

## Simulation of the Preparation of Thyme Essential Oil Nanoemulsion Process Using Sub-critical Water and Evaluation of Its Properties

OMID AHMADI<sup>1</sup>, HODA JAFARIZADEH-MALMIRI<sup>1\*</sup>

1. Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran  
(Received: July. 21, 2019- Revised: Dec. 29, 2020- Accepted: June. 22, 2020)

### ABSTRACT

Simulating of operating conditions for different processes is a positive step towards saving time and cost. In the present study, Thyme essential oil nanoemulsions using tween 80, as emulsifier, under sub-critical water conditions (Temperature above 100 °C) were prepared according to the results of the simulation of operating conditions using the COMSOL Multiphysics software and their physical properties were evaluated. The simulation results showed that heating at temperature of 120 °C up to 120 minutes, could not provide sub-critical water conditions, and the Thyme essential oil nanoemulsions were not formed. However, oven heating of sealed container containing Thyme essential oil nanoemulsions, at same temperature for minimum 120 min, indicated that the temperature of the formed nanoemulsions was ranged in 108 to 111 °C, which that was completely satisfied sub-critical water temperature condition. Physico-chemical properties of Thyme essential oil in water nanoemulsions were analyzed using DLS, FTIR and TEM. Obtained results indicated that the prepared nanoemulsions under sub-critical water conditions had particle size, polydispersity index and zeta potential of 33 nm, 0.221 and -13.5 mV, respectively. Morphological attributes of the formed nanodroplets indicated that nanodroplets with spherical shape were formed which that revealed their highest thermodynamic stability.

**Keywords:** Nanoemulsion, Thyme essential oil, Simulation, Sub-critical water, Operation conditions

## شبیه‌سازی فرایند تولید نانومولسیون اسانس روغنی آویشن با آب تحت فشار و ارزیابی خواص آن

امید احمدی<sup>۱</sup>، هدا جعفری زاده مالگیری<sup>۱\*</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۴/۳۰ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۱۰/۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۴/۲)

### چکیده

شبیه‌سازی فرآیند می‌تواند گامی مثبت در کاهش هزینه و زمان باشد، نانومولسیون اسانس آویشن با استفاده از توپین ۸۰ تحت شرایط آب تحت فشار (دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس) تولید گردید. شبیه‌سازی شرایط عملیاتی با استفاده از نرم افزار COMSOL-Multiphysics انجام گرفت و ویژگی‌های محصول مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان داد که در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس و زمان ۱۲۰ دقیقه حرارت‌دهی، دمای مربوط به محفظه حاوی نانومولسیون اسانس آویشن بازه دمایی ۱۰۸ الی ۱۱۱ درجه سلسیوس بوده که شرایط آب تحت فشار را پوشش خواهد داد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانومولسیون تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفت، میانگین اندازه ذرات ۳۳ نانومتر با شاخص پراکندگی ذرات ۰/۲۱۲ و پتانسیل زتای ۱۳/۵- میلی‌ولت، بدست آمد، در نهایت مورفولوژی نانومولسیون تولید شده نشان از کروی بودن نانو قطرات روغن بود که نشان دهنده پایداری ترمودینامیکی بالای نانومولسیون تولید شده می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانومولسیون، اسانس آویشن، شبیه‌سازی، آب تحت فشار، شرایط عملیاتی

### مقدمه

آویشن بیشتر به شکل اسانس مورد استفاده قرار می‌گیرد. اسانس‌ها ترکیبات معطری هستند که در اندام‌های مختلف گیاهان یافت می‌شوند. اسانس‌های گیاهی، متابولیت‌های ثانویه، آروماتیک و آب‌گریز<sup>۴</sup> گیاهی هستند که برای مقابله با انواع بیماری و خواص درمانی مختلف قابل استفاده می‌باشند. برای جلوگیری از تغییر ساختار، کاهش فعالیت و خواص اسانس‌ها، باید آنها را در مکان خشک و خنک و ظروف دربسته رنگی (مات) نگهداری کرد (Fachini-Queiroz et al., 2012). با توجه به خاصیت آبرگریزی اسانس‌ها و برخی از خصوصیات ویژه آنها از جمله حلالیت پایین در آب، فرار بودن، قوی و بسیار غلیظ بودن اسانس‌ها، اکسیداسیون سریع و بی‌ثباتی شیمیایی اسانس‌ها در حضور نور، رطوبت و دمای بالا باعث شده که استفاده از این ترکیبات طبیعی در مواد غذایی به خصوص مواد آشامیدنی محدودیت داشته باشد (Bernardi et al., 2011). برای غلبه بر این مشکلات و استفاده بهینه از اسانس‌ها در مواد غذایی و دارویی، تهیه نانومولسیون‌ها صورت می‌گیرد، که با انجام اینکار ترکیبات ضد میکروبی، ضدسرطانی و آنتی‌اکسیدانی چربی دوست اسانس را به راحتی می‌توان در مواد غذایی یا دارویی (به خصوص مواد قابل آشامیدن) استفاده نمود (Chang et al., 2012).

