

تهیه کامپوزیت نانو ذرات منگنز دی اکسید / زئولیت AgY و بررسی واکنش آن با

۲-کلرو اتیل فنیل سولفید و دی متیل متیل فسفونات

سید لطف الله شریفی آل هاشم^{۱*}، میثم صادقی^۲

۱- مربی، ۲- کارشناس ارشد دانشگاه جامع امام حسین(ع)، گروه شیمی، تهران، ایران

(دریافت: ۱۳۹۱/۰۱/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۱/۰۵/۱۸)

چکیده

در این مقاله، زئولیت NaY به روش سل-ژل و بدون حضور الگوهای آلی و افزودنی‌ها سنتز شد. سپس با استفاده از روش تبادل یونی به زئولیت AgY تبدیل شد. در مرحله بعدی، نانوذرات منگنز دی اکسید در منافذ زئولیت AgY به روش فضای محدود (CS) سنتز شدند. کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY به روش‌های SEM، XRD، IR و AAS مورد شناسایی قرار گرفت. رفع و دفع آلودگی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (شبه عامل خردلی) و دی متیل متیل فسفونات به وسیله کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY بررسی شده است. نتیجه‌های آنالیز با GC نشان می‌دهد که این کامپوزیت قادر است پس از ۲۴ ساعت، ۸۶ درصد ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید را جذب و به محصولات شیمیایی با سمیت کمتر تبدیل کند. سپس، عمده‌ترین محصول تخریب آن یعنی فنیل وینیل سولفید (PVS) توسط دستگاه GC-MS شناسایی شد. از طرف دیگر، آنالیز ³¹P NMR نشان داد که این کامپوزیت قادر است DMMP را در مدت زمان ۳۰ ساعت، به میزان ۸۷ درصد جذب کند.

کلیدواژه‌ها: زئولیت AgY، نانوذرات منگنز دی اکسید، کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY، ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید، دی متیل متیل فسفونات، رفع و دفع آلودگی.

Preparation of Manganese Dioxide Nanoparticles/Zeolite AgY Composite and Investigation of its Reaction with 2-Chloro Ethyl Phenyl Sulfide and Dimethyl Methylphosphonate

S. L. Sharifi Alhashem^{*}, M. Sadeghi

Department of Chemistry, Imam Hossein University

(Received: 04/14/2012; Accepted: 08/08/2012)

Abstract

In this paper, Zeolite NaY was synthesized by sol-gel method in the absent the presence of organic templates and additives. Then, using ion-exchange method, it was transformed to zeolite AgY. In next step, a manganese dioxide nanoparticle was synthesized in the pores of zeolite AgY by confined space (CS) method. Nano-MnO₂/Zeolite AgY composite was characterized by SEM, XRD, IR and AAS techniques. The decontamination reaction of 2-chloroethyl phenyl sulfide (mustard agent simulant) and dimethyl methylphosphonate has been investigated by nano-MnO₂/Zeolite AgY composite. The results of GC analysis showed that 2-CEPS is produced about 86% by composite after 24 hours and it is changed to less toxic chemical products. The major of which, identified by GC-MS instrument, was phenyl vinyl sulfide (PVS). On the other hand, ³¹P NMR analysis showed absorption of DMMP of about 87% after 30 hours.

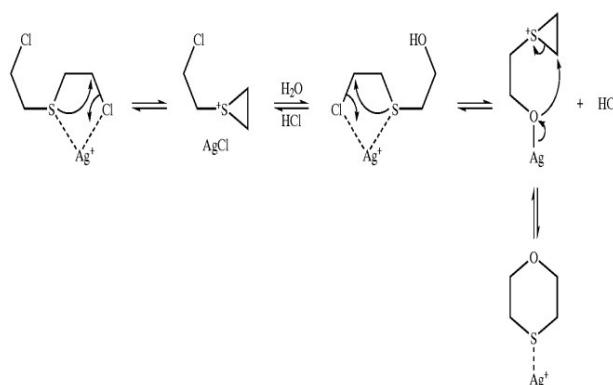
Keywords: Zeolite AgY, Manganese Dioxide Nanoparticles, Nano-MnO₂/Zeolite AgY Composite, 2-Chloro Ethyl Phenyl Sulfide, Dimethyl Methylphosphonate, Decontamination.

* Corresponding author Email: slsharifi@yahoo.com

۱. مقدمه

در سال های اخیر تلاش های علمی گسترده ای به منظور یافتن راهی مؤثر و بدون خطر برای رفع آلودگی عوامل جنگ شیمیایی، بدون آسیب رساندن به انسان و محیط زیست صورت گرفته است. روش های معمول برای خنثی سازی عوامل شیمیایی جنگی، شامل: استفاده از محلول هایی مانند سدیم کربنات، بلیچ، DS_2 ، HDO_2 بود. این مواد به علت عواملی چون خوردگی و محدودیت در ذخیره سازی دارای معایبی هستند. یکی از مهم ترین روش های رفع آلودگی استفاده از موادی است که قابلیت هر دو جذب فیزیکی و شیمیایی را داراست. سیستم های الک مولکولی ژئولیتی و نانوذرات اکسید فلزی یکی از کارآمدترین مواد رفع و دفع آلودگی ناشی از عوامل جنگی شیمیایی (CWA) است [۱]. این مواد به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. این ترکیب ها نه تنها قابلیت خنثی سازی مواد صنعتی سمی را دارند، بلکه آزمایش های مختلف حاکی از قابلیت فوق العاده آنها در تخریب عوامل جنگی شیمیایی شامل عوامل دسته V، H و G از طریق واکنش هیدرولیز است [۲-۶].

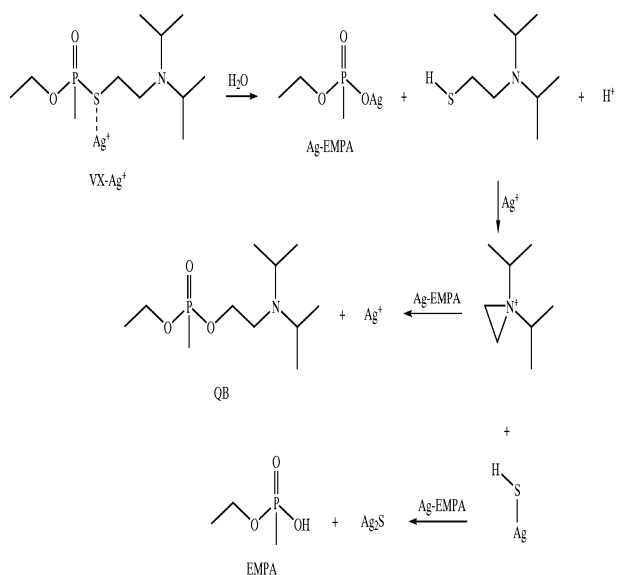
تجزیه VX و HD توسط ژئولیت های NaY و AgY در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفته است [۲]. ژئولیت NaY در واکنش با HD، تیو دی گلیکول (TG) را تولید کرده در حالی که محصول این گونه بر هم کنش با ژئولیت AgY شامل ترکیبات دی وینیل سولفید و ۱،۴-تیواکسان بوده است (شکل ۱) [۲].



