

مدلسازی سینتیکی و انتقال جرم در فرآیند جذب سطحی داروی کتورولاک ترومتامین بر روی جاذب متخلخل چارچوب فلز آلای UiO-66

جعفر عبدی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده

در پژوهش حاضر، به منظور مطالعه و پیش‌بینی فرآیند جذب سطحی آلاینده دارویی کتورولاک ترومتامین (KTC) بر روی جاذب متخلخل چارچوب فلز آلای UiO-66 یک مقایسه جامع بین مدل‌های مختلف سینتیک جذب و انتقال جرم صورت گرفته است. در ابتدا یک مدل سینتیکی جدید توسعه داده شده و با مدل‌های سینتیکی الویچ و چهار شکل مختلف از مدل شبه مرتبه دوم مقایسه شده است. علاوه بر این، مدل‌های مختلف انتقال جرم از جمله وبر و موریس، نفوذ فیلمی مایع، بانگهام و بورت و مک کی و همکاران جهت تعیین مکانیسم انتقال جرم مولکول‌های دارو بر روی جاذب مورد بررسی قرار گرفته است. داده‌های تجربی اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه با مدل‌های فوق تطبیق داده شده و نتایج بدست آمده نشان دادند که مدل شبه مرتبه دوم-۱ و پس از آن مدل سینتیکی توسعه داده شده به ترتیب با ضرایب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۴ می‌توانند به عنوان بهترین مدل برای توصیف سرعت فرآیند جذب مورد استفاده قرار گیرند. همچنین بررسی نتایج مدل‌های انتقال جرم نشان داد که نفوذ فیلمی و نفوذ درون ذره‌ای هر دو در کنترل مکانیسم انتقال جرم نقش دارند و با افزایش غلظت آلاینده دارویی، ضخامت لایه مرزی و تاثیر آن در فرآیند جذب سطحی افزایش می‌یابد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۹ مرداد ۱۴۰۰
دریافت پس از اصلاح: ۱۲ مهر ۱۴۰۰
پذیرش نهایی: ۴ آبان ۱۴۰۰

کلمات کلیدی:

حذف آلاینده دارویی
چارچوب‌های فلز آلای
مدلسازی انتقال جرم
مدلسازی سینتیکی
جذب سطحی

* عهده دار مکاتبات

Jafar.abdi@shahroodut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

حضور مواد دارویی و گسترش آن‌ها در منابع آبی به عنوان آلاینده‌های بالقوه می‌تواند منجر به آسیب به اکوسیستم شده و مخاطرات زیست محیطی برای انسان‌ها و سایر موجودات آبی را به دنبال داشته باشد. عدم قابلیت تخریب زیستی، سمیت و پایداری شیمیایی این مواد دارویی از موانع بارزی هستند که به نگرانی‌های قبلی افزوده‌اند [۱-۳]. این مواد از طریق منابع مختلف از جمله سیستم‌های فاضلاب، پساب‌های بیمارستانی و صنعتی وارد منابع آبی محیط زیست می‌شوند [۴]. به طور معمول، ترکیبات دارویی را می‌توان با استفاده از روش‌های گوناگون از جمله روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی از پساب‌های آلوده و آب‌های تصفیه نشده حذف کرد [۵]. امروزه جاذب‌های متخلخل زیادی از جمله مواد مزومتخلخل، زئولیت‌ها و کربن فعال برای حذف ترکیبات دارویی و مواد مضر مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، بازدهی حذف پایین و ظرفیت جذب محدود آلاینده‌های آلی موجب شده است که استفاده از این جاذب‌ها در سیستم سنتی محدود شود؛ بنابراین نیاز به توسعه جاذب‌های مناسب امری ضروری است [۶].

چارچوب‌های فلز آلی^۱ (MOFs) کلاس جدیدی از مواد بلوری هستند که به علت ویژگی‌های برجسته و استثنایی از قبیل مساحت سطح بالا، ساختار قفسه‌مانند گوناگون، تخلخل منظم، حفرات اصلاح شده و سازگاری زیستی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند [۷، ۸]. ساختار چارچوب‌های فلز آلی از طریق اتصال نقاط فلزی با لیگاندهای آلی توسط پیوند کووالانسی ساخته می‌شود و برای کاربردهای بسیار زیادی از جمله ذخیره گازها، جداسازی، کاتالیست، سنسور و رهایش دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹-۱۲]. در سال‌های اخیر، چارچوب‌های فلز آلی به طور گسترده‌ای برای جذب آلاینده‌های آلی خطرناک از پساب بکار رفته‌اند. ازهار و همکاران [۱۳] از چارچوب‌های فلز آلی ZIF-67 و UiO-66 به منظور حذف آنتی بیوتیک سولفاکلروپیرادازین^۲ از محیط آبی استفاده کرده‌اند. علاوه بر این، سونگ و همکاران [۱۴] استفاده از چارچوب فلز آلی MIL-101 و همچنین نمونه اصلاح شده آن توسط گروه‌های هیدروکسیل را برای جذب مواد دارویی و محافظت شخصی از فاز آبی گزارش کرده‌اند. کتورولاک ترومتامین (KTC^۳) مربوط به گروه داروهای غیر استروئیدی ضد آتش می‌باشد که در آب‌های سطحی، پساب‌ها، آب‌های زیرزمینی و حتی

در آب آشامیدنی به عنوان یک ترکیب دارویی فعال یافت می‌شود [۱۵]. باتوجه به حلالیت این ماده در آب، این ماده می‌تواند از واحدهای تصفیه آب بدون اینکه کاملاً حذف شود، عبور کرده و خطرات جدی را برای محیط زیست آبی به دنبال داشته باشد. چارچوب فلز آلی UiO-66 به عنوان یک جاذب متخلخل کاندید مناسبی برای حذف این آلاینده دارویی از طریق فرآیند جذب سطحی می‌باشد [۱۶].

با این حال، به منظور فهم بهتر فرآیند، مدلسازی ریاضی یک ابزار ارزشمند می‌باشد که برای بررسی پارامترهای عملیاتی و پارامترهای موثر بکار می‌رود. با توسعه یک مدل فرآیند قوی می‌توان تاثیر پارامترهای فرآیند بر روی راندمان آن را بررسی و مطالعه کرد. با توسعه یک مدل واقعی می‌توان از هزینه انجام آزمایش و ساخت و نگهداری ستاپ نیز معاف شد. برای فرآیند جذب سطحی محدوده وسیعی از روش‌های مدلسازی برای توصیف داده‌های تعادلی جذب (ایزوترم)، ظرفیت تعادلی جذب، مدل‌های سینتیکی برای توصیف وابستگی فرآیند جذب به زمان و مدل‌های سرعت واکنش و نفوذ برای ارزیابی جذب سطحی جذب شونده بر روی جاذب با در نظر گرفتن مکانیسم‌های مختلف کنترل کننده انتقال جرم، معرفی شده‌اند. در این مطالعه، یک مقایسه جامع بین مدل‌های مختلف سینتیک جذب آلاینده دارویی KTC بر روی جاذب UiO-66 به منظور پیش-بینی فرآیند جذب سطحی انجام می‌شود. علاوه بر این، مدل‌های مختلف انتقال جرم جهت تعیین مکانیسم انتقال جرم مولکول-های آلاینده دارویی بر روی جاذب متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرند؛ سپس داده‌های تجربی اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه با مدل‌های فوق تطبیق داده شده و بهترین مدل سینتیکی و مدل انتقال جرم به ترتیب برای توصیف سرعت فرآیند جذب سطحی و مکانیسم انتقال جرم آن پیشنهاد می‌شوند.

