

## واکنش نوکلئوفیلی کاتالیست کامپوزیتی نانوذرات منگنز دی اکسید/زنولیت X13 برای جذب و تخریب شبه عوامل خردلی و عصبی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی متیل متیل فسفونات

سیدلطف‌اله شریفی آل‌هاشم، هادی صادقی، اکبر میرزایی؛  
دانشگاه جامع امام حسین(ع)، گروه شیمی، تهران

### چکیده

در این تحقیق، نانو ذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ زنولیت 13X به روش نشانندن سنتز شده و مورفولوژی و ساختار آن با تکنیک‌های IR، XRD، SEM، AAS بررسی شد. واکنش خنثی‌سازی شبه عامل خردلی ۲-کلرو اتیل اتیل‌سولفید (۲-CEES) با کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/زنولیت X13 با دستگاه GC بررسی شد. نتایج آنالیز GC نشان داد که شبه‌عامل ۲-CEES پس از گذشت ۱۶۸ ساعت در تماس با کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/زنولیت X13 جذب و به‌طور کامل به محصولات شیمیایی با درجه سمیت کمتر تبدیل شد. محصولات تخریب هیدرولیزی هیدروکسی اتیل‌اتیل سولفید و اتیل‌وینیل سولفید با دستگاه GC-MS شناسایی شدند. واکنش تخریب شبه عامل عصبی DMMP با آنالیز  $^{31}\text{P}$  NMR نشان داد که این کامپوزیت بعد از ۳۶ ساعت حدود ۳۲ درصد شبه عامل را تخریب کرد.

### مقدمه

در جنگ جهانی اول هنگامی که از اثرات گاز خردل- عاملی تاول‌زا- آلودگی رفع شد رخداد امری مهم علمی-نظامی ثبت شد. نخستین ترکیب رفع آلودگی‌کننده<sup>۱</sup> (STB) بود که در ۱۹۱۷ استفاده شد. این ترکیب مخلوطی از ۹۳٪ کلسیم هیپوکلریت و ۷٪ سدیم هیدروکسید است که به راحتی در محیط پخش شده و از بلیچ<sup>۲</sup> بسیار پایدارتر است. گاز خردل با این ترکیب واکنش داده و در نتیجه سولفید به سولفوکساید و سولفون با سمیت کم تر تبدیل گشته و ترکیباتی نظیر  $\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$  نیز تشکیل می‌شود، اما از آن‌جاکه برای رفع آلودگی، به مقدار زیادی از این ترکیب نیاز است و همچنین این ترکیب به محیط زیست آسیب می‌رساند به همین سبب، این ماده به‌تدریج با عامل دیگری به‌نام محلول دکانتامینانت<sup>۳</sup> جای‌گزین شد. برای نخستین بار DS۲ در ۱۹۶۰ برای این منظور استفاده شد و اجزای تشکیل دهنده آن عبارتند از: ۷۰٪ دی‌اتیلن تری‌آمین، ۲۸٪ اتیلن‌گلیکول مونومتیل اتر و ۲٪ سدیم هیدرواکسید است جزء واکنش‌گر در این ترکیب  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  است. به‌دلیل واکنش‌پذیری فوق‌العاده DS۲ با رنگ‌ها، پلاستیک‌ها و مواد چرمی حداکثر زمان تماس با DS۲، ۳۰ دقیقه است. **واژه‌های کلیدی:** Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite 13X، نانو ذرات منگنز دی‌اکسید، ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید، دی‌متیل متیل فسفونات، خنثی‌سازی.

دریافت ۹۱/۹/۲۰

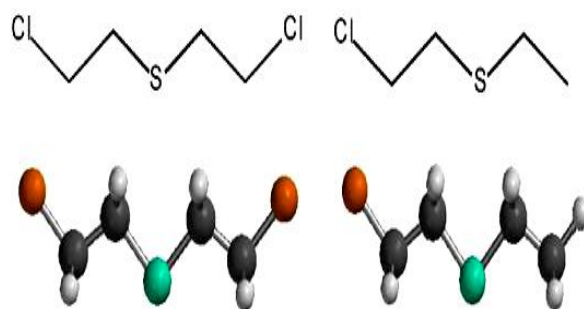
پذیرش ۹۲/۸/۴

نویسنده مسنول slsharifi@yahoo.com

۱. Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite 13X      ۲. Super tropical bleach      ۳. Bleach      ۴. Decontaminant solution

در هنگام استفاده از آن باید از ماسک، دستکش، عینک و پوشش‌های مقاوم استفاده کرد. حساسیت کار با این ماده و زیست تخریب‌پذیر بودن آن محققان را به دنبال جای‌گزینی مناسب برای این ماده تشویق کرد. از دیگر محلول‌های شیمیایی استفاده شده در رفع آلودگی عوامل شیمیایی، میکروامولسیون‌های پراکسید است. این محلول دوست‌دار محیط‌زیست است و خورنده و سمی نیست. و شامل ۲/۴ میلی‌گرم  $K_2MnO_4$ ، ۲۱۴ میلی‌گرم سورفاکتانت تریتون<sup>۱</sup> x-۱۰۰، ۴۳۲ گرم i-PrOH و ۲۹۵ گرم ۵۰٪  $H_2O_2$  است که به مواد شیمیایی سبز معروف هستند. در هنگام استفاده از میکروامولسیون پراکسید، HD به محصول غیرتاول‌زا سولفوکسید (HDO) اکسید می‌شود. اما، اکسایش بیش‌تر سولفوکسید به تشکیل محصول تاول‌زا سولفون ( $HDO_2$ ) منجر می‌شود. نیمه‌عمر گزارش شده برای واکنش اکسایش  $HD \rightarrow HDO$  در مایکروامولسیون پراکسید در دمای اتاق، ۳۲ ثانیه و در دمای  $30^\circ C$ ، ۵/۷ دقیقه گزارش شده است [۱]. این در حالی است که نقطه انجماد برای HD، در حدود  $14^\circ C$  است. نیمه‌عمر  $HDO \rightarrow HDO_2$  نیز در دمای اتاق ۹۶/۵ دقیقه است، که به مراتب کندتر از اکسایش اولیه HD است. روش‌های دیگری که در ۱۰ سال اخیر توسعه یافته‌اند شامل استفاده از مواد جامد، الک مولکولی زنولیتی و نانوذرات اکسید فلزی است [۲]، [۳]، [۴]، [۵]، [۶]، [۷]، [۸]، [۹]، [۱۰]. این مواد نه تنها قابلیت خنثی‌سازی مواد صنعتی سمی را دارند، بلکه آزمایش‌های مختلف حاکی از قابلیت فوق‌العاده آن‌ها در تخریب عوامل شیمیایی جنگی شامل دسته H، V و G از طریق واکنش هیدرولیز و دهیدروژناسیون هستند [۱]، [۱۱]، [۱۲].