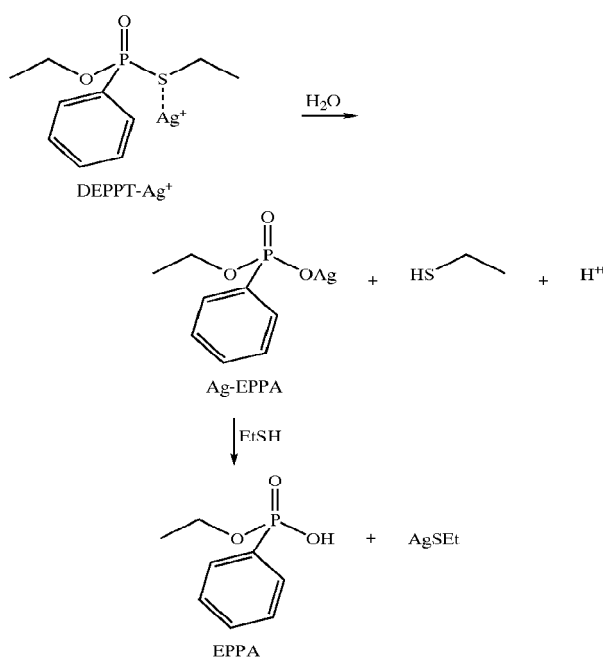
شکل ۱. واکنش ژئولیت AgY با عامل خردلی HD

هم چنین این نوع ژئولیت می تواند با عامل عصبی VX واکنش داده و این ترکیب را تخریب کند. ساز و کار واکنش این عامل با ژئولیت AgY در شکل (۲) نشان داده شده است. محصول اصلی این واکنش EMPA خواهد بود [۲].

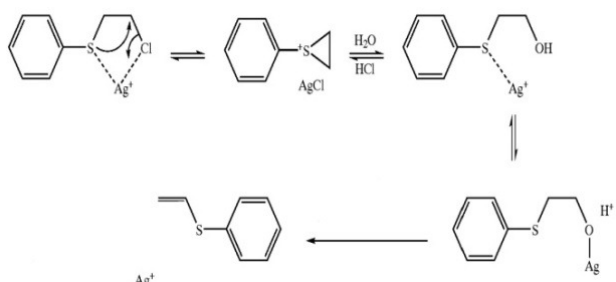
علاوه بر عوامل شیمیایی، واکنش رفع آلودگی شبه عوامل شیمیایی مانند S، O، دی اتیل فنیل فسفونوتیوات (DEPPT) نیز به وسیله ژئولیت ها به ویژه ژئولیت AgY صورت گرفته و محصول واکنش آن EPPA بوده است (شکل ۳). واکنش ژئولیت AgY با شبه عامل خردلی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید نیز در شکل (۴) نشان داده شده است. محصول واکنش آن فنیل وینیل سولفید است [۲].



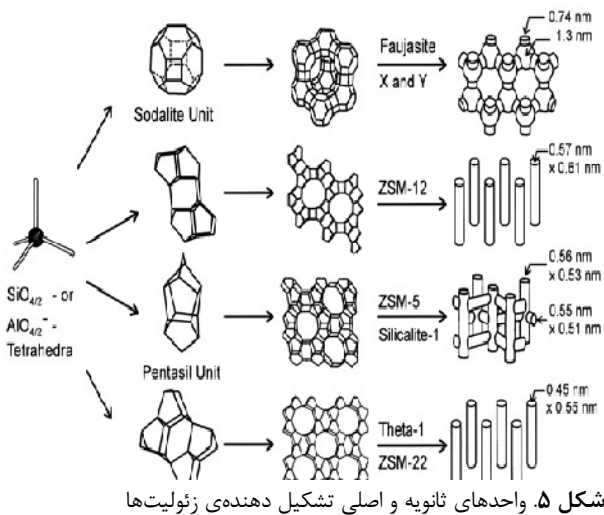
شکل ۲. واکنش ژئولیت AgY با عامل عصبی VX



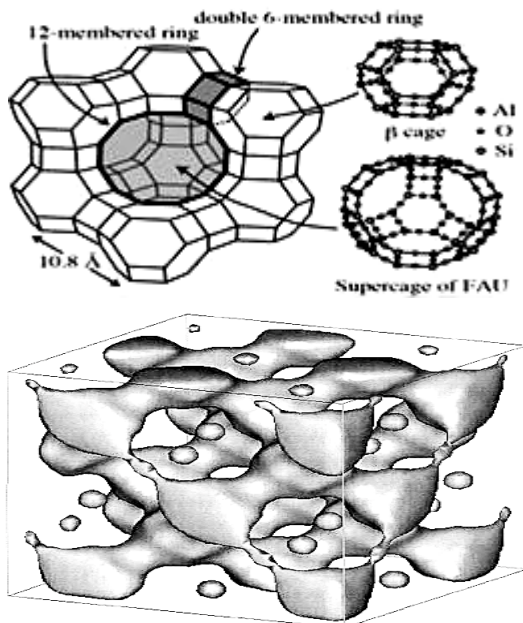
شکل ۳. واکنش ژئولیت AgY با شبه عامل عصبی S، O دی اتیل فنیل فسفونوتیوات (DEPPT)



شکل ۴. واکنش ژئولیت AgY با شبه عامل خردلی 2-CEPS



فرمول کلی زئولیت‌ها بر اساس ساختمان سه بعدی آنها به صورت $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ است. در این فرمول، n ، y و w به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت کاتیون، تعداد اتم‌های سیلیسیم و تعداد مولکول‌های آب کوئوردینه شده است. یکی از مهم‌ترین زئولیت‌ها، فوژاسیت^۲ یا زئولیت نوع-Y است. این زئولیت از دو قسمت قفس کوچک بتا و سوپر قفس آلفا تشکیل شده است. قطر منافذ آن بیشتر از ۷/۴ آنگستروم و دارای حلقه ۱۲ عضوی اکسیژن است. از طرفی دارای حجم کسری ۰/۴۸ با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم است و حدود ۲/۴۳ و در دمای ۷۹۳ درجه سانتی‌گراد آب موجود در منافذ خود را از دست می‌دهد (شکل ۶) [۸].



کامپوزیت Nano-Fe₂O₃/AgY در رفع آلودگی عامل شیمیایی HD مورد استفاده قرار گرفته و این ترکیب در مقایسه با ترکیب‌های دیگر مانند زئولیت‌های Ag-MCM-41 و MCM-41، Ag-SOD، AgY، [۳]. علاوه بر زئولیت‌ها، از نانو اکسیدهای فلزی مانند CdO، ZnO، Al₂O₃، و غیره به‌عنوان ماده رفع آلوده‌کننده عوامل و شبه‌عوامل شیمیایی جنگی استفاده شده است. محصولات اصلی حاصل از واکنش HD با نانوذره ZnO شامل دی‌وینیل سولفید و تیو دی‌گلیکول بوده است [۷].

برای بررسی و مطالعه واکنش سیستم‌های واکنش دهنده با عوامل شیمیایی جنگی، به‌طور معمول به‌جای این عوامل از شبیه‌ساز آزمایشگاهی (شبه‌عامل) آنها که کم‌خطرتر از عوامل شیمیایی هستند، استفاده شود. ۲-کلرواتیل فنیل سولفید (2-CEPS) به‌عنوان شبه‌عامل خردلی تاول‌زا معرفی شده است. این ترکیب با یک اتم کلر کمتر دارای سمیت کمتری است و ساختار شیمیایی مشابهی با عامل خردلی HD دارد. دی‌متیل متیل فسفونات (DMMP) نیز جزء دسته شبه‌عوامل ارگانو فسفره عصبی به‌شمار آمده و از طریق مهار آنزیم استیل کولین استراز (ACHE) اثر خود را اعمال می‌کند.

در این پژوهش سعی شده است با توجه به اهمیت زئولیت‌ها و نانوذرات اکسید فلزی در خنثی‌سازی عوامل شیمیایی، برای اولین بار از کامپوزیت نانوذرات منگنز دی‌اکسید/ زئولیت AgY به‌علاوه دارا بودن سطح واکنشی و قدرت کاتالیستی بالا و هم‌چنین خاصیت اکسیدکنندگی خوب عنصر منگنز جهت رفع آلودگی شبه‌عوامل ۲-کلرواتیل فنیل سولفید و دی‌متیل متیل فسفونات استفاده شود. برای سنتز نانوذرات منگنز دی‌اکسید چندین روش شامل: مایکروویو، سونوشیمیایی، سل-ژل، فراوری شعله، مایسل معکوس و غیره وجود دارد. این روش‌ها به‌علاوه پرهزینه بودن و دشوار بودن مراحل سنتز دارای معایبی هستند. بنابراین ما برای سنتز نانوذرات به میزان کمتر از ۱۰ درصد وزنی، از یک روش جدید به نام فضای محدود استفاده کردیم و ذرات را در منافذ ساختاری زئولیت تهیه کردیم. مزیت‌های استفاده از این روش در دسترس بودن وسایل و مواد، کم هزینه بودن آن و کنترل اندازه ذرات سنتزی است.

