



Research Article

Green Synthesis of Copper/Silica gel/Cellulose acetate/Acrylic acid Nanocomposite Hydrogel as a Novel Bio-nanosorbent and Investigation of its Application in Removing Benomyl Fungicide from Aqueous Environments

Mohammad-Javad Feizipour[✉], Nahid Rastakhiz^{*✉}, Hamideh Asadollahzadeh[✉],
Dadkhoda Ghazanfari[✉]

Department of Chemistry, Ke.C, Islamic Azad University, Kerman, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 03/Dec/2025

Revised: 24/Jun/2026

Accepted: 07/Jul/2026

Keywords:

Hydrogel,
Nanocomposite,
Adsorbent,
Green synthesis,
Fungicide.

ABSTRACT

Today, the widespread use of some fungicides, such as benomyl, in agriculture has led to serious environmental problems, and providing a solution to eliminate these substances seems essential. Nanocomposite hydrogels have many uses in the environmental field as effective adsorbents for removing pollutants. Also, recently, researchers have drawn attention to the use of green synthesis methods of nanoparticles using plant extracts due to their environmental compatibility. In this research work, copper nanoparticles were produced using a green synthesis method using a Frasion plant extract and placed in a copper/silica gel/cellulose acetate/acrylic acid nanocomposite hydrogel substrate as a new adsorbent. Then, the effect of this adsorbent on the removal of benomyl fungicide and the effect of effective variables on adsorption including pH, contact time, amount of adsorbent and adsorbate in this process were investigated. Analysis of the composition structure showed that copper nanoparticles were effectively stabilized in the nanocomposite hydrogel substrate and the average diameter of the nanoparticles was about 35 nm. Also, the results of the adsorption experiment using nano-sorbent showed that the maximum adsorption rate for benomyl removal was achieved at pH=7 and with an amount of 2 g/L of adsorbent. Therefore, it can be concluded that the produced nanocomposite, due to the presence of copper nanoparticles and high porosity, can increase the adsorption capacity of agricultural pesticides.

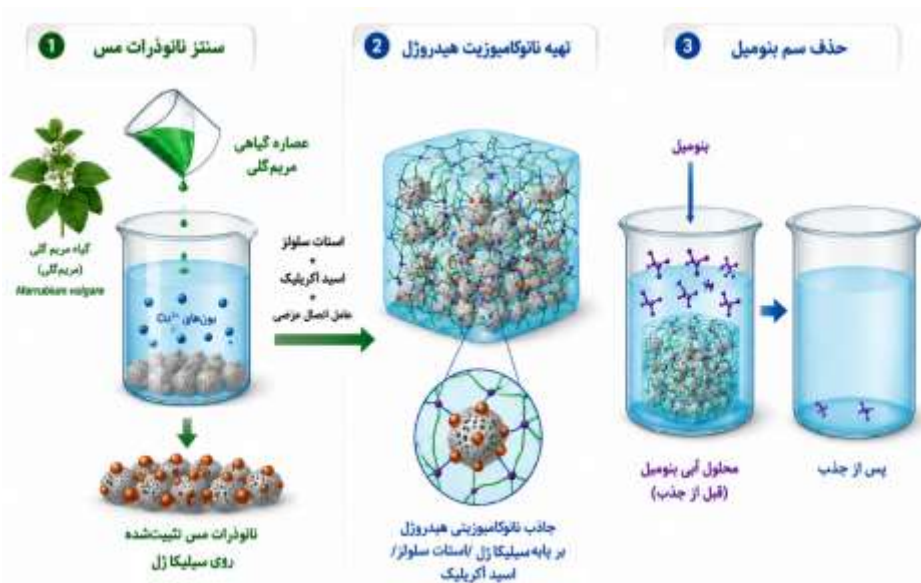
DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.39154.2394>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: nrastakhiz@iau.ac.ir

How to cite this article: Feizipour, M. j., Rastakhiz, N., Asadollahzadeh, H., & Ghazanfari, D. (2026). Green Synthesis of Copper/Silica gel/Cellulose acetate/Acrylic acid Nanocomposite Hydrogel as a Novel Bio-nanosorbent and Investigation of its Application in Removing Benomyl Fungicide from Aqueous Environments, *Applied Chemistry Today*, 21(79), 27-48. (in Persian)



طرح شماتیکی سنتز سبز هیدروژل نانو کامپوزیتی جدید و بررسی عملکرد آن در حذف قارچ کش بنومیل از محیط های آبی

مقاله علمی پژوهشی

سنتز سبز هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/ استات سلولز/اکریلیک اسید به

عنوان یک نانوجاذب زیستی جدید و بررسی عملکرد آن در حذف قارچ کش بنومیل از

محیط های آبی

محمد جواد فیضی پور، ناهید رستاخیز^{*}، حمیده اسدالله زاده، دادخداغضنفری

گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

چکیده	اطلاعات مقاله
امروزه کاربرد گسترده برخی قارچ کش ها نظیر بنومیل در کشاورزی منجر به مشکلات جدی زیست محیطی شده و ارائه راه حلی برای حذف این مواد ضروری به نظر می رسد. هیدروژل های نانو کامپوزیتی به عنوان جاذب های موثر در حذف آلاینده ها، در حوزه محیط زیست استفاده های زیادی دارند. همچنین، اخیراً توجه پژوهشگران به استفاده از روش های سنتز سبز نانوذرات با بهره گیری از عصاره های گیاهی جلب شده است. در این کار تحقیقاتی، نانوذرات مس با استفاده از عصاره گیاه فراسیون به روش سنتز سبز تولید شده و در بستر هیدروژل های نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید به عنوان یک جاذب جدید قرار داده شدند. سپس تأثیر این جاذب در حذف قارچ کش بنومیل و اثر متغیرهای مؤثر بر جذب شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و جذب شونده در این فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ساختار ترکیب نشان داد که نانوذرات مس به طور مؤثری در بستر هیدروژل های نانو کامپوزیتی تثبیت شده اند و میانگین قطر نانوذرات حدود ۳۵ نانومتر است. همچنین نتایج آزمایش جذب با استفاده از نانو جاذب نشان داد که حداکثر میزان جذب برای حذف بنومیل در pH=7 و با مقدار ۲ گرم بر لیتر جاذب انجام می شود. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که نانوکامپوزیت تولید شده به دلیل وجود نانوذرات مس و تخلخل زیاد، می تواند ظرفیت جذب سموم کشاورزی را افزایش دهد.	دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۱۲ بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۰۳ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۱۶
کلمات کلیدی:	
هیدروژل، نانو کامپوزیت، جاذب، سنتز سبز، قارچ کش.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.39154.2394>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

محیط زیست و منابع طبیعی جزو سرمایه های اصلی هر کشور به شمار می آیند و بستر حیات و بقای تمامی موجودات زنده، از جمله انسان، را فراهم می آورد. امروزه، با رشد فزاینده جمعیت جهانی و پیشرفت های چشمگیر در حوزه فناوری و صنعت و ورود انواع مواد شیمیایی به محیط زیست فشار مضاعفی بر منابع طبیعی وارد آمده و چالش های زیست محیطی گوناگونی بروز کرده است [۱، ۲].

با توجه به گسترش استفاده از زیست کش ها در بخش های کشاورزی و صنعتی، حضور این ترکیبات در منابع آبی به یکی از نگرانی های مهم زیست محیطی تبدیل شده است. مهم ترین زیست کش های مورد استفاده شامل قارچ کش ها، حشره کش ها و علف کش ها هستند که به دلیل پایداری نسبی و قابلیت انتقال در محیط های آبی می توانند اثرات نامطلوبی بر اکوسیستم و سلامت انسان داشته باشند. مطالعات اخیر نیز بر لزوم پایش و حذف زیست کش ها از محیط های آبی تأکید کرده اند؛ برای نمونه، پژوهشی در سال ۲۰۲۶ به بررسی کاربرد ترکیبات شیمیایی در کنترل عوامل زیستی در سیستم های صنعتی پرداخته است [۳]. این موضوع اهمیت توسعه روش های کارآمد برای حذف زیست کش ها از آب را بیش از پیش نشان می دهد. رفع این تأثیرات منفی، نیازمند تمرکز بر شیمی سبز و رویکردهای پایدار برای کاهش یا حذف مواد مضر در فرآیندهای تولید است [۴، ۵].

مواد شیمیایی در کشاورزی نقش بسیار مهم و گسترده ای دارند و به بهبود بهره وری، کیفیت و پایداری محصولات کشاورزی کمک می کنند. انواع سموم و افت کش ها جهت کنترل آفات و رشد مناسب گیاهان در کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرند [۶].

با وجود نقش مثبت این مواد در تولیدات کشاورزی، بخش قابل توجهی از این مواد به دلایل مختلفی مانند روش های مصرف نامناسب، بارندگی و نفوذ به خاک، وارد محیط خاک می شوند و می توانند موجب برهم خوردن تعادل اکولوژیک خاک و آسیب به محیط زیست شوند. در این میان بسیاری از قارچ کش ها به ویژه انواع مقاوم و دارای پایداری بالا مانند تریازول ها، دیکاربامات ها و کلرینه ها، پس از مصرف تا مدت های طولانی می توانند به شکل فعال یا نیمه فعال در خاک باقی بمانند. قارچ کش های با پایداری بالا و حلالیت زیاد ممکن است طی بارندگی یا آبیاری به لایه های پایین تر خاک نفوذ کرده و وارد آب های زیرزمینی شوند. این پدیده موجب آلودگی منابع آبی و تهدید سلامت انسان و سایر موجودات زنده می گردد .