برای بررسی و مطالعه واکنش سیستم‌های واکنش‌دهنده با عوامل شیمیایی جنگی، معمول است که به‌جای این عوامل از شبیه‌ساز آزمایشگاهی (شبه‌عامل) آن‌ها که کم‌خطرتر از عوامل شیمیایی هستند، استفاده شود. مولکول ۲-کلرواتیل‌اتیل‌سولفید (۲-CEES) با یک اتم کلر کمتر سمیت کمتری دارد و ساختار شیمیایی مشابهی با عامل خردلی HD دارد (شکل ۱).



عامل تاول‌زا

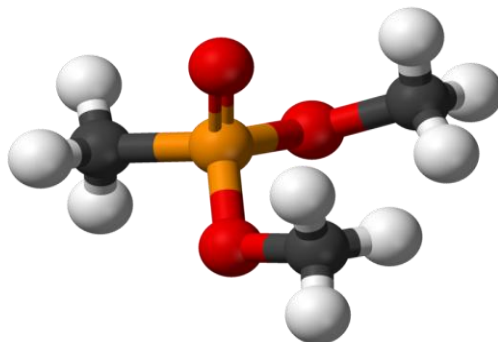
۲-CEES

شکل ۱. ساختار مولکولی عامل تاول‌زا و شبه‌عامل ۲-CEES

زوایای پیچشی  $C-C-S-C$  و  $C-C-S-Cl$  برای مولکول ۲-کلرواتیل‌اتیل‌سولفید (۲-CEES) به‌ترتیب  $177/38^\circ$  و  $83/17^\circ$  است. به‌طور مشابه، زوایای پیچشی مربوط در عامل تاول‌زا  $179/9^\circ$  و  $82/2^\circ$  درجه‌اند

۱. Triton

بنا بر این انتظار می‌رود که CEES-۲ شبیه‌ساز بسیار مناسبی از واکنش‌پذیری عامل تاول‌زا باشد. بررسی واکنش تخریب عوامل شیمیایی با تکنیک‌های NMR حالت جامد، GC و GC-MS انجام می‌گیرد [۳]. مولکول دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP) به‌عنوان شبه‌عامل عصبی به‌شمار آمده و ساختار آن مانند شکل ۲ است [۱۳].



شکل ۲. ساختار مولکولی شبه‌عامل DMMP

در این تحقیق سعی شده است که برای اولین بار از کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/زنولیت X به‌عنوان جاذبی قوی برای رفع آلودگی شبه‌عامل خردلی و عصبی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی‌متیل‌متیل فسفونات استفاده شود.

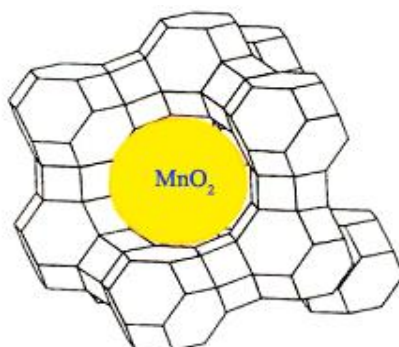
### ۱. زنولیت

زنولیت‌ها ترکیبات معدنی با خلل و فرج زیاد هستند که در تمام ساختارهای آن‌ها، قفس بتا به‌صورت یک چند وجهی ساختمان اصلی زنولیت را تشکیل می‌دهند. از اتصال این قفس‌های بتا که به آن‌ها قفس‌های سوادلیت نیز می‌گویند، زنولیت‌های فوجاسیت، زنولیت A و سوادلیت تشکیل می‌شوند. به‌عنوان مثال از اتصال صفحات شش ضلعی قفس‌های بتا با منشورهایی با قاعده شش‌ضلعی، ساختمان فوجاسیت (X,Y) به‌دست می‌آید [۱۴]. ساختار زنولیت X,Y شبیه هم است و تفاوت آن‌ها در نسبت سیلیسیم به آلومینیم (Si/Al) است. در زنولیت X این نسبت بین ۱ تا ۱/۵ و در زنولیت Y این نسبت بین ۱/۵ تا ۳ است. فوجاسیت یا زنولیت نوع-X از مهم‌ترین زنولیت‌ها است. این زنولیت از دو قسمت قفس کوچک بتا و سوپر قفس آلفا تشکیل شده است. قطر منافذ آن بیش‌تر از ۷/۴ آنگستروم و حلقه ۱۲ عضوی اکسیژن دارد. از طرفی حجم کسری ۴۸ درصد با نسبت سیلیسیم به آلومینیم حدود ۱/۴۸ دارد و در دمای ۷۸۶ درجه سانتی‌گراد، آب موجود در منافذ خود را از دست می‌دهد (شکل ۳) [۱۵].

### ۲. خواص کاتالیزوری زنولیت‌ها

در ۶۰ سال اخیر، تحقیقات وسیعی در مراکز تحقیقاتی شرکت‌های بزرگی چون یونیون کارباید و موبیل در مورد کاربرد کاتالیزوری زنولیت‌ها، انجام شده است. نخستین بررسی‌هایی که در این زمینه صورت گرفت، بر روی زنولیت‌های X و Y بوده است. در سال ۱۹۵۹ نخستین بار محققان شرکت یونیون کارباید، زنولیت Y را به‌عنوان کاتالیزور زنولیت‌ها و در سال ۱۹۶۲ پلانکو روزنسکی برای کراکینگ سوخت‌های مایع با استفاده از

زنولیت X به‌کار گرفته شد. حاصل این عمل، افزایش محصولات به‌دست آمده در مقایسه با کاتالیزورهای آلومینوسیلیکای استفاده شده به‌وسیلهٔ وایز است. زنولیت‌ها به‌دلیل داشتن خواص ویژه نسبت به سایر کاتالیزورها، برتری دارند. از جمله این خواص، می‌توان به داشتن سطح وسیع، ساختار منظم بلوری، پایداری ساختاری در شرایط حاد دما و فشار، تعدد مراکز فعال، قدرت جاذب قوی و خاصیت تبادل یونی اشاره کرد. زنولیت‌ها کانال‌ها و حفره‌های باریکی دارند که عمل جذب در این حفره‌ها و کانال‌ها از پتانسیل زیادی برخوردار است. بنا بر این، زمان توقف مولکول‌های جذب شده در سطح زنولیت‌ها، طولانی است و در نتیجه انجام واکنش در بعضی مراکز بیش‌تر می‌شود. در واکنش‌هایی که نیاز به مراکز اسیدی قوی دارند، این کاتالیزورها به‌دلیل داشتن مراکز با قدرت اسیدی قوی، نسبت به کاتالیزورهای بی‌شکل ترجیح داده می‌شوند. همچنین در واکنش‌هایی که کاتیون‌ها به‌عنوان مراکز فعال عمل می‌کنند، زنولیت‌ها به‌دلیل داشتن خاصیت تبادل یونی، نسبت به کاتالیزورهای معمولی مناسب‌ترند. از دیگر ویژگی‌های مهم کاتالیزورهای زنولیتی، خاصیت غربال مولکولی آن‌ها است. این ویژگی اجازه می‌دهد فقط مولکول‌هایی تبدیل به کاتالیزور گردند که بتوانند به‌داخل حفره‌های زنولیتی وارد شوند. از آن‌جاکه واکنش‌های کاتالیزوری در درون منافذ زنولیت‌ها انجام می‌شوند، محدودیت‌هایی از لحاظ اندازه روی واکنش دهنده‌ها، محصولات و حالت‌های گذر، گزینش‌پذیری شکل را تضمین می‌کند. یکی از روش‌های کارایی زنولیت نشان دادن اکسید فلزات در ساختار آن‌ها است. برای این کار از اکسید منگنز استفاده شد (شکل ۳) [۱۶].