زئولیت یک نوع پلیمر معدنی به‌شمار می‌آید و از آلومینوسیلیکات‌های^۱ فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و در بعضی موارد از فلزات واسطه تشکیل شده‌اند. واحدهای تترا اکسید آلومینیوم و تترا اکسید سیلیسیم مهم‌ترین بنیان‌های تشکیل دهنده ساختمان زئولیت به‌شمار می‌آیند. از کنار هم قرار گرفتن این واحدهای اولیه، واحدهای ثانویه و از تکرار این واحدها، واحدهای نهایی سودالیت، پنتاسیل و غیره تشکیل خواهد شد که ساختار اصلی زئولیت‌ها از آنها ناشی می‌شود (شکل ۵) [۸].

^۲ Faujasite^۱ Aluminosilicate

۲. بخش تجربی**۲-۱. مواد شیمیایی و دستگاه‌ها**

سدیم هیدروکسید، آلومینیوم تترآ هیدرات، سدیم سیلیکات از شرکت مرک آلمان، منگنز نیترات شش آبه $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با درجه خلوص AR و نقره نیترات از شرکت Loba Chimie کشور هندوستان، ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید با درجه خلوص ۹۸٪، از شرکت Alfa Aesar، دی متیل متیل فسفونات با درصد خلوص ۹۸٪، از شرکت German Fluka و اسید فسفریک با درصد خلوص ۸۵٪، حلال هپتان و استاندارد درونی تولوئن با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند. دستگاه‌های مورد استفاده عبارت است از: دستگاه SEM مدل 7353 (LEO 1455) که با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برای تصویر برداری به کار گرفته شد. XRD مدل Sheifert 3003 TT که منبع نور X-ray مورد استفاده در آن تفنگ نشر کننده $Cu K_{\alpha}$ و عمل خواندن در زاویه ۹۰-۴ درجه بود. دستگاه FTIR، IR مدل Spectrum 100 ساخت شرکت Perkin Elmer برای بررسی ساختارهای زئولیت‌ها و کامپوزیت و طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) ساخت شرکت Perkin Elmer با سوخت استیلین و لامپ کاند توخالی (HCL) عنصر منگنز و سیستم هیدرید HGA 400 Programmer برای تعیین مقدار درصد عنصر منگنز در کامپوزیت به کار گرفته شد. از دستگاه GC ساخت شرکت Varian Star 3400 CX مجهز به دتکتور FID و ستون پر شده OV-101 CW HP 80/100 2m×1.8 in برای بررسی واکنش خنثی سازی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید به وسیله کامپوزیت استفاده شد. دمای تزریق و دمای دتکتور $230^{\circ}C$ ، دمای ثابت اولیه $60^{\circ}C$ برای ستون به مدت ۴ دقیقه، تغییر دما از $60^{\circ}C$ به $220^{\circ}C$ با شیب $20^{\circ}C/min$ و ثابت ماندن دما در $220^{\circ}C$ برای ۱۳ دقیقه بود. برای شناسایی محصول حاصل از تخریب شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید از دستگاه GC-MS ساخت شرکت Varian DB 5 MS، ستون موئین و ستون موئین و ستون موئین و ستون موئین Star 3400 CX با منبع یونش الکترونی و ستون موئین و ستون موئین و ستون موئین و ستون موئین $101\text{ mic}, 30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ با سرعت 10 ml/min استفاده شد. دستگاه NMR مدل Bruker (250 MHz) برای بررسی واکنش جذب شبه‌عامل دی متیل متیل فسفونات به وسیله کامپوزیت و دستگاه سانتریفیوژ مدل CAT.NO.1004 ساخت شرکت Universal برای عمل جداسازی در واکنش رفع آلودگی دی متیل متیل فسفونات مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲. سنتز زئولیت سدیمی نوع Y-(NaY)

برای سنتز زئولیت NaY، ۱۰۰ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۰۰ گرم آب حل شد. سپس ۹۷/۵ گرم آلومینیوم تترآ هیدرات به محلول اضافه و تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط هم زده شد. در ادامه مخلوط در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک و سپس با ۲۰۲/۵ گرم آب مخلوط شد. ۲۱۹/۷ گرم سدیم سیلیکات، ۶۱۲ گرم آب و ۵۹/۱۲ گرم سدیم هیدروکسید با هم مخلوط شدند و سرانجام دو محلول خیلی سریع با هم مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط هم‌زن

مغناطیسی هم‌زده شدند. در ادامه سوسپانسیون به یک بطری پلی اتیلنی منتقل و در اتوکلاو به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس محصول جامد صاف و با آب مقطر در pH حدود ۸ شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره خشک شد [۵].

۲-۳. تهیه زئولیت نقره‌ای AgY به روش تبادل یونی^۱

ابتدا ۲ گرم از زئولیت NaY سنتز شده به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. پس از کلسینه کردن، ۵۰ میلی‌لیتر $AgNO_3$ ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. بعد مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. بعد از سنتز زئولیت AgY، صاف شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد. بعد از شستشو دادن، زئولیت سنتز شده به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. در آخر زئولیت AgY خشک شده به کوره‌ی گرمایی انتقال یافت تا به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شود [۹].

۲-۴. سنتز کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY

برای سنتز کامپوزیت، ۰/۱۱۴ گرم از نیترات آبدار منگنز به رنگ بنفش کم رنگ در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به آن ۱/۲۵ گرم زئولیت AgY اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۲ تا ۳ ساعت به طور ملایم به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم زده شد (برای اطمینان بیشتر مناسب است که زمان ۴ تا ۵ ساعت افزایش یابد). بعد از این مدت محصول به وسیله آب دیونیزه شسته و به مدت یک شبانه روز (۲۴ ساعت) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. در انتها محصول در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد [۳-۴ و ۱۰-۱۵].

۲-۵. رفع آلودگی شبه‌عامل CEPS-2 به وسیله کامپوزیت**Nano-MnO₂/Zeolite AgY به روش مرطوب، با نسبت مولی**

1:۲۰

در این مرحله مقدار ۱۰ میکرولیتر از شبه‌عامل CEPS-2 در ۵ میلی‌لیتر حلال هپتان حل شد و ۱۰ میکرولیتر استاندارد درونی تولوئن به آن افزوده شد (علت استفاده از حلال غیرقطبی هپتان این بود که باعث پخش یکنواخت شبه‌عوامل بر روی کامپوزیت می‌شود بدون اینکه اثر منفی بر روی روند واکنش داشته باشد). در ادامه ۱۰۰ میلی‌گرم از کامپوزیت سنتز شده را در این محلول ریخته و به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند. پس از گذشت زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت به وسیله میکروسرنج، ۱ میکرولیتر از محلول استخراج و به دستگاه‌های GC و GC-MS تزریق شد. در انتها محلول باقی مانده را صاف کرده و رسوب باقی مانده به وسیله FTIR آنالیز شد.