۲- مدل‌های سینتیکی

۲-۱- توسعه مدل سینتیکی جدید

در این مدلسازی سینتیکی، ذرات مولکول‌های جذب شونده داروی KTC (M) با مکان‌های فعال در دسترس بر روی جاذب UiO-66 (S) برهم کنش داده و کمپلکس ناپایدار جاذب-جذب شونده (MS*) را تشکیل می‌دهد که متعاقباً به محصول پایدار نهایی (MS) تبدیل می‌شود. مکانیسم واکنش برای این مدل به صورت زیر توصیف می‌شود:

³ Ketorolac tromethamine (KTC)

¹ Metal-organic frameworks (MOFs)

² Sulfachloropyridazine

برای غلظت‌های بسیار بالای $[M]$ و غلظت‌های پایین $[MS]$ می‌توان گفت $[M] \approx \alpha + [M]$ و $[MS] \approx 0$ ؛ بنابراین معادله سرعت جذب (۸) به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\frac{d[MS]}{dt} = K_3[S_0] \quad (9)$$

معادله فوق با فرض غلظت بسیار بالای $[M]$ بدست آمده است و برای یک سیستم با چگالی ثابت، کسر تبدیل (X_m) داروی KTC در محلول با رابطه زیر بدست می‌آید:

$$X_m = \frac{[M_0 - M]}{[M_0]} = 1 - \frac{[M]}{[M_0]} \quad (10)$$

که در آن $[M_0]$ و $[M]$ به ترتیب غلظت دارو در زمان شروع و لحظه t هستند. معادله فوق را می‌توان بر حسب پارامتر $[M]$ به صورت زیر نوشت:

$$[M] = (1 - X_m)[M_0] \quad (11)$$

غلظت سایت‌های اشغال شده جاذب $[MS]$ بر حسب غلظت $[M_0]$ و $[M]$ بیان می‌شود و با بازنویسی معادلات (۱۰) و (۱۱) خواهیم داشت:

$$[MS] = [M_0] - [M] = X_m[M_0] \quad (12)$$

بنابراین با ترکیب معادلات (۹) و (۱۲) خواهیم داشت:

$$\frac{d[MS]}{dt} = \frac{d(X_m[M_0])}{dt} = [M_0] \frac{d(X_m)}{dt} = K_3[S_0] \\ \Rightarrow \frac{d(X_m)}{dt} = K_3 \frac{[S_0]}{[M_0]} = K_3 Z \quad (13)$$

در معادله فوق $Z = \frac{[S_0]}{[M_0]}$ نسبت غلظت جاذب (UiO-66) به جاذب شونده (داروی KTC) می‌باشد. با انتگرال‌گیری از این معادله خواهیم داشت:

$$X_m = K_3 \cdot Z \cdot t \quad (14)$$

با جایگذاری مقدار $[MS]$ از معادله (۱۲) در معادله (۸) و با فرض $[M] \gg \alpha$ رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\frac{d[M_0][X_m]}{dt} = K_3 \frac{[M]}{\alpha} \{[S_0] - [MS]\} \geq \frac{d[X_m]}{dt} = \\ K_3 \frac{[M]}{\alpha} \left\{ \frac{[S_0] - [MS]}{[M_0]} \right\} \quad (15)$$

با جایگذاری مقادیر $[M]$ ، $[MS]$ و $Z = \frac{[S_0]}{[M_0]}$ ، معادله (۱۵) بر

حسب X_m به صورت زیر خواهد شد:

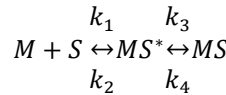
$$\frac{d(X_m)}{dt} = \frac{K_3}{\alpha} [M_0] (1 - X_m) (Z - X_m) \quad (16)$$

پس از انتگرال‌گیری از معادله (۱۶) و بازنویسی مجدد آن، رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\ln \frac{(Z - X_m)}{(1 - X_m)} = \frac{K_3}{\alpha} [M_0] \cdot (Z - 1) \cdot t, Z \neq 1 \quad (17)$$

با ترسیم نمودار $\ln \frac{(Z - X_m)}{(1 - X_m)}$ بر حسب t ، خط راستی با شیب $\frac{K_3}{\alpha} [M_0] \cdot (Z - 1)$ بدست می‌آید.

در کاربردهای عملیاتی، به دلیل مقدار بسیار کم و غیر قابل اندازه‌گیری غلظت $[MS^*]$ (با فرض اینکه K_3 ناچیز باشد)، معادله (۴) به شکل زیر قابل بازنویسی خواهد بود:



سرعت واکنش برای کمپلکس واسطه ناپایدار (MS^*) و محصول واکنش بازگشت‌پذیر فوق (MS) در معادلات (۱) و (۲) زیر ارائه شده است:

$$\frac{d[MS^*]}{dt} = K_1[M][S] - K_2[MS^*] - K_3[MS^*] + K_4[MS] \quad (1)$$

$$\frac{d[MS]}{dt} = K_3[MS^*] - K_4[MS] \quad (2)$$

که در آن K_1, K_2, K_3, K_4 ثوابت سرعت برای واکنش برگشت-پذیر فوق هستند. کمپلکس واسطه یک مولکول ناپایدار با طول عمر کوتاه می‌باشد که توسط واکنش تولید شده و بلافاصله به محصول MS تبدیل می‌شود. با توجه به حضور یک کمپلکس واسطه با طول عمر کوتاه، می‌توان فرض کرد که غلظت $[MS^*]$ بسیار کم است. برای این شرط باید سرعت تغییر غلظت کمپلکس واسطه برابر با صفر باشد. بنابراین خواهیم داشت:

$$\frac{d[MS^*]}{dt} = K_1[M][S] - K_2[MS^*] - K_3[MS^*] + K_4[MS] \approx 0 \quad (3)$$

در فرآیند جذب، غلظت اولیه جاذب $[S_0]$ برابر با مجموع غلظت سایت‌های فعال آزاد جاذب $[S]$ ، سایت کمپلکس واکنش داده $[MS^*]$ و سایت اشغال شده جاذب $[MS]$ می‌باشد:

$$[S_0] = [S] + [MS^*] + [MS] \quad (4)$$

سرعت واکنش برگشت $K_4[MS]$ در فرآیند جذب سطحی ناچیز است؛ چرا که سایت‌های اشغال شده جاذب بدون عملیات بازیابی و تصفیه به سایت‌های فعال جذب تبدیل نمی‌شوند. این امر بدان معنی است که سرعت واکنش برگشت تقریباً برابر با صفر است:

$$K_4[MS] \approx 0 \quad (5)$$

با ترکیب معادلات (۳)، (۴) و (۵) و به دنبال آن حذف $[S]$ می‌توان مقدار $[MS^*]$ را بدست آورد:

$$[MS^*] = \frac{[M]}{\alpha + [M]} \{[S_0] - [MS]\} \quad (6)$$

که در آن $\alpha = (K_2 + K_3)/K_1$ می‌باشد. حال با جایگذاری مقدار $[MS^*]$ از معادله فوق در معادله (۵)، می‌توان سرعت جذب برای فرم $[MS]$ را در حالت تعادل به صورت زیر تعریف کرد:

$$\frac{d[MS]}{dt} = K_3 \frac{[M]}{\alpha + [M]} \{[S_0] - [MS]\} - K_4[MS] \quad (7)$$

با جایگذاری مقدار $K_4[MS] \approx 0$ در معادله (۷)، سرعت جذب خواهد شد:

$$\frac{d[MS]}{dt} = K_3 \frac{[M]}{\alpha + [M]} \{[S_0] - [MS]\} \quad (8)$$

گروه‌های یونی فعال موجود بر روی سطح جاذب متناسب است. بر اساس معادله مشتق شده توسط عزیزیان، زمانی که غلظت محلول پایین باشد این مدل سینتیکی با پدیده جذب سطحی همراه است [۱۹]. شکل معادله خطی و غیرخطی این مدل به ترتیب در معادلات (۲۷) و (۲۸) ارائه شده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_{s2} q_e^2} \quad (27)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{s2} t}{(q_e k_{s2} t) + 1} \quad (28)$$

در این معادلات، $k_{s2} (g/mg \cdot min)$ ، $q_e (mg/g)$ و $q_t (mg/g)$ به ترتیب ثابت سرعت تعادلی، ظرفیت جذب در زمان t و ظرفیت تعادلی جذب هستند.

۲-۳. مدل الوویچ^۴

این مدل نیز برای پدیده جذب شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل غیرخطی و خطی معادله الوویچ به ترتیب در روابط (۲۹) و (۳۰) نشان داده شده است [۱۹]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta t) \quad (29)$$

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (30)$$

در رابطه فوق α و β ثوابت الوویچ بوده و به ترتیب بیانگر نرخ جذب اولیه $(g/mg \cdot min)$ و ثابت واجذب $(mg/g \cdot min)$ هستند.

