

شیمی نوکلئوفیلی نانوذرات کاتالیستی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ جهت رفع آلودگی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی متیل متیل فسفونات

میثم صادقی* و میرحسن حسینی

دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۳/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۶/۰۷

چکیده

در این تحقیق، نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روش سل-ژل سنتز شدند. مورفولوژی و ساختار نمونه سنتز شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفت. اندازه متوسط کریستالی نانوذرات بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس حدود ۲۹ نانومتر تعیین گردیدند. واکنش‌های رفع آلودگی شبه عوامل خردلی و عصبی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید (2-CEES) و دی متیل متیل فسفونات (DMMP) بوسیله کاتالیست نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز با روش GC نشان داد که این نانوذرات پس از ۱۰ ساعت، ۱۰۰ درصد از ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید را در حلال هگزان رفع آلودگی می‌کند. محصولات تخریب این واکنش شامل هیدروکسی اتیل اتیل سولفید (HEES) و اتیل وینیل سولفید (EVS) بوسیله GC-MS شناسایی شدند. همچنین آنالیز ^{31}P NMR مشخص نمود که این کاتالیست، دی متیل متیل فسفونات را در شرایط مشابه به میزان ۹۷ درصد رفع و دفع آلودگی می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، سل-ژل، رفع آلودگی، ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید، دی متیل متیل فسفونات.

۱- مقدمه

به صورت بخار، آئروسول و یا ذرات مایع انتشار یابند. از عوامل شیمیایی مهمی که بیشتر از همه مورد توجه قرار دارند می‌توان به عوامل خردلی و عصبی اشاره نمود. رفع آلودگی عوامل شیمیایی از زمان جنگ جهانی اول وقتی که برای اولین بار از گاز خردل (HD) به عنوان عامل تاول‌زا در اهداف نظامی استفاده می‌شد، مورد توجه قرار گرفت. این عوامل بر روی پوست و لایه‌های مخاطی تاثیر گذاشته و باعث ایجاد جهش در ژن‌ها خواهد شد. مواد مختلفی برای رفع آلودگی و خنثی‌سازی این ترکیبات بکار

عوامل شیمیایی موادی هستند که اثرات زیاد و گوناگونی بر افراد و محیط زیست دارند. بعضی عوامل باعث سوزش، مسمومیت، از بین رفتن فعالیت‌های فیزیکی، روانی، کاهش دید و توان افراد می‌شوند. اثر عوامل شیمیایی بر روی فرد مسموم بستگی به نحوه ورود آنها به بدن و دوز عامل دارد. عوامل شیمیایی از دستگاه تنفسی، چشم، پوست و دستگاه گوارش وارد بدن می‌شوند. آنها می‌توانند

* عهده‌دار مکاتبات: میثم صادقی

نشانی: تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تلفن: ۰۲۱-۷۷۱۰۴۹۳۰، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۱۰۴۹۳۰، پست الکترونیکی: meysamsadeghi45@yahoo.com

رفته است [۱]. نخستین ترکیب رفع آلودگی کننده Super Tropical Bleach (STB) بود که در ۱۹۱۷ مورد استفاده قرار گرفت. این ترکیب مخلوطی از ۹۳٪ کلسیم هیپوکلریت و ۷٪ سدیم هیدروکسید است که به راحتی در محیط پخش شده و از Bleach بسیار پایدارتر است. بعضی مولکول‌های سولفور با این ترکیب واکنش داده و در نتیجه سولفید به سولفوکساید و سولفون با سمیت کمتر تبدیل گشته و ترکیباتی نظیر $O_2S(CH_2CH_2)_2$ نیز تشکیل می‌گردد، اما از آنجائیکه برای رفع آلودگی، به مقدار زیادی از این ترکیب نیاز است و همچنین این ترکیب به محیط زیست نیز آسیب می‌رساند، لذا این ماده به تدریج با عامل دیگری بنام Decontaminant Solution 2 جایگزین گردید. DS2 در سال ۱۹۶۰ برای نخستین بار به این منظور مورد استفاده قرار گرفت و اجزای تشکیل دهنده آن عبارتند از: ۷۰٪ دی‌اتیلن تری‌آمین، ۲۸٪ اتیلن گلیکول مونومیتیل اتر و ۲٪ سدیم هیدرواکساید است. جزء واکنشگر در این ترکیب $CH_3OCH_2CH_2O$ می‌باشد. بدلیل واکنش‌پذیری فوق‌العاده DS2 با رنگ‌ها، پلاستیک‌ها و مواد چرمی حداکثر زمان تماس با DS2، ۳۰ دقیقه می‌باشد. در هنگام استفاده از آن باید از ماسک، دستکش، عینک و پوشش‌های مقاوم استفاده نمود. حساسیت کار با این ماده و زیست تخریب‌پذیر بودن آن محققان را به دنبال جایگزینی مناسب برای این ماده تشویق نمود [۱،۲]. از دیگر محلول‌های شیمیایی مورد استفاده در رفع آلودگی ترکیبات سولفور، مایکروامولسیون‌های پراکسید است. این محلول دوست‌دار محیط بوده و غیرخورنده و غیرسمی می‌باشد و شامل ۲/۴ میلی‌گرم K_2MnO_4 ، ۲۱۴ میلی‌گرم سورفاکتانت Triton X-100، ۴۳۲ گرم i-PrOH و ۲۹۵ گرم ۵۰٪ H_2O_2 می‌باشد که به مواد شیمیایی سبز معروف هستند. در هنگام استفاده از مایکروامولسیون پراکسید، HD به محصول سولفوکساید (HDO) اکسید می‌شود. اما، اکسایش بیشتر سولفوکساید به تشکیل محصول سولفون (HDO_2) منجر می‌شود. نیمه عمر گزارش شده برای واکنش اکسایش HDOHD در مایکروامولسیون پراکسید در دمای اتاق، ۳۲ ثانیه و در دمای $30^\circ C$ ، ۵/۷ دقیقه گزارش شده است [۲]. این در حالی است که نقطه انجماد برای HD، در حدود $14^\circ C$ می‌باشد. نیمه عمر