¹ Ion-exchange

۳. نتایج و بحث

تبادل یونی تکنیکی است که در آن ترکیب در یک محلول آبی از یک نمک قابل انحلال قرار می‌گیرد. این واکنش شامل جایگزین شده یک یون به جای یون دیگر است. Ag^+ یک کاتیون تک ظرفیتی آزاد بوده که به صورت ذراتی تک هسته‌ای با پایداری بالا است. به علت اثر قوی بر روی خواص جذب زئولیت‌ها شناخته شده است. زئولیت سدیمی NaY ($Si/Al=2-5$) نسبت به زئولیت NaX ($Si/Al=1-1.5$) دارای مقدار آلومینیوم کمتری است، به همین دلیل خاصیت کاتالیستی آن کاهش می‌یابد [۲]. بنابراین برای افزایش کارایی این ترکیب از روش تبادل یونی استفاده شده و در طی آن یون‌های نقره جایگزین یون‌های سدیم در منافذ داخلی و کانال‌های زئولیت شدند. در مرحله بعدی، نانو ذرات منگنز دی‌اکسید به روش فضای محدود در قفس‌های کوچک بتا و سوپر قفسه‌های آلفای زئولیت AgY به دام افتاده و از این طریق ذرات به صورت کنترل شده سنتز شدند [۱۶]. بعد از سنتز کامپوزیت دو جزئی Nano-MnO₂/Zeolite AgY، واکنش آن با شبه‌عوامل 2-CEPS و DMMP در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱. بررسی مورفولوژی، خواص ذره‌ای و ساختاری

ترکیبات سنتز شده به وسیله SEM، XRD و FTIR

برای بررسی مورفولوژی زئولیت‌ها و کامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نمونه‌ها پس از ترکیب با اتانول به وسیله طلا پوشش دادیم و تحت پلاسما قرار می‌دهیم تا خشک شوند، سپس از آنها تصاویر SEM می‌گیریم (شکل ۷). در اثر جایگزین کردن عنصر نقره به جای سدیم مورفولوژی، اندازه‌ی ذرات مکعبی تشکیل دهنده زئولیت AgY تغییر نخواهد کرد. وقتی نانوذرات منگنز دی‌اکسید در منافذ زئولیت نقره‌دار AgY سنتز شدند، باز هم در مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات مکعبی سازنده کامپوزیت تغییری مشاهده نخواهد شد. ساختار زئولیت در حین سنتز نانوذرات در آن تغییر نکرده و به عبارت دیگر دچار تخریب نشده است.

از الگوی XRD برای بررسی خواص ذره‌ای و ساختاری زئولیت‌ها و کامپوزیت سنتزی استفاده شده است. ابتدا الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت‌های سنتزی و مرجع NaY با هم مقایسه شدند. عدم وجود هر گونه پیک اضافی در الگوی XRD زئولیت سنتزی NaY حاکی از خلوص آن است. از مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت‌های NaY و AgY می‌توان گفت که با جایگزین شدن عنصر نقره به جای سدیم در ساختار زئولیت NaY به جزء کاهش جزئی در شدت پیک‌های زئولیت AgY هیچ‌گونه تغییری مشاهده نمی‌شود و این خود دلیلی بر این ادعاست که ساختار زئولیت در حین تبادل یونی تخریب نشده است. هم‌چنین از مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس زئولیت AgY با کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY مشخص می‌شود که فقط شدت برخی پیک‌ها کاهش یافته و پیکی حذف

۳-۲. رفع آلودگی شبه عامل دی‌متیل متیل فسفونات به وسیله کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY در حلال هپتان با نسبت مولی ۱:۴۰

برای تهیه محلول شاهد، از محلول ۰/۰۳ مولار اسید فسفریک استفاده شد. اسید فسفریک موجود ۰/۸۵٪ و چگالی آن ۱/۵ g/ml است. برای تهیه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۳ مولار اسید فسفریک، مقدار ۰/۰۵ میلی‌لیتر از اسید فسفریک ۰/۸۵٪ را توسط آب مقطر در داخل یک بالن ژوژه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رساندیم. سپس آن را درون لوله مویین ریخته و دو سر لوله را به وسیله حرارت بستیم. برای تهیه ۱۰ میلی‌لیتر محلول مولار ماده ارگانو فسفره دی‌متیل متیل فسفونات، مقدار ۰/۰۳۷۲ گرم (۳۷) میکرولیتر از این ماده را با حلال هپتان در داخل بالن ژوژه ۱۰ میلی‌لیتری به حجم رساندیم. برای رفع آلودگی دی‌متیل متیل فسفونات، ابتدا مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از آن را درون یک ارلن ریخته و آن را توسط یک مگنت با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه هم زدیم. سپس مقدار ۰/۴۸ گرم از کامپوزیت سنتز شده Nano-MnO₂/Zeolite AgY را به محلول اضافه کرده و درب آن را محکم بسته تا از فراریت حلال جلوگیری شود. سپس در زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۸ و ۳۰ ساعت، توسط یک سرنگ میلی‌لیتری به اندازه یک میلی‌لیتر از محلول جدا کرده و درون لوله سانتیفریوژ ریخته و با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه عمل جداسازی را انجام دادیم. سپس برای آنالیز PNMR مقداری از محلول بالایی را درون تیوپ NMR ریخته و لوله مویین را که در درون آن اسید فسفریک ۰/۰۳ مولار ریخته بودیم را در درون تیوپ انداختیم، به آن کلروفرم دوتره اضافه کردیم و آن را به حجم ۰/۴ میلی‌لیتر رساندیم.

۳-۲-۷. بررسی میزان درصد عنصر منگنز در کامپوزیت سنتزی از طریق طیف سنج جذب اتمی (AAS)

در این مرحله برای آماده‌سازی نمونه، مقدار ۰/۲۴۵ گرم از کامپوزیت را وزن کرده و در یک کروزه پلاتینی ریخته شد. سپس ظرف به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. بعد از آن که نمونه سرد شد به آن ۰/۹ گرم از مخلوط مذاب پتاسیم کربنات و لیتیوم تترا بورات با نسبت وزنی (۲:۱) اضافه کردیم و بار دیگر مخلوط به مدت ۲ ساعت در کوره و در همان دمای قبلی گذاشتیم که این کار به تجزیه مخلوط کمک می‌کند. مخلوط سپس به یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و با مخلوطی از اسیدهای معدنی قوی شامل ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۲ مولار و ۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۱۰٪ ترکیب و دهانه ظرف به وسیله یک شیشه ساعت بسته شد. در ادامه، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه بر روی حرارت قرار داده شد و در این حین ۴ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه کردیم و چند دقیقه بر روش شعله گذاشتیم تا به جوش آید. در انتها نمونه سرد شده و در یک فلاسک حجم سنجی قرار گرفته و با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق‌سازی شد.

ظاهر شده در 3479 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H و پیک 1634 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H است. پیک ظاهر شده در محدوده $990-1000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن T-O (T=Si,Al) و پیک‌های ظاهر شده در محدوده 990 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن T-O است [۱۸]. پیکی که در 466 cm^{-1} ظاهر شده مربوط به ارتعاش خمشی T-O است [۱۸]. در طیف مادون قرمز کامپوزیت سنتزی Nano-MnO₂/Zeolite AgY پیک اضافی به علت وجود منگنز دی اکسید مشاهده نمی‌شود، زیرا محدوده‌ی عدد موجی ارتعاش‌های کششی و خمشی پیوندهای بین اکسیژن و منگنز زیر 466 cm^{-1} است [۱۰].

۲-۳. اندازه‌گیری مقدار عنصر منگنز در کامپوزیت سنتزی با

تکنیک AAS

برای بررسی میزان عنصر منگنز در کامپوزیت از روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) استفاده شد. نتیجه‌های حاصل از آنالیز کامپوزیت مورد نظر جهت اندازه‌گیری عنصر منگنز در شکل (۱۱) به صورت جذب بر حسب غلظت آورده شده است.