شکل ۳. سنتز نانوذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ ساختار زنولیت نوع-X

## بخش تجربی

### ۱. مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی به‌کار رفته عبارتند از: زنولیت نوع X خریداری شده از شرکت مرک آلمان، منگنز نیترات شش‌آبه<sup>۱</sup> با درجه خلوص AR از شرکت لوباشیمی<sup>۲</sup> کشور هندوستان، شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید با درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت آلفایسر<sup>۳</sup>، دی‌متیل متیل فسفونات با درصد خلوص ۹۸٪ از شرکت فلوکا<sup>۴</sup> و اسید فسفریک با درصد خلوص ۸۵٪ از شرکت مرک، حلال هپتان و تولوئن با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۱.  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

۲. Loba Chimie

۳. Alfa Aesar

۴. Fluka

دستگاه‌های استفاده شده عبارتند از: دستگاه SEM مدل ۷۳۵۳ (LEO ۱۴۵۵) که با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برای تصویربرداری به‌کار گرفته شد. دستگاه FTIR، IR مدل اسپکتروم<sup>۱</sup> ۱۰۰ ساخت شرکت پرکین المیر<sup>۲</sup> برای بررسی ساختارهای زنولیت و کامپوزیت و XRD مدل شیفت<sup>۳</sup> ۳۰۰۳ TT که منبع نور X-ray استفاده شده در آن تفنگ نشرکننده Cu  $\alpha$  و عمل خواندن در زاویه ۹۰-۴ درجه است، استفاده شدند. طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) ساخت شرکت پرکین المیر با سوخت استیلن و لامپ کاتد توخالی (HCL) عنصر منگنز و سیستم هیدرید پروگرامر<sup>۴</sup> ۴۰۰ HGA برای تعیین مقدار درصد عنصر منگنز در کامپوزیت به‌کار گرفته شد. از دستگاه GC ساخت شرکت واریان استار<sup>۵</sup> ۳۴۰۰ CX مجهز به دتکتور FID و ستون پرشده ۲ m $\times$ ۱/۸in استفاده شد. دمای تزریق و دمای دتکتور ۲۳۰°C، دمای ثابت اولیه ۶۰°C برای ستون به‌مدت ۴ دقیقه، تغییر دما از ۶۰ به ۲۲۰°C با شیب ۲۰°C/min و ثابت ماندن دما در ۲۲۰°C برای ۱۳ دقیقه بود. برای شناسایی محصول حاصل از تخریب شبه عامل ۲-کلرواتیل اتیل سولفید از دستگاه GC-MS ساخت شرکت واریان استار ۳۴۰۰ CX با منبع یونش الکترونی و ستون موپین ۲۵mm $\times$ ۰/۳۰mic, ۱۰۱mic, DB ۵MS و جریان هلیوم با سرعت ۱۰ml/min استفاده شد. دستگاه NMR مدل بروکر<sup>۶</sup> (۲۵۰ MHz) برای بررسی واکنش جذب شبه عامل دی متیل متیل فسفونات به‌وسیله کامپوزیت و دستگاه سانتریفیوژ مدل CAT.NO.۱۰۰۴ ساخت شرکت یونیورسال<sup>۷</sup> برای عمل جداسازی در واکنش رفع آلودگی دی متیل متیل فسفونات استفاده شد.

## ۲. تهیه نانوذرات منگنز دی‌اکسید نشانده شده در منافذ زنولیت نوع-X

برای تهیه کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X ۰/۴۵۶ گرم از نیترات آبدار منگنز به فرمول مولکولی Mn(NO<sub>۳</sub>)<sub>۲</sub>·۶H<sub>۲</sub>O را در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به ۵ گرم زنولیت X اضافه می‌شود. سپس مخلوط به‌مدت ۲ الی ۳ ساعت به‌طور ملایم با همزن مغناطیسی هم زده شد (برای مطمئن شدن بهتر است که زمان ۴ تا ۵ ساعت افزایش یابد). بعد از این مدت محصول را با آب دیونیزه شسته و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا خشک شود. در آخر محصول را در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کلسینه شود [۱۷].

## ۳. فرآیند رفع آلودگی شبه عامل ۲-کلرواتیل اتیل سولفید با کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X

ابتدا ۱۰۰ میلی‌گرم (۰/۱ گرم) از کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/۱۳X را در بالن ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و سپس مقدار ۱۰ میکرولیتر شبه‌عامل خردلی CEES-۱۰،۲، میکرولیتر تولوئن و ۵ میلی‌لیتر حلال هپتان به آن اضافه شد و مخلوط حاصل به‌شدت هم‌زده شد. سپس در زمان‌های مختلف با میکروسرنگ مقدار ۱ میکرولیتر از محلول استخراج و به دستگاه GC تزریق شد.

|             |                 |             |               |                |
|-------------|-----------------|-------------|---------------|----------------|
| ۱. Spectrum | ۲. Perkin Elmer | ۳. Sheifert | ۴. Programmer | ۵. Varian Star |
| ۶. Bruker   | ۷. Universal    |             |               |                |

#### ۴. تخریب شبه عامل (DMMP) با کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/۱۳X

ابتدا مقدار ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل متیل فسفونات ۰/۰۳ مولار را با حلال هپتان به‌حجم رسانده و درون ارلن ریخته و با مگنت با سرعت ۵۰۰ rpm هم‌زده می‌شود. مقدار ۰/۴۸ گرم از کامپوزیت مورد نظر را به محلول اضافه کرده و درب آن محکم می‌شود تا از تبخیر آن جلوگیری شود. در زمان‌های مختلف با سرنگی میلی‌لیتری به‌اندازه یک میلی‌لیتر از محلول جدا کرده و درون لوله سانتریفیوژ می‌ریزیم. با سرعت ۵۰۰ rpm به‌مدت ۵ دقیقه عمل جداسازی انجام می‌شود. سپس مقداری از محلول تهیه شده را درون لوله NMR ریخته و لوله موئین که محتوی آن اسید فسفریک ۰/۰۳ مولار است را درون لوله NMR قرار می‌دهیم و به آن کلروفورم دوتره اضافه می‌کنیم و آن را به حجم ۰/۴ میلی‌لیتر رسانده و طیف <sup>۳۱</sup>P NMR آن گرفته می‌شود.