HDO₂HDO نیز در دمای اتاق ۹۶/۵ دقیقه می‌باشد، که به مراتب کندتر از اکسایش اولیه HD می‌باشد. بعد از معایب محلول‌های مایع، از جاذب‌های جامد بدلیل سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالا جهت خنثی‌سازی و رفع آلودگی عوامل شیمیایی استفاده گردید. یکی از جاذب‌های جامدی که در ۱۰ سال اخیر توسعه یافته‌اند، استفاده از نانوذرات اکسید فلزی می‌باشد [۳]. این مواد نه تنها قابلیت آلودگی‌زدایی مواد صنعتی سمی را دارند، بلکه آزمایش‌های مختلف حاکی از قابلیت فوق‌العاده آنها در تخریب ترکیبات سولفور و اورگانو-فسفره شامل عوامل دسته H، V و G از طریق واکنش هیدرولیز و دهیدروژناسیون می‌باشند [۱،۴]. واگنر و بارترام برای اولین بار از نانوذرات MgO و CaO که در یک ستون انباشته قرار داده شده بودند برای جذب و تخریب عوامل GD، HD و VX استفاده کردند. اگر چه این برهمکنش‌ها توسط توزیع فیزیکی عوامل در ستون محدود شده بودند. اخیراً برهمکنش 2-CEES با سطوح بالای اکسید فلزی دیگر مانند نانوذرات Al_2O_3 ، MgO و TiO_2 گزارش شده است [۵-۸]. کلابوند و همکارانش به بررسی عملکرد نانو AP-MgO در تخریب 2-CEES به روش خشک بوسیله تکنیک GC و با استفاده از حلال THF پرداختند [۴]. ورنسو و همکارانش به بررسی خاصیت فوتوکاتالیزوری TiO_2 در تخریب 2-CEES تحت امواج UV پرداختند. آنها دریافتند که در غیاب UV، محصول هیدرولیز عمده‌ترین محصول تخریب است اما در حضور نور UV، 2-CEES به انواعی از محصولات از قبیل SO_2 ، دی‌اتیل سولفید، کلرو اتیلن، ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و غیره تبدیل می‌شود [۹]. کلینهامس و همکارانش به بررسی عملکرد نانوپپچک‌های TiO_2 در تخریب 2-CEES بوسیله تکنیک C-NMR پرداختند. آنها دریافتند که نانوپپچک‌های TiO_2 قابلیت بالایی برای تخریب 2-CEES را دارند [۱۰]. ساکسنا و همکارانش به بررسی سینتیکی واکنش نانوذرات Al_2O_3 -AP و Al_2O_3 -AP تلقیح شده با $NaOH/10\%$ ، $MOVPA/10\%$ و $K_2OsO_4/10\%$ با 2-CEES بوسیله تکنیک GC و به روش مرطوب در حلال استونیتریل پرداختند [۱۱]. موریس از نانوذرات TiO_2 برای رفع آلودگی DMMP استفاده نمود [۱۲]. گوگانگ و

سولوترمال و غیره برای سنتز این نانوذرات پیشنهاد شده است [۲۲،۲۳]. در این تحقیق سعی گردیده کاتالیست نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روش سل-ژل سنتز شده و از آن در خنثی سازی و رفع آلودگی شبه عوامل خردلی و عصبی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی-متیل متیل فسفونات استفاده گردد. روش جذب شبه عوامل بر روی جاذب کاتالیستی با عنوان شیمی نوکلئوفیلی شناخته می‌شود. در این روش با حمله نوکلئوفیلی و اتصال ماده رفع آلوده کننده به سطح مولکول‌های مهاجم با تشکیل پیوند میان جاذب/شبه عامل و شکستن پیوند میان اتم‌های شبه عوامل، ترکیبی جدید ایجاد شده که سمیت و اثر آن به مراتب نسبت به خود مولکول مورد نظر کمتر خواهد بود.

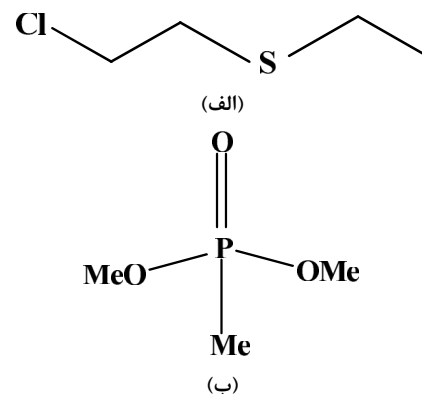
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

اتانول، هگزان و استاندارد درونی تولوئن با خلوص ۹۸٪، کلروفرم دوتره، فسفریک اسید با درصد خلوص ۸۵٪ و نیترات آبدار آلومینیوم و پلی‌وینیل الکل (PVA) از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند. شبه عوامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید با درجه خلوص ۹۸٪ از شرکت Alfa Aesar، دی-متیل متیل فسفونات با درصد خلوص ۹۸٪ از شرکت German Fluka تهیه شده‌اند.

