

تصفیه آب استخرهای شنا با استفاده از چارچوب فلز-آلی

MIL-100 (Fe): حذف اسید اوریک

معصومه محمدنژاد^{۱*}، عالیه معینی پور^۱

^{۱*} - دانشکده فیزیک - شیمی، دانشگاه الزهرا (س) تهران

* ایمیل نویسنده مسئول: m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۲۴

چکیده

حفظ سلامت آب استخرها به جهت حفظ سلامت شناگران از اهمیت بالایی برخوردار است. کلر و مشتقات آن که به عنوان ضدعفونی کننده به آب اضافه می‌شوند در اثر برهم کنش با اسید اوریک حاصل از عرق و ادرار موجود در آب، سبب تولید ترکیبات سمی در آب می‌شوند که سلامتی شناگر را، حتی در مقادیر کم، به خطر می‌اندازد. براین اساس ارائه روشی برای حذف و جداسازی این ترکیب از آب و تصفیه آب استخر از این نظر اهمیت بسیار زیادی دارد. در این کار تحقیقاتی، از روش جذب سطحی و با استفاده از چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب جهت حذف اسید اوریک استفاده شد. این جاذب با مقدار ۳ mg قادر به حذف اسید اوریک با میزان حذف ۶۰٪ در مدت زمان ۳۰ min در pH=۱۰ تحت امواج فراصوت است. این روش به دلیل استفاده از جاذب متخلخل و مناسب و کارایی چارچوب فلز-آلی کارایی مناسبی در حذف این ترکیب نشان داد.

کلید واژه‌ها

"اسید اوریک"، "چارچوب فلز-آلی"، "MIL-100 (Fe)"، "تصفیه آب"

Swimming pool water treatment using MIL-100 (Fe) metal-organic framework: Removal of uric acid

Masoumeh Mohammadnejad^{1,*}, Alieh Moeinipour¹

1. Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Vanak, Tehran

*Email Address : m.mohammadnejad@alzahra.ac.ir

Abstract

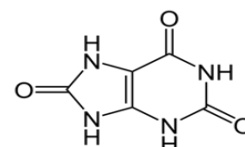
Water quality protecting in Swimming pools is important for the health of swimmers. Chlorine and its derivatives, which are added to the water as a disinfectant, interact with uric acid from the sweat and urine in water. This procedure produces toxic compounds in the water that endanger the health of the swimmer, even in small amounts. Based on this, introducing a method for removing and separation of this compound from water and treatment of pool water is more important. In this work, adsorption method using metal-organic framework MIL-100 (Fe) as sorbent was applied as for the removal of uric acid from water solutions. This adsorbent can remove uric acid (mg L^{-1}) under ultrasonic waves, the amount of 3 mg of MIL-100(Fe) in initial pH=10 of analyte solution, recovery of removal is 60% of uric acid from water in 30 min. This method is a good and efficient strategy for removing of uric acid due to using a porous metal organic framework material as sorbent.

Keywords

"Uric acid", "Metal-organic framework", "MIL-100 (Fe)", "Water treatment"