استفاده از قارچ کش ها علاوه بر تاثیر بر قارچ های بیماری زای خاک، بر جمعیت میکروارگانیسم های مفید خاک مانند باکتری ها، اکتینومیسیت ها و قارچ های تجزیه کننده مواد آلی نیز اثر منفی دارند. کاهش جمعیت این ارگانیسم ها باعث افت کیفیت خاک، کاهش حاصلخیزی، اختلال در چرخه مواد غذایی و کاهش جذب عناصر توسط ریشه گیاهان می شود [۷، ۸].

با توجه به آسیب‌های جدی قارچ‌کش‌ها بر انسان و محیط زیست، استفاده از تکنولوژی‌ها و روش‌های جدید در حذف این ترکیبات از آب بسیار مهم و حیاتی است [۹].

بنومیل یک قارچ‌کش سیستمیک از خانواده بنزیمیدازول‌ها با وزن مولکولی ۲۹۰ گرم بر مول است که نخستین بار در سال ۱۹۶۸ معرفی شد. این ترکیب به دلیل دارا بودن خواص پیشگیری‌کننده و درمانی، جایگاه ویژه‌ای در مدیریت بیماری‌های قارچی زراعی، باغی و گلخانه‌ای یافته است. بنومیل که غالباً در قالب پودر عرضه می‌شود، با اختلال در تشکیل میکروتوبول‌ها و مهار تقسیم سلولی، فعالیت قارچ‌های آسکومیست و ناقص از جمله عوامل لکه سیاه، سفیدک حقیقی و فوزاریوم را متوقف می‌سازد. اثربخشی این سم عمدتاً ناشی از تبدیل سریع آن به متابولیت فعال "کاربندازیم" است که با نفوذ به سلول‌های هدف، رشد سلولی قارچ را مختل می‌کند. علی‌رغم سمیت پایین برای پستانداران، بنومیل به دلیل نیمه‌عمر نسبتاً طولانی در خاک (چند ماه تا یک سال) و تمایل بالا به جذب سطحی، پایداری قابل توجهی در محیط زیست دارد. اگرچه قابلیت حرکت درون گیاهی، این سم را به ابزاری کارآمد در کنترل پوسیدگی‌های ریشه و طوقه تبدیل کرده است، اما استفاده مکرر از آن ریسک ایجاد مقاومت در سویه‌های قارچی را به همراه دارد. در نهایت، خطرات ناشی از باقی‌مانده‌های سمی بنومیل در اکوسیستم‌های آبی، توسعه راهکارهای نوین و کارآمد جهت حذف کامل این ترکیب از منابع آب را به یک اولویت مهم زیست‌محیطی تبدیل کرده است [۱۰، ۱۱].

امروزه روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها مود استفاده قرار می‌گیرد که به سه دسته‌ی عمده (فیزیکی، شیمیایی و زیستی) تقسیم‌بندی می‌شوند. هر یک از این روشها بر اساس نوع آلاینده و شرایط محیطی، می‌توانند به صورت مجزا یا ترکیبی مورد استفاده قرار گیرند. روش فیزیکی شامل استفاده از انواع غشاهای متخلخل (مانند میکرو، اولترا و نانو فیلترها) یا صافی‌های ماسه‌ای به منظور حذف ذرات معلق، میکروارگانیسم‌ها و برخی ترکیبات آلی است. در حالیکه در روشهای شیمیایی، با انجام واکنش‌های شیمیایی، ساختار و ماهیت آلاینده‌ها دستخوش تغییر شده و به آسانی از آب جدا می‌شود. روش‌های زیستی حذف آلاینده‌ها نیز مبتنی بر استفاده از انواع میکروارگانیسم‌ها برای تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی می‌باشند که نسبت به دو روش دیگر سازگاری بیشتری با محیط زیست دارد [۱۲].

با وجود تنوع روش‌های حذف آلاینده برخی از این روشها نیازمند تجهیزات خاص بوده که محدودیت‌هایی در کاربرد این روش‌ها ایجاد می‌کند. لذا ارائه روشهای جدید در حذف آلاینده‌ها ضروری به نظر میرسد. در سالهای اخیر پیشرفت‌های نوین در حوزه فناوری نانو از جمله نانو کامپوزیت‌های پلیمری، نقش موثری در حذف آلاینده‌های خاص، به ویژه آلاینده‌های کشاورزی، داشته اند. یک گروه از نانو کامپوزیت‌ها جدید که در سالهای اخیر طراحی و تولید شده اند هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی هستند [۱۳]. هیدروژل‌ها دسته‌ای از مواد پلیمری سه‌بعدی هستند که به دلیل توانایی خارق‌العاده خود در جذب و نگهداری حجم قابل توجهی از آب یا محلول‌های آبی، در دهه‌های اخیر توجه گسترده‌ای را در زمینه‌های علمی و صنعتی مختلف به خود جلب کرده‌اند. این

مواد، که اغلب از شبکه درهم تنیده‌ای از زنجیره‌های پلیمری تشکیل شده‌اند، قادرند تا صدها برابر وزن خشک خود آب جذب کنند، در حالی که ساختار فیزیکی یکپارچه و خود را حفظ می‌کنند. مواد پلیمری به کار رفته در این هیدروژل ها می‌توانند از منابع مختلفی منشأ بگیرند. گروهی از این پلیمرها از منابع طبیعی مانند سلولز، نشاسته، کیتین، کلاژن، هیالورونیک اسید و آلژینات به دست می‌آیند. سلولز و مشتقات آن از جمله استات سلولز ترکیبات زیستی پرکاربردی هستند که مقاومت شیمیایی بسیار بالایی در اسیدهای ضعیف ارگانیک و غیر ارگانیک و هیدروکربن ها و موارد مشابه دارند و برای ساخت فیلترها و جاذب ها بسیار مناسب هستند.

علاوه بر مواد پلیمری به کار رفته در زمینه نانو کامپوزیت ها، انواع نانو مواد به عنوان افزودنی به بستر پلیمری افزوده می‌شوند. نانو مواد به دلیل داشتن سطح تماس زیاد و فعالیت بالا می‌توانند عملکردهای موثری در جذب، تجزیه یا حذف آلاینده‌ها از خود نشان دهند. یکی از نانوذرات فلزی پرکاربرد نانوذرات مس هستند که به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و زیستی خود، جایگاه مهمی در عرصه‌های مختلف فناوری، کشاورزی و محیط زیست یافته‌اند. نانوذرات مس به طور گسترده به عنوان عامل ضدباکتری در پلیمرها، پارچه‌ها، رنگ‌ها و بسته‌بندی‌های مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین کارایی این نانوذرات در حذف برخی آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴، ۱۵].

برای تولید نانومواد با خصوصیات مطلوب، روش‌های سنتزی متعددی توسعه یافته است که به طور عمده به دو دسته کلی روش‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. هر روش مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارد و پژوهش‌ها در جهت بهینه‌سازی، افزایش بازده و سازگاری زیست‌محیطی این روش‌ها ادامه دارد [۱۶، ۱۷]. اخیراً سنتز سبز نانوذرات به عنوان رویکردی نوین، سازگار با محیط زیست و پایدار در تولید نانومواد مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. برخلاف روش‌های شیمیایی و فیزیکی سنتی که اغلب با مصرف انرژی بالا، استفاده از مواد شیمیایی سمی و تولید آلاینده‌های زیست‌محیطی همراه‌اند، روش‌های سبز از منابع زیستی همچون گیاهان، باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها بهره می‌برند و بر اصل توسعه پایدار استوارند. در سالهای اخیر انواع عصاره‌های گیاهی مانند عصاره میوه ها و گیاهان بومی در سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این فرآیند، عصاره‌های گیاهی یا متابولیت‌های زیستی به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده استفاده شده و یون‌های فلزی را به نانوذرات فلزی یا اکسید تبدیل می‌کنند [۱۸، ۱۹]. با توجه به تنوع گسترده گیاهان دارویی، پتانسیل بسیاری از عصاره‌های گیاهی در سنتز سبز نانوذرات همچنان ناشناخته باقی مانده است. گیاه فراسیون یا گندنای کوهی با نام علمی *Marrubium vulgare L.*، از خانواده نعنائیان (Lamiaceae)، گیاهی علفی، پایا و پوشیده از کرک‌های پنبه‌ای است که در مناطق وسیعی از اروپا، شمال آفریقا و آسیا، از جمله اکثر نقاط ایران (شمال، شمال شرق و مناطق مرکزی) می‌روید. اگرچه این گیاه به واسطه ترکیبات ثانویه ارزشمند، کاربرد وسیعی در طب سنتی دارد، اما قابلیت‌های اندام‌های هوایی آن (برگ و گل)

در فرآیند تهیه و پایداری سازی نانوذرات به طور کامل مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا استفاده از عصاره این گیاه به عنوان یک عامل کاهنده زیستی (Bioreductant) می تواند راهکاری نوین در تولید نانوذرات دوستدار محیط زیست باشد

این گیاه شامل طیف زیادی از ترکیبات آلی نظیر دی ترپن های تلخ، تانن ها، فلاونوئیدها و اسانس می باشد که به عنوان عوامل احیا کننده و پایدار کننده باعث تشکیل نانوذرات فلزی در محیط میشوند. مزیت تولید نانوذرات به روش سبز در این تحقیق، زیست سازگاری، ایمنی، هزینه پایین و نیز کنترل اندازه ذرات است که در مقالات دیگر نیز به آن اشاره شده است [۲۰].

