ۶۰ با استفاده از زئولیت طبیعی



شکل ۸. منحنی شکست جذب رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ توسط زئولیت طبیعی، (الف و ب) مرحله اول جذب، (ج و د) مرحله دوم جذب

جدول ۹. مقادیر C/C_0 به دست آمده برای رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰

C/C_0 رنگ	۵	۱۰	۱۵	۳۰	۶۰	نهایی
C/C_0 جذب ۱ متیلن بلو	۰/۰۹۱	۰/۲۴۹	۰/۸۴۴	۰/۷۰۴	۰/۸۲۲	۰/۸۹۹
C/C_0 جذب ۲ متیلن بلو	۰/۰۵۴	۰/۷۸۷	۰/۷۱۷	۰/۵۹۲	۰/۹۱۲	۰/۹۶۹
C/C_0 جذب ۱ رد ۶۰	۰/۵۴۸	۰/۵۵۴	۰/۵۷۴	۰/۵۵۸	۰/۶۰۸	۰/۸۰۵
C/C_0 جذب ۲ رد ۶۰	۰/۸۴۴	۰/۹۲۵	۰/۹۲۱	۰/۹۲۶	۰/۹۴۱	۰/۹۷۵

جدول ۱۰. نتایج احیای جاذب‌ها با استفاده از آب مقطر و متانول

نوع رنگ	جاذب	درصد واجذب با آب مقطر	درصد واجذب با متانول	درصد واجذب با آب مقطر	مقدار جذب باقیمانده بعد از احیا با آب	مقدار جذب باقیمانده بعد از احیا با متانول
متیلن بلو	ژئولیت	۳/۸۱	۶۳/۹۹	۴/۲۵	۰/۱۵۰۹	۱/۰۱۴۹
رد ۶۰	ژئولیت	۴/۲۲	۹۷/۶۷	۵/۶۳	۰/۰۲۰۶	۰/۹۵۶۹

داده‌های جذب هر دو رنگ متیلن بلو و دیسپرس رد ۶۰ ارائه می‌دهد. مطالعات ایزوترم جذب نیز نشان داد که جذب متیلن بلو از نوع جذب فیزیکی و جذب دیسپرس رد ۶۰ از نوع جذب شیمیایی است. آزمایش‌های جذب پیوسته در سیستم ستونی، سرعت زیاد جذب در بازه‌های زمانی اولیه را نشان داد که حاکی از وجود مکان‌های فعال فراوان در سطح جاذب است. به طور کلی، نتایج پژوهش نشان می‌دهد که کلینوپتیلولیت طبیعی به دلیل ساختار یونی خود، کارایی قابل توجهی در جذب

رنگ‌های یونی (متیلن بلو) نسبت به رنگ‌های غیر یونی (دیسپرس رد ۶۰) دارد.

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی و معنوی دانشگاه صنعتی اصفهان به انجام رسیده است که مراتب قدرانی اعلام می‌شود. همچنین بدین وسیله از سرکار خانم مهندس محمدی برای همکاری در پیشبرد این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