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

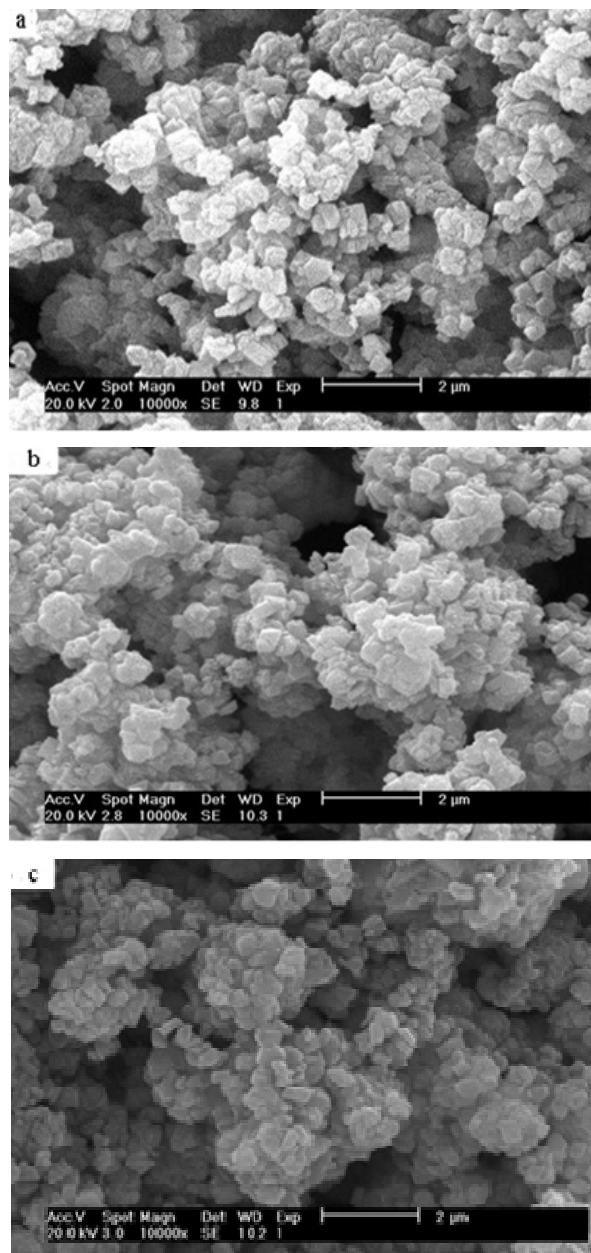
$$\text{Mn} = R_a/R_{\text{std}}(C_{\text{std}}/W_a)(V_a)(M/F)(D.F) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، R_a ، رگرسیون مشخص شده به وسیله منحنی برای نمونه محلول، R_{std} ، رگرسیون مشخص شده به وسیله منحنی برای نمونه استاندارد، C_{std} غلظت محلول استاندارد (ppm)، W_a ، وزن نمونه خشک شده، V_a ، حجم اصلی محلول نمونه استفاده شده (ml)، وزن مولکولی عنصر منگنز در اکسید (g/mol)، وزن فرمولی عنصر منگنز (g/mol) و $D.F$ عامل رقیق سازی است. برای محاسبه $D.F$ از رابطه (۲) استفاده شد:

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

در این فرمول، V_{ds} ، حجم محلول رقیق شده و V_{ad} ، حجم کسری گرفته شده برای رقیق سازی است. با توجه به مقدار کامپوزیت (۳۶۴/۲ ppm)، درصد وزنی عنصر منگنز حدود ۷/۴ به دست می‌آید. همان‌طور که ما انتظار داشتیم مقدار نانوذرات سنتز شده در ژئولیت کمتر از ۱۰ درصد وزنی بودند. اگر مقدار درصد وزنی اکسید فلزی کمتر از ۱۰ درصد باشد، در اصطلاح گفته می‌شود: این ذرات در منافذ ساختار ژئولیتی نشانده شده‌اند که هدف در این کار نیز همین بوده است. اگر مقدار نانوذرات از ۱۰ درصد تا ۵۰ درصد وزنی باشند، در این صورت ذرات در کانال‌های ژئولیت تلفیح یا کپسوله^۱ می‌شوند که در نتیجه آن اندازه نانوذرات 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 ژئولیت و هم نانو ذرات تخریب خواهند شد و یا به عبارت دیگر، نانوذرات به صورت انتظار رفته تشکیل نخواهند شد.

نشده است [۱۷ و ۱۰]. بنابراین می‌توان استنباط کرد که نانوذرات MnO₂ در منافذ ساختار ژئولیت محدود شده‌اند (شکل ۸).



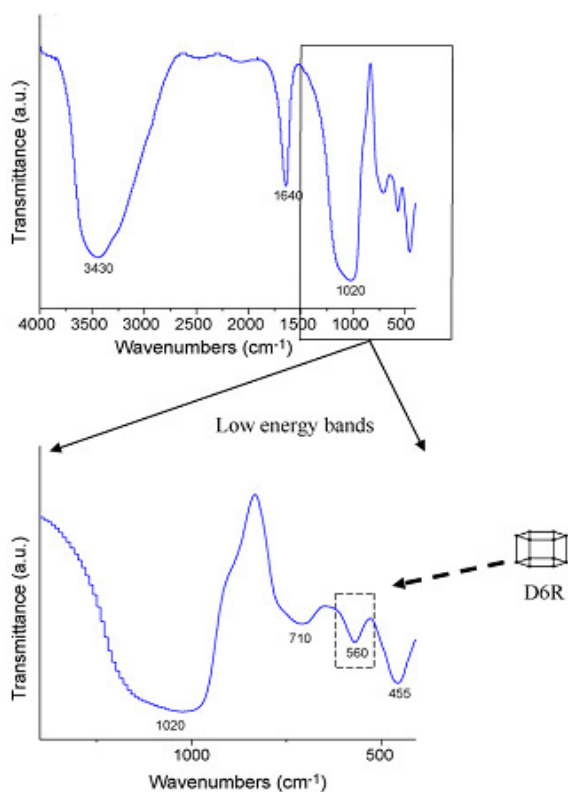
شکل ۷. تصویرهای SEM

Nano-MnO₂/Zeolite AgY (c) و AgY (b), NaY (a)

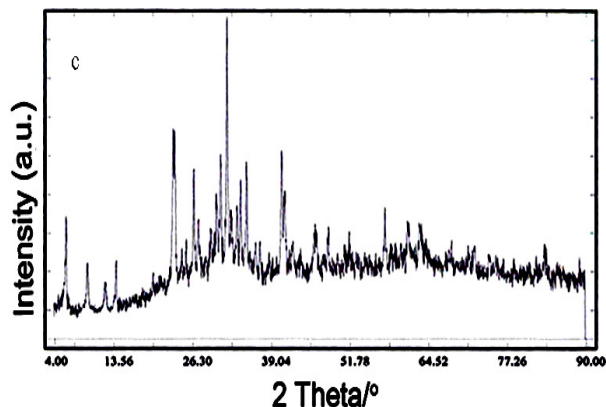
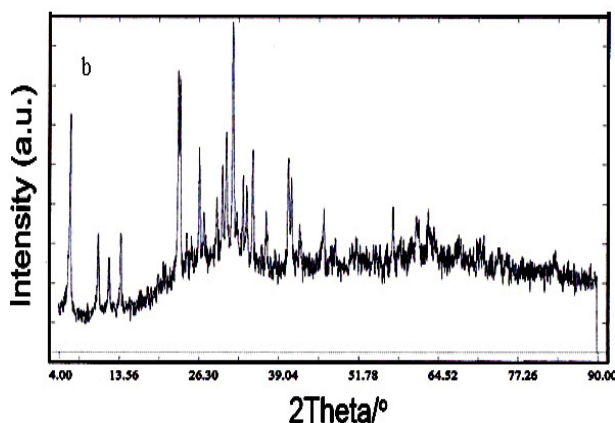
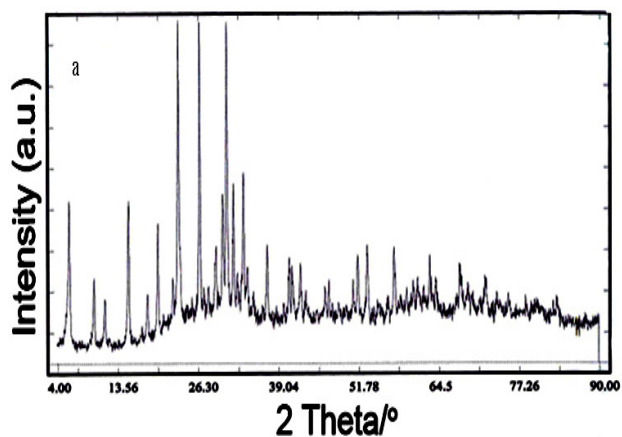
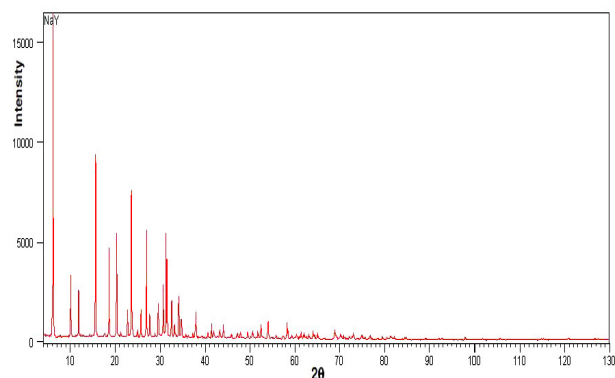
محاسبه اندازه کریستالی ذرات با استفاده از رابطه دبی-شر نشان می‌دهد که اندازه‌ی آنها در حدود ۴۲ نانومتر است. در این معادله، λ طول موج اشعه X مورد استفاده در دستگاه که در اینجا معادل 0.154 nm است، θ زاویه پراش و β پهنای پیک در نصف ارتفاع آن است که به صورت FWHM بیان می‌شود.