در این کار تحقیقاتی، نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل با استفاده از عصاره گیاه فراسیون به روش سنتز سبز تولید شده و در بستر هیدروژل های نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/ استات سلولز / اکریلیک اسید به عنوان یک جاذب جدید قرار داده شدند. همچنین کاربرد این نانوکامپوزیت در حذف یک نمونه قارچ کش به نام بنومیل مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل استات سلولز با وزن مولکولی ۳۰۰۰۰، اکریلیک اسید، متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات، نیترات مس و همچنین حلال متانول و استن با درجه خلوص ۹۵ درصد، از شرکت مرک آلمان تهیه شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. پودر سیلیکاژل از شرکت قطران شیمی و قارچ کش بنومیل از فروشگاه اینترنتی سموم سرا تهیه شد.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

در این پژوهش از تجهیزات آزمایشگاهی مختلفی برای انجام مراحل سنتز، جداسازی و مشخصه یابی نمونه ها استفاده شد. جداسازی رسوبات با استفاده از سانتریفیوژ آزمایشگاهی کاسه بزرگ (مدل HB 207، ساخت شرکت شیماز، ایران) (با حداکثر سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه (rpm) انجام گرفت. بررسی مورفولوژی و ساختار سطحی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Mira 3-TESCAN، مجهز به سامانه پردازش تصویر و نرم افزار Image-J 1.46r (ساخت ایالات متحده آمریکا) انجام شد. شناسایی گروه های عاملی موجود در ساختار نمونه ها توسط دستگاه طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ساخت شرکت JASCO (ژاپن) با قابلیت اندازه گیری در محدوده عدد موجی ۳۵۰ تا ۷۸۰۰ cm^{-1} صورت گرفت. همچنین، بررسی ساختار بلوری نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW3040 انجام شد. اندازه گیری غلظت محلول ها و بررسی میزان جذب قارچ کش بنومیل نیز با استفاده از دستگاه طیفسنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل ۱۹۰۰ ساخت شرکت Shimadzu انجام گرفت.

۲-۳- تهیه عصاره گیاهی

گیاه فراسیون با نام علمی *Marrubium vulgare* جمع‌آوری شده از مناطق کوهستانی اطراف کرمان، توسط متخصصین گیاه‌شناس دانشگاه شهید باهنر کرمان شناسایی و مورد تأیید قرار گرفت. سپس برگهای تازه گیاه با آب مقطر به خوبی شسته شده و به مدت یک هفته در دمای اتاق به دور از نور مستقیم خورشید خشک شدند. برگهای خشک شده، توسط آسیاب برقی به صورت پودر درآمده و عصاره‌گیری از آنها، به وسیله حلال متانول ۸۰٪ با همزدن مخلوط در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. محلول به دست آمده توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲، صاف شد و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت، عصاره به دست آمده در شیشه‌های استریل و برای استفاده‌های بعدی در یخچال با دمای تقریبی ۴- درجه سلسیوس نگهداری شد.

۲-۴- سنتز سبز نانو ذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل با استفاده از عصاره گیاه فراسیون

به منظور سنتز نانو ذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل، از عصاره برگ گیاه فراسیون استفاده شد. این روش بر اساس بررسی و مطالعه روش‌های گزارش شده در مطالعات پیشین در زمینه سنتز سبز نانوذرات فلزی انتخاب و با اصلاحاتی متناسب با شرایط این پژوهش انجام شد [۲۱]. در این تحقیق ابتدا ۲ گرم از پودر سیلیکاژل در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر از محلول نیترات مس ۵/۰ مولار در ظرف وارد شد. سپس ۲۰ میلی لیتر از عصاره گیاه فراسیون به دست آمده به محیط اضافه شد و سپس بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به آرامی هم‌زده شد. تشکیل سوسپانسیون سیاه رنگ در محیط نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس بر روی سطح سیلیکاژل است. بعد از ته‌نشین شدن رسوبات، نمونه در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شد تا رسوبات کاملاً جدا شوند. رسوب به دست آمده به مدت دو ساعت در آون با دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا کاملاً خشک شوند.

۲-۵- تهیه هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/ استات سلولز / آکریلیک اسید

در این تحقیق از روش پلیمر شدن محلولی که رایج ترین روش تولید پلیمرهاست برای تولید هیدروژل استفاده می‌شود. مونومر آکریلیک اسید به دلیل داشتن پیوند دوگانه به عنوان یک مونومر وینیلی و پلیمر استات سلولز به عنوان یک پلیمر زیست سازگار و دوستدار محیط زیست به منظور افزایش زیست سازگاری این هیدروژل مورد استفاده قرار میگیرند. همچنین بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه ساز و امونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر در این واکنش مورد استفاده قرار میگیرند. نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل نیز همراه با مواد اولیه به ظرف واکنش اضافه میشوند تا در حین انجام واکنش در داخل زمینه هیدروژل جای بگیرند. دمای مورد نیاز برای انجام واکنش نیز از طریق حمام آب گرم فراهم میشود. بعد از پایان واکنش توده ژلی شکل تشکیل میشود که خشک شده و برای آنالیز و شناسایی مورد بررسی قرار میگیرد.

این روش بر اساس بررسی و مطالعه روش‌های گزارش شده در مطالعات پیشین در زمینه تهیه هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی و با اصلاحاتی متناسب با شرایط این تحقیق انجام شد [۲۲]. در این روش، ابتدا یک گرم استات سلولز در ۲۰ میلی لیتر حلال استون حل شد. سپس ۲۰ میلی لیتر آکرلیک اسید در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به همراه ۰/۳ گرم متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه ساز و ۰/۲ گرم آمونیوم پر سولفات به عنوان آغازگر به محلول استات سلولز اضافه شد. سپس ۰/۲ گرم نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل به محلول به دست آمده اضافه شد. محلول در حمام آب گرم در دمای ۶۰-۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا مخلوط به آرامی سفت و ژلی شود. سپس نمونه ژل به دست آمده به تکه های کوچکتر تقسیم شده و در آون در دمای حدود ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. نمونه نهایی پودر شد و در جای خشک و دور از رطوبت نگهداری شد تا در آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۶- مشخصه یابی هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/ استات سلولز / آکرلیک اسید

به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار سطحی هیدروژل نانو کامپوزیتی تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. این تکنیک با بهره گیری از پرتو الکترونی، تصاویر با بزرگنمایی بالا از سطح نمونه فراهم می کند و امکان ارزیابی شکل ذرات، توزیع اجزا و ویژگی های سطحی جاذب را فراهم می سازد [۲۳].

شناسایی گروه های عاملی موجود در ساختار نانو کامپوزیت با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. این آزمون بر پایه جذب تابش مادون قرمز توسط پیوندهای شیمیایی بوده و اطلاعاتی درباره نوع گروه های عاملی و برهم کنش های احتمالی بین اجزای سازنده جاذب ارائه می دهد.

به منظور تعیین ساختار بلوری و شناسایی فازهای موجود، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش به دست آمده بیانگر فازهای تشکیل دهنده و میزان بلورینگی مواد هستند.

همچنین، تغییرات غلظت قارچ کش بنومیل در محلول های آبی و میزان جذب آن توسط جاذب سنتز شده با استفاده از طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) اندازه گیری شد. این روش بر اساس اندازه گیری جذب نور در طول موج مشخص انجام شده و برای تعیین غلظت آلاینده و محاسبه راندمان حذف به کار می رود.

۲-۷- تست تورم هیدروژل

در این تحقیق از روش وزنی برای بررسی و مقایسه میزان تورم هیدروژل نانو کامپوزیتی استفاده شد. بدین منظور مقدار جذب آب نمونه هیدروژلی که در ابتدا خشک است در یک دوره ای از زمان اندازه گیری می شود تا حداکثر تورم حاصل گردد. میزان تورم هیدروژل از رابطه شماره ۱ به دست می آید:

$$1. \quad DS (\%) = \frac{Ww - Wd}{Wd} \times 100$$

که W_d جرم ژل متورم و W_d جرم ژل خشک است.

۲-۸- مطالعات جذبی جهت بررسی کارایی هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل / استات سلولز / اکریلیک اسید

جهت انجام مطالعات جذبی حذف قارچ کش بنومیل توسط هیدروژل نانو کامپوزیتی، ابتدا طول موج بیشترین جذب مربوط به قارچ کش بنومیل مشخص شد. بدین منظور محلولی با غلظت ۲۰۰ ppm از قارچ کش بنومیل تهیه شد و جذب آن توسط دستگاه طیف سنج ماورا بنفش/مرئی قرائت شد. بیشترین جذب محلول در طول موج ۲۹۰ نانومتر مشاهده شد که با اطلاعات مندرج در مقالات مطابقت دارد [۲۴].

مطالعات جذبی جهت بررسی کارایی هیدروژل نانو کامپوزیتی با استفاده از مقدار مشخصی از نانو کامپوزیت تهیه شده که در تماس با محلول قارچ کش بنومیل قرار داشت، انجام شد و برای بدست آوردن پارامترهای بهینه جذب ترکیب قارچ کش بنومیل، از قبیل pH، مقدار جاذب و زمان تماس هر بار یکی از این عوامل مؤثر در جذب را تغییر داده و با ثابت نگه داشتن بقیه فاکتورها، مقدار بهینه جذب تعیین شد. جهت محاسبه درصد جذب از رابطه زیر استفاده شد:

$$\text{درصد جذب} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

در این رابطه، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی قارچ کش بنومیل را بعد از مدت زمان معین t نشان می‌دهد.