به منظور مدل‌سازی فرآیند جذب سطحی، برخی از مدل‌های سینتیکی توسط محقق مختلف توسعه داده شده و برای برآزش و همبستگی داده‌های تجربی بدست آمده در آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در جدول (۱) برخی از مرسوم‌ترین مدل‌های سینتیکی مورد استفاده برای فرآیندهای جذب سطحی لیست شده‌اند. در این پژوهش مدل‌های سینتیکی بر اساس روابط (۱۴)، (۱۹) و (۲۶) به عنوان مدل‌های جدید توسعه داده شده و در کنار آن از شکل‌های مختلف مدل شبه مرتبه دوم (شبه مرتبه دوم-۱، شبه مرتبه دوم-۲، شبه مرتبه دوم-۳ و شبه مرتبه دوم-۴) و مدل الوویچ نیز برای توصیف سرعت جذب سطحی آلاینده دارویی KTC بر روی جاذب متخلخل UiO-66 استفاده شده است. مدل‌های سینتیکی مورد مطالعه به صورت خطی بکار گرفته شدند و برای برآزش داده‌های تجربی با معادلات مربوطه از جعبه ابزار برآزش منحنی نرم افزار متلب استفاده شده است.

$$[S_0] \approx [S] + [MS] \quad (18)$$

به طریق مشابه، فرآیند حل معادله (۱۶) برای دستیابی به سرعت جذب جدید بکار رفته است. این مدل جذب جدید با استفاده از معادله (۱۸) حل شده است و با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\ln \frac{(Z-X_{me})(1-X_m)}{(1-X_{me})(Z-X_m)} = \frac{[M_0]}{\alpha} (1-Z) \cdot t, Z \neq 1 \quad (19)$$

سرعت جذب معادله (۱۶) در حالت تعادلی به شکل زیر نیز قابل نگارش است:

$$\frac{d(X_m)}{dt} = \frac{K_3}{\alpha} [M_0] (1-X_m)(Z-X_m) - K_4 [X_m] \quad (20)$$

که با فرض شرط حالت پایا $(\frac{d(X_m)}{dt} = 0)$ ، معادله فوق به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\frac{K_3}{\alpha} [M_0] (1-X_{me})(Z-X_{me}) - K_4 [X_{me}] = 0 \quad (21)$$

که در آن X_{me} کسر تبدیل داروی KTC (M) در حالت تعادلی می‌باشد. حال با تفریق معادله تعادلی (۲۱) از معادله (۲۰) خواهیم داشت:

$$\frac{d(X_{me}-X_m)}{dt} = \frac{K_3}{\alpha} [M_0] \{ (X_{me}-X_m) - Z(X_{me}-X_m) - X_{me}^2 + X_m^2 \} - K_4 (X_{me}-X_m) \quad (22)$$

با اعمال رابطه چندجمله‌ای تیلور برای X_m^2 در مورد X_{me} معادله احتمالی بدست آمده به صورت زیر خواهد بود:

$$X_m^2 \approx X_{me}^2 + 2X_{me}(X_m - X_{me}) \quad (23)$$

با جایگزینی مقدار X_m^2 در معادله (۲۲) و بازنویسی مجدد رابطه، خواهیم داشت:

$$\frac{d(X_{me}-X_m)}{dt} = \frac{K_3}{\alpha} [M_0] (X_{me}-X_m) \{ 1-Z-2X_{me} - K_4 \} \quad (24)$$

با در نظر گرفتن $(X_{me}-X_m) = X_m^*$ و $1-Z-2X_{me} - K_4 \approx K_e$ خواهیم داشت:

$$\frac{d(X_m^*)}{dt} = K_e X_m^* \quad (25)$$

با انتگرال‌گیری از معادله فوق با شرط مرزی $X_m = 0$ در $t = 0$ و $X_m = X_m$ در $t = t$ خواهیم داشت:

$$\ln \frac{X_m^*}{X_{me}^*} = -K_e t \quad (26)$$

که در آن K_e ثابت سرعت جذب می‌باشد که به نسبت جاذب/جذب شونده (Z) و همچنین غلظت اولیه جذب شونده در حالت تعادل بستگی دارد. معادله (۲۶) مشابه معادله سرعت شبه مرتبه اول می‌باشد که می‌تواند برای جذب سطحی آلاینده‌های مختلف بر روی جاذب‌ها بکار گرفته شود [۱۷، ۱۸].

۲-۲. مدل شبه مرتبه دوم

در این مدل فرض بر این است که جذب شیمیایی مرحله محدود کننده سرعت است و جذب شونده به طور مستقیم با

⁴ Elovich

۳- مدل‌های انتقال جرم

فرآیند جذب سطحی یک فرآیند تک مرحله‌ای نیست؛ بلکه شامل مراحل مختلف و مهم می‌باشد. بنابراین، جذب سطحی آلاینده دارویی KTC از محلول آبی توسط جاذب UiO-66 را می‌توان در سه مرحله توصیف کرد: (۱) مدل نفوذ لایه مرزی یا خارج ذره (مولکول‌های KTC از مرز فیلم به سطح KTC UiO-66 نفوذ می‌کنند)، (۲) مدل نفوذ درون ذره‌ای (نفوذ KTC در بخش درونی جاذب UiO-66 به واسطه نفوذ سطحی یا نفوذ حفره‌ای و یا ترکیبی از این دو) و (۳) واکنش شیمیایی بر روی سطح (مولکول‌های KTC توسط برهم‌کنش الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و تبادل یون با جاذب UiO-66 واکنش می‌دهد). مراحل اول و دوم نسبت به مرحله سوم مراحل تعیین کننده سرعت جذب هستند؛ چرا که مرحله سوم یک مرحله بسیار سریع در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. این سه مرحله به صورت مجزا و یا ترکیبی، در مکانیسم واکنش نقش دارند [۲۰].

۳-۱. مدل نفوذ لایه مرزی (خارج ذره)

انتقال جرم مولکول‌های KTC از توده مایع به سطح جاذب UiO-66 به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت در نظر گرفته شده و توسط ضریب انتقال جرم از توده محلول به سطح جاذب طبقه بندی می‌شود. در مطالعه حاضر، نفوذ خارج ذره یا لایه مرزی به دو دلیل بررسی نشده است:

(۱) افزایش سرعت همزدن محلول موجب افزایش آشفتگی و اختلاط بین جاذب و جذب شونده در فرآیند جذب سطحی ناپیوسته می‌شود.

(۲) در سرعت‌های بالای همزدن، ضخامت لایه مرزی فیلم شروع به کاهش کرده و لایه به عنوان یک زیرلایه آرام عمل می‌کند [۲۱]. بنابراین، می‌توان از تاثیر نفوذ خارج ذره در سرعت‌های بالای اختلاط صرف نظر کرد.

۳-۲. مدل نفوذ درون ذره‌ای (مدل وبر و موریس)^۵

انتقال جرم KTC به بخش درونی نانوذره UiO-66 به جهت نفوذ سطحی یا نفوذ حفره‌ای یا ترکیبی از این دو با استفاده از ضریب نفوذ درون‌ذره‌ای مشخص می‌شود و می‌تواند تعیین کننده سرعت فرآیند جذب سطحی باشد. مدل وبر و موریس بر اساس قانون دوم فیک انتقال جرم است و برای توصیف مکانیسم انتقال جرم از سطح خارجی به درون حفرات

جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱]. شکل خطی این مدل طبق رابطه (۳۱) بیان شده و برای محاسبه ضریب نفوذ درون ذره‌ای استفاده می‌شود.

$$q_t = k_{ima}t^{0.5} + C \quad (31)$$

در این معادله، $k_{ima}(mg/g.min^{0.5})$ ، $q_t(mg/g)$ و C به ترتیب ضریب نفوذ موریس و وبر، ظرفیت جذب در زمان t و ضخامت لایه مرزی هستند.

۳-۳. مدل نفوذ فیلمی مایع

بر اساس این مدل، یک فیلم مایع از مولکول‌های جذب شونده در اطراف سطح جاذب تشکیل می‌شود. این فیلم جذب شونده نقش مهمی را در پدیده جذب سطحی ایفا می‌کند [۲۲]. همانطور که قبلاً اشاره شد، هم نفوذ فیلمی و هم نفوذ حفره‌ای می‌توانند کنترل کننده مکانیسم سرعت انتقال جرم باشند. بنابراین مدل نفوذ فیلم مایع با داده‌های تجربی از غلظت‌های مختلف ۲۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از داروی KTC به منظور بررسی مکانیسم واکنش و ارزیابی مقادیر ضرایب نفوذ k_{fd} و همبستگی R^2 تطبیق داده شد. شکل خطی این مدل توسط رابطه (۳۲) ارائه شده است:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fd}t \quad (32)$$

۳-۴. مدل بانگهام و بورت^۶

در برخی از فرآیندهای جذب سطحی، نفوذ حفره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت می‌باشد. با استفاده از مدل بانگهام و بورت می‌توان تعیین کرد که آیا فرآیند جذب سطحی توسط نفوذ حفره‌ای کنترل شده است یا خیر. معادله (۳۳) شکل خطی شده این مدل را نشان می‌دهد [۲۳]:

$$\log\log\left(\frac{C_i}{C_i - q_t m}\right) = \log\left(\frac{k_b m}{2.303V}\right) + \alpha \cdot \log(t) \quad (33)$$

در این معادله $C_i(mg/L)$ ، $q_t(mg/g)$ ، $m(g)$ و $V(L)$ به ترتیب غلظت اولیه داروی KTC، ظرفیت جذب در زمان t ، جرم جاذب در یک لیتر مایع و حجم محلول می‌باشند. ضرایب α و k_b به عنوان ثوابت بانگهام با رسم نمودار $\log\log\left(\frac{C_i}{C_i - q_t m}\right)$ بر حسب $\log(t)$ بدست می‌آیند.