۱- مقدمه

حفظ کیفیت و سلامت آب استخرهای شنا به سبب جلوگیری از شیوع بیماری‌های پوستی، عفونی و گوارشی از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از روش‌های ضد عفونی آب استخرها استفاده از کلر و مشتقات آن است. اثر متقابل این عوامل با مقادیر کم ترکیبات آلی موجود در آب منجر به تولید ترکیبات سمی آلی کلردار و پایدار می‌شود. محصولات جانبی نیتروژن‌دار (Nitrogen-containing disinfection byproducts (N-DBPs) که در طی فرآیند ضد عفونی کردن با کلر حاصل می‌شود از جمله عوامل نگران کننده‌ی استفاده از این روش محسوب می‌شود. استفاده از کلر در درجه اول برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا است. محصولات جانبی این ضد عفونی کننده شامل کلرید سیانوزن (CNCl) و تری کلروآمین (NCl₃) هستند که بر ریه‌ها، قلب و سیستم عصبی تأثیرگذارند. عدم رعایت اصول بهداشتی توسط شناگران یکی از عوامل اصلی آلودگی آب استخرهاست. خطر وجود N-DBP ها در استخرها به طور کلی به کلردار شدن اجزاء مایعات بدن از جمله ادرار و عرق نسبت داده می‌شود. با توجه به ساختار اسید اوریک با چهار نیتروژن متعلق به چهار گروه آمین در هر مولکول، این پتانسیل را دارد که به عنوان یک پیشرو مهم در تشکیل N-DBP عمل کند. غلظت معمول اسید در عرق و ادرار به ترتیب ۰/۱۲ میلی مولار و ۴/۵۴ میلی مولار است. با فرض اینکه عرق و ادرار تنها منبع ورود اوریک اسید (با مقادیر غلظتی ذکر شده) به استخرها باشد می‌توان گفت که حدود ۹۳٪ اوریک اسید موجود در استخرها از ادرار انسان حاصل می‌شود (Bondy, 2018) و (Lian et al, 2014) چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) دسته‌ی جدیدی از جاذب‌ها هستند؛ ساختارهایی متخلخل با ترکیبی از یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی که در ابتدا به عنوان جاذب گازها و به تازگی به عنوان جاذب در محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. فواید اصلی MOFs به عنوان جاذب به سبب: (۱) افزایش گزینش‌پذیری به واسطه‌ی اندازه‌ی آنالیت و یا برهم‌کنش آنالیت-شبهه، (۲) پایداری حرارتی بالا (حدوداً ۴۰۰°C)، (۳) سهولت تنظیم خواص، (۴) انعطاف‌پذیری و پویایی شبکه و (۵) نفوذپذیری کانال‌ها و یک‌نواختی فضای نانو موجود در آنها است بنابراین برای حذف، شناسایی و اندازه‌گیری فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها، آلودگی‌های آلی، روغن‌ها، داروها، مواد مخدر، رنگ‌ها و ... موثر هستند (Rodenas, 2015) و (Dhakshinamoorthy, 2012). هدف از این کار تحقیقاتی بررسی توانایی چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) در حذف اسید اوریک از محیط‌های آبی است. اسید اوریک (اسید ضعیف دو پروتونه) ترکیبی هتروسیکل با فرمول مولکولی C₅H₄N₄O₃ (شکل ۱)، جرم مولکولی ۱۶۸/۱۱ g mol⁻¹ و دو ثابت اسیدی ۵/۴ = pK_{a1} و ۹/۸ = pK_{a2} است.



شکل ۱- ساختار مولکولی اسید اوریک

چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) ساختاری هیبریدی است که در اثر برهم‌کنش نمک آهن نیترات و ۱، ۳، ۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید (BTC) به دست می‌آید. این ساختار دارای دو نوع حفره پنج (قطر

۵/۶ Å) و شش ضلعی (قطر ۸/۶ Å) است که به دلیل ساختار حفره‌دار، مساحت سطح بالا و سمیت کم (Agostoni, 2013) و (Horcajada, 2007) در این کار تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفت.

۲- روش انجام تحقیق

• مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی از شرکت‌های شیمیایی Merck و Sigma-Aldrich خریداری شد. جهت تهیه پساب سنتزی مقدار ۰/۶۷ mg از اسید اوریک به وسیله ترازو توزین و به بالن ۱۰۰ mL منتقل شد. تنظیم pH توسط pH متر با استفاده از محلول‌های غلیظ NaOH برای محلول‌های بازی و HCl برای محلول‌های اسیدی انجام شد. در نهایت با آب مقطر به حجم ۱۰۰ mL رسانده شد. به منظور تسریع فرآیند انحلال به مدت ۳۰ min در حمام فراصوت و دمای ۲۵°C تحت امواج فراصوت قرار گرفت. غلظت نهایی معادل ۶/۷ mg L⁻¹ به دست آمد. برای تنظیم pH از الکتروود pH شیشه‌ای (Metrohm pH-meter 713) استفاده شد. اندازه‌گیری جذب توسط اسپکتروفوتومتر دو پرتویی UV-Vis با استفاده از یک سلول کوآرتز ۱ سانتی متر انجام شد (Perkin-Elmer, Lambda 35, USA). حمام فراصوت مجهز به سیستم گرمایش (Transonic TI-H-5, Elma, Singen, Germany) به منظور انجام فرآیند حذف مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی فاز با دستگاه سانتریفیوژ PIT320R انجام شد.