برای مطالعه اثر pH بر میزان جذب قارچ کش بنومیل توسط هیدروژل نانو کامپوزیتی، محلول‌هایی از قارچ کش بنومیل با غلظت ۱۰۰ ppm در pH های مختلف (۳ تا ۱۱) تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول‌های سود ۰/۱ مولار و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار استفاده شد. به ۱۰۰ میلی لیتر از هر یک از این محلول‌ها ۰/۳ g جاذب اضافه و به مدت ۱۰۰ دقیقه توسط همزن در دمای محیط همزده شد. جذب محلول در فواصل زمانی معین جهت تعیین غلظت قارچ کش بنومیل با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۹۰ نانومتر مطالعه شد.

به منظور بهینه سازی مقدار جاذب، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از محلول قارچ کش بنومیل با غلظت ۱۰۰ ppm در ۵ بشر ریخته شد و مقادیر مختلف از جاذب (به ترتیب ۰/۱ تا ۰/۵ گرم) به محلول اضافه شد و به مدت ۱۰۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس جاذب واکنش توسط سانتریفیوژ جدا شد و جذب محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت قارچ کش بنومیل با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۹۰ نانومتر مطالعه شد.

به منظور بررسی زمان بهینه جذب قارچ کش بنومیل بر روی جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ ppm قارچ کش بنومیل به مقدار مشخصی از جاذب (۰/۳ گرم) در pH=7 اضافه شد و پس از قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی در زمان‌های متفاوت (۲۰ تا ۱۰۰ دقیقه) جاذب واکنش توسط سانتریفیوژ جدا شد و جذب محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت قارچ کش بنومیل با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۹۰ نانومتر مطالعه شد.

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه قارچ کش بنومیل بر میزان جذب توسط جاذب، محلول هایی با غلظت های ppm ۵۰ تا ppm ۲۰۰ نسبت به قارچ کش بنومیل در pH=7 تهیه شد. به ۱۰۰ mL از این محلول ها به طور جداگانه مقدار ۰/۳ گرم از جاذب نانو کامپوزیتی اضافه و به مدت ۱۰۰ دقیقه بوسیله هم زن مکانیکی هم زده شد. سپس هیدروژل نانو کامپوزیتی از محلول جدا و محلول صاف شده برای تعیین مقدار قارچ کش بنومیل باقیمانده مورد اندازه گیری قرار گرفت.

۲-۹- بازیابی نانو کامپوزیت

در این تحقیق به منظور بررسی کارایی هیدروژل نانو کامپوزیتی، امکان بازیابی و استفاده مجدد آن پس از ۵ نوبت آزمایش بررسی شد. بدین منظور جهت واجذب قارچ کش بنومیل جذب شده بر روی هیدروژل نانو کامپوزیتی پس از هر نوبت استفاده، نمونه جاذب به مدت ۲ ساعت در اتانول ۹۵ درصد و در دمای محیط قرار داده شد. سپس جاذب جداسازی شد و پس از شستشو با استن و آب مقطر و خشک کردن مجددا جهت حذف قارچ کش بنومیل مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۱۰- ارزیابی با نمونه حقیقی شبیه سازی شده

به منظور ارزیابی کارایی نانوجاذب سنتز شده در شرایط نزدیک به نمونه های واقعی، آزمایش ها بر روی نمونه آب حقیقی شبیه سازی شده انجام شد. بدین منظور، نمونه آب شهری جمع آوری و پس از صاف سازی اولیه برای حذف ذرات معلق، به عنوان ماتریس زمینه مورد استفاده قرار گرفت. سپس مقدار مشخصی از قارچ کش بنومیل به نمونه افزوده شد تا محلولی با غلظت معلوم تهیه گردد. فرآیند جذب تحت شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش های قبلی (pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما) انجام شد. پس از پایان زمان تماس، نمونه ها سانتریفیوژ شده و محلول رویی جهت اندازه گیری غلظت باقی مانده بنومیل با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد آنالیز قرار گرفت. سپس درصد حذف بنومیل در نمونه حقیقی با درصد حذف حاصل از نمونه آزمایشگاهی مقایسه شد تا اثر ماتریس واقعی بر عملکرد جاذب ارزیابی گردد.

۳- نتایج و بحث

ساختارهای نانومتری جدید از جمله هیدروژل های کامپوزیتی به عنوان جاذب می تواند در کاهش آلودگی زیست محیطی به ویژه در مقادیر کم موثر باشد. در این تحقیق جاذب جدیدی بر پایه یک روش سبز و دوستدار محیط زیست به منظور کاهش ورود برخی مواد شیمیایی از جمله قارچ کش بنومیل به محیط زیست ساخته شد.

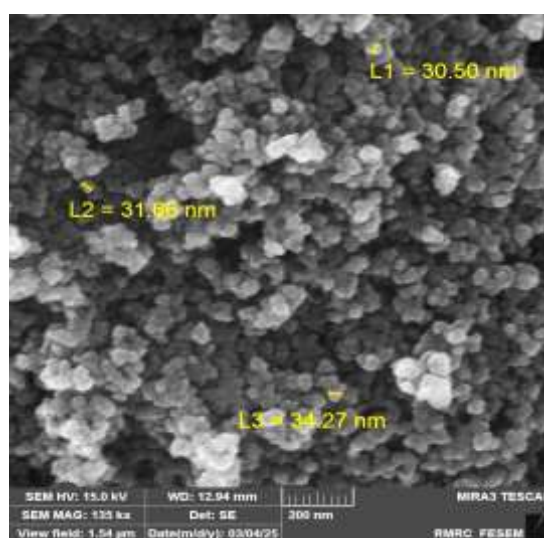
۳-۱- سنتز سبز نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل به وسیله عصاره گیاه فراسیون

در این تحقیق، ابتدا سنتز سبز نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل به وسیله عصاره گیاه فراسیون انجام شد. این گیاه شامل طیف زیادی از ترکیبات آلی نظیر دی ترپن های تلخ، تانن ها، فلاونوئیدها و اسانس می باشد که به عنوان عوامل احیا کننده و پایدار کننده باعث تشکیل نانوذرات فلزی در محیط میشوند. مزیت تولید نانوذرات به روش سبز در این تحقیق،

زیست سازگاری، ایمنی، هزینه پایین و نیز کنترل اندازه ذرات است که در مقالات دیگر نیز به آن اشاره شده است [۲۵]. تشکیل نانوذرات مس در محیط با تغییر رنگ محلول از ابی به قهوه ای و سیاه قابل تشخیص است.

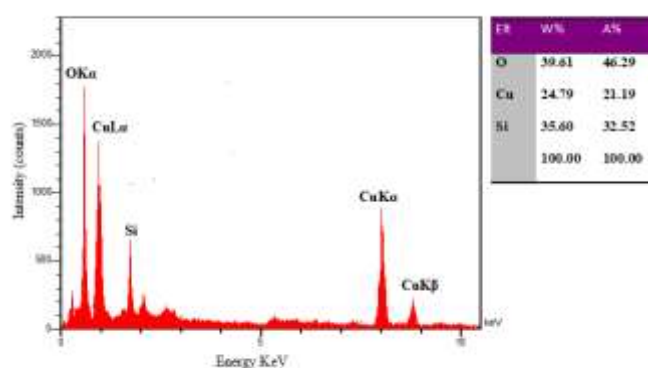
۳-۲- شناسایی ساختار نانو ذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل

به منظور شناسایی ساختار نانو ذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل از آنالیزهای SEM، EDX و XRD استفاده شد. بررسی مورفولوژی نانوذرات تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM با بزرگنمایی ۱۳۵ هزار برابر و در مقیاس ۲۰۰ نانومتر انجام شد. تصاویر SEM نشان میدهد میانگین اندازه نانوذرات در این ساختار حدود ۳۲ نانومتر می باشد (شکل ۱).



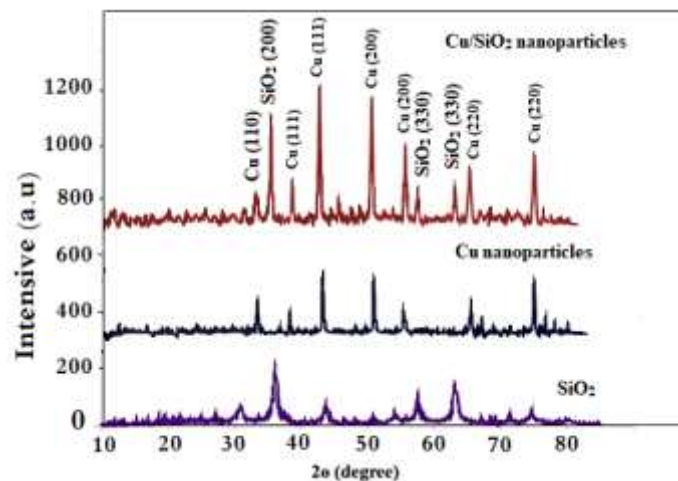
شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل

جهت تعیین عناصر موجود در ساختار نانوذرات آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDS انجام شد. نتایج آنالیز نمونه علاوه بر تایید وجود عنصر مس، وجود عناصر سیلیسیوم و اکسیژن را در نمونه نانو ذرات ساخته شده نشان می دهد و تثبیت نانوذرات مس بر سطح سیلیکاژل را تایید می کند (شکل ۲).