⁶ Bangham's and Burt model

⁵ Weber and Morris model

۳-۵. مدل مک کی و همکاران^۷

در مطالعه حاضر، داده‌های تجربی با مدل مک کی و همکاران نیز بررسی شد تا مشخص شود که فرآیند جذب سطحی دارو بر روی جاذب متخلخل به وسیله نفوذ فیلم مایع کنترل می‌شود یا خیر. معادلات (۳۴) و (۳۵) شکل خطی مدل مک کی و همکاران را نشان می‌دهد [۲۲]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i} - \frac{1}{1+mH}\right) \ln\left(\frac{mH}{1+mH}\right) - \left(\frac{mH}{1+mH}\right) \cdot \beta \cdot S_s \cdot t \quad (34)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i} - \frac{1}{1+mH}\right) = \ln\left(\frac{mH}{1+mH}\right) - \left(\frac{1+mH}{mH}\right) \cdot \delta \cdot t \quad (35)$$

در این معادلات $C_i(mg/L)$ ، $C_t(mg/L)$ و $m(g)$ به ترتیب غلظت اولیه داروی KTC، غلظت در زمان t و جرم جاذب می‌باشند. ضریب H ثابت مک کی می‌باشد که حاصلضرب q_{max} و ثابت ایزوترم لانگمویر می‌باشد. δ (sec^{-1}) نیز ثابت معادله بوده و از حاصلضرب مساحت سطح جاذب در واحد حجم ذرات و ضریب انتقال جرم β ($cm \cdot s^{-1}$) بدست می‌آید.

۴- بحث و نتایج

اعتبار سنجی معادلات توسعه داده شده توسط معادله سینتیک جدید با استفاده از داده‌های تجربی بدست آمده در آزمایشگاه برای جذب داروی KTC توسط جاذب متخلخل UiO-66 و بکارگیری روابط (۱۴)، (۱۹)، (۲۶)، مدل شبه مرتبه دوم-۱، شبه مرتبه دوم-۲، شبه مرتبه دوم-۳، شبه مرتبه دوم-۴ و مدل الوویج مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور از داده‌های تجربی موجود در منابع استفاده شد. جزئیات بیشتر در رابطه با نحوه سنتز جاذب UiO-66، آنالیزهای مشخصه‌یابی و آزمایشات جذب ناپیوسته داروی KTC در این منابع قابل دستیابی هستند [۲۴].

جدول (۲) تمام پارامترهای بدست آمده از برازش منحنی داده‌های آزمایشگاهی با معادلات سینتیک مورد مطالعه را نشان می‌دهد. شکل (۱) نیز نمودار مربوط به همبستگی این مدل‌ها را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد. در شکل (۱-الف و ب) نمودار X_m/Z بر حسب زمان برای غلظت‌های ۲۰ تا ۱۰۰ میلی-گرم بر گرم داروی KTC رسم شده است. نتایج نشان دادند که نسبت جاذب UiO-66 به جذب شونده KTC (یعنی Z) تاثیر قابل توجهی بر روی سرعت جذب دارد. ضریب همبستگی (R^2) نشان داده شده در جدول (۲) برای ۹۰ دقیقه اول از زمان

تعادلی تمام غلظت‌ها نزدیک به ۱ بود که حاکی از تطابق عالی معادله سینتیک توسعه داده شده (۱۴) با داده‌های تجربی دارد. اما برای زمان بیشتر از ۹۰ دقیقه، مقادیر R^2 برای تمام غلظت‌ها پایین بودند و نشان دهنده کاربردپذیری ضعیف معادله (۱۴) می‌باشد. مقادیر R^2 برای کل زمان ۲۴۰ دقیقه از فرآیند جذب سطحی نیز پایین بود که نشان داد این معادله برای توصیف سرعت جذب مناسب نیست. معادلات (۱۹) و (۲۶) مربوط به مدل سینتیک توسعه داده شده نیز برای داده‌های تجربی و به منظور توصیف سرعت جذب سطحی بکار برده شدند (شکل ۱-پ و ت)). بر اساس مقادیر R^2 در جدول (۲)، معادله (۱۹) نسبت به معادله (۲۶) همبستگی بهتری با داده‌های تجربی داشت؛ بنابراین، این مدل می‌تواند برای توصیف سرعت فرآیند جذب سطحی داروی KTC بر روی جاذب متخلخل UiO-66 مورد استفاده قرار گیرد.

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به شکل‌های مختلف ۱ تا ۴ برای داده‌های تجربی جذب بکار برده شد. نمودارهای خطی رسم شده در شکل‌های (۱-ث، ج، چ و ح) برای محاسبه پارامترهای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در غلظت‌های مختلف از داروی KTC مورد استفاده قرار گرفتند. بر اساس همبستگی‌های بدست آمده، مدل خطی شبه مرتبه دوم-۱ نسبت به سایر شکل‌های این مدل (شبه مرتبه دوم-۲، شبه مرتبه دوم-۳ و شبه مرتبه دوم-۴) نتایج بهتری را در تمام غلظت‌ها نشان داد. همانطور که در جدول (۲) نیز مشاهده می‌شود، بالاترین مقادیر R^2 برای توصیف سرعت جذب داروی KTC بر روی جاذب متخلخل UiO-66 برای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم-۱ بدست آمد. نتایج جدول (۲) برای مدل الوویج نیز بیانگر مقادیر کمتر ضریب همبستگی نسبت به سایر مدل‌ها بود و نشان می‌دهد که این مدل برای توصیف مکانیسم سرعت جذب مناسب نیست.

ضرایب همبستگی (R^2) برای تمام مدل‌های سینتیک مورد مطالعه در این پژوهش در شکل (۱-د) مورد مقایسه قرار گرفتند و طبق نتایج نشان داده شده، مدل شبه مرتبه دوم-۱ و پس از آن مدل سینتیک توسعه داده شده جدید (۱۹) تطابق بهتری با داده‌های تجربی جذب سطحی داروی KTC بر روی جاذب متخلخل UiO-66 نسبت به سایر مدل‌های سینتیک داشتند.

⁷ McKay et al. model

مقادیر ثابت سرعت k_{ima} ، ضخامت لایه مرزی (C) و ضریب همبستگی (R^2) در جدول (۳) لیست شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود، این پارامترها با افزایش غلظت داروی KTC افزایش می‌یابند. با افزایش غلظت از ۲۰ به ۱۰۰ mg/L مقدار پارامتر C از ۶۷/۱ به ۴۴۶/۵ mg/g افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش ضخامت لایه مرزی و تاثیر آن در فرآیند جذب سطحی در غلظت‌های بالای آلاینده دارویی می‌باشد. همچنین افزایش ضریب همبستگی از ۰/۹۲۱ تا ۰/۹۸۷ نشان می‌دهد که هم نفوذ فیلمی و هم نفوذ درون ذره‌ای در کنترل مکانیسم انتقال جرم نقش دارند. علاوه بر این نتایج بدست آمده برای مدل بانگهام و بورت نشان می‌دهد که نفوذ حفره‌ای تنها کنترل کننده انتقال جرم نیست و نفوذ لایه مرزی نیز در تعیین مکانیسم انتقال جرم نقش دارد. همچنین طبق پارامتر بدست آمده برای مدل مک کی و همکاران، مقادیر δ با افزایش غلظت محلول کاهش می‌یابد که نشان دهنده انتقال جرم سریع در غلظت‌های بالا می‌باشد. بنابراین، مدل مک کی و همکاران تعیین کننده مکانیسم انتقال جرم نمی‌باشد.