دستگاه‌های مورد استفاده عبارتند از: دستگاه SEM مدل 7353 (LEO 1455) برای تصویربرداری بکار گرفته شد. XRD مدل Sheifert 3003 TT که منبع X-ray مورد استفاده در آن تفنگ نشر کننده $\text{CuK}\alpha$ و عمل خواندن در زاویه ۹۰-۴ درجه بود. دستگاه IR مدل Spectrum 100 ساخت شرکت Perkin Elmer برای بررسی ساختاری نانوذرات سنتز شده و از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ساخت شرکت Varian Star 3400 CX مجهز به دتکتور FID و ستون پر شده 80/100 OV-101 CW HP $2\text{m}\times 1.8$ استفاده گردید. شرایط کار با دستگاه کروماتوگرافی گازی، دمای ثابت اولیه 60°C برای ستون به مدت ۴ دقیقه، تغییر دما از 60°C به 220°C با شیب $20^\circ\text{C}/\text{min}$ و ثابت ماندن دما در 220°C برای ۱۳ دقیقه بود. از دستگاه GC-MS ساخت شرکت Varian Star 3400 CX با منبع یونش الکترونی و ستون موئین

دیگر محققان از نانوذرات Fe_2O_3 و یا کامپوزیت با V_2O_5 برای آشکارسازی خنثی سازی شبه عامل دی-متیل متیل فسفونات در دمای محیط استفاده کردند [۱۶-۱۳]. ماهاتو، رامچاربولو و راج از نانوذرات ZnO ، SnO_2 و TeO_2 برای رفع آلودگی عوامل شیمیایی خردلی استفاده نمودند [۲۰-۱۷]. ژو و همکارانش توانستند از نانوذرات سیلیکا جهت سمیت‌زدایی ترکیبات ارگانوفسفره استفاده کنند [۲۱]. مولکول‌های ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی-متیل متیل فسفونات به ترتیب جزء ترکیبات سولفور و ارگانو-فسفره به شمار می‌آیند. زوایای پیچشی C-C-S و C-C-S-C برای مولکول ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید (2-CEES) به ترتیب $177/38$ و $83/17$ درجه می‌باشند. بطور مشابه، زوایای پیچشی مربوطه در عامل سولفور ۱۷۹/۹ و $82/2$ درجه می‌باشند. بنابراین انتظار می‌رود که 2-CEES شبیه‌ساز بسیار مناسبی از واکنش‌پذیری HD باشد (شکل ۱-الف) [۲]. مولکول دی-متیل متیل فسفونات جزء شبه عوامل عصبی دسته G به حساب آمده که با جلوگیری از عملکرد آنزیم استیل کولین استراز باعث اختلال در سیستم عصبی بدن می‌شود (شکل ۱-ب).



شکل ۱: ساختارهای مولکولی، الف) کلرو اتیل اتیل سولفید و ب) دی-متیل متیل فسفونات.

نانوذرات آلومینا یکی از اکسیدهای فلزی است که دارای اهمیت ویژه‌ای در صنایع مختلف می‌باشد. این نانوذرات بدلیل خواص منحصربفرد حرارتی، مکانیکی و شیمیایی، در زمینه مواد با استحکام بالا، کامپوزیت‌ها، مواد تقویت کننده و کاتالیزورها کاربرد وسیعی دارند. روش‌های مختلفی مانند هیدروترمال، هم‌رسوبی، سنتز رزین،

۲-۴- رفع آلودگی شبه عامل عصبی دی‌متیل متیل فسفونات بوسیله نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با نسبت مولی ۱:۴۰ توسط تکنیک ^{31}P NMR

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 می‌باشد.

برای تهیه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۳ مولار اسید فسفریک، مقدار ۰/۰۵ میلی‌لیتر از اسید فسفریک ۰/۸۵٪ توسط آب مقطر در داخل یک بالن ژوژه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس درون لوله مویین ریخته شده و دو سر لوله حرارت داده شد. برای تهیه ۱۰ میلی‌لیتر محلول مولار ماده شبه عامل عصبی دی‌متیل متیل فسفونات، مقدار ۳۷ میکرولیتر از این ماده را با حلال هگزان در داخل بالن ژوژه ۱۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. برای خنثی‌سازی و رفع آلودگی دی‌متیل متیل فسفونات، ابتدا مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از آن درون یک ارلن ریخته شده و توسط مگنت با سرعت ۵۰۰ rpm همزده شد.