شکل ۲. آنالیز EDX نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل

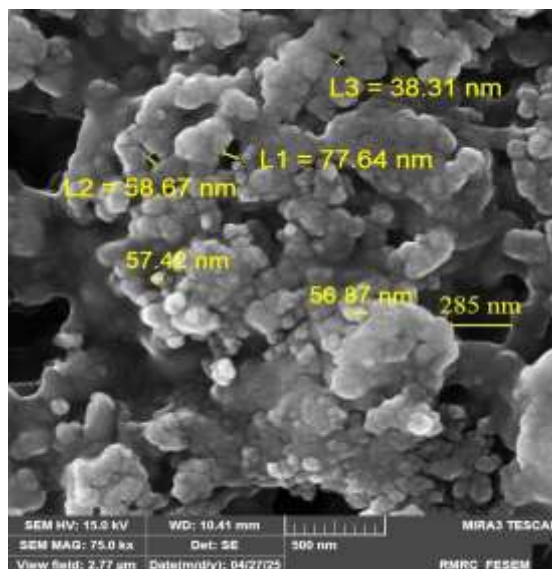
همچنین بررسی الگوی به دست آمده از پراش اشعه ایکس XRD در نمونه نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل سنتز شده با عصاره گیاهی با نمونه نانوذرات مس نشان می‌دهد پیک های نانو ذرات مس سنتز شده با عصاره گیاه فراسیون با پیک های نانوذرات مس سنتز شده به روش شیمیایی مطابقت دارند. لذا میتوان از این روش برای تهیه نانوذرات مس استفاده کرد (شکل ۳).



شکل ۳. آنالیز XRD نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل

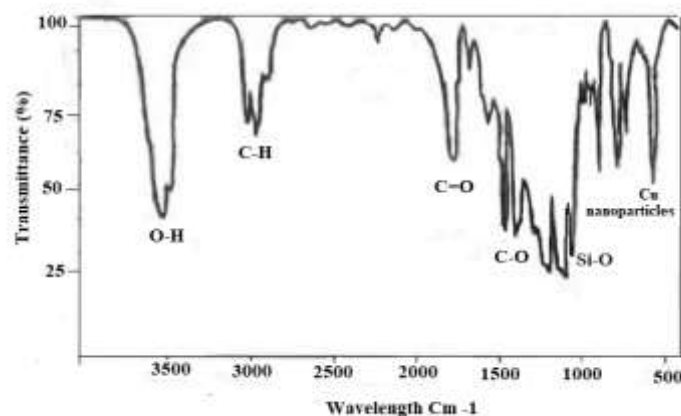
۳-۳- شناسایی هیدروژل نانوکامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید

به منظور شناسایی هیدروژل نانوکامپوزیتی از آنالیزهای SEM, EDX, IR استفاده شد. بررسی مورفولوژی سطح هیدروژل نانو کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM با بزرگنمایی ۷۵ هزار برابر و در مقیاس ۵۰۰ نانومتر انجام شد. تصاویر SEM نشان دهنده ساختار متخلخل هیدروژل نانو کامپوزیتی و نیز وجود نانوذرات در بافت آن می‌باشد. میانگین قطر حفرات در این ساختار حدود ۱۰۰ نانومتر و میانگین اندازه ذرات حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۴).



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدروژل نانوکامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید

همچنین به منظور تایید گروه های عاملی در هیدروژل نانو کامپوزیتی، از طیف سنج مادون قرمز (FTIR) و در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} استفاده شد. وجود پیک قوی در ناحیه 1256 cm^{-1} و 1467 cm^{-1} وجود پیوندهای C-O و C=O را نشان می دهد و حضور ترکیب استات سلولز را در نمونه هیدروژل نانو کامپوزیتی تایید می کند (شکل ۵). همچنین وجود پیک هایی متوسط در ناحیه ۵۱۰ و 1002 cm^{-1} مربوط به پیوند های Cu-O و Si-O در ترکیب است و وجود نانوذرات مس تثبیت شده بر سطح سیلیکاژل را تایید می کند .

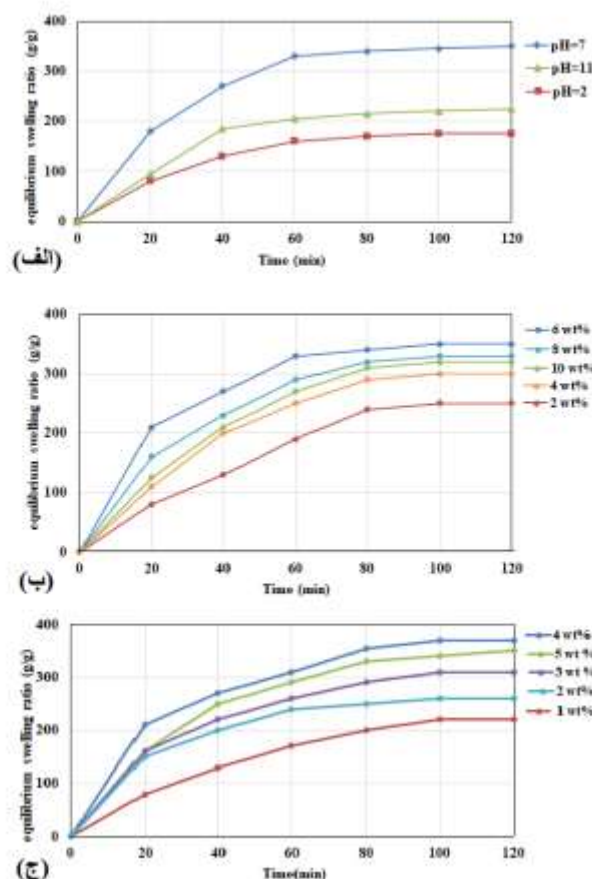


شکل ۵: طیف مادون قرمز هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید

۳-۴- بررسی تست تورم هیدروژل نانو کامپوزیتی

کارایی هیدروژل ها به عنوان جاذب به توانایی آنها در جذب آب بستگی دارد که متعاقباً بر ظرفیت آنها در جذب آلاینده ها تأثیر می گذارد. جذب بیشتر آب توسط هیدروژل، کارایی آن را در جذب آلاینده ها افزایش می دهد. با این حال، تورم بیش از حد می تواند باعث کاهش مقاومت مکانیکی هیدروژل شود. برخی مانند متغیرها مانند pH، دما و غلظت مونومر و اتصال دهنده عرضی و نانوذرات بر میزان تورم موثر هستند که در این تحقیق برخی از این متغیرها مورد بررسی قرار گرفته اند.

شکل ۶ الف نتایج آزمایش های تورم انجام شده بر روی نمونه ها در pH های ۲، ۷ و ۱۱ را نشان می دهد. همه نمونه ها تورم قابل توجهی را نشان دادند و بالاترین مقادیر تورم در pH=7 ثبت شد. این نتیجه را می توان اینگونه توجیه کرد که در شرایط اسیدی و بازی گروه های کربوکسیلیک موجود در اسید اکریلیک به فرم اسید یونیزه شده خود تبدیل شدند و منجر به دفعه مولکولها و کاهش تورم شدند. با رسیدن pH به ۶-۷، برخی از گروه های کربوکسیل پروتونه شدند و دافعه الکترواستاتیکی بین گروه های کربوکسیل کاهش و در نتیجه ظرفیت تورم افزایش می یابد. این نتیجه نشان می دهد که pH=7 برای آزمایش های تورم مناسب است و با یافته های تحقیقات قبلی نیز سازگار است [۲۶].



شکل ۶: بررسی میزان تورم هیدروژل نانوکامپوزیتی (الف تغییر pH) (ب) تغییر غلظت استات سلولز (ج) تغییر درصد نانوذره مس / سیلیکاژل

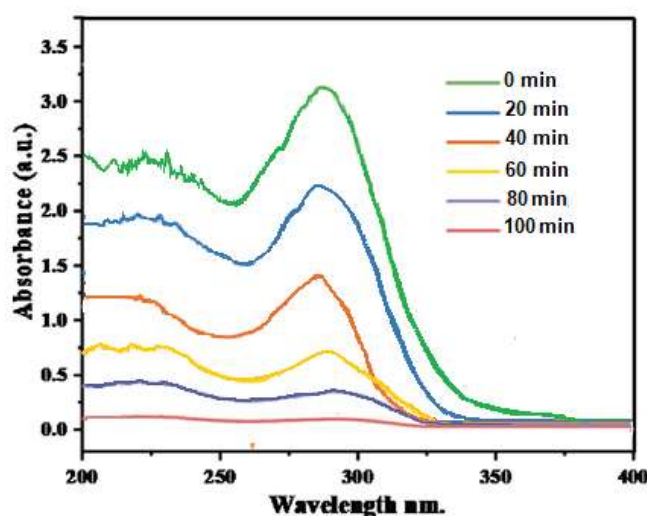
غلظت استات سلولز نیز به طور قابل توجهی بر تورم نانوکامپوزیت‌های هیدروژل مشاهده شده در این مطالعه تأثیر می‌گذارد (شکل ۶ب). این رفتار ممکن است از این واقعیت ناشی شود که استات سلولز یک مولکول کوچک است و هیدروژل‌های سنتز شده با غلظت کم استات سلولز (۲ تا ۶ درصد وزنی) امکان نفوذ بیشتر آب را فراهم می‌کنند. در مقابل، غلظت بالاتر استات سلولز (۸ تا ۱۰ درصد وزنی) منجر به ساختار فشرده‌تری می‌شود که گسترش شبکه را محدود می‌کند. این کاهش انبساط، دسترسی به مولکول‌های حلال را محدود می‌کند و منجر به تورم کمتر می‌شود. بنابراین، غلظت استات سلولز (۶ درصد) برای آزمایش‌های تورم مناسب است و با مطالعات قبلی مطابقت دارد [۲۷].