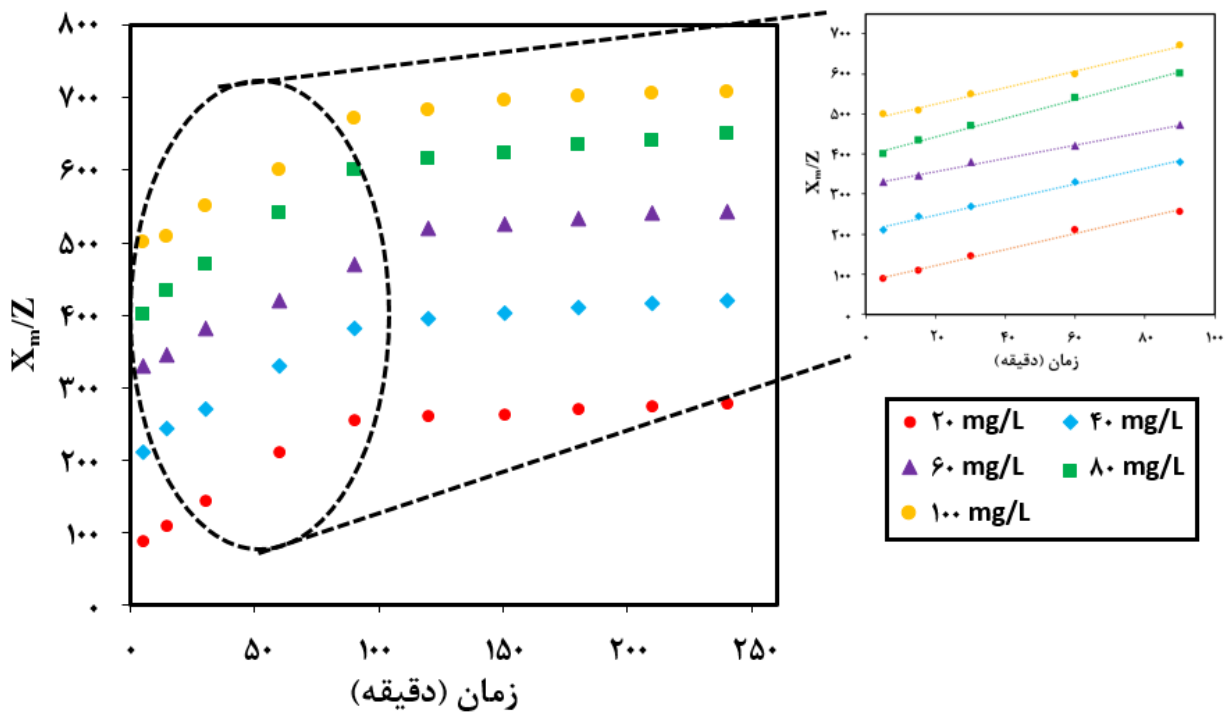
مدل‌های انتقال جرم مختلف وبر و موریس، نفوذ فیلمی مایع، بانگهام و بورت و مک کی همکاران برای فرآیند جذب سطحی مولکول‌های داروی KTC بر روی جاذب متخلخل UiO-66 در شکل (۲) نشان داده است. در شکل (۲-الف) سه بخش جذب سطحی نشان داده شده است که تایید می‌کند جذب آلاینده دارویی بر روی جاذب متخلخل توسط مکانیسم سه مرحله‌ای کنترل شده است. در مرحله اول تا $6/5 \text{ min}^{0.5}$ ، جذب سطحی برای تمام غلظت‌ها خطی می‌باشد که مربوط به نفوذ لایه مرزی مولکول دارو بر روی سطح جاذب می‌باشد. به طور مشابه مرحله دوم بین $6/5$ تا $12 \text{ min}^{0.5}$ ، یک تطابق خطی تدریجی بین داده‌های تجربی و مدل موریس و وبر مشاهده می‌شود که مربوط به نفوذ حفره‌ای مولکول دارو بر روی سطح جاذب می‌باشد. در این مرحله نفوذ درون ذره‌ای مرحله محدود کننده سرعت می‌باشد. بخش سوم فرآیند جذب سطحی از ۱۲ تا $16 \text{ min}^{0.5}$ ، نشان می‌دهد که منحنی‌ها برای تمام غلظت‌ها خطی هستند؛ این امر تایید می‌کند که فرآیند جذب به شرایط تعادلی خود رسیده و تمام سایت‌های فعال جذب اشباع شده‌اند.

جدول (۱) لیست مدل‌های مورد نظر سینتیک جذب سطحی

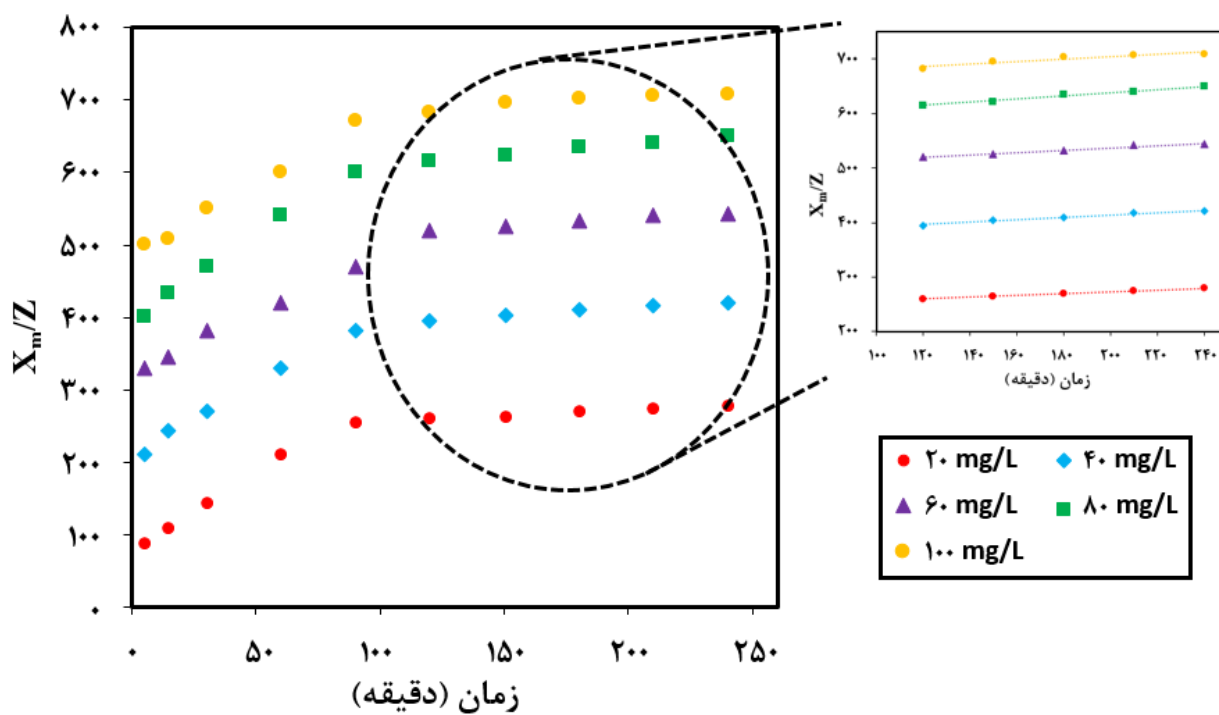
رسم نمودار	شکل خطی	شکل غیر خطی	مدل سینتیکی
$\frac{x_m}{z}$ بر حسب t	$X_m = K_3 \cdot Z \cdot t$	$\frac{d(X_m)}{dt} = K_3 Z$	بر اساس رابطه (۱۴)
$\ln \frac{(Z-X_{me})(1-X_m)}{(1-X_{me})(Z-X_m)}$ بر حسب t	$\ln \frac{(Z-X_{me})(1-X_m)}{(1-X_{me})(Z-X_m)} = \frac{[M_0]}{\alpha} \cdot (1-Z) \cdot t$	$\frac{d(X_m)}{dt} = \frac{K_3}{\alpha} [M_0] (1-X_m)(Z-X_m)$	بر اساس رابطه (۱۹)
$\ln \frac{(X_{me}-X_m)}{X_{me}}$ بر حسب t	$\ln \frac{(X_{me}-X_m)}{X_{me}} = -K_e t$	$\frac{d(X_{me}-X_m)}{dt} = K_e (X_{me}-X_m)$	بر اساس رابطه (۲۶)
$\frac{t}{q_t}$ بر حسب t	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_{s2} q_e^2}$	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_{s2} \cdot t}{(q_e \cdot k_{s2} \cdot t) + 1}$	شبه مرتبه دوم-۱
$\frac{1}{t}$ بر حسب $\frac{1}{q_t}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_{s2} q_e^2} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$		شبه مرتبه دوم-۲
q_t بر حسب $\frac{q_t}{t}$	$q_t = q_e - \frac{1}{k_{s2} q_e} + \frac{q_t}{t}$		شبه مرتبه دوم-۳
q_t بر حسب $\frac{q_t}{t}$	$\frac{q_t}{t} = k_{s2} q_e^2 - k_{s2} q_e q_t$		شبه مرتبه دوم-۴
$\ln(t)$ بر حسب q_t	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta t)$	الوویج