طیف FTIR ژئولیت NaY مرجع و ژئولیت‌های سنتز شده NaY، AgY و کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY به ترتیب در شکل‌های (۹-۱۰) نشان داده شده است. پیک‌های متعلق به H₂O جذبی تقریباً در حوالی عدد موجی 3479 cm^{-1} و 1634 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۱۸]. پیک

¹ Capsulated



شکل ۹. طیف FTIR زئولیت NaY مرجع



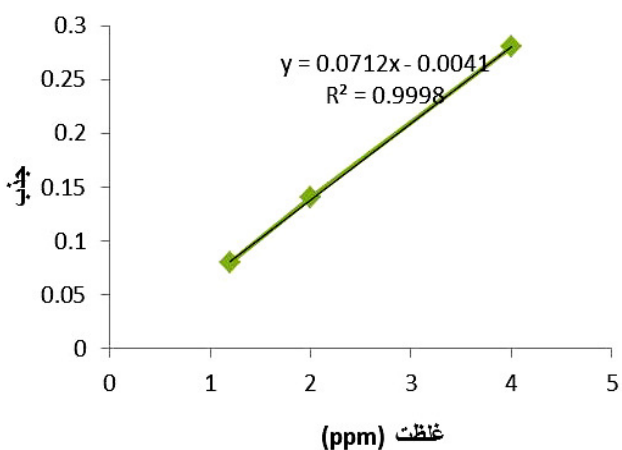
شکل ۸. الگوهای XRD زئولیت مرجع NaY

و زئولیت‌های (a) NaY (b) AgY و (c) Nano-MnO₂/Zeolite AgY

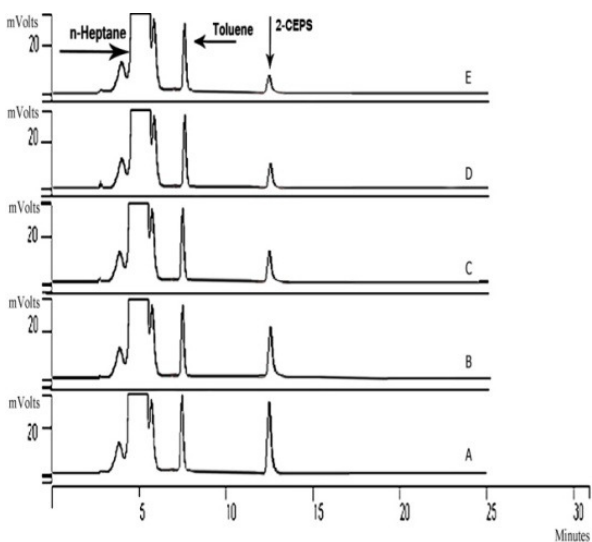
۳-۳. خنثی سازی شبه عامل 2-CEPS به وسیله کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY

بررسی واکنش کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY در دمای محیط (25±1 °C) با شبه‌عامل تاول‌زای 2-CEPS به روش GC نشان می‌دهد که این کامپوزیت قابلیت بالایی برای رفع آلودگی شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید در شرایط محیطی را دارد، به طوری که پس از ۲۴ ساعت، ۸۶ درصد از آن در تماس با کامپوزیت جذب و تخریب می‌شود. کروماتوگرام‌ها و همچنین داده‌های استخراج شده از آنها در شکل‌های (۱۲-۱۳) نشان داده شده است. همان‌طور که از کروماتوگرام‌ها مشخص است، از پایین به بالا یک روند کاهشی در سطح زیر پیک شبه‌عامل 2-CEPS نسبت به استاندارد درونی تولوئن دیده می‌شود.

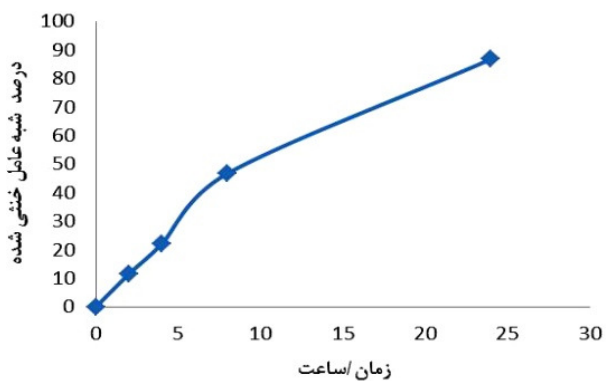
نمودار $\ln(a/(a-x))$ بر حسب زمان در شکل (۱۴) نشان داده شده است. منحنی خطی به دست آمده در این شکل نشان دهنده مرتبه اول بودن واکنش است و ثابت سرعت (متوسط) و نیمه عمر با استفاده شیب این منحنی به ترتیب $2/3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ و 10^{+4} s محاسبه شد.