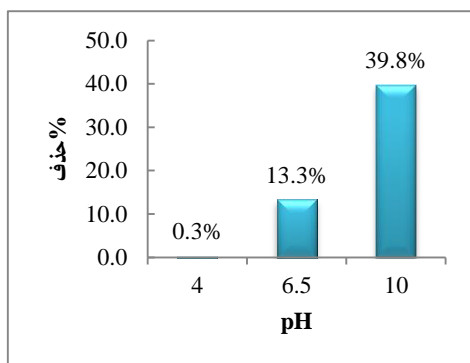
• سنتز MIL-100 (Fe)

مقدار ۱ mmol (۰/۵۸ gr) از نیترات آهن ۹ آب‌سه (Fe(NO₃)₃·9H₂O) و ۰/۶۷ mmol (۰/۱۴ gr) از ۱، ۳، ۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید (Benzene tricarboxylic acid) در ۰/۶ mmol (۰/۲۵ mL) از HNO₃ و ۲/۲۸ mmol (۰/۰۴ mL) HF و ۵ mL آب دیونیزه حل شد. این مخلوط به مدت ۵ min تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۳۶ ساعت در آن تحت دمای ۱۴۰°C قرار گرفت. رسوبات قهوه‌ای مایل به قرمز حاصل به جهت حذف باقیمانده‌ی لیگاند‌هایی که در واکنش شرکت نکرده‌اند، شش مرتبه با اتانول داغ و آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس در آن خلا به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۱۰۰°C خشک و فعال‌سازی شد. با توجه به استفاده از HF و خطرات حاصل از آن، لازم به ذکر است با توجه به نقطه جوش HF که ۱۹/۵°C است و این که این جاذب ۶ مرتبه با اتانول داغ شسته شده و در دمای ۱۰۰°C خشک و فعال می‌شود، حلال HF کاملاً از ساختار حذف می‌شود (Benn, 2018). با توجه به سمی و به شدت خورنده بودن HF رعایت نکات ایمنی در حین کار با این اسید ضروریست، به این دلیل که عوارض ناشی از تماس مستقیم با آن (تخریب بافت‌های بدن از جمله پوست، استخوان و در صورت تنفس تخریب دائمی شش‌ها، سوختگی، زخم‌های دردناک) بعد از چند ساعت ظاهر می‌شود (سوزش و درد آبی ندارد).

• فرآیند جذب

به منظور دستیابی به حداکثر مقدار حذف اسید اوریک، شرایط موثر بر حذف با روش تغییر یک فاکتور در یک زمان مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. فرآیند حذف با افزودن ۳ mg از جاذب MIL-100 (Fe) به ۵ mL از محلول ۶/۷ mg L⁻¹ اسید اوریک در pH=۱۰ و

توسط سانتیفرود دو فاز جدا شد و طیف جذبی محلول‌ها گرفته شد. طبق نتایج به دست آمده با افزایش pH میزان حذف افزایش می‌یابد. λ_{max} در محلول‌های مورد بررسی ۲۹۰ nm در نظر گرفته شد. بار نقطه صفر (PZC)، pH ای است که در آن بار سطحی ترکیب تحت شرایط دمایی معین، فشار معین و محلول آبی از ترکیب، معادل صفر است. این به این معنی نیست که سطح در pH_{PZC} فاقد بار است. بلکه به این معنی است که بارهای مثبت و منفی با هم مساوی هستند (Bakatula, 2018). نقطه بار صفر به طور معمول برای اندازه‌گیری یا تعیین خواص الکتروستاتیکی سطح استفاده می‌شود. مقدار pH برای توصیف pzc تنها برای سیستم‌هایی که در آن یون‌های تعیین کننده پتانسیل هستند به کار می‌رود (Lin, 2014). در نتیجه MIL-100 (Fe) در pHهای کمتر از ۴ به فرم کاتیونی، در pH=۴ به فرم خنثی و در pHهای بیشتر از ۴ به فرم آنیونی وجود دارد (Arahavani, 2018). در نتیجه در pH=۱۰ از محلول آنالیت، برهم کنش‌های الکترواستاتیک نقش به‌سزایی در افزایش میزان حذف ندارد. در نهایت pH=۱۰ به عنوان pH بهینه انتخاب شد (شکل ۴).