سپس مقدار ۰/۵ گرم از کاتالیست نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به محلول اضافه کرده و درب آن محکم بسته شده تا از فراریت حلال جلوگیری شود. سپس در زمان‌های مختلف، توسط یک سرنگ میلی‌لیتری به اندازه یک میلی‌لیتر از محلول جدا کرده و درون لوله سانتریفیوژ ریخته و با سرعت ۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه عمل جداسازی انجام شد. سپس برای آنالیز ^{31}P NMR مقداری از محلول درون تیوپ NMR ریخته و لوله مویین حاوی اسید فسفریک ۰/۰۳ مولار بود درون تیوپ قرار گرفته و به آن کلروفرم دوتره اضافه شد و به حجم ۰/۴ میلی‌لیتر رسانده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی، خواص ذره‌ای و ساختاری

از الگوی XRD برای بررسی خواص ذره‌ای و ساختاری نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده شد (شکل ۲). الگوهای پراش اشعه ایکس به ترتیب در ۱۹/۳، ۳۷/۶، ۳۹/۲، ۴۵/۶، ۶۰/۵ و ۶۶/۶ درجه با ثابت‌های کریستالی اصلی شبکه‌ای میلر ۱۱۱، ۳۱۱، ۲۲۲، ۴۰۰، ۵۱۱ و ۴۴۰ تشکیل نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ را تایید می‌کنند. قطر متوسط ذرات با استفاده از

DB 5 MS, 101 mic, 30 m× 0.25 mm و جریان هلیوم با سرعت ۱۰ ml/min برای شناسایی محصولات واکنش تخریب استفاده گردید. دستگاه NMR مدل (250 MHz) Bruker برای بررسی واکنش جذب شبه عامل دی‌متیل متیل فسفونات توسط نانوذرات و دستگاه سانتریفیوژ مدل CAT.NO.1004 ساخت شرکت Universal برای عمل جداسازی در واکنش خنثی‌سازی دی‌متیل متیل فسفونات مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روش سل-ژل

ابتدا برای تهیه حلال، ۱۰۰ گرم از محلول آب و اتانول به نسبت وزنی ۵۰/۵۰ گرم تهیه شد. مقدار ۸۷ گرم از حلال تهیه شده داخل بوته چینی ریخته شد، سپس مقدار ۱/۵ گرم از نمک آلومینیوم نیترات با فرمول مولکولی $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ شیری به آن اضافه شد. محلول به منظور انحلال نمک‌ها همزده شد (در صورت نیاز برای انحلال نمک‌ها می‌توان از حرارت استفاده کرد). حدود ۸/۵ گرم پلی‌وینیل الکل به محلول اضافه شد. نمونه مورد نظر به مدت یک ساعت توسط یک همزن مغناطیسی ملایم همزده شد و در حین همزدن دما به تدریج افزایش یافت تا اینکه در نهایت در دمای 80°C محلول شروع به غلیان نمود. در این حالت، ژل کاملاً یکنواختی حاصل شد. ژل حاصل در دمای محیط سرد شده، سپس برای انجام عمل کلسیناسیون در کوره با دمای 600°C به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد.

۲-۳- رفع آلودگی شبه عامل خردلی 2-CEES بوسیله نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با نسبت مولی ۱:۴۰

تکنیک‌های GC و GC-MS

برای بررسی واکنش $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/2\text{-CEES}$ ، مقدار ۱۰ میکرولیتر از شبه عامل 2-CEES در ۵ میلی‌لیتر حلال هگزان حل گردیده و ۱۰ میکرولیتر استاندارد درونی تولوئن به آن افزوده شد. در ادامه ۰/۵ گرم از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به محلول اضافه و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شدند. پس از گذشت زمان‌های صفر، ۴ و ۱۰ ساعت بوسیله میکروسرنگ، ۱۰ میکرولیتر از محلول استخراج و به دستگاه‌های GC و GC-MS تزریق شد.

حضور ذرات بزرگتر در تصویر به علت آگلومره شدن ذرات کوچکتر پدید می‌آید. اندازه متوسط نانوذرات در تصویر SEM با نتایج محاسبه شده در الگوی پراش اشعه ایکس مطابقت دارد. طیف FTIR نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوسیله روش سل-ژل در دمای 600°C در شکل ۴ آورده شده است. همانگونه که از طیف مشخص است، دو پیک جذب پهن مشاهده شده در فرکانس‌های 3480 و 1637 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) و H-O-H آب جذب شده بر روی سطح نانوذرات می‌باشند. پیک‌های تشکیل شده در نواحی 2928 ، 1393 و 820 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای C-H و C-C ناشی از ناخالصی‌های آلی موجود در نمونه سنتر شده است. دو باند جذبی قوی تشکیل شده در نواحی عدد موجی 592 و 639 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای آلومینیوم-اکسیژن (Al-O) می‌باشند.

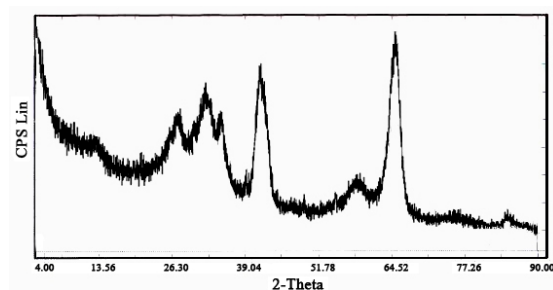
۲-۳- اندازه‌گیری میزان خنثی‌سازی و رفع آلودگی شبه عامل خردلی-۲-کلرو اتیل اتیل سولفید بوسیله نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با روش GC