منابع مورد استفاده

References

1. Abd El-Aziz, H.M., M.A. Zayed and S.A. Abdel-Gawad. 2024. Adsorptive removal of Direct Red 31 and Direct Orange 26 azo dyes from aqueous solutions using Ficus nano zero valent copper: Linear, non-linear, response surface methodology (RSM), and artificial neural network (ANN) modeling. *Adsorption Science and Technology* 241.
2. Ahmad, A., N. Khan, B.S. Giri, P. Chowdhary and P. Chaturvedi. 2020. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. *Bioresource Technology* 306: 123202.
3. Akgül, M. and A. Karabakan. 2011. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 145: 157-164.
4. Baharlouei, A. E. Jalilnejad and M. Sirousazar. 2018. Fixed-bed column performance of methylene blue biosorption by *Luffa cylindrica*: statistical and mathematical modeling. *Chemical Engineering Communications* 205(11): 1537-1554.
5. Barbosa, P. and T.M. Peters. 1971. The effects of vital dyes on living organisms with special reference to Methylene Blue and Neutral Red. *Histochemical Journal* 3: 71-93.
6. Bekele E.A., H.A. Korsa and Y.M. Desalegn. 2024. Electrolytic synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticle from aluminum scrap for enhanced methylene blue adsorption: experimental and RSM modeling. *Scientific Reports* 14: 16957.
7. Benkhaya, S., S. M'rabet and A. El Harfi. 2020. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications* 115: 107891.
8. Dosa, M., N. Grifasi, C. Galletti, D. Fino and M. Piumetti. 2022. Natural Zeolite Clinoptilolite Application in Wastewater Treatment: Methylene Blue, Zinc and Cadmium Abatement Tests and Kinetic Studies. *Materials* 15(22): 8191.
9. El Qada, E.N., S.J. Allen and G.M. Walker. 2008. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 135(3):174-184.
10. Gupta, V.K., R. Kumar, A. Nayak, T.A. Saleh and M.A. Barakat. 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 193: 124-134.
11. Haghighi, A., S.H. Hosseini, M. Tanzifi, M. Tavakkoli Yarak, B. Bayati, T. Saemian and M. Koochi. 2022. Synthesis of polythiophene/zeolite/iron nanocomposite for adsorptive remediation of azo dye: Optimized by Taguchi method. *Chemical Engineering Research and Design* 183: 537-525.

12. Igberase, E., and I. G. Mkhize. 2025. Efficient adsorption of methylene blue (MB) by an eco-friendly chitosan derivative adsorbent: An RSM and ANN modeling study. *Desalination and Water Treatment* 321: 100943.
13. Igwegbe, C. A.; Mohammadi, L.; Ahmadi, S.; Rahdar, A.; Khadkhoda, D.; Dehghani, R.; Rahdar, S. 2019. Modeling of adsorption of Methylene Blue dye on Ho-CaWO₄ nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) techniques. *MethodsX* 6: 1779-1797.
14. Imessaoudene, A., S. Cheikh, J-C. Bollinger, L. Belkhir, A. Tiri, A. Bouzaza, A. El Jery, A. Assadi, A. Amrane and L. Mouni. 2022. Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box-Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Applied Sciences* 12(15): 7587.
15. Kabadayi, O., E. Altintig and G. Ballai. 2024. Zeolite supported zinc oxide nanoparticles composite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for methylene blue dye degradation. *Desalination and Water Treatment* 319: 100433.
16. Kochubei V, Yaholnyk S, Bets M, Malovanyy M. 2020. Use Of Activated Clinoptilolite For Direct Dye-Contained Wastewater Treatment. *Chemistry and Chemical Technology* 14(3): 386-393.
17. Lazar, M.M., R.P. Damaschin and M.V. Volf I, Dinu. 2024. Deep Cleaning of Crystal Violet and Methylene Blue Dyes from Aqueous Solution by Dextran-Based Cryogel Adsorbents. *Gels* 10(9): 546.
18. Le, T. P., H.V.T. Luong, H.N. Nguyen, T.K.T. Pham, T.L.T. Le, T.B.Q. Tran and T.N.M. Ngo. 2024. Insight into adsorption-desorption of methylene blue in water using zeolite NaY: Kinetic, isotherm and thermodynamic approaches. *Results in Surfaces and Interfaces* 16: 100281.
19. Markandeya, S.P. Shukla, N. Dhiman, D. Mohan, G.C. Kisku and S. Roy. 2017. An Efficient Removal of Disperse Dye from Wastewater Using Zeolite Synthesized from Cenospheres. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 21(4): 04017004.
20. Markandeya, S.P. Shukla and A.L. Srivastav. 2021. Removal of Disperse Orange and Disperse Blue dyes present in textile mill effluent using zeolite synthesized from cenospheres. *Water Science and Technology* 84(2): 445-457.
21. Nayak, C., B. Babu, V. Manoj, C.V. Raghunath, M.L.D. Bhatlu and P. Pandey. 2024. Optimization of process parameters by RSM-BBD for the removal of titan yellow dye from aqueous solution by acid-treated *Phyllanthus acidus* leaves. *Biomass Conversion and Biorefinery* 14: 23125-23141.
22. Nugroho, M.G., B.L.P. Putri, N.L.A. Mukharomah, A.A. Wibisono, S.D. Nurherdiana and A. Wafis. 2024. Environmentally friendly bifunctional materials based on ZnO/natural zeolite for methylene blue dye removal in water. *Jurnal Kimia Riset* 9(2): 210-224.
23. Ostaszewski, P., O. Długosz and M. Banach. 2022. Analysis of measuring methods of the concentration of methylene blue in the sorption process in fixed-bed column. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19: 1-8.
24. Ozcelik, T.O., E. Altintig, M. Cetinkaya, D.B. Ak, B. Sarici and A. Ates. 2025. Methylene Blue Removal Using Activated Carbon from Olive Pits: Response Surface Approach and Artificial Neural Network. *Processes* 13(2): 347.
25. Özer, A., G. Gürbüz, A. Çalimli and B.K. Körbahti. 2009. Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Journal* 146:377-387
26. Pająk, M., A. Dzieniszewska and J. Kyzioł-Komosińska. 2025. Natural (Clinoptilolite) and Synthetic (NaP1) Zeolites in the Adsorption Process for the Removal of Acid Black 1 Dye from Aqueous Solutions. *Molecules* 30(8): 1677.
27. Patel, H. 2021. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19:10409–10426.
28. Qiu, M., C. Qian, J. Xu, J. Wu and G. Wang. 2009. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination* 243: 286-292.
29. Roy, A., B. Adhikari and S.B. Majumder. 2013. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Azo Dye Adsorption from Aqueous Solution by Chemically Modified Lignocellulosic Jute Fiber. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52(19): 6502-6512.
30. Saputra, O.A., M.D. Prameswari, V.T.D. Kinanti, O.D. Mayasari, Y.D. Sutarni, K. Apriany and W.W. Lestari. 2017. Preparation, Characterization and Methylene Blue Dye Adsorption Ability of Acid Activated-Natural Zeolite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 172: 012039.
31. Sezer, M., C.G. Goktas, M. Isgoren, S. Veli, S.N. Bingol and I.N. Cakmak. 2024. Response surface optimization of electrocoagulation for the removal of C. . Disperse Red 343 and Isolan Bordeaux 2S-B dyes. *Desalination and Water Treatment* 317: 100015.
32. Soleimani, H., K. Sharafi, J. Amiri Pariani, J. Jaafari and G. Ebrahimzadeh. 2023. Acidic modification of natural stone for Remazol Black B dye adsorption from aqueous solution- central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon* 9: e14743.