جدول (۲) پارامترهای سینتیکی جذب سطحی KTC بر روی جاذب UiO-66

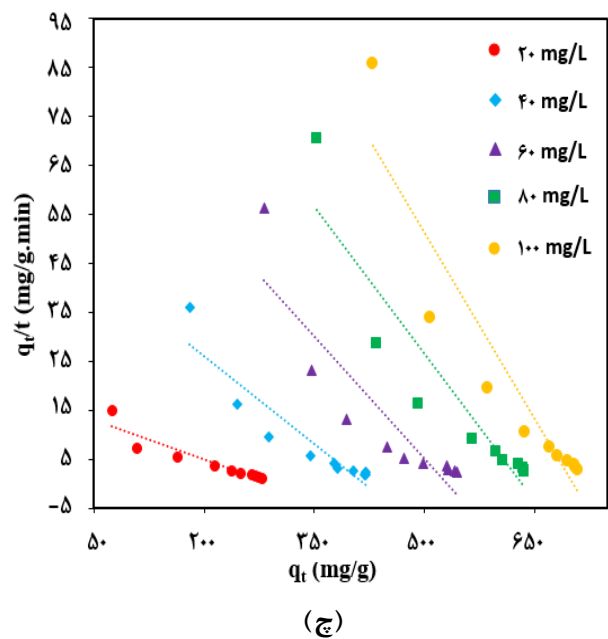
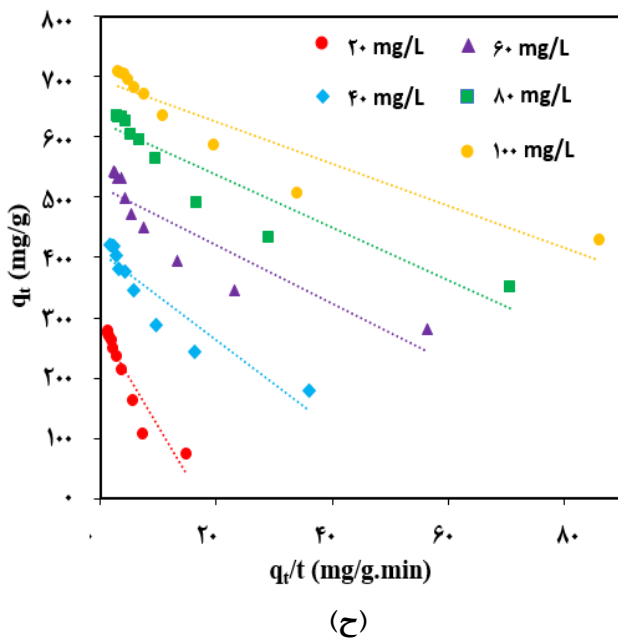
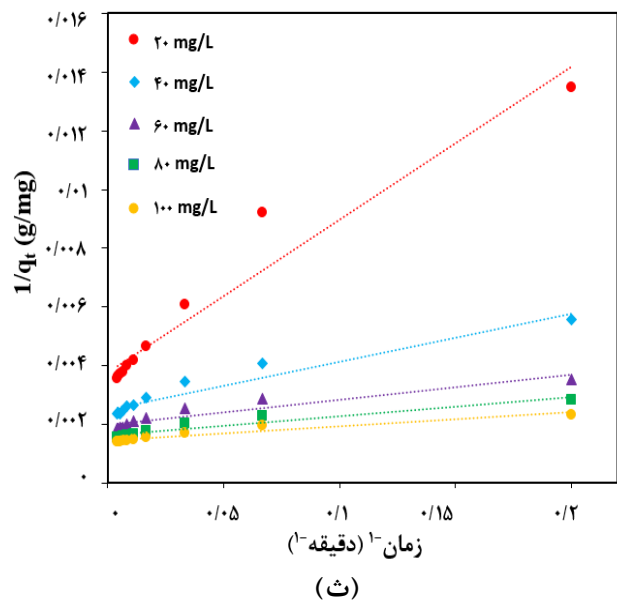
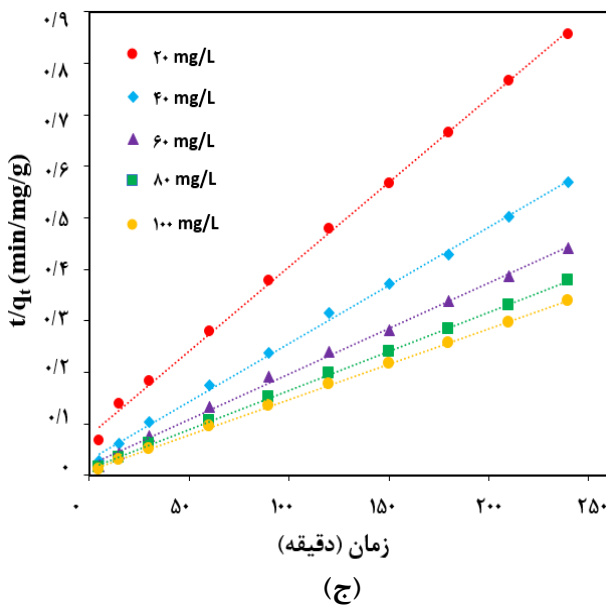
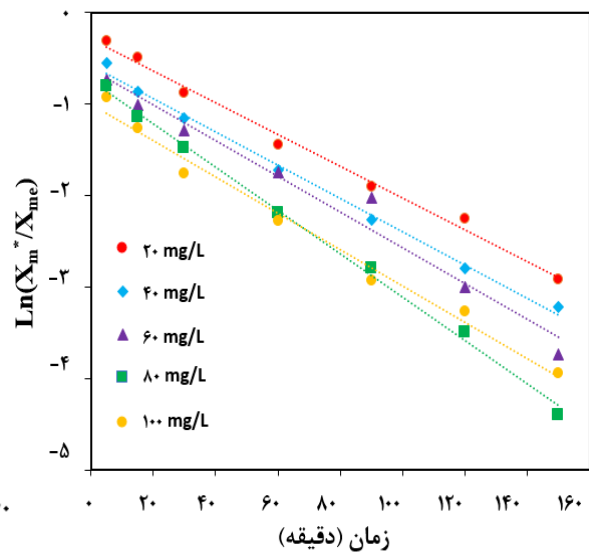
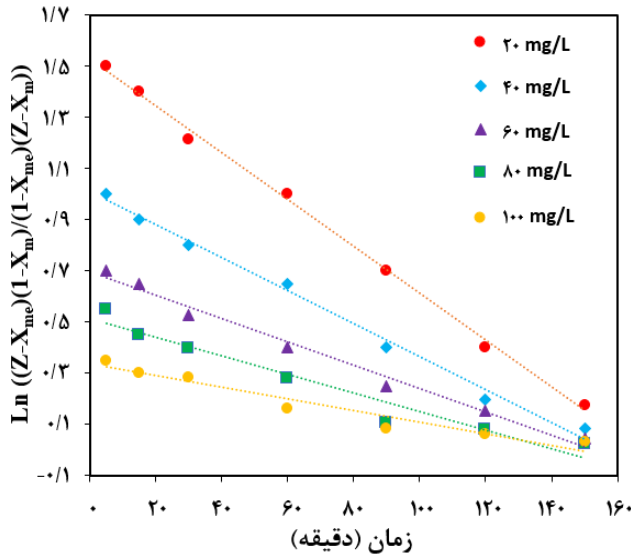
غلظت (mg/L)					پارامترها	مدل سینتیکی
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰		
۲/۳۲۹	۲/۰۳۰	۲/۰۰۱	۱/۹۴۵	۱/۶۴۹	K_3 (min ⁻¹)	بر اساس رابطه (۱۴) ۹۰-۰ دقیقه
۴۸۴/۶	۳۹۵/۹	۳۲۳/۷	۲۰۹/۱	۸۱/۳۰	q (mg/g)	
۰/۹۹۳	۰/۹۹۵	۰/۹۹۵	۰/۹۹۱	۰/۹۹۳	R ²	
۰/۲۹۸۸	۰/۲۹۳۳	۰/۲۲۸۷	۰/۲۱۵۳	۰/۱۶۳۳	K_3 (min ⁻¹)	۲۴۰-۱۲۰ دقیقه
۶۶۰/۲	۵۷۹/۵	۴۹۳/۹	۳۷۰/۶	۲۴۰/۳	q (mg/g)	
۰/۸۸۱	۰/۹۸۹	۰/۹۷۶	۰/۹۸۳	۰/۹۹۸	R ²	
۰/۹۹۸۲	۰/۹۵۴۶	۰/۹۳۱۱	۰/۸۶۲۸	۰/۷۸۱۲	K_3 (min ⁻¹)	۲۴۰-۰ دقیقه
۵۳۰/۲	۴۴۸/۵	۳۵۶/۲	۲۵۳/۲	۱۲۹/۶	q (mg/g)	
۰/۸۳۶	۰/۸۳۲	۰/۸۸۴	۰/۸۲۹	۰/۷۸۰	R ²	
۴۹/۶	۲۰	۱۲/۵	۵	۲/۱	α (۱۰ ^{-۳}) (mg/L.min)	بر اساس رابطه (۱۹)
۰/۹۹۱	۰/۹۹۳	۰/۹۹۲	۰/۹۹۷	۰/۹۹۴	R ²	
۰/۰۲۳۸	۰/۰۱۹۸	۰/۰۱۹۵	۰/۰۱۸۲	۰/۰۱۷۴	K_e (min ⁻¹)	بر اساس رابطه (۲۶)
۱/۰۰۶	۰/۷۳۷	۰/۶۲۲	۰/۵۷۶	۰/۲۹۰	C	
۰/۹۸۸	۰/۹۸۷	۰/۹۷۵	۰/۹۹۱	۰/۹۹۰	R ²	
۷۱۴/۳	۶۶۶/۷	۵۵۵/۶	۴۳۴/۸	۳۰۳/۳	q _e (mg/g)	شبه مرتبه دوم-۱
۰/۲۲	۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۱۴	$k_{S2}(\tau^{-1})$ (g/mg.min)	
۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	R ²	
۸۳۰/۵	۶۹۸/۹	۶۶۱/۳	۱۹۷/۲	۳۵/۴۰	α (g/mg.min)	الوویج
۰/۰۱۱۱	۰/۰۱۳۰	۰/۰۱۴۰	۰/۰۱۵۳	۰/۰۱۷۴	β (mg/g.min)	
۰/۹۸۳	۰/۹۸۶	۰/۹۹۴	۰/۹۹۴	۰/۹۸۶	R ²	