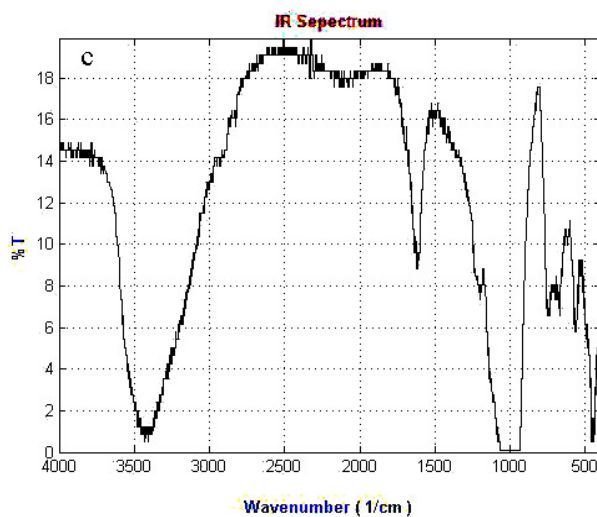
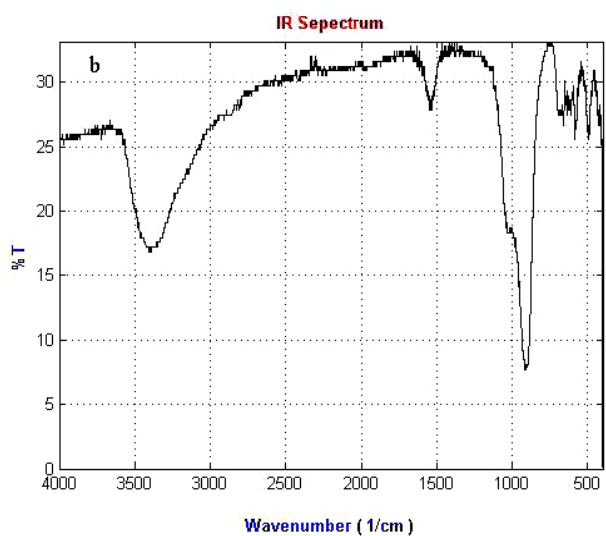
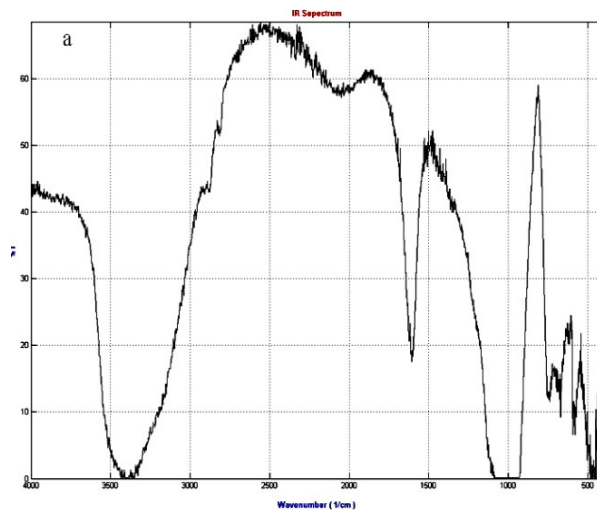
شکل ۱۱. منحنی استاندارد جذب اتمی عنصر منگنز



شکل ۱۲. کروماتوگرام GC مخلوط واکنش 2-CEPS با کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY بعد از، (A شروع واکنش، B) ۲ ساعت (C) ۴ ساعت، (D) ۸ ساعت و (E) ۲۴ ساعت

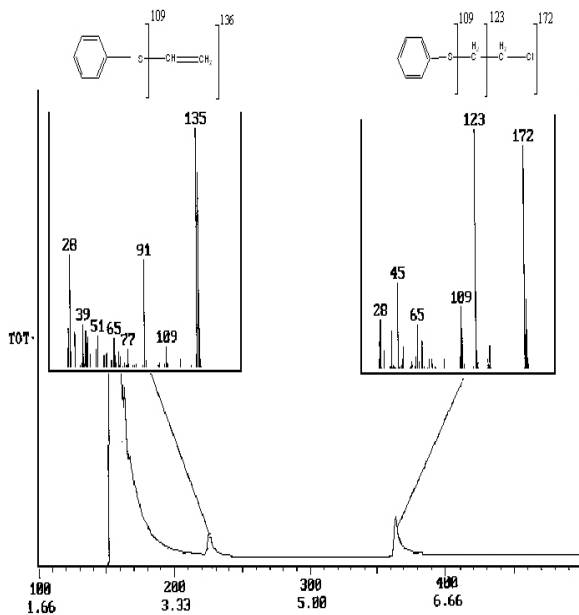


شکل ۱۳. نمودار درصد شبه‌عامل خنثی شده بر حسب زمان

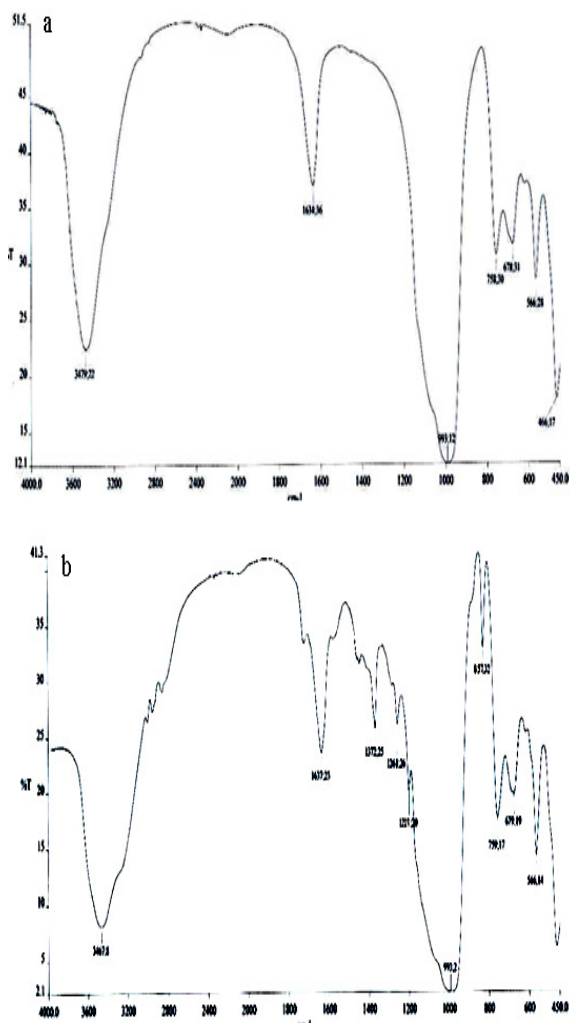


شکل ۱۰. طیف‌های IR زئولیت

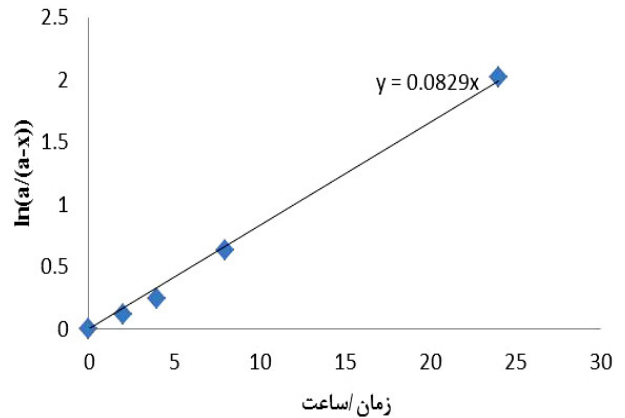
(a) NaY (b) AgY و (c) Nano-MnO₂/Zeolite AgY



شکل ۱۵. طیف‌های جرمی و الگوی شکست شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل و سولفید و فنیل وینیل سولفید



شکل ۱۶. طیف‌های FT-IR مربوط به کامپوزیت سنتز شده nano-MnO₂/Zeolite AgY قبل و بعد از واکنش با 2-CEPS (a) قبل از واکنش و (b) بعد از واکنش



شکل ۱۴. نمودار $\ln(a/(a-x))$ بر حسب زمان

۴-۳. محصول تخریبی واکنش 2-CEPS توسط کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY

شکل (۱۵) پیک‌های GC-MS محصول حاصل از تخریب ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید به وسیله کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY و الگوی شکست آنها بعد از ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در طیف مشاهده می‌شود پیک ظاهر شده در زمان بازداری ۳/۸ دقیقه ناشی از تخریب شبه‌عامل است. با توجه به الگوی شکست داده شده، فنیل وینیل سولفید ($m/z=135$) تنها محصول واکنش خواهد بود. از داده‌های حاصل از کروماتوگرام‌های GC و GC-MS مشخص می‌شود که بیش‌ترین مقدار 2-CEPS جذب و به‌میزان کمتری تخریب صورت گرفته است.