طبق این مطالعه، نسبت تورم تحت تأثیر افزودن نانوذرات مس / سیلیکاژل به هیدروژل نانوکامپوزیتی قرار می‌گیرد (شکل ۶ج). هنگامی که نانوذرات با غلظت کم (۱ تا ۴ درصد وزنی) به ساختار هیدروژل اضافه می‌شوند، شبکه هیدروژل گسترش می‌یابد و تعداد منافذ و فضاهای خالی درون ساختار افزایش می‌یابد. در نتیجه، جذب آب در هیدروژل نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، سیلیکاژل یک ماده آبدوست محسوب می‌شوند، به این معنی که به راحتی آب را جذب و با آن تعامل می‌کنند و در نتیجه سرعت تورم افزایش می‌یابد. با این حال، با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات مس / سیلیکاژل (۵ درصد وزنی)، نیروهای بین مولکولی

قوی‌تری بین زنجیره‌های پلیمری ایجاد می‌شود که منجر به کاهش تحرک زنجیره‌ها و در نتیجه کاهش نسبت تورم می‌شود. این یافته با گزارش‌های قبلی موجود در مقالات مطابقت دارد [۲۸].

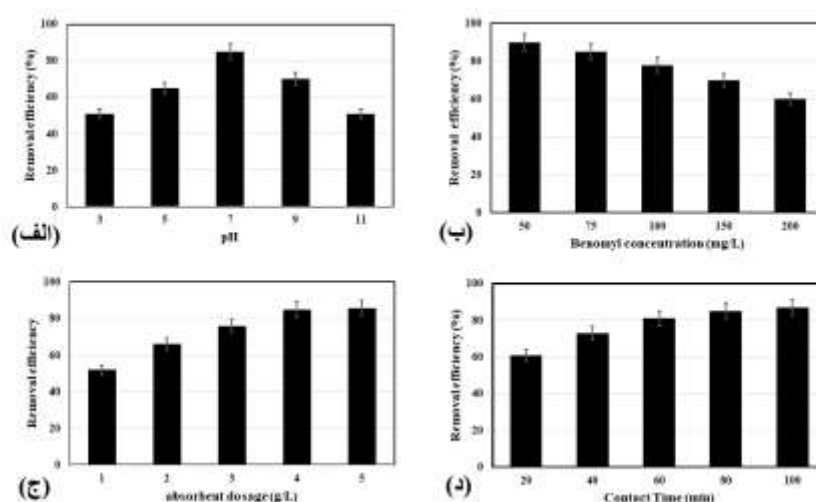
۳-۵- بررسی کارایی هیدروژل نانوکامپوزیتی در جذب قارچ کش بنومیل

قارچ کش بنومیل یک ترکیب آلی است که جذب مشخصی در طیف ماورا بنفش/مرئی نشان می‌دهد که معمولاً به شکل پیک قوی در حدود ۲۸۰-۲۹۰ نانومتر مشاهده می‌شوند. نتایج اولیه جذب ماورا بنفش/مرئی نشان می‌دهد که هیدروژل نانوکامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید یک جاذب قوی برای جذب بنومیل پس از ۱۰۰ دقیقه است (شکل ۷).



شکل ۷. طیف ماورابنفش ترکیب بنومیل بعد از جذب توسط هیدروژل نانو کامپوزیتی

علاوه بر این، عوامل مختلفی از جمله مقدار جاذب نانوکامپوزیتی، زمان تماس، غلظت اولیه قارچ کش بنومیل و pH محلول می‌توانند بر میزان جذب تأثیر بگذارند (شکل ۸).



شکل ۸. عوامل موثر بر جذب بنومیل توسط هیدروژل نانوکامپوزیتی (الف) pH (ب) غلظت بنومیل ج (مقدار جاذب د) زمان تماس

اثر pH بر کارایی حذف بنومیل توسط هیدروژل نانوکامپوزیتی Cu/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید در شکل ۸-الف ارائه شده است. مطابق نتایج، افزایش pH از ۳ به ۷ موجب ارتقای راندمان حذف از ۵۱ به ۸۵ درصد شد که معادل ۶۶/۷ درصد افزایش کارایی جذب است. همچنین افزایش pH از ۵ به ۷ باعث بهبود راندمان از ۶۵ به ۸۵ درصد گردید که نشان‌دهنده ۳۰٫۸ درصد افزایش عملکرد جذب است. این افزایش را می‌توان به کاهش پروتونه شدن گروه‌های فعال سطحی، به‌ویژه گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیلی، و در نتیجه افزایش تعداد سایت‌های مؤثر برای برهم‌کنش با مولکول‌های بنومیل نسبت داد. علاوه بر این، در محدوده pH خنثی، ساختار هیدروژل در حالت تورم بهینه قرار داشته و نفوذپذیری شبکه برای ورود مولکول‌های آلاینده افزایش می‌یابد.

در pH های قلیایی، کارایی جذب کاهش یافت؛ به‌طوری‌که در pH=9 حذف بنومیل به ۷۰ درصد تنزل یافت که معادل ۱۷/۶ درصد کاهش نسبت به مقدار بهینه است. در pH=11 این کاهش به مقدار اولیه نزدیک شده و راندمان حذف به ۵۱ درصد رسید که بیانگر ۴۰ درصد افت عملکرد نسبت به حالت بهینه است. حضور غلظت بالای یون‌های OH⁻، تغییرات بار سطحی جاذب و تضعیف برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و هیدروژنی میان بنومیل و گروه‌های عاملی می‌تواند دلیل اصلی این افت کارایی باشد. بر این اساس، pH=7 به‌عنوان شرایط بهینه برای فرآیند جذب تعیین شد. این نتایج با نتایج ذکر شده در منابع موجود مطابقت دارد [۲۹].

اثر غلظت اولیه بنومیل بر راندمان حذف توسط هیدروژل نانوکامپوزیتی در شکل ۸ ب بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف از ۹۰ به ۶۰ درصد کاهش یافت. این کاهش معادل ۳۳/۳ درصد افت راندمان حذف است. همچنین با افزایش غلظت از ۵۰ به ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف به ترتیب ۱۳/۳ و ۲۲/۲ درصد کاهش نشان داد. بیشترین راندمان حذف در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده شد.

این رفتار را می‌توان به محدود بودن تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر سطح جاذب نسبت داد. در غلظت‌های پایین، تعداد مولکول‌های بنومیل نسبت به سایت‌های فعال کمتر بوده و بنابراین بخش عمده‌ای از آلاینده به‌طور مؤثر جذب می‌شود. با افزایش غلظت اولیه، تعداد مولکول‌های بنومیل در محیط افزایش می‌یابد، در حالی که تعداد سایت‌های فعال جاذب ثابت است؛ در نتیجه، رقابت بین مولکول‌های آلاینده برای اشغال جایگاه‌های جذب افزایش یافته و درصد حذف کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، در غلظت‌های بالاتر، سایت‌های فعال جاذب به تدریج اشباع شده و امکان حذف کامل‌تر آلاینده محدود می‌شود. بنابراین، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان مقدار بهینه برای دستیابی به بیشترین راندمان حذف انتخاب شد [۳۰].

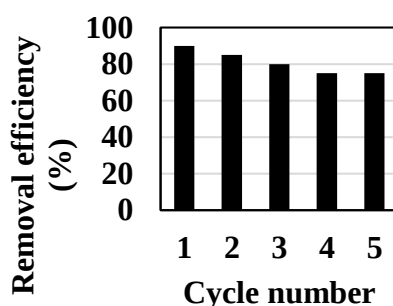
اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف بنومیل در شکل ۸ ج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۵ (واحد مربوطه)، درصد حذف از ۵۲ به ۸۶ درصد افزایش یافت که بیانگر ۶۵/۴ درصد افزایش کلی راندمان است. افزایش مقدار

جاذب از ۱ به ۲ و ۳ موجب بهبود راندمان به ترتیب به میزان ۲۶/۹ و ۴۶/۲ درصد شد و در مقدار ۴، راندمان حذف به ۸۵ درصد رسید که نشان دهنده ۶۳/۵ درصد افزایش نسبت به مقدار اولیه است. این روند افزایشی را می توان به افزایش تعداد جایگاه های فعال و سطح تماس مؤثر بین جاذب و آلاینده نسبت داد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت های جذب در دسترس افزایش یافته و احتمال برخورد مولکول های بنومیل با سطح جاذب بیشتر می شود، در نتیجه راندمان حذف ارتقا می یابد. با این حال، افزایش مقدار جاذب از ۴ به ۵ تنها ۱/۲ درصد بهبود در راندمان ایجاد کرد (از ۸۵ به ۸۶ درصد)، که نشان دهنده نزدیک شدن سیستم به حالت تعادل و اشباع نسبی سایت های فعال است. در این شرایط، بخش عمده ای از آلاینده موجود قبلاً جذب شده و افزایش بیشتر جاذب تأثیر قابل توجهی بر راندمان حذف ندارد. بنابراین مقدار ۴ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه از نظر کارایی و ملاحظات اقتصادی انتخاب شد [۳۱].