#### ۵. آماده‌سازی نمونه برای تعیین میزان درصد عنصر منگنز در کامپوزیت سنتز شده با

##### دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS)

در این مرحله برای آماده‌سازی نمونه، مقدار ۰/۲۴۵ گرم از کامپوزیت را وزن کرده و در کروزه پلاتینی می‌ریزیم. سپس ظرف به‌مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم. به نمونه سرد شده ۰/۹ گرم از مخلوط مذاب پتاسیم کربنات و لیتیوم تترابورات با نسبت وزنی (۲:۱) اضافه و بار دیگر مخلوط به‌مدت ۲ ساعت در کوره و در دمای قبلی می‌گذاریم. این کار به تجزیه مخلوط کمک می‌کند. مخلوط سپس به بشری ۱۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و با مخلوطی از اسیدهای معدنی قوی شامل ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۲ مولار و ۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۱۰٪ ترکیب و دهانه ظرف با شیشه ساعت بسته شد. در ادامه، مخلوط به‌مدت ۳۰ دقیقه بر روی حرارت قرار داده شد و در این حین ۴ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه کرده و چند دقیقه بر روی شعله گذاشته شد تا به‌جوش آید. در انتها نمونه سرد شده و در فلاسک حجم‌سنجی قرار گرفته و با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق‌سازی شد.

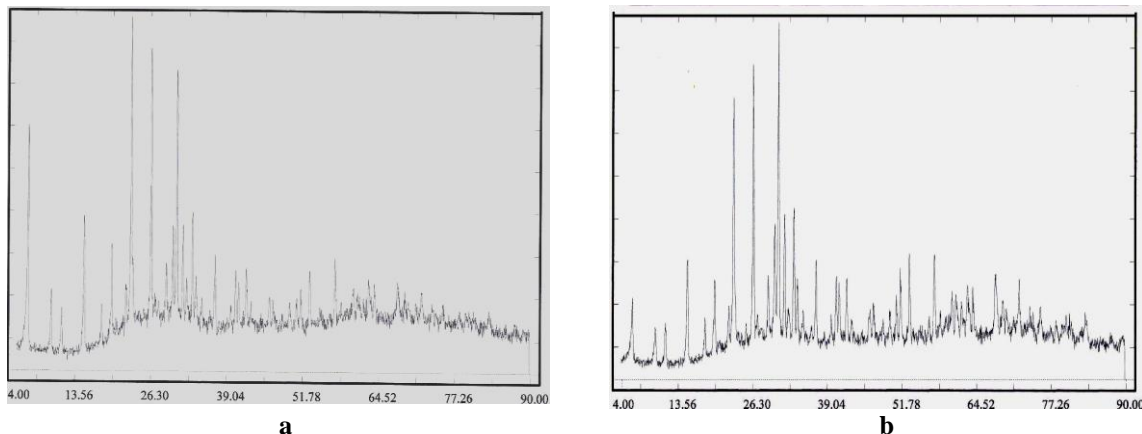
### نتایج و بحث

در این نوع زنولیت یعنی زنولیت ۱۳X، مقدار آلومینیوم زیاد است به‌همین دلیل خاصیت کاتالیزتی آن زیاد است، اما برای افزایش کارایی این ترکیب از روش سنتز فضای محدود برای سنتز کامپوزیت در ساختار زنولیت استفاده شد که در طی آن منگنز دی‌اکسید در ساختار زنولیت جای‌گزين شد.

#### ۱. بررسی مورفولوژی، خواص ذره‌ای و ساختاری کامپوزیت سنتز شده به‌وسیله SEM، XRD و FTIR

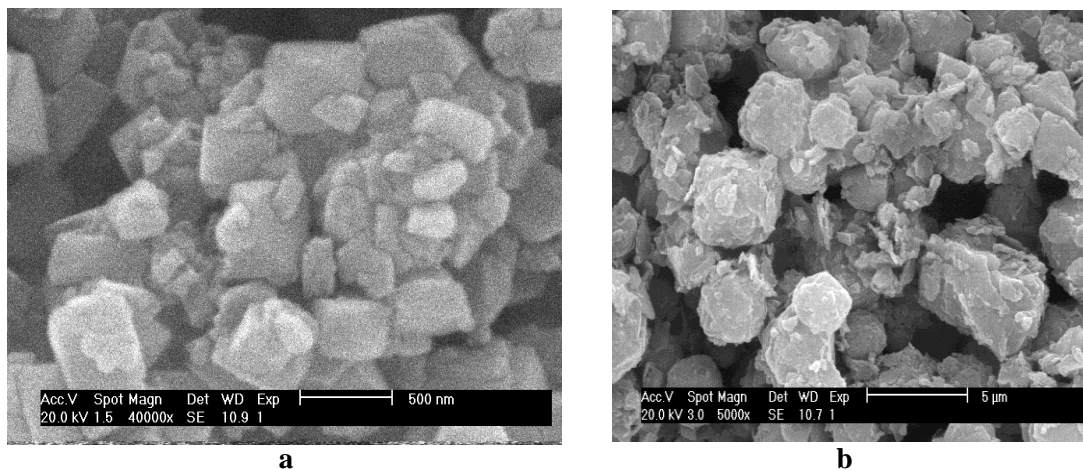
از الگوی XRD برای بررسی خواص ذره‌ای و ساختاری کامپوزیت سنتز شده استفاده شد. ابتدا الگوی پراش اشعه ایکس زنولیت ۱۳X بررسی شد. کامپوزیت سنتز شده Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس، نشان می‌دهد که نانوذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ زنولیت ۱۳X تشکیل شده‌اند

(شکل ۴). منبع نور X-ray استفاده شده، در آن تفنگ نشرکننده Cu ka و عمل خواندن در زاویه ۴-۹۰ درجه انجام شد. وجود نداشتن هرگونه پیک اضافی در الگوی XRD حاکی از خلوص کامپوزیت سنتز شده است.



شکل ۴. الگوهای XRD (a) ۱۳X و (b) Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite ۱۳

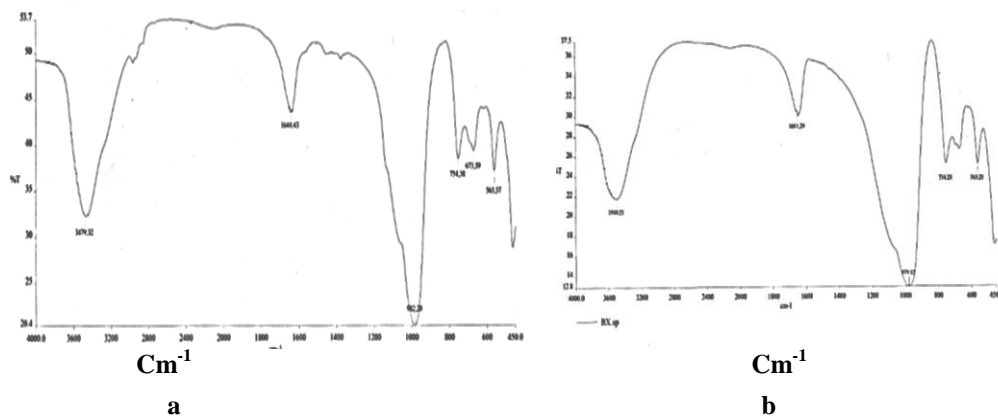
برای بررسی مورفولوژی زنولیت‌ها و کامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نمونه‌ها پس از ترکیب با اتانول با طلا پوشش داده و تحت پلاسما قرار گرفت تا خشک شوند، سپس از آن‌ها تصاویر SEM گرفته شد (شکل ۵). چنان‌که در تصاویر دیده می‌شود بر اثر جای‌گزینی نانوآکسید در ساختار زنولیت تغییری در مورفولوژی ایجاد نمی‌شود.