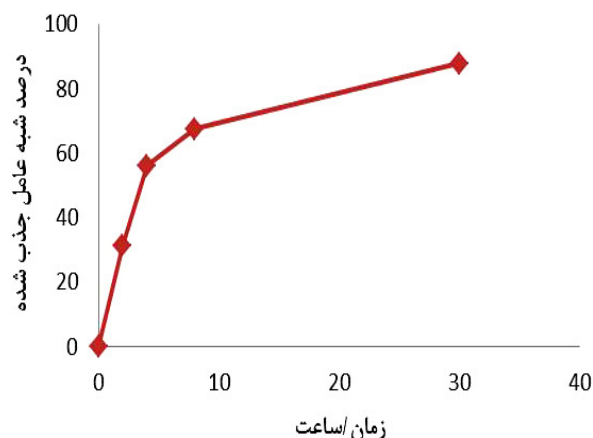
نتیجه‌های حاصل از این بررسی‌ها و آزمایش‌ها نشان داد که کامپوزیت Nano-MnO₂/Zeolite AgY سنتز شده پس از واکنش با شبه‌عامل ۲-کلرواتیل فنیل سولفید تقریباً بدون تغییر باقی مانده و خواص پیوندی و ساختاری آن متحمل تغییرات زیادی نخواهد شد (ساختار آن دچار تخریب نشده است) و هنوز دارای قدرت کاتالیستی (البته به میزان کمتری) نسبت به کامپوزیت اولیه است. بنابراین می‌توان بار دیگر از آن در واکنش خنثی‌سازی استفاده کرد. طیف FTIR کامپوزیت قبل از واکنش با شبه‌عامل، پیک‌هایی حوالی عدد موجی 3479 و 1634 ، 990 تا 1000 و همچنین در محدوده 990 تا 466 cm^{-1} را نشان می‌دهد.

در اثر جذب شبه‌عامل ۲-کلرواتیل فنیل سولفید به وسیله کامپوزیت، یک سری پیک جدید نواحی عدد موجی 857 ، 1201 ، 1261 و 1372 ظاهر می‌شوند. این جذب با حمله نوکلئوفیلی سایت‌های فعال برونستد و لوئیس کامپوزیت به شبه‌عامل و با حذف اتم کلر (واکنش دهالوژناسیون) و تشکیل پیوند میان اتم‌های منگنز و گوگرد انجام می‌شود. محصول واکنش به‌علت تشکیل پیوندهای قوی با کامپوزیت به‌راحتی از سطح آن قابل جداسازی نیست، حتی اگر با حلال دی‌کلرو متان شسته شود. طیف‌های FTIR کامپوزیت قبل و بعد از واکنش با شبه‌عامل ۲-کلرواتیل فنیل سولفید در شکل (۱۶) نشان داده شده است.

۵. مراجع

- [1] Stout, S. C.; Larsen, S. C.; Grassian, V. H. "Adsorption, Desorption and Thermal Oxidation of 2-CEES on Nanocrystalline Zeolites."; *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007, 100, 77-86.
- [2] Bartram, P. W.; Wagner, G. W. "Decontamination Methods for Toxic Chemical Agents."; *US Patent*, 2003, 6, 382-537.
- [3] Patterson, H. H. "Development of a Rapid Decontamination System for Nerve Agents."; *US. Army Research NC. OMB No.0704-0188*, 2006.
- [4] Wagner, G. W.; Bartram, P. W.; Koper, O.; Klubunde, K. J. "Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize MgO."; *J. Physics. Chem. B.* 1999, 103, 3225-3228.
- [5] Ma, L. L.; Shen, B.; Zhu, J. H.; Xia, J. R. "Modifying NaY Zeolite with Metal Oxide by Microwave Irradiation: Influence on the Adsorption and Decomposition of Nitrosamines."; *Chin. Chem. Lett.* 2000, 11, 649-652.
- [6] Ashmore, M. H.; Nathanail, C. P. "A Critical Evaluation of the Implications for Risk Based Management of the Environmental Chemistry of Sulfur Mustard."; *Environ. Int.* 2008, 34, 1192-1203.
- [7] Pasard, G. K. "Nanomaterial Based Decontaminates Against Chemical Warfare Agents."; *J. Sci. Ind. Res.* 2010, 70, 91-104.
- [8] Bärlocher, C. H.; Meier, W. M.; Olson D. H. "Atlas of Zeolite Framework Types."; *Rev. Ed. Elsevier*. 2001.
- [9] Kim, S. O.; Park E.D.; Ko, E.Y. "Zeolite and Sorbent for Desulfurization and Method of Preparing the Same."; *US Patent*, 2006, 16, 25- 57.
- [10] Richter, M. "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Egg-Shell MnOx/NaY Composite Catalysts."; *J. Catal.* 2002, 206, 98-113.
- [11] Dapurkar, S. E., Badamali, S. K., Selvam, P. "Metal Oxides in the Mesopores of MCM-41 and Nanosized MCM-48 silicates."; *Catal. Today* 2001, 68, 63-68.
- [12] Bouvy, C.; Marine, W.; Sporken, R. "Nanosized ZnO Confined Inside a Faujasite Zeolite Matrix: Characterization and Optical Properties."; *Colloid Surf.* 2007, 300, 145-149.
- [13] Panpa, W.; Sujarid, W. P.; Jinawath, S. "Photocatalytic Activity of TiO₂/ZSM-5 Composites in the Presence of SO₄²⁻ Ion."; *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 80, 271-276.
- [14] Escobedo-Morales, A. "Structural and Optical Properties of NaY Zeolite Loaded with ZnO Nanoparticles."; *Encuentro Internacional E interdisciplinario En Nanociencia Y Nanotecnologia. Nano Mex10.* 2010.
- [15] Kanyi, C. W.; Doetschman, D. C.; Schulte, J. T. "Nucleophilic Chemistry of X-type Faujasite Zeolites with 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide (CEES), a Simulant of Common Mustard Gas."; *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 124, 232-235.
- [16] Wang, B.; Ma, H. Z. "Synthesis of Nanosized NaY Zeolite by Confined Space Methods."; *Chin. Chem. Lett.* 2002, 13, 385-388.
- [17] Sameh, M. K.; Marwa, M. I. "Conversion of Methanol on CuO/H-MOR and CuO/H-ZSM-5 Catalysts."; *Acta Chim. Slov.* 2010, 57, 872-879.
- [18] Alberto, C.; Andrew, J. "A NaY Zeolite Synthesized from Colombian Industrial Coal by-Products: Potential Catalytic Application."; *Catal. Today* 2012, 8, 1-7.

بررسی واکنش کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY با دی متیل متیل فسفونات و با نسبت مولی ۱:۴۰ در دمای محیط نشان داد که این کامپوزیت قابلیت خیلی بالایی برای خنثی‌سازی شبه‌عامل دی متیل متیل فسفونات را دارا است، به طوری که پس از گذشت زمان ۳۰ ساعت، ۸۷ درصد DMMP به وسیله این کامپوزیت جذب و رفع آلودگی می‌شود. نمودار درصد DMMP جذب‌شده به وسیله کامپوزیت Nano MnO₂/Zeolite AgY در شکل (۱۷) نشان داده شده است.



شکل ۱۷. منحنی درصد جذب DMMP در برهم‌کنش با کامپوزیت Nano MnO₂/Zeolite AgY با نسبت ۱:۴۰ بر حسب زمان

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق کاتالیست زئولیت NaY با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. این ترکیب دارای توان بالایی برای خنثی‌سازی شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید و دی متیل فسفونات نیست. بنابراین با استفاده از روش‌های تبادل یونی و فضای محدود به ترتیب با جایگزین شدن یون‌های نقره و سنتز نانوذرات منگنز دی اکسید (به میزان ۴ wt% MnO₂) در ساختار آن عملکرد کاتالیستی زئولیت ارتقاء داده شد. در ادامه، از کامپوزیت سنتزی دو جزئی Nano-MnO₂/Zeolite AgY در رفع آلودگی شبه‌عامل خردلی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید و عصبی دی متیل متیل فسفونات استفاده شد. با توجه به نتیجه‌ها، مشخص شد که این کامپوزیت قادر است در دمای محیط بعد از ۲۴ ساعت، ۸۶ درصد از شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید را جذب و به محصولی با سمیت کمتر یعنی فنیل وینیل سولفید تبدیل کند. از طرفی توانست شبه‌عامل دی متیل متیل فسفونات را در مدت ۳۰ ساعت، به میزان ۸۷ درصد جذب کند.