اثر زمان تماس بر راندمان حذف بنومیل توسط هیدروژل نانو کامپوزیتی در شکل ۸ د ارایه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۲۰ به ۱۰۰ دقیقه، درصد حذف از ۶۱ به ۸۷ درصد افزایش یافت که بیانگر ۴۲/۶ درصد افزایش راندمان حذف است. همچنین با افزایش زمان از ۲۰ به ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه، راندمان حذف به ترتیب ۱۹/۷، ۳۲/۸ و ۳۹/۳ درصد افزایش یافت. این روند نشان می دهد که در مراحل اولیه، به دلیل فراوانی سایت های فعال و شیب غلظتی بالا بین محلول و سطح جاذب، سرعت جذب زیاد است و مولکول های بنومیل به سرعت بر روی سطح جاذب تثبیت می شوند. با گذشت زمان، سایت های فعال سطحی به تدریج اشغال شده و سرعت جذب کاهش می یابد، به طوری که افزایش زمان از ۸۰ به ۱۰۰ دقیقه تنها ۲/۴ درصد بهبود در راندمان حذف ایجاد کرد. این رفتار بیانگر نزدیک شدن سامانه به حالت تعادل جذب و اشباع نسبی جایگاه های فعال است. بنابراین، زمان ۸۰ دقیقه را می توان به عنوان زمان بهینه جذب در نظر گرفت، زیرا افزایش بیشتر زمان تأثیر قابل توجهی بر کارایی فرایند ندارد [۳۲].

۳-۶- قابلیت استفاده مجدد هیدروژل نانو کامپوزیتی

قابلیت استفاده مجدد جاذب از شاخص های مهم در ارزیابی کارایی عملی آن در فرآیندهای تصفیه آب به شمار می رود. نتایج بررسی عملکرد هیدروژل نانو کامپوزیتی در پنج چرخه متوالی جذب در شکل ۹ نشان داده شده است.

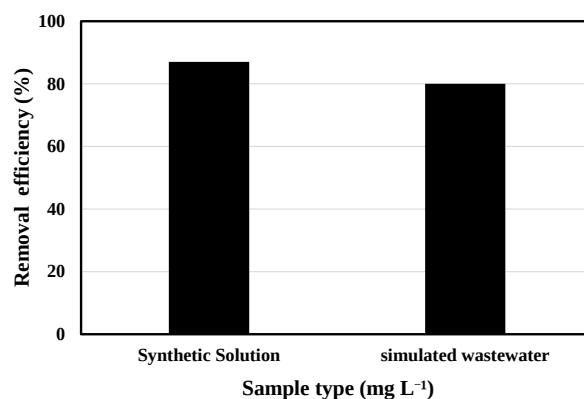


شکل ۹: بازیابی هیدروژل نانو کامپوزیتی و استفاده مجدد از آن

بر اساس نتایج حاصل از بررسی قابلیت بازیابی، راندمان حذف در چرخه اول برابر با ۹۰ درصد بود که در چرخه‌های دوم تا پنجم به ترتیب به ۸۵، ۸۰، ۷۵ و ۷۵ درصد کاهش یافت. این روند نشان‌دهنده افت تدریجی راندمان به میزان ۵ درصد در هر مرحله (تا چرخه چهارم) و رسیدن به پایداری در چرخه‌های نهایی است. کاهش مشاهده شده می‌تواند ناشی از اشغال دائمی بخشی از سایت‌های فعال جذب توسط مولکول‌های بنومیل، شست‌وشوی ناقص جاذب یا افت جزئی در کارایی سطحی و ساختار متخلخل نانوکامپوزیت پس از استفاده‌های مکرر باشد. با این حال، حفظ راندمان ۷۵ درصدی پس از پنج چرخه متوالی، بیانگر پایداری مکانیکی و شیمیایی مطلوب و قابلیت استفاده مجدد مناسب این نانوجاذب است.

۳-۷- بررسی جذب در نمونه آزمایشگاهی و نمونه شبیه سازی شده به نمونه حقیقی

نتایج به دست آمده از ارزیابی نمونه آزمایشگاهی و نمونه شبیه سازی شده به نمونه حقیقی، که در شکل ۱۰ ارائه شده است، نشان می‌دهد که عملکرد نانوجاذب در ماتریس واقعی تنها اندکی کمتر از محلول سنتزی است.



شکل ۱۰. مقایسه کارایی جاذب ساخته شده در حذف آلاینده از نمونه آزمایشگاهی و نمونه شبیه سازی شده

ارزیابی عملکرد نانوجاذب سنتز شده در نمونه آب حقیقی شبیه سازی شده نشان داد که درصد حذف بنومیل در نمونه آزمایشگاهی ۸۷٪ و در نمونه حقیقی ۸۰٪ بوده است؛ بنابراین راندمان حذف در ماتریس واقعی حدود ۷ درصد کاهش یافت. این کاهش جزئی می‌تواند به حضور یون‌ها، ترکیبات آلی محلول و سایر مواد مزاحم موجود در نمونه حقیقی نسبت داده شود که احتمالاً بر رقابت در جذب یا در دسترسی بودن سایت‌های فعال تأثیر می‌گذارند.

با وجود این اختلاف جزئی، نتایج نشان می‌دهد که پیچیدگی نمونه حقیقی تأثیر معنی‌داری بر عملکرد جاذب نداشته و دستیابی به راندمان حذف ۸۰٪ در شرایط واقعی بیانگر کارایی، صحت و قابلیت اعتماد نانوجاذب سنتز شده است. این موضوع پتانسیل کاربردی بالای نانوکامپوزیت را برای حذف بنومیل از منابع آبی واقعی تأیید می‌کند.

به منظور ارزیابی بهتر کارایی جاذب سنتز شده، عملکرد آن با جاذب‌های گزارش شده در مطالعات پیشین برای حذف قارچ‌کش‌هایی مختلف مقایسه شد. بدین منظور، پارامترهای مهمی مانند نوع جاذب، بازده جذب و روش تهیه جاذب از مقالات مختلف استخراج و در قالب جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. مقایسه ویژگی های جاذب تهیه شده با برخی جاذب های مشابه و بررسی عملکرد آنها در حذف افت کش ها					
نام جاذب	نام قارچ کش/ افت کش	درصد حذف	روش تهیه	نانو مرجع	
هیدروژل نانو کامپوزیتی الیژینات و گرافن اکساید و نانوذرات CoMnFeO_4 $\text{TiO}_2\text{-AC}$	پیریمیکارب	۹۹ درصد	شیمیایی	[۳۳]	
نانو کامپوزیت تیتانیا-مس	دیازینون	۹۵ درصد	سل-ژل	[۳۴]	
هیدروژل کیتوسان حاوی نانو ذرات مس	کاربندازیم	۸۵ درصد	سل-ژل	[۳۵]	
هیدروژل الیژینات و مونت سی هالوترین	انواع سموم اورگانوفسفره	۸۸ درصد	شیمیایی	[۳۶]	
هیدروژل الیژینات و مونت سی هالوترین	سی هالوترین	۸۱ درصد	شیمیایی	[۳۷]	
هیدروژل نانو کامپوزیتی بنومیل مس/سیلیکاژل/ استات سلولز / اکریلیک اسید	بنومیل	۸۵-۹۰ درصد	سنتز سبز	مطالعه حاضر	

همان گونه که در جدول (۱) مشاهده می شود، نانوجاذب زیستی سنتز شده در این پژوهش، یعنی هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید که به روش سنتز سبز تهیه شده است، در مقایسه با بسیاری از جاذب های گزارش شده در منابع علمی، عملکرد جاذب مطلوب تر یا قابل رقابتی برای حذف قارچ کش بنومیل از محیط های آبی نشان می دهد. این برتری را می توان به ساختار متخلخل هیدروژل، سطح ویژه مناسب، و حضور گروه های عاملی فعال نظیر گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل نسبت داد که موجب افزایش تعداد مکان های فعال جاذب می شوند. علاوه بر این، حضور نانوذرات مس و سیلیکاژل در ساختار نانو کامپوزیت می تواند باعث افزایش پایداری ساختاری، بهبود توزیع حفرات و تقویت برهم کنش های بین مولکولی بین جاذب و مولکول های بنومیل شود. مجموعه این ویژگی ها سبب افزایش کارایی جاذب و کارآمدی این نانوجاذب زیستی در حذف آلاینده های آبی از محیط های آبی می شود.

۴- نتیجه گیری

هیدروژل های نانو کامپوزیتی ساختارهای نانو متری جدیدی هستند که توانایی بالایی در حذف انواع آلاینده های زیست محیطی دارند. سنتز سبز نانوذرات به عنوان یک رویکرد دوستدار محیط زیست می تواند جایگزین روش های شیمیایی تولید نانو مواد شود. در این تحقیق سنتز سبز نانوذرات مس بر بستر سیلیکاژل با استفاده از گیاه فراسیون انجام شد و در تهیه هیدروژل نانو کامپوزیتی مس/سیلیکاژل/استات سلولز/اکریلیک اسید به عنوان جاذب جدید مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد جاذب نانو کامپوزیتی به دست آمده، کارایی خوبی در حذف آلاینده های شیمیایی و قارچ کش ها از جمله بنومیل در شرایط مختلف غلظت و pH دارد. لذا این جاذب میتواند به عنوان یک جاذب موثر، ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست جهت حذف ترکیب بنومیل از منابع آبی استفاده شود.