شکل ۵. الگوهای SEM (a) ۱۳X و (b) Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite ۱۳

طیف‌های FTIR زنولیت ۱۳X و کامپوزیت Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite ۱۳X در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. پیک ظاهر شده در محدوده ۹۹۰-۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن T-O (T=Si, Al) و پیک‌های ظاهر شده در محدوده فرکانسی زیر ۹۹۰ تا ۵۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی متقارن T-O است. پیکی که در ۴۶۶ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده مربوط به ارتعاش خمشی T-O است. در طیف FTIR کامپوزیت Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite ۱۳X پیک اضافی به علت وجود منگنز دی‌اکسید مشاهده نگردید، زیرا مقدار این اکسید در کامپوزیت کمتر از ۱۰ درصد

بوده و در منافذ زنولیت، یک محیط همگن را تشکیل می‌دهد. پیک‌های متعلق به  $H_2O$  جذب تقریباً در حوالی فرکانس  $3479\text{ cm}^{-1}$  و  $1634\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. پیک ظاهر شده در  $3479\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی O-H و پیک  $1634\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H است [۱۸].

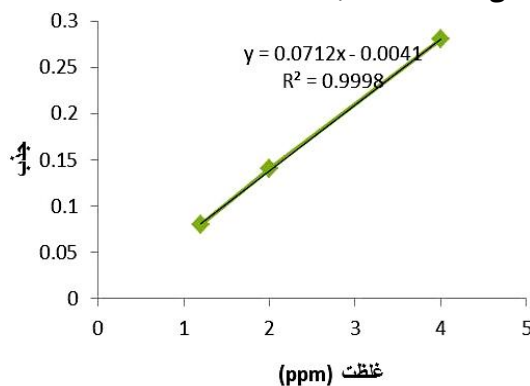


شکل ۶. طیف‌های FT IR (a) 13X و (b) Nano-MnO<sub>2</sub>/Zeolite 13X

## ۲. تعیین مقدار عنصر منگنز در کامپوزیت سنتزی با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS)

برای بررسی میزان عنصر منگنز در کامپوزیت از روش طیف سنجی جذب اتمی (AAS) استفاده شد.

منحنی استاندارد در شکل (۷) نشان داده شده است.



شکل ۷. منحنی استاندارد جذب اتمی عنصر منگنز

با توجه به منحنی استاندارد و به وسیله رقیق کردن نمونه درصد عنصر از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\% \text{ Mn} = R_a / R_{\text{std}} (C_{\text{std}} / W_a) (V_a) (M/F) (D.F) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله،  $R_a$  رگرسیون تعیین شده با منحنی برای نمونه محلول،  $R_{\text{std}}$  رگرسیون تعیین شده با منحنی برای نمونه استاندارد،  $C_{\text{std}}$  غلظت محلول استاندارد (ppm)،  $W_a$  وزن نمونه خشک شده،  $V_a$  حجم اصلی محلول نمونه استفاده شده (ml)،  $M$  وزن مولکولی عنصر منگنز در اکسید (g/mol)،  $F$  وزن فرمولی عنصر منگنز (g/mol) و  $D.F$  عامل رقیق‌سازی هستند. برای محاسبه  $D.F$  از رابطه (۲) استفاده شد:

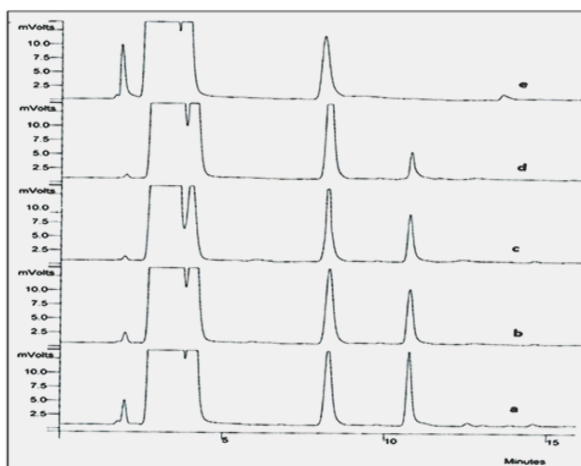
$$D.F: V_{\text{ds}} / V_{\text{ad}} \quad (2)$$



در این فرمول، Vds، حجم محلول رقیق شده و Vad، حجم کسری گرفته شده برای رقیق‌سازی است. مقدار کامپوزیت (۲۵۸/۸ ppm)، درصد وزنی عنصر منگنز حدود ۵/۶ محاسبه شد. چنان‌که پیش‌بینی می‌شد، مقدار نانو ذرات سنتز شده در زنولیت کمتر از ۱۰ درصد وزنی بودند. اگر مقدار درصد وزنی اکسید فلزی کمتر از ۱۰ درصد باشد، در اصطلاح گفته می‌شود که این ذرات در منافذ ساختار زنولیتی نشانده شده‌اند که هدف در این پروژه نیز همین است. اگر مقدار نانوذرات از ۱۰ درصد تا ۵۰ درصد وزنی باشند، در این صورت ذرات در کانال‌های زنولیت تفریح یا کپسوله<sup>۱</sup> می‌شوند که در نتیجه آن اندازه نانو ذرات افزایش یافته و اثر منفی بر روی قدرت کاتالیستی جاذب خواهد داشت. از طرفی، اگر مقدار درصد وزنی بیش از ۵۰ درصد باشد، در این صورت هم ساختار زنولیت و هم نانو ذرات تخریب خواهند شد و به عبارت دیگر، نانوذرات طبق پیش‌بینی تشکیل نخواهند شد.

### ۳. بررسی میزان خنثی‌سازی شبه عامل CEES-۲ با کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X با روش GC

بررسی واکنش کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X با شبه عامل تاولزای 2-CEES با روش GC، نشان می‌دهد که این کامپوزیت توانایی زیادی برای جذب و تخریب ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید در شرایط محیطی را داراست. کروماتوگرام حاصل از GC مربوط به تخریب شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید در حلال هپتان در شکل ۸ ارائه شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود به مرور زمان سطح زیر پیک شبه عامل کاهش می‌یابد که نشانه تخریب یا جذب آن در مدت ۱۶۸ ساعت با کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X است این آزمایش نشان داد که کامپوزیت سنتز شده در زمان ذکر شده تمامی شبه عامل را جذب کرد. در کروماتوگرام پیک تشکیل شده قبل از پیک حلال مربوط به کالیبراسیون دستگاه است.