برای بررسی واکنش رفع آلودگی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید به عنوان یک شبه عامل خردلی، عملکرد کاتالیستی نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای محیط ارزیابی شده و برنامه آن بوسیله آنالیز کروماتوگرافی گازی مورد مطالعه قرار گرفت. برای دستیابی به ماکزیمم رفع آلودگی، اثر زمان بر روی پیشرفت واکنش مورد ارزیابی قرار گرفته شد. برای بدست آوردن مقدار درصد شبه عامل خنثی شده باید نسبت سطح زیر پیک شبه عامل به استاندارد درونی تولوئن در هر مرحله تعیین شود. همانطور که از کروماتوگرام‌ها مشخص است، حلال هگزان، استاندارد درونی تولوئن و شبه عامل خردلی به ترتیب دارای زمان‌های بازداری $2/5$ ، $8/4$ و $10/6$ دقیقه می‌باشند. با توجه به کروماتوگرام‌ها واضح است که از پایین به بالا یک روند کاهشی در سطح زیر پیک شبه عامل 2-CEES نسبت به استاندارد درونی دیده می‌شود. کروماتوگرام‌ها و داده‌های حاصل از آن در هر مرحله به ترتیب در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است. نتایج این آنالیز در دمای محیط نشان می‌دهد که این نانوذرات عملکرد بالایی برای رفع

معادله دبای-شرر قابل محاسبه می‌باشد. این معادله را می‌توان به صورت زیر مطرح نمود:

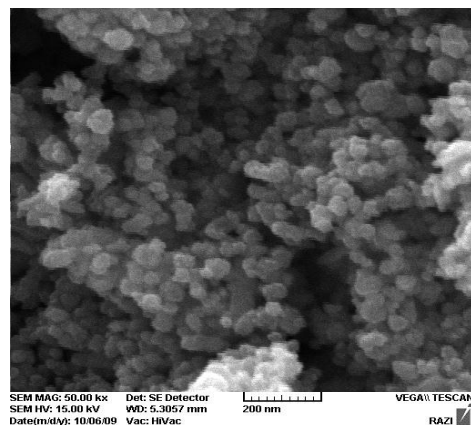
$$d = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

محاسبه اندازه کریستالی ذرات با استفاده از رابطه دبای-شرر نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات سنتر شده در حدود ۲۹ نانومتر می‌باشد. در این معادله، λ طول موج اشعه X مورد استفاده در دستگاه که معادل 0.154 نانومتر می‌باشد، θ زاویه پراش و β پهنای پیک در نصف ارتفاع آن می‌باشد که به صورت FWHM بیان می‌شود.

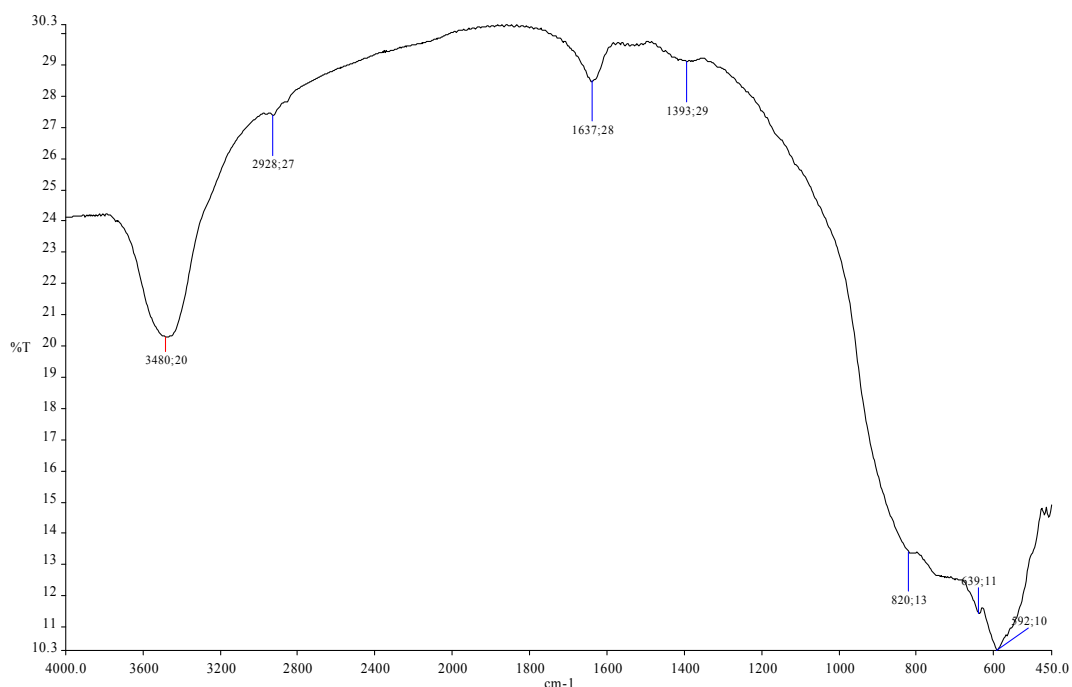


شکل ۲: الگوهای XRD نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

مورفولوژی نمونه نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ سنتر شده به روش سل-ژل بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی در دمای 600°C در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که از تصویر SEM مشخص است، مورفولوژی ذرات بیشتر به صورت کروی بوده و دارای اندازه‌های نانومتری یعنی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



شکل ۴: طیف FTIR نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

جدول ۱: داده‌های حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی برای واکنش شبه عامل 2-CEES با نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در زمان‌های مختلف.