۵- منابع

- [1] Awewomom, J., Dzeble, F., Takyi, Y. D., Ashie, W. B., Ettey, E. N. Y. O., Afua, P. E., ... & Akoto, O. (2024). Addressing global environmental pollution using environmental control techniques: a focus on environmental policy and preventive environmental management. *Discover Environment*, 2(1), 8.
- [2] Shetty, S. S., Deepthi, D., Harshitha, S., Sonkusare, S., Naik, P. B., & Madhyastha, H. (2023). Environmental pollutants and their effects on human health. *Heliyon*, 9(9).
- [3] Chinisaz, M., Soleimani, M., Esmailpour, M., & Afshar, M. G. (2026). Application of novel chemical regimen in a thermal power plants' cooling tower. *Energy Reports*, 15, 109010.
- [4] Khan, S. A. R., Yu, Z., & Farooq, K. (2023). Green capabilities, green purchasing, and triple bottom line performance: Leading toward environmental sustainability. *Business strategy and the environment*, 32(4), 2022-2034.
- [5] Ahmed, S. F., Mofijur, M., Rafa, N., Chowdhury, A. T., Chowdhury, S., Nahrin, M., ... & Ong, H. C. (2022). Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges. *Environmental research*, 204, 111967.
- [6] Khan, B. A., Nadeem, M. A., Nawaz, H., Amin, M. M., Abbasi, G. H., Nadeem, M., ... & Ayub, M. A. (2023). Pesticides: impacts on agriculture productivity, environment, and management strategies. In *Emerging contaminants and plants: Interactions, adaptations and remediation technologies* (pp. 109-134). Cham: Springer International Publishing.
- [7] Leite, F. G., Sampaio, C. F., Cardoso Pires, J. A., de Oliveira, D. P., & Dorta, D. J. (2024). Toxicological impact of strobilurin fungicides on human and environmental health: a literature review. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 59(4), 142-151.
- [8] Wang, Z., Yun, S., An, Y., Shu, L., Li, S., Sun, K., & Zhang, W. (2025). Effect of fungicides on soil respiration, microbial community, and enzyme activity: A global meta-analysis (1975–2024). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 289, 117433.
- [9] Liu, X., Zhou, D. D., Chen, M., Cao, Y. W., Zhuang, L. Y., Lu, Z. H., & Yang, Z. H. (2022). Adsorption behavior of azole fungicides on polystyrene and polyethylene microplastics. *Chemosphere*, 308, 136280.
- [10] Gorzin, M., Ghaderi-far, F., Zeinali, E., Razavi, S. E., & Monyan Ardestani, M. (2015). The role of planting date, foliar application of benomyl fungicide and potassium silicate in increasing seed quality of soybean cv. Williams. *Journal of Crops Improvement*, 17(1), 139-153.
- [11] Abbas, Z. R., Al-Ezee, A. M. M., Authman, S. H., & Shafeeq, M. A. A. (2024). The Passive Environmental Effect of the Fungicide Benomyl on Soil Promoting Bacteria and Concentration of Some Important Soil Elements. *Nature Environment and Pollution Technology*, 23(2), 1189-1194.
- [12] Escudero-Leyva, E., Alfaro-Vargas, P., Muñoz-Arrieta, R., Charpentier-Alfaro, C., Granados-Montero, M. D. M., Valverde-Madrigal, K. S., ... & Mora-Villalobos, J. A. (2022). Tolerance and biological removal of fungicides by *Trichoderma* species isolated from the endosphere of wild Rubiaceae plants. *Frontiers in Agronomy*, 3, 772170.
- [13] Kumar, N., Gusain, R., Pandey, S., & Ray, S. S. (2023). Hydrogel nanocomposite adsorbents and photocatalysts for sustainable water purification. *Advanced Materials Interfaces*, 10(2).

- [14] Ghazzali, N., & Soleimani, E. (2024). Eco-friendly synthesis of Cu nanoparticles from garlic extract: Catalytic reduction of methylene blue. *Applied Chemistry Today*, 19(71), 23-48. (in persian)
- [15] Jabbari, M. R., Rasoulifard, M., & Hosseini, S. F. (2025). Synthesis and investigation of properties and applications of 2D copper oxide (CuO) nanosheets. *Applied Chemistry Today*, 20(75), 91-108. (in persian)
- [16] Arvanda, M., Pourhabibb, A., & Mousavic, S. J. (2023). Electrochemical exfoliated graphene oxide nanosheets modified graphite electrode for clozapine sensing. *Applied Chemistry Today*, 18(69), 57-68. (in persian)
- [17] Taghdiri m, Dadari Doolabi S. (2023) Modification of Magnetic Activated Carbon Nanoparticles with Phosphotungstate for Photocatalytic Application under Sunlight, and Visible, Irradiation. *Applied Chemistry Today*, 18(66):45-62. (in persian)
- [18] Mohammadi E, Soleimani E. (2024) Green and Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as a Visible Light Plasmonic Photocatalyst. *Applied Chemistry Today*, 19(72):9-36. (in persian)
- [19] Noruzpuor M, Asghari Zakaria R, Zare N, Ebrahimi HA, Parsa H, Bourang S. (2024) Green synthesis of metal nanoparticles using aqueous extract of *Moringa oleifera* L. and investigating their antioxidant and antibacterial properties. *Applied Chemistry Today*, 19(71):283-302. (in persian)
- [20] Kirubakaran, D., Wahid, J. B. A., Karmegam, N., Jeevika, R., Sellapillai, L., Rajkumar, M., & SenthilKumar, K. J. (2026). A comprehensive review on the green synthesis of nanoparticles: advancements in biomedical and environmental applications. *Biomedical Materials & Devices*, 4(1), 388-413.
- [21] Fahim, M., Shahzaib, A., Nishat, N., Jahan, A., Bhat, T. A., & Inam, A. (2024). Green synthesis of silver nanoparticles: A comprehensive review of methods, influencing factors, and applications. *JCIS Open*, 16, 100125.
- [22] Ranjbar, M., Pourmadadi, M., Khorrami, Z. A., Abdouss, M., & Samandari, S. S. (2026). Synthesis and characterization of chitosan/gelatin/g-C3N4 hydrogel nanocomposite modified with Fe3O4 magnetic nanoparticles as a curcumin drug carrier; cytotoxicity and antibacterial evaluation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150918.
- [23] Ding W, Zhang Y, Lu H, Wan W, Shen Y. (2019) Automatic 3D reconstruction of SEM images based on Nano-robotic manipulation and epipolar plane images. *Ultramicroscopy*.;200:149-59.
- [24] Mallat E, Barceló D, Tauler R. Degradation study of benomyl and carbendazim in water by liquid chromatography and multivariate curve resolution methods. *Chromatographia*.;46(7):342-50.
- [25] Dikshit, P. K., Kumar, J., Das, A. K., Sadhu, S., Sharma, S., Singh, S., ... & Kim, B. S. (2021). Green synthesis of metallic nanoparticles: applications and limitations. *Catalysts*, 11(8), 902.
- [26] Ureña-Amate, M. D., del Mar Socias-Viciano, M., del Mar Urbano-Juan, M., & del Carmen Garcia-Alcaraz, M. (2023). Effects of pH and crosslinking agent in the evaluation of hydrogels as potential nitrate-controlled release systems. *Polymers*, 15(5), 1246.
- [27] Shin, S., Kim, S., Hong, S., Kim, N., Kang, J., & Jeong, J. (2025). Tuning the swelling behavior of superabsorbent hydrogels with a branched poly (aspartic acid) crosslinker. *Gels*, 11(3), 161.
- [28] Barrett-Catton, E., Pedersen, K., Mobed-Miremadi, M., & Asuri, P. (2022). Modeling the Additive Effects of Nanoparticles and Polymers on Hydrogel Mechanical Properties Using Multifactor Analysis. *Nanomaterials*, 12(24), 4461.

- [29] Shi, Y., Song, G., Li, A., Wang, J., Wang, H., Sun, Y., & Ding, G. (2022). Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128595.
- [30] Ali, N. S., Albayati, T. M., & Salih, I. K. (2024). Studying the kinetics and removal mechanism of the methylene blue dye in a continuous adsorption process using prepared mesoporous materials. *Water Practice & Technology*, 19(7), 2799-2815.
- [31] Roy, T. M., Nazari, E., Strong, O. K., Pede, P. R., & Vreugdenhil, A. J. (2025). The effect of adsorbent textural and functional properties on model naphthenic acid adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 148, 27-37.
- [32] Murphy, O. P., Vashishtha, M., Palanisamy, P., & Kumar, K. V. (2023). A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. *ACS omega*, 8(20), 17407-17430.
- [33] Albqmi, M., Alhathloul, N., Algethami, N., Hasan, I., Alshahrani, M. D., Alali, I., ... & Mahmoud, Z. H. (2026). Alginate-based nanocomposite hydrogel beads incorporating graphene oxide and magnetic CoMnFeO₄ nanoparticles for pirimicarb adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151319.
- [34] Hassan, A. F., Elhadidy, H., & Abdel-Mohsen, A. M. (2017). Adsorption and photocatalytic detoxification of diazinon using iron and nanotitania modified activated carbons. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 299-306.
- [35] Khoshkham, S., Sadeghpour, M., & Tajerkajineh Baf, V. (2020). Synthesis of New Titania-Copper Nanocomposite and Its Role in Removal of Carbendazim as fungicides from Water. *Nanomeghyas*, 7(1), 30-42.
- [36] Lahane, V., Singh, S., Shukla, S., Mishra, S., Bano, R., & Yadav, A. K. (2026). Copper-Loaded Chitosan Hydrogel for Efficient Removal of Organophosphate Pesticides from the Water Matrix: Preparation, Characterization, and Mechanistic Insights. *ACS Omega*, 11(13), 20657-20668.
- [37] Wang, L., Yu, G., Li, J., Feng, Y., Peng, Y., Zhao, X., ... & Zhang, Q. (2019). Stretchable hydrophobic modified alginate double-network nanocomposite hydrogels for sustained release of water-insoluble pesticides. *Journal of Cleaner Production*, 226, 122-132.