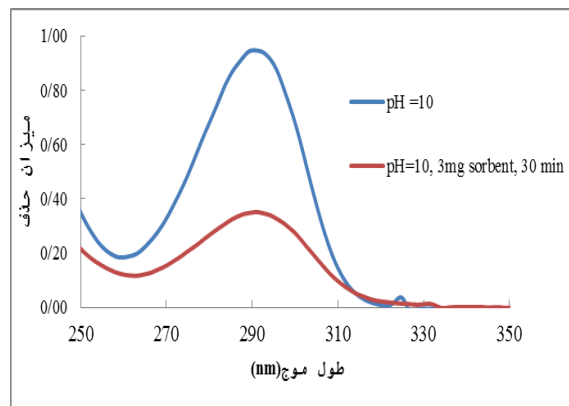
شکل ۴- تأثیر pH بر میزان حذف اسید اوریک توسط MIL-100(Fe)

• بهینه‌سازی مقدار گرم جاذب

این پارامتر تحت امواج فراصوت در pH=۱۰ و زمان ۳۰ min در مقادیر مختلف ۱، ۲، ۳، ۴ mg از جاذب بررسی شد. طبق نتایج حاصل (شکل ۵) با افزایش میزان جاذب تا ۳ mg مقدار حذف تا ۶۰٪ افزایش می‌یابد و بعد از آن افزایش مقدار جاذب تأثیر قابل ملاحظه‌ای در میزان حذف ندارد و در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. استفاده از MOFها به عنوان جاذب در فرآیند حذف موجب افزایش کارایی این روش می‌گردد و این به سبب مساحت سطح بالای MOF، سایت‌های فلزی غیر اشباع و حجم حفره آن است که موجب می‌شود مقادیر اندکی از آن‌ها قابلیت جذب مقادیر بالایی از آنالیت هدف را داشته باشند. با افزایش بیشتر مقدار جاذب به دلیل افزایش سایت‌های فعال، انرژی سطحی MOF افزایش می‌یابد. ذرات جاذب برای رهایی از این انرژی شروع به برهم‌کنش با یکدیگر می‌کنند. تجمع^۲ این مواد فعال منجر به کاهش سایت‌های فعال می‌شود (Yu, 2016). نتیجه‌ی این برهم‌کنش، کاهش بسیار اندک شیب نمودار با افزایش مقدار جاذب است.

1. point of zero charge
2. agglomeration

به مدت ۳۰ min تحت امواج فراصوت، انجام شد (شکل ۲ نتیجه‌ی بهینه‌سازی فرآیند حذف).

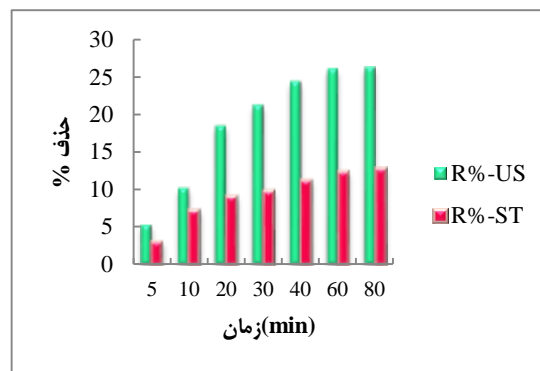


شکل ۲- نمودار مربوط به محلول استاندارد اوریک اسید در pH=10 (آبی) و نمودار مربوط به حذف اوریک اسید توسط ۳ mg از جاذب MIL-100(Fe) در pH=10 و پس از ۳۰ min (قرمز)

۳- نتایج و بحث

- بررسی میزان حذف در شرایط یکسان تحت امواج فراصوت (US) و هم‌زن مغناطیسی (ST) و بهینه سازی زمان