نمونه	زمان (ساعت)	سطح زیر پیک تولوئن (۱)	سطح زیر پیک شبه عامل (۲)	نسبت سطح زیر پیک (۲/۱)	رفع آلودگی (%)
الف	صفر	۳۶۵۸۲۹	۲۸۴۷۷۳	۱/۲۸۴۶	صفر
ب	۴	۴۲۱۴۵۳	۱۱۳۵۹۷	۰/۲۶۹۵	۷۹/۰۳
ج	۱۰	۴۶۹۲۵۸	-	-	۱۰۰

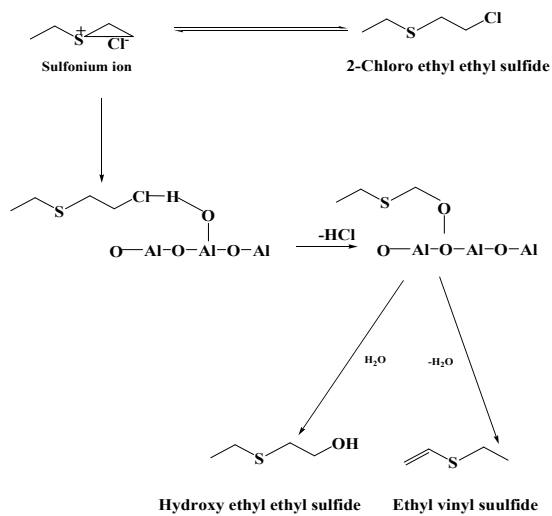
جدول ۲: داده‌های حاصل از ^{31}P NMR برای واکنش شبه عامل DMMP با نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در زمان‌های مختلف.

نمونه	زمان (ساعت)	انتگرال زیر پیک فسفریک اسید (۱)	انتگرال زیر پیک شبه عامل (۲)	نسبت سطح زیر پیک (۲/۱)	رفع آلودگی (%)
الف	صفر	۱/۰۰۰۰	۵/۱۷۷۲	۵/۱۷۷۲	صفر
ب	۱۰	۱/۰۰۰۰	۰/۱۶۷۰	۰/۱۶۷۰	۹۶/۷۷

نانوذرات (Al-OH)، شبه عامل بر روی آن جذب می‌شود. در این میان اتم کلر شبه عامل حذف خواهد شد که به این واکنش دهالوژناسیون گفته می‌شود. مرحله دوم شامل دو واکنش است، واکنش حذفی، که محصول حذفی آن اتیل وینیل سولفید می‌باشد و واکنش هیدرولیز، که محصول اصلی آن هیدروکسی اتیل اتیل سولفید خواهد بود. در واکنش حذفی حمله نوکلئوفیلی سایت‌های فعال اسیدی لوئیس (Al^{3+}) نانوذرات به اتم‌های کلر صورت گرفته که با حذف این اتم از شبه عامل و تشکیل بخش

آلودگی شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید را دارند، بطوریکه پس از ۱۰ ساعت، ۱۰۰ درصد از آن در تماس با نانوذرات در حلال هگزان خنثی‌سازی و رفع آلودگی می‌شود. مکانیسم پیشنهادی و شیمی نوکلئوفیلی این برهمکنش بطور کلی شامل ۲ مرحله می‌باشد، در مرحله اول، ابتدا واکنش نوآرایی شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید صورت گرفته که در نتیجه آن یون سولفونیوم تشکیل می‌گردد. سپس با حمله نوکلئوفیلی به گروه هیدروکسیل سایت‌های اسیدی برونشست روی سطح

همانطور که در طیف مشاهده می‌شود پیک ظاهر شده در زمان‌های بازداری بین ۱۱/۵ تا ۱۴ دقیقه به ترتیب مربوط به 2-CEES، EVS و HEES هستند. با توجه به الگوهای شکست داده شده، ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید با (۲۸، ۳۲، ۳۵، ۴۱، ۴۷، ۶۱، ۷۵، ۹۱، ۱۰۹ و $m/z=123$) و محصولات هیدرولیز هیدروکسی اتیل اتیل سولفید با (۲۸، ۴۵، ۴۷، ۶۱، ۷۵، ۸۱، ۸۹ و $m/z=106$) و حذفی اتیل وینیل سولفید با (۲۷، ۳۲، ۳۳، ۴۳، ۴۷، ۶۱، ۶۵ و ۷۱ و $m/z=88$) شناسایی شدند.

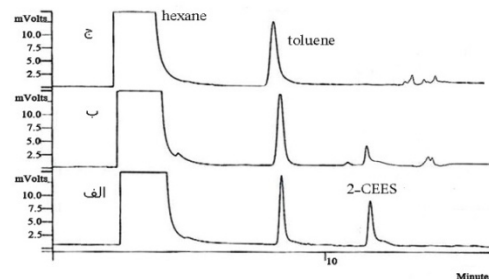


شکل ۷: مکانیسم پیشنهادی واکنش رفع آلودگی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید بر روی نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

۴-۳- بررسی میزان خنثی سازی و رفع آلودگی شبه عامل دی‌متیل متیل فسفونات بوسیله نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش ^{31}P NMR