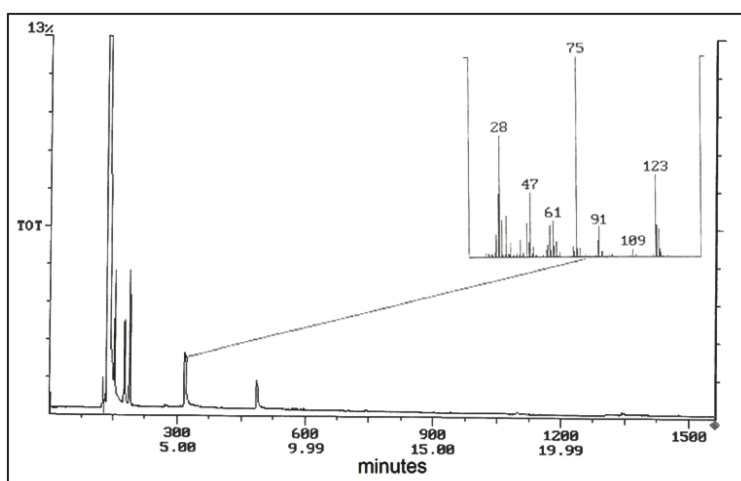


شکل ۸. کروماتوگرام GC واکنش نانوکامپوزیت یا شبه عامل 2-CEES در حلال هپتان

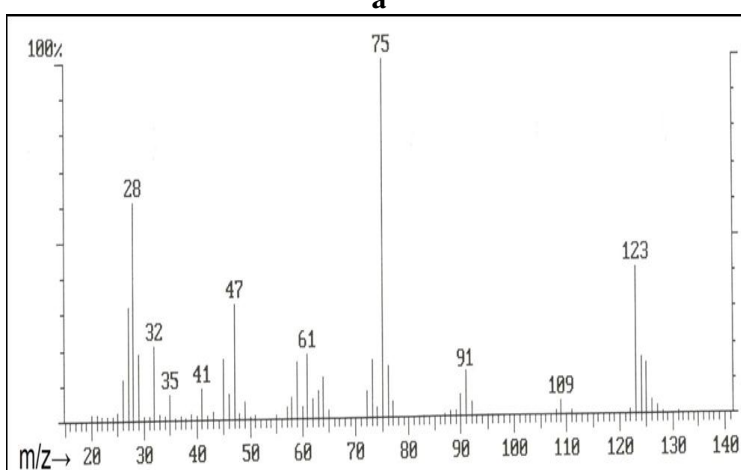
برای شناسایی محصولات تخریب 2-CEES با کامپوزیت Nano-MnO<sub>۲</sub>/Zeolite ۱۳X از بهترین نمونه طیف GC-MS گرفته شد. طیف‌های جرمی و الگوهای شکست شبه عامل و محصولات حاصل از آن در شکل ۹

۱. Capsulated

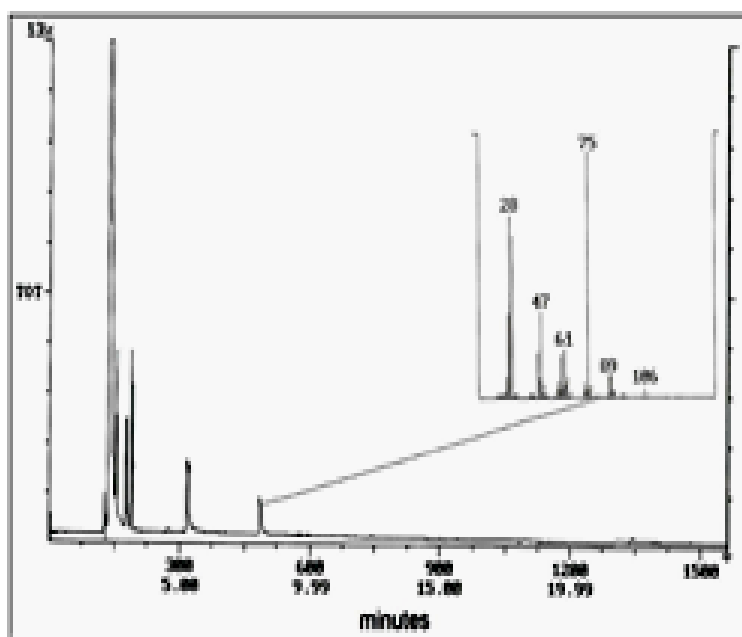
آورده شده است. در اثر حمله نوکلئوفیلی کامپوزیت  $\text{Nano-MnO}_2/\text{Zeolite 13X}$  به شبه عامل ۲-CEES، بعد از شروع واکنش مقداری از آن جذب کامپوزیت شده و مقداری از آن به محصولات هیدروکسی اتیل اتیل سولفید ( $m/z=106$ ) و اتیل وینیل سولفید ( $m/z=88$ ) تبدیل می‌گردد. در این واکنش دو جزء از کامپوزیت سنتزی یعنی  $\text{Nano-MnO}_2$  و زنولیت ۱۳X با شبه عامل وارد واکنش می‌گردند. حمله نانوذرات منگنز دی‌اکسید به ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید علاوه بر جذب آن از طریق برهم کنش اتم گوگرد شبه عامل و سایت‌های اسیدی نانوذرات باعث تخریب ۲-CEES و تشکیل محصول اتیل وینیل سولفید می‌گردد. از طرف دیگر، خود زنولیت ۱۳X هم علاوه بر جذب شبه عامل از طریق برهم کنش اتم گوگرد شبه عامل با سایت‌های اسیدی زنولیت، سبب تخریب شبه عامل و تولید محصول هیدروکسی اتیل اتیل سولفید می‌گردد.