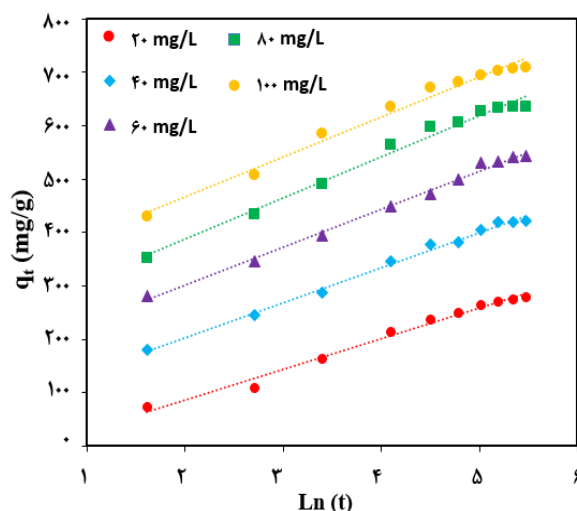


(الف)

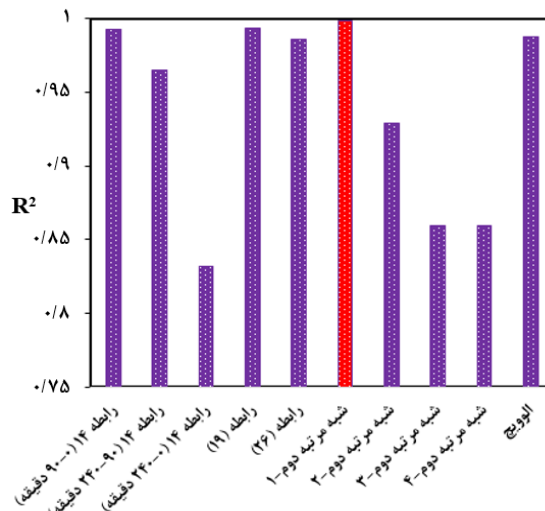


(ب)





(د)

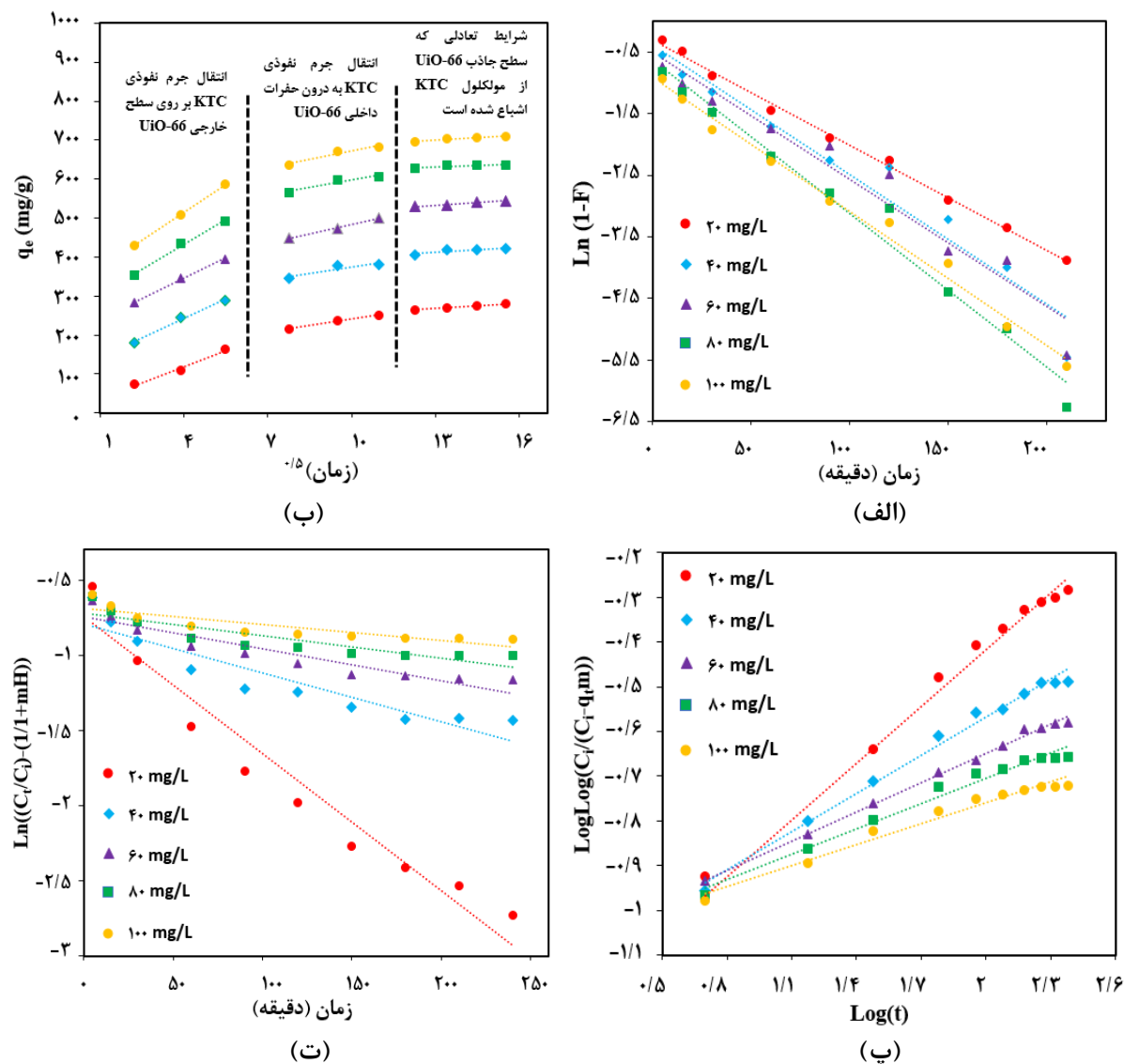


(خ)

شکل (۱) عملکرد همبستگی مدل‌های سینتیکی مختلف با داده‌های جذب سطحی داروی KTC بر روی جاذب UiO-66 در غلظت‌های مختلف محلول: الف) بر اساس رابطه (۱۴) برای زمان ۰ تا ۹۰ دقیقه، ب) بر اساس رابطه (۱۴) برای زمان ۹۰ تا ۲۴۰ دقیقه، پ) بر اساس رابطه (۱۹)، ت) بر اساس رابطه (۲۶)، ث) مدل شبه مرتبه دوم-۱، ج) مدل شبه مرتبه دوم-۲، چ) مدل شبه مرتبه دوم-۳، ح) مدل شبه مرتبه دوم-۴، خ) مدل الویچ و د) مقایسه مدل‌های سینتیکی مختلف بر حسب مقادیر R^2 .