33. Soliman N. K., A.F. Moustafa, H.R. Abd El-Mageed, F. Abdel-Gawad Omima, T. Elkady Esraa, A. Ahmed Sayed and S. Mohamed Hussein. 2021. Experimentally and theoretically approaches for disperse red 60 dye adsorption on novel quaternary nanocomposites. *Scientific Reports* 11: 10000.
34. Song, J., W. Zou, Y. Bian, F. Su and R. Han. 2011. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination* 265(1-3): 119-125.
35. Sun, X., R. Abbass, M. Ghorqi, I. Patra, N.K.A.C. Dwijendra, K.F. Uktamov and H. Jasem. 2022. RETRACTED ARTICLE: Optimization of dyes and toxic metals removal from environmental water samples by clinoptilolite zeolite using response surface methodology approach. *Scientific Reports* 12: 13218.
36. Vieira, A.P., S.A.A. Santana, C.W.B. Bezerra, H.A.S. Silva, J.A.P. Chaves, J.C.P. de Melo, E.C. da Silva Filho and C. Airoidi. 2009. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials* 166: 1272-1278.
37. Wang, Y., H. Wang, H. Peng and et al. 2018. Dye Adsorption from Aqueous Solution by Cellulose/Chitosan Composite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Fibers and Polymers* 19: 340-349.
38. Yagub, M.T., T.K. Sen, S. Afroze and H.M. Ang. 2014. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209: 172-184.
39. Yang, J., S. Shojaei and S. Shojaei. 2022. Removal of drug and dye from aqueous solutions by graphene oxide: Adsorption studies and chemometrics methods. *npj Clean Water* 5(1): 5.