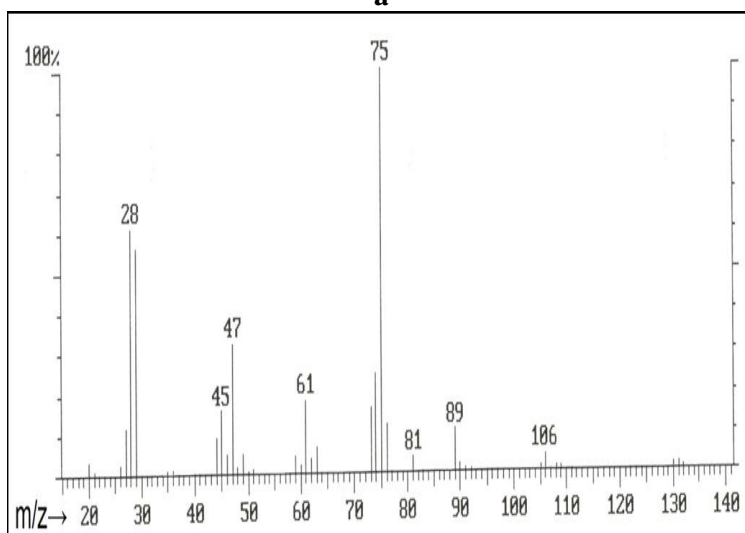
a



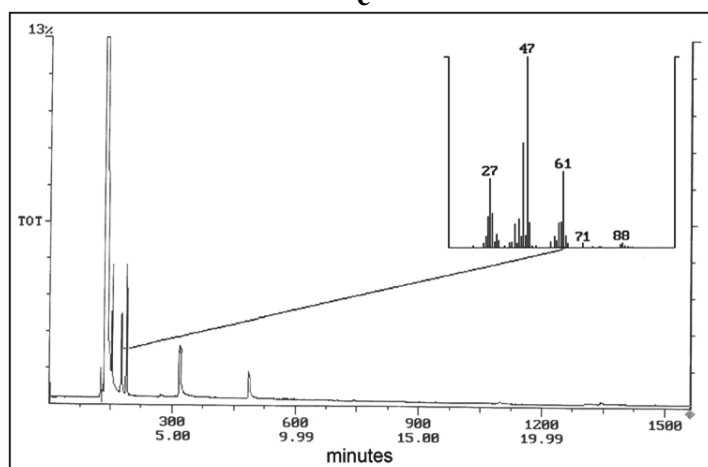
b

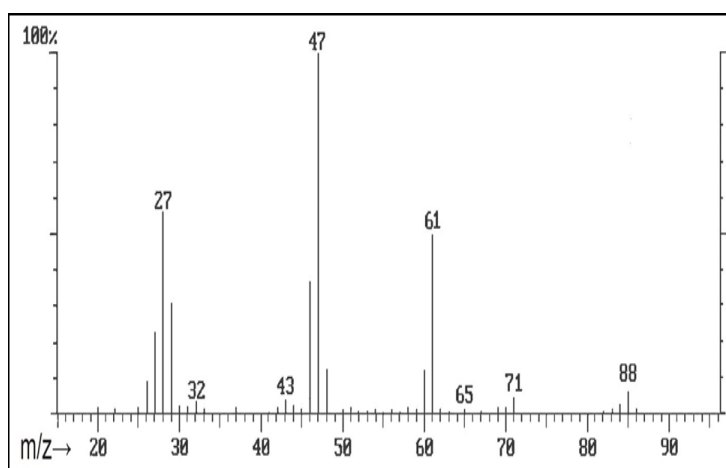


a



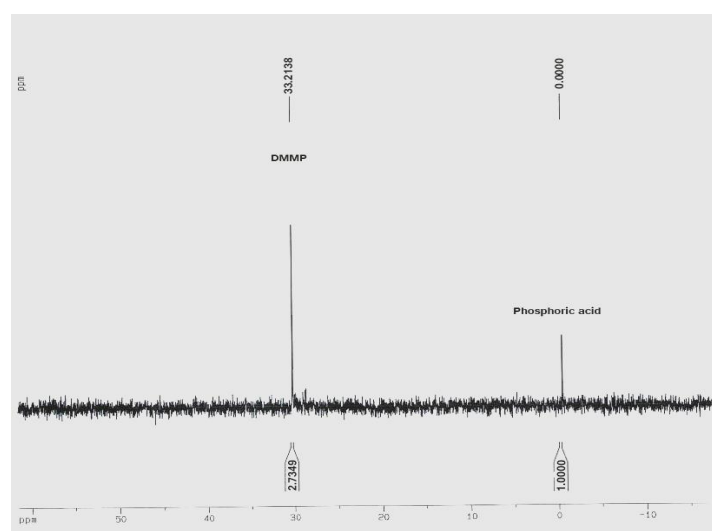
c



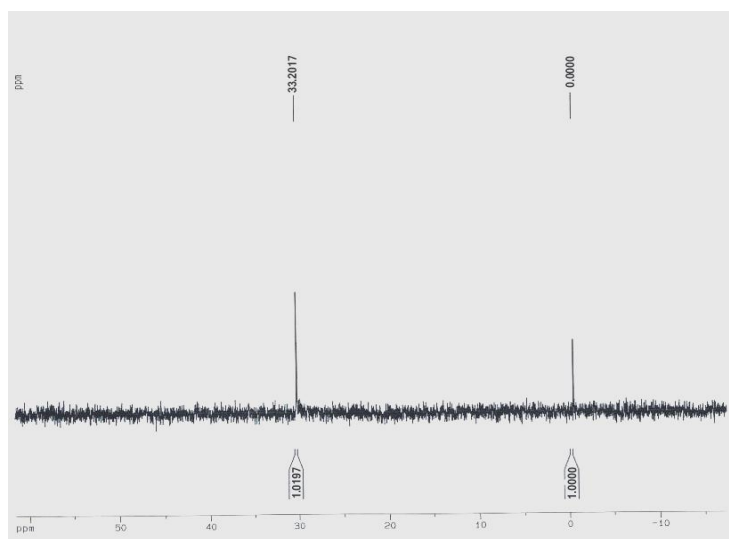


شکل ۹. طیف GC-MS محصولات تخریب شبه عامل CEES-۲ (a) ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید، (b) اتیل وینیل سولفید و (c) هیدروکسی اتیل سولفید

۴. بررسی جذب و تخریب شبه عامل عصبی DMMP با استفاده از زنولیت و کامپوزیت سنتز شده آزمایش جذب شبه عامل ارگانوفسفره DMMP به‌وسیله زنولیت نشان داد که پس از گذشت ۳۶ ساعت مقدار فراوانی از شبه عامل به وسیله زنولیت جذب می‌شود به‌طوری‌که در این مدت انتگرال زیرپیک از ۲/۷۳۴ به ۱/۰۱۹ نسبت به انتگرال طیف مرجع رسید. این موضوع نشان می‌دهد که نزدیک به ۶۰ درصد شبه عامل در ۲۴ ساعت جذب زنولیت شده است. عدم وجود پیک اضافی نشان می‌دهد که تخریب صورت نگرفته است. طیف‌های  $^{31}\text{P}$  NMR این آزمایش در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