جدول (۳) پارامتر مدل‌های مختلف انتقال جرم برای جذب سطحی KTC بر روی جاذب UiO-66

پارامتر مدل انتقال جرم			مدل‌های انتقال جرم	
R^2	C	K_{imd} (mg/g.min ^{0.5})	غلظت (mg/L)	مدل و بر و موریس
۰/۹۲۱	۶۷/۱	۱۵/۳۸	۲۰	
۰/۹۲۳	۱۸۰/۸	۱۷/۵۲	۴۰	
۰/۹۴۷	۲۷۴/۷	۱۹/۳۴	۶۰	
۰/۹۷۱	۳۶۴/۲	۱۹/۵۳	۸۰	
۰/۹۸۷	۴۴۶/۵	۲۰/۳۲	۱۰۰	
R^2	C	K_{fd} (S ⁻¹)	غلظت (mg/L)	مدل نفوذ فیلمی مایع
۰/۹۹۷	-۰/۳۰۴	-۰/۰۱۷	۲۰	
۰/۹۵۵	-۰/۳۹۶	-۰/۰۲۱	۴۰	
۰/۹۵۴	-۰/۵۱۶	-۰/۰۲۲	۶۰	
۰/۹۸۰	-۰/۶۳۷	-۰/۰۲۴	۸۰	
۰/۹۹۰	-۰/۹۱۹	-۰/۰۲۵	۱۰۰	
R^2	α_2	K_b (mL/(g.L))	غلظت (mg/L)	مدل بانگهام و بورت
۰/۹۷۱	۰/۴۲۳	۰/۲۵۱	۲۰	
۰/۹۸۹	۰/۲۸۳	۰/۳۳۸	۴۰	
۰/۹۹۶	۰/۲۱۷	۰/۳۸۰	۶۰	
۰/۹۷۹	۰/۱۸۸	۰/۳۸۴	۸۰	
۰/۹۷۳	۰/۱۵۵	۰/۳۹۲	۱۰۰	
R^2	H	$\delta = \beta_2 \times S_S^{(1-\alpha)}$	غلظت (mg/L)	مدل مک کی و همکاران
۰/۹۵۱	۱۸/۰۲۷	۶/۹۶	۲۰	
۰/۸۶۱	۱۸/۰۵۲	۲/۴۵	۴۰	
۰/۸۷۴	۱۸/۰۱۴	۱/۶۱	۶۰	
۰/۷۷۱	۱۸/۰۹۵	۱/۱۵	۸۰	
۰/۷۴۵	۱۸/۰۷۳	۰/۸۴	۱۰۰	



شکل (۲) تحلیل مدل‌های مختلف انتقال جرم: (الف) وبر و موریس، (ب) مدل نفوذ فیلمی مایع، (پ) مدل بانگهام و پورت و (ت) مدل مک کی و همکاران.

۵- نتیجه‌گیری

با داده‌های تجربی جذب سطحی داشتند. بررسی مدل‌های انتقال جرم نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده دارویی از ۲۰ به ۱۰۰ mg/L ضخامت لایه مرزی و تاثیر آن در فرآیند جذب سطحی افزایش می‌یابد. همچنین ضرایب همبستگی نشان دادند که هم نفوذ فیلمی و هم نفوذ درون ذره‌ای در کنترل مکانیسم انتقال جرم نقش دارند. توسعه و استفاده از این مدل‌ها و روش‌های پیش‌بینی کننده به دلیل تحلیل‌پذیری و بررسی پارامترهای عملیاتی موثر در فرآیند جذب سطحی می‌تواند بسیار مفید و کارآمد باشد.

در این مقاله یک مقایسه جامع و تحلیلی برای مدل‌سازی سینتیکی و مکانیسم انتقال جرم فرآیند جذب سطحی آلاینده دارویی KTC بر روی جاذب چارچوب فلز آلی Uio-66 انجام شده است. برای این منظور از یک مدل سینتیکی جدید توسعه داده شده و مدل‌های شبه مرتبه دوم و الوویچ استفاده شد. این مدل‌ها به دلیل کاربرد آسان و نیاز به تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های سینتیکی جهت تعیین سرعت فرآیند جذب، بسیار مرسوم هستند. ضرایب همبستگی (R^2) برای تمام مدل‌های سینتیکی مورد مطالعه در این پژوهش نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم-۱ و پس از آن مدل سینتیکی توسعه داده شده جدید (۱۹) بهترین تطابق و مدل الوویچ ضعیف‌ترین تطابق

sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment, *Journal of colloid and interface science*, 500, 88-95.

[14] J.Y. Song, S.H. Jhung, (2017), Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: quantitative analyses of H-bonding in adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 322, 366-374.

[15] D.A. O'Hara, R.J. Fragen, M. Kinzer, D. Pemberton, (1987), Ketorolac tromethamine as compared with morphine sulfate for treatment of postoperative pain, *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 41, 556-561.

[16] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M.a. Llombart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gomez, T. Ternes, (2004), Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water research*, 38, 2918-2926.

[17] M.K. Mondal, (2010), Removal of Pb (II) from aqueous solution by adsorption using activated tea waste, *Korean journal of chemical engineering*, 27, 144-151.

[18] O. Hamdaoui, (2006), Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of hazardous materials*, 135, 264-273.

[19] A.K. Prajapati, M.K. Mondal, (2019), Hazardous As (III) removal using nanoporous activated carbon of waste garlic stem as adsorbent: Kinetic and mass transfer mechanisms, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 1900-1914.

[20] Y. Sağ, Y. Aktay, (2000), Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, *Process Biochemistry*, 36, 157-173.

[21] H. Wang, R. Xie, J. Zhang, J. Zhao, (2018), Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling, *Advanced Powder Technology*, 29, 27-35.

[22] M.T. Yagub, T.K. Sen, H. Ang, (2012), Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 5267-5282.

[23] A. Mehmood, S. Bano, A. Fahim, R. Parveen, S. Khurshid, (2015), Efficient removal of crystal violet and eosin B from aqueous solution using *Syzygium cumini* leaves: a comparative study of acidic and basic dyes on a single adsorbent, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 882-895.

[24] S. Singh, S. Sharma, A. Umar, M. Jha, S.K. Mehta, S.K. Kansal, (2018), Nanocuboidal-shaped zirconium based metal organic framework for the enhanced adsorptive removal of nonsteroidal anti inflammatory drug, ketorolac tromethamine, from aqueous phase, *New Journal of Chemistry*, 42, 1921-1930.

[1] I. Michael, L. Rizzo, C. Mc Ardell, C. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, (2013), Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review, *Water research*, 47, 957-995.

[2] B.J. Richardson, P.K. Lam, M. Martin, (2005), Emerging chemicals of concern: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China, *Marine pollution bulletin*, 50, 913-920.

[3] A. Kaur, A. Umar, S.K. Kansal, (2016), Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs, *Applied Catalysis A: General*, 510, 134-155.

[4] A. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, A. Morrissey, (2011), Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8, 649-666.

[5] I. Koyuncu, O.A. Arıkan, M.R. Wiesner, C. Rice, (2008), Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, *Journal of membrane science*, 309, 94-101.

[6] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, (2015), Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges, *Science of the Total Environment*, 532, 112-126.

[7] J. Abdi, F. Banisharif, A. Khataee, (2021), Amine-functionalized Zr-MOF/CNTs nanocomposite as an efficient and reusable photocatalyst for removing organic contaminants, *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116129.

[8] J. Abdi, (2021), Synthesis of Zeolitic imidazolate framework-8 based magnetic nanocomposite incorporated with silver nanoparticles for efficient removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Separation Science and Engineering*, 12, 81-93.

[9] Q. Yang, D. Liu, C. Zhong, J.-R. Li, (2013), Development of computational methodologies for metal-organic frameworks and their application in gas separations, *Chemical Reviews*, 113 8261-8323.

[10] J. Yu, C. Mu, B. Yan, X. Qin, C. Shen, H. Xue, H. Pang, (2017), Nanoparticle/MOF composites: preparations and applications, *Materials Horizons*, 4, 557-569.

[11] Q. Chen, Q. He, M. Lv, Y. Xu, H. Yang, X. Liu, F. Wei, (2015), Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH₂, *Applied Surface Science*, 327, 77-85.

[12] J. Abdi, H. Abedini, (2020), MOF-based polymeric nanocomposite beads as an efficient adsorbent for wastewater treatment in batch and continuous systems: Modelling and experiment, *Chemical Engineering Journal*, 400, 125862.

[13] M.R. Azhar, H.R. Abid, V. Periasamy, H. Sun, M.O. Tade, S. Wang, (2017), Adsorptive removal of antibiotic

Kinetic and mass transfer modeling of adsorption process of ketorolactromethamine drug onto the porous UiO-66 metal organic framework adsorbent

Jafar Abdi*

Faculty of Chemical and Material Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

ABSTRACT

In this study, a comprehensive comparative analysis between various adsorption kinetic and mass transfer models were carried out to investigate and predict the adsorption process of ketorolactromethamine drug pollutant onto the porous UiO-66 metal organic framework. Primarily, a new kinetic model was developed and compared with Elovich and four different form of Pseudo second order kinetics. Moreover, various mass transfer models such as Weber and Morris, liquid film diffusion, Bangham's and Burt and McKay et al models were utilized for determination of mass transfer mechanism of drug molecules onto the adsorbent. Measured experimental data in laboratory were fitted with the abovementioned models and the results showed that Pseudo second order (Form 1) and subsequently developed new kinetic models, with R^2 value of 0.999 and 0.994, respectively, could be utilized as the best models for description of the adsorption rate. In addition, investigation of the results of the mass transfer models illustrated that both film diffusion and intraparticle diffusion had an important roles in the mass transfer mechanism and the boundary layer thickness and its effectiveness increases with increasing the drug concentration in adsorption process.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 25, 2021

Received in revised form: September 25, 2021

Accepted: October 26, 2021

Key words:

Removal of drug pollutant Metal organic framework
Mass transfer modelling
Kinetic modelling
Adsorption

* Corresponding author

Jafar.abdi@shahroodut.ac.ir