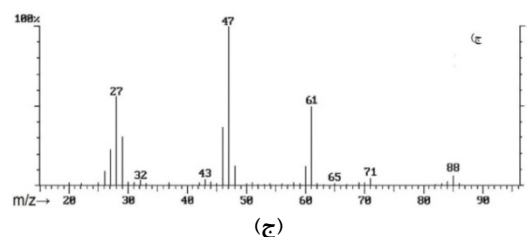
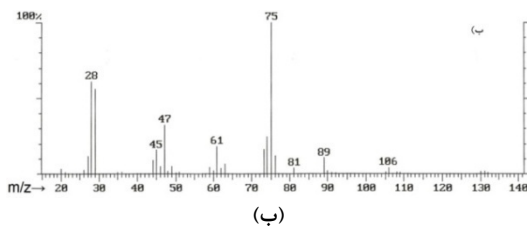
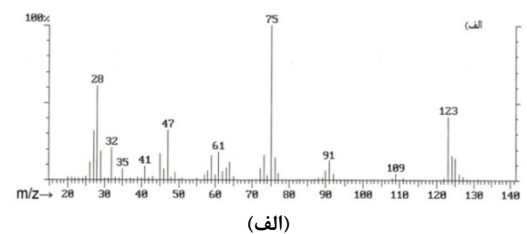
برای بررسی واکنش نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با شبه عامل عصبی دی‌متیل متیل فسفونات از روش ^{31}P NMR استفاده گردید. جابجایی شیمیایی در صفر و ۳۳ ppm به ترتیب مربوط به فسفریک اسید و دی‌متیل متیل فسفونات هستند. در این روش همانند روش کروماتوگرافی گازی، نسبت انتگرال زیر پیک شبه عامل به فسفریک اسید در دو زمان مشخص گرفته شد. طیف‌های ^{31}P NMR و داده‌های حاصل از آن در زمان‌های مختلف به ترتیب در شکل ۸ و جدول ۲ نشان شده است. همانطور که از طیف‌ها مشخص است با افزایش زمان از شروع واکنش سطح زیر پیک کاهش می‌یابد که نشان دهنده این است که شبه عامل

وینیلی همراه است و در واکنش هیدرولیز یا خروج اتم کلر از شبه عامل جای آن گروه هیدروکسید قرار می‌گیرد (شکل ۷).

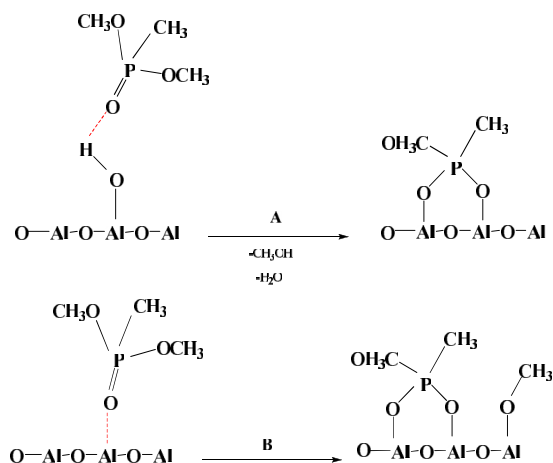


شکل ۵: کروماتوگرام‌های GC واکنش شبه عامل 2-CEES با نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در زمان‌های (الف) شروع واکنش، (ب) بعد از ۴ ساعت و (ج) بعد از ۱۰ ساعت.

۳-۳- شناسایی محصولات تخریبی واکنش 2-CEES بوسیله نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با روش GC-MS برای شناسایی محصولات حاصل از تخریب واکنش، از آن طیف GC-MS گرفته شد. در شکل ۶ طیف‌های جرمی و الگوی شکست آورده شده است.



شکل ۶: طیف‌های جرمی و الگوهای شکست، (الف) ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید، (ب) هیدروکسی اتیل اتیل سولفید و (ج) اتیل وینیل سولفید.



شکل ۹: مکانیسم پیشنهادی واکنش رفع آلودگی دی‌متیل متیل فسفونات بر روی نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

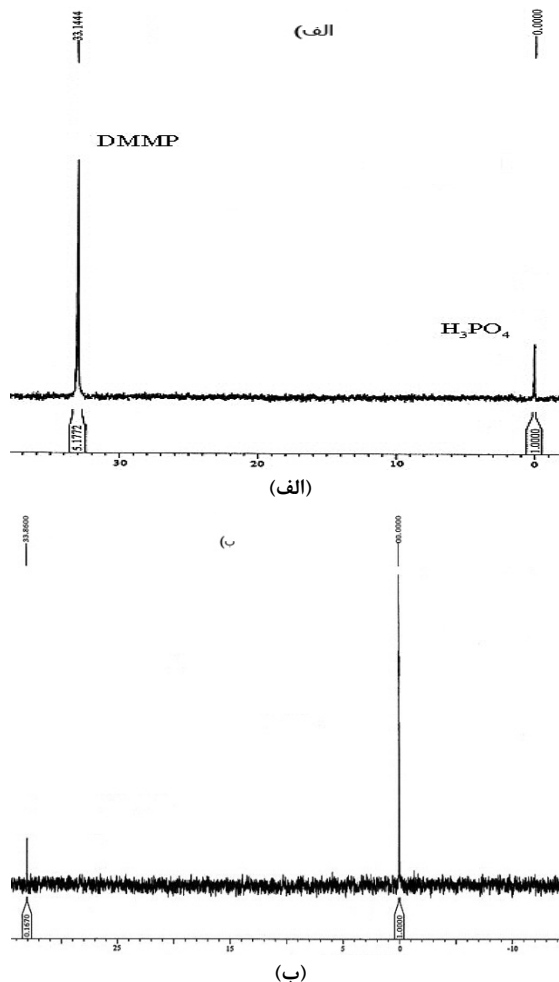
۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات کاتالیستی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوسیله روش سل-ژل و در حضور عامل پلی وینیل الکل سنتز شدند. سپس با استفاده از تکنیک‌های SEM، XRD و FTIR مورد شناسایی قرار گرفتند. در ادامه از این نانوذرات به عنوان کاتالیست در واکنش خنثی‌سازی شبه عوامل خردلی و عصبی ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید و دی‌متیل متیل فسفونات در زمان‌های مختلف استفاده گردید. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که این کاتالیست قادر است در دمای محیط بعد از ۱۰ ساعت، ۱۰۰ درصد از شبه عامل ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید را در حلال غیرقطبی هگزان خنثی‌سازی نماید. از طرفی این کاتالیست توانست شبه عامل دی‌متیل متیل فسفونات را همان مدت زمان و حلال به میزان ۹۷ درصد رفع آلودگی نماید.