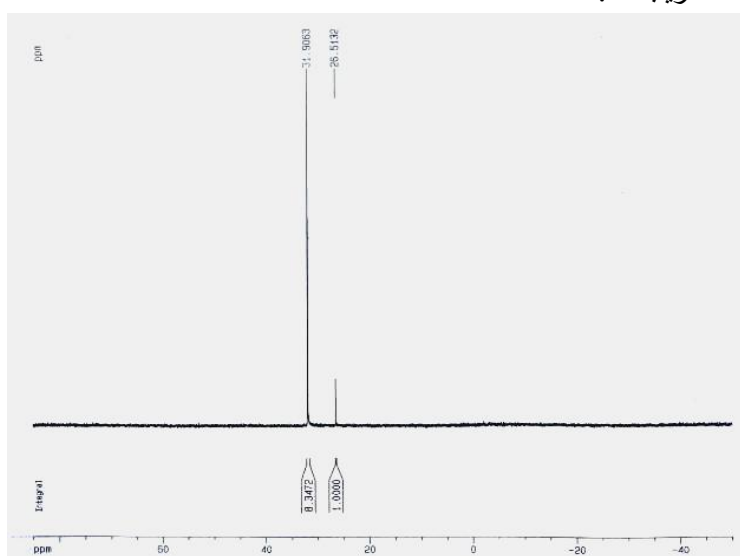


a

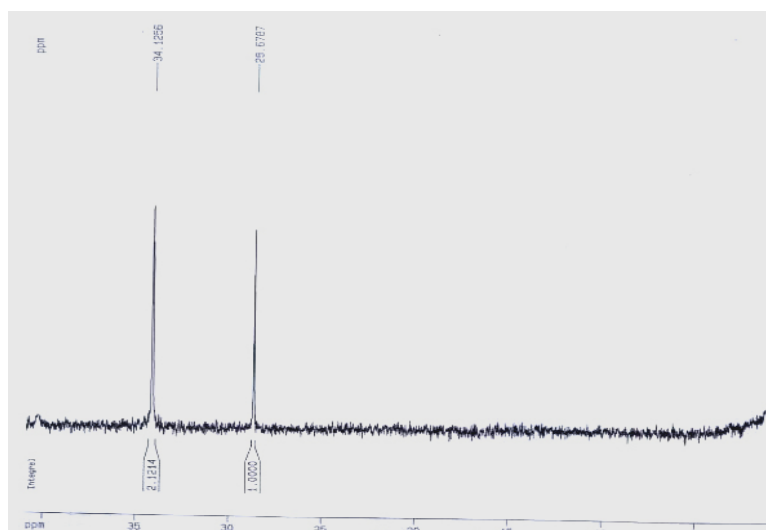


b

شکل ۱۰. طیف  $^{31}\text{P}$  NMR شبه عامل DMMP (a) قبل از شروع واکنش، (b) بعد از انجام رفع آلودگی نتایج حاصل از آزمایش جذب و تخریب شبه عامل عصبی با کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد که پس از گذشت ۲۴ ساعت مقداری از شبه عامل تخریب شده و یک پیک جدید علاوه بر پیک شبه عامل در حوالی ۲۸ppm ظاهر می‌شود که همان پیک محصول است. چنان‌که شکل ۱۱ نشان می‌دهد نزدیک به ۱۱ درصد از شبه عامل در این مدت تخریب شد.

شکل ۱۱. طیف  $^{31}\text{P}$  NMR تخریب شبه عامل DMMP

نتایج حاصل از بهینه کردن شرایط آزمایش تخریب شبه عامل عصبی با کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد که پس از گذشت ۳۶ ساعت مقداری بیش‌تری از شبه عامل تخریب شده و پیک محصول ظاهر می‌شود. چنان‌که شکل ۱۲ نشان می‌دهد نزدیک به ۳۲ درصد از شبه عامل تخریب شد.



شکل ۱۲. طیف  $^{31}\text{P}$  NMR تخریب شبه عامل DMMP

### نتیجه‌گیری

در این پروژه اولین بار از کامپوزیت  $\text{Nano-MnO}_2/\text{Zeolite } X13$  به میزان  $5/6$  درصد وزنی منگنز دی‌اکسید برای جذب و تخریب شبه عوامل خردلی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و عصبی و دی‌متیل متیل فسفونات استفاده شد. این کامپوزیت قادر است پس از  $168$  ساعت شبه عامل خردلی را به‌طور کامل جذب و به محصولات با سمیت کمتر (هیدروکسی اتیل اتیل سولفید و اتیل وینیل سولفید) تبدیل کند. همچنین شبه عامل عصبی دی‌متیل متیل فسفونات که ترکیبی پایدار است در مدت  $36$  ساعت جذب و به میزان  $32$  درصد تخریب می‌شود.

### منابع

1. B. Wang, H. Z. Ma, "Synthesis of Nanosized NaY-Zeolite by Confined Space Methods", Chinese Chemical Letters, 13 (2002) 385-388.
2. A. Saxena, A. K. Srivastava, A. Sharma, B. Singh, "Kinetics of adsorption of 2-chloroethyl ethyl sulphide on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles with and without impregnants", J. Hazard. Mater., 169 (2009) 419-427.
3. P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, K. J. Klabunde, "Novel Halogen and Interhalogen Adducts of Nanoscale Magnesium Oxide", J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 12907-12913.

4. K. J. Klabunde, J. Stake, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, "Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry", *J.Phys.Chem.*, 100 (1996) 12142-12153.
5. M. E. Martin, R. M. Narske, K. J. Klabunde, "Mesoporous Metal Oxides Formed by Aggregation of Nanocrystals. Behavior of Aluminum Oxide and Mixtures with Magnesium Oxide in Destructive Adsorption of the Chemical Warfare Surrogate 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide", *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 47-50.
6. G. W. Wagner, P. W. Bartram, "Reactions of VX, HD, and Their Simulants with NaY and AgY Zeolites. Desulfurization of VX on AgY", *Langmuir*, 15 (1999) 8113-8118.
7. M. B. Mitchell, V. N. Sheinker, E. N. G. Tesfamichael, M. Nunley, "Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate (DMMP) on Supported Cerium and Iron Co-Impregnated Oxides at Room Temperature", *J.Phys.Chem.B*, 107(2003) 580-586.
8. O. Koper, K. J. Klabunde, L. S. Martin, K. B. Knappenberger, L. L. Hladky, S.P.Decker, "Reactive Nanoparticles as Destructive Adsorbents for Biological and Chemical Contamination", *US.Pat.No.20080102136 A1(2008)*.
9. O. Koper, K. J. Klabunde, L. S. Martin, K. B. Knappenberger, L. L. Hladky, S.P.Decker, "Method for Biological and Chemical Contamination", *US.Pat.No. 7335808 B2 (2008)*.
10. S. W. Yang, D. C. Doetschman, J. T. Schulte, J. B. Sambur, W. Charles, "Sodium X-type faujasite Zeolite decomposition of DMMP to methylphosphonate Nucleophilic Zeolite reactions", *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 56-60.
11. G. W. Wagner, O. B. Koper, E. Lucas, S. Decker, K. J. Klabunde, "Reactions of VC, GC, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD", *J. Phys. Chem. B* 107 (2000) 5118-5123.
12. O. Koper, K. J. Klabunde, L. S. Martin, K. B. Knappenberger, L. L. Hladky, and S. P. Decker, "Reactive nanoparticles as destructive adsorbents for biological and chemical contamination", *US. Pat. No. 20020035032 A1 (2002)*.

13. <http://en.wikipedia.org/w/DMMP> (accessed: 24 September)
14. J. V. Smith, "Atlas of Zeolite" Adv. Chem. Ser. 21(1973).
15. S. O. Kim, E. D. Park, E. Y. Ko, "Zeolite and Sorbent for Desulfurization and Method of Preparing the Same", US. Pat.No. 20060162557 A1 (2006).
16. C. h. Bärlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", Rev. Ed. Elsevier, Amsterdam (2001).
17. T. T. Zhuang, J. H. Xu, J. R. Xia, "New Development in Nanoporous Composites: Novel Functional Materials for Capturing Nitrosamines in Airstreams", J. anomaterials (2006) 1-9.
18. C. Alberto, J. Andrew, "A NaY-Zeolite Synthesized from Colombian Industrial Coal by Products: Potential Catalytic Application", Catalysis Today, 190(1) (2012) 61-67.