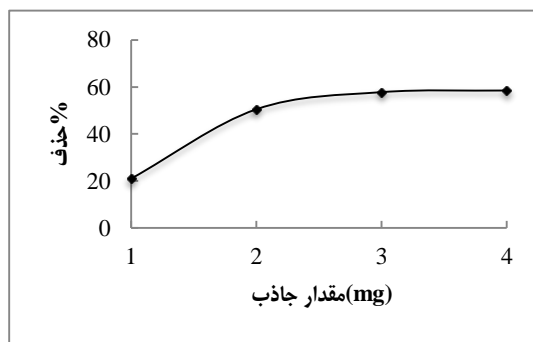
بررسی امواج فراصوت و هم‌زن مغناطیسی به منظور تعیین میزان تأثیر هر یک از این عوامل بر فرآیند حذف در شرایط ثابت مقدار گرم جاذب و pH در بازه‌ی زمانی ۵-۸۰ min انجام شد. طبق نتایج حاصل (شکل ۳) فرآیند حذف تحت تأثیر امواج فراصوت موجب افزایش ۱۰٪ میزان حذف و همچنین کوتاه شدن زمان رسیدن به تعادل، نسبت به، در مجاورت هم قرار گرفتن آنالیت و جاذب تحت هم‌زن مغناطیسی شد. امواج فراصوت در واقع به شتاب گرفتن و تقویت فرآیند انتقال جرم و به علاوه افزایش سرعت مخلوط شدن و پراکندگی و بخش بهتر و بیشتر جاذب درون محلول حاوی آنالیت کمک می‌کند (Arghavani, 2018). در نهایت ۳۰ min به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ۳- میزان حذف در شرایط یکسان تحت امواج فراصوت (US) و هم‌زن مغناطیسی (ST) و بهینه سازی زمان

- بررسی میزان حذف در شرایط یکسان تحت سه pH در محدوده‌ی اسیدی، خنثی و بازی

حجم ۵ mL از محلول‌های ۶/۷ mg L⁻¹ اسید اوریک در pHهای ۴، ۵/۶ و ۱۰ با مقدار ثابت جاذب MIL-100 (Fe)، به مدت ۳۰ min تحت امواج فراصوت در مجاورت هم قرار گرفتند. بعد از این مدت



شکل ۵: بررسی میزان حذف در مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴ mg از جاذب

منابع

- Bondy S. C. 2018. Campbell A, Water Quality and Brain Function, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15(1), 2.
- Lian L, Li J, E Y., Blatchley E. R., 2014. Volatile Disinfection Byproducts Resulting from Chlorination of Uric Acid: Implications for Swimming Pools, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 6, 3210-3217.
- Rodenas T, Luz I, Prieto G, Seoane B, Miro H, Corma A, Kapteijn F, Xamena F. L, Gascon J. 2015. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation, *Nature Materials*, 14, 48-55.
- Dhakshinamoorthy A, Garcia H. 2012. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5262- 5284.
- Agostoni V, Chalati T, Horcajada P, Willaime H, Anand R, Semiramoth N, Bouchemal K. 2013. Towards an Improved anti-HIV Activity of NRTI via Metal-Organic Frameworks Nanoparticles, *Advanced healthcare materials*, 2(12), 1630-37.
- Horcajada P, Surlé S, Serre C, Hong D-Y., Seo Y-K., Chang J-S., Greneche J-M, Margiolaki I, Férey G. 2007. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores, *Chem. Commun.*, 27, 2820-22.
- Benn C, Dua P, Gurrell R, Loudon P, Pike A, Storer R. I, Vangjeli C. 2018. Physiology of Hyperuricemia and Urate-Lowering Treatments, *Front Med (Lausanne)*, 5, 1-28.
- Arghavani-Beydokhti S, Rajabi M, Asghari A. 2018. Coupling of two centrifugeless ultrasound-assisted dispersive solid/liquid phase microextractions as a highly selective, clean, and efficient method for determination of ultra-trace amounts of non-steroidal anti-inflammatory drugs in complicated matrices, *Anal. Chem. Acta*, 997, 67-79.
- Bakatula E. N, Richard D, Neculita C. M, Zagury G. J. 2018. Determination of point of zero charge of natural organic materials, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7823-7833.
- Lin S, Song Z, Che G, Ren A, Li P, Liu C, Zhang J. 2014. Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution, *Microporous Mesoporous Mater.*, 193, 27-34.
- Yu D, Wu B, Ge L, Wu L, Wang H, Xu T. 2016. Decorating nanoporous ZIF-67-derived NiCo₂O₄ shells on a Co₃O₄ nanowire array core for batterytype electrodes with enhanced energy storage performance, *J. Mater. Chem. A*, 4, 10878-10884.