مراجع

- [1] P.W. Bartram, G.W. Wagner, US Patent 6, 537, 382, 2003.
- [2] S.C. Stout, S.C. Larsen, V.H. Grassian, *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**, 2007, 77.
- [3] G.K. Prasad, *Journal of Scientific Indian Research*, **69**, 2010, 835.
- [4] G.W. Wagner, P.W. Bartram, O. Koper, K.J. Klabunde, *Journal of Physical Chemistry*, **103**, 1999, 3225.
- [5] T.L. Thompson, D.A. Panayotov, J.T. Yates, *Journal of Physical Chemistry*, **108**, 2004, 16825.
- [6] D.B. Mawhinney, J.A. Rossin, J.T. Kyates, *Langmuir*, **15**, 1999, 4789.

بوسیله نانوذرات جذب شده است، بطوریکه بعد از ۱۰ ساعت، ۹۷ درصد آن در حلال هگزان توسط این کاتالیست جذب و رفع آلودگی می‌شود.



شکل ۸: طیف‌های ^{31}P NMR واکنش دی‌متیل متیل فسفونات با نانوذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (الف) شروع واکنش و (ب) بعد از ۱۰ ساعت.

مکانیسم پیشنهادی و شیمی نوکلئوفیلی واکنش دی‌متیل متیل فسفونات با نانوذرات از دو مسیر انجام می‌شود. مسیر اول، تشکیل پیوند بین اتم اکسیژن و اتم فسفر شبه عامل که با حذف CH_3OH شبه عامل بر روی گروه‌های هیدروکسیلی سایت‌های اسیدی برونشده روی سطح نانوذرات (Al-OH) همراه است. مسیر دوم، در این مسیر با تشکیل پیوند میان اکسیژن شبه عامل و اتم‌های آلومینیوم سایت‌های فعال اسیدی لوئیس (Al^{3+}) نانوذرات، CH_3OH حذف و بر روی نانوذرات جذب خواهد شد (شکل ۹).

- [15] P.P. Sarangi, B. Naik, N.N. Ghosh, *Powder Technology*, **192**, 2009, 245.
- [16] W. Jin, B.T. Dong, W. Chen, C.X. Zhao, L.Q. Mai, Y. Dai, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **145**, 2010, 211.
- [17] T.H. Mahato, B. Singh, A.K. Srivastava, G.K. Prasad, A.R. Srivastava, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 2011, 1890.
- [18] P.V. Ramacharyulu, G.K. Prasad, J.P. Kumar, K. Ganesan, B. Singh, K.K. Dwivedi, *Advanced Materials Letters*, **32**, 2013, 1118.
- [19] P.V. Ramacharyulu, J.P. Kumar, G.K. Prasad, G.P. Kumar, K. Dwivedi, *Advanced Porous Materials*, **1**, 2013, 1.
- [20] V.B. Raj, H. Singh, A.T. Nimal, M.U. Sharma, V. Gupta, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **178**, 2013, 636.
- [21] P. Xu, S. Guo, H. Yu, X. Li, *Small Jun.*, **10**, 2014, 12.
- [22] M.R. Karim, M.A. Rahman, M.A. Miah, H. Ahmad, M. Yanagisawa, *The Open Colloid Science Journal*, **4**, 2011, 32.
- [23] R. Rodica, A. Ecaterina, G. Cristina, S.V. Bogdan, *U.P.B. Sci. Bull.*, **73**, 2011, 68.
- [7] L. Osterlund, V. Stengl, A. Mattsson, S. Bakardjieva, P.O. Andersson, F. Oplustil, *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 2009, 194.
- [8] D.A. Panayotov, J.T. Yates, *Journal of Physical Chemistry*, **107**, 2003, 10560.
- [9] A.V. Vorontsov, C. Lion, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, **220**, 2003, 414.
- [10] A. Kleinhammes, G.W. Wagner, H. Kulkarni, Y. Jia, Q. Zhang, L.C. Qin, Y. Wu, *Chemical Physics Letters*, **85**, 2005, 411.
- [11] A. Saxena, A.K. Srivastava, A. Sharma, B. Singh, *Journal of Hazardous Materials*, **3**, 2009, 112.
- [12] J.R. Morris, D.A. Panayotov, *Journal of Physical Chemistry*, **113**, 2009, 15684.
- [13] F. Wang, Y. Meng, H. Zhiyuan, L.K. Zhang, *US National Library of Medicine National Institutes of Health*, **12**, 2012, 4594.
- [14] E. Darezereshki, M. Ranjbar, F. Bakhtiari, *Journal of Alloys and Compounds*, **502**, 2010, 257.