در سال‌های اخیر بهره‌گیری از مواد مختلف طبیعی مانند گیاهان با اثربخشی مناسب جهت استفاده به عنوان مواد اولیه دارویی و غذایی به عنوان دارو و درمان بسیاری از بیماری‌ها و همچنین دلیل عوارض سوء ایجاد شده توسط داروهای شیمیایی افزایش یافته، که در نتیجه استفاده بیشتر از داروهای گیاهی مورد توجه واقع شده است (Safavi et al., 2015). مطالعه و بررسی ترکیبات موثره موجود در این گیاهان و اثرات دارویی آنها گامی مثبت در شناسایی و استفاده بهینه از این مواد بوده و بررسی چگونگی تأثیر این مواد بر روی میکروب‌ها و درمان بیماری‌ها و همچنین استفاده صحیح از این ترکیب‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. داروهای طبیعی گیاهی سمیت کم، اثربخشی بالا، قیمت پایین، دارای مکانیسم شناخته شده بوده و -در نهایت از روش‌های مختلف می‌توانند به مصرف برسند (Dauqan et al., 2017). یکی از مهم‌ترین گیاهان دارویی، آویشن<sup>۱</sup> بوده که یکی از گیاهان تیره نعناعیان بوده و در صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و بهداشتی دارای استفاده‌های متنوعی است. آویشن محتوی ۰/۸ تا ۲/۶ درصد اسانس بوده که به طور طبیعی قسمت اعظم آن را تیمول<sup>۲</sup> و کارواکرول<sup>۳</sup> تشکیل می‌دهند (Khosravipour et al., 2016).

\* نویسنده مسئول: h\_jafarizadeh@sut.ac.ir

1 *Thymus vulgaris*  
2 Thymol  
3 Carvacrol  
4 Hydrophobic

آلی را پیدا می‌کند. تمامی قابلیت‌های آب تحت فشار با روش‌های دیگری نیز قابل انجام می‌باشد اما به خاطر مزیت‌های آشکار در روش آب تحت فشار از جمله سازگاری زیاد با محیط زیست، توجیه پذیری اقتصادی، عدم استفاده از مواد سمی و خطرناک، ماده ایمن و بدون خطر از لحاظ قابل اشتعال بودن به دیگر روش‌ها ترجیح داده می‌شود (Carr et al., 2011; Katagi et al., 2007). شبیه سازی و مدل‌سازی، یکی از تکنیک‌های بروز می‌باشد که نه تنها برای اهداف علمی، بلکه برای انجام امور روزمره، به دفعات مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل‌سازی یک مدل و شبیه‌سازی یک فرآیند نمایش ساده‌ای از یک سیستم پیچیده است. اصولاً با مدل‌سازی و شبیه‌سازی می‌توان حرکات و واکنش‌های یک سیستم را به سادگی در اختیار گرفت. کنترل این حرکات در طبیعت معمولاً امکان‌پذیر نیست و یا اینکه متحمل صرف هزینه و وقت زیاد می‌باشد. گذشته از این در علوم مهندسی اغلب با مواردی برخورد می‌شود که طراح مایل به جایگزین کردن سیستم جدید به جای سیستم اصلی بوده که در نهایت بهترین انتخاب را داشته باشد. این کار در عمل تقریباً غیرقابل اجراء است، اما با مدل‌سازی و شبیه‌سازی می‌توان با هزینه کم این بررسی‌ها را انجام داده و به بهترین انتخاب رسید (Kheirabadi et al., 2015; Turgay et al., 2018).

در تحقیق حاضر، فرآیند و شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون آویشن با استفاده تکنیک آب تحت فشار شبیه‌سازی و مدل‌سازی شده است. بدلیل اهمیت دمای عملیاتی مورد استفاده برای تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن و همچنین اطمینان از فراهم نمودن شرایط آب تحت فشار ارائه مدلی مناسب و شبیه‌سازی کلی فرآیند با استفاده از نرم افزار COMSOL Multiphysics نسخه 4.4 ساخت کشور آمریکا انجام شد. جهت حصول اطمینان از درستی تولید نانوامولسیون، خواص کلی از جمله میانگین اندازه ذرات، پراکندگی اندازه ذرات و میزان بار سطحی (تابعی از پایداری) نانوامولسیون تولید شده بررسی شد.

## مواد و روش‌ها (بخش تجربی و آزمایشگاهی)

### مواد

در این تحقیق گیاه آویشن از بازارهای محلی تبریز خریداری شد و تا زمان استفاده در ظرف دربسته نگه داری شد. از امولسیفایر توپین ۸۰ برای پایداری فضایی فاز آبی و روغنی (اسانس آویشن) استفاده شد که از شرکت مرک ساخت کشور آلمان خریداری گردید. همچنین جهت استخراج اسانس و تولید نانوامولسیون آویشن از آب مقطر استفاده شد.

نانوامولسیون‌ها، امولسیون‌های حقیقی با قطراتی با اندازه ریز بوده که عموماً از ذرات بسیار ریز در اندازه‌های بین ۱۰۰۰-۲۰ نانومتر تشکیل شده‌اند که در یک فاز پیوسته به صورت پراکنده و پخش شده وجود دارند (Sayyar and Jafarizadeh, 2013; Malmiri, 2019b).

جهت تولید نانوامولسیون‌ها، به فازهای آلی، آبی و امولسیفایر نیاز می‌باشد، که استفاده از سیستم مؤثری از امولسیفایرها جهت پایداری نانوذرات در سیستم‌های نانوامولسیون‌ها ضروری می‌باشد (Anarjan et al., 2015). (Zadymova et al., 2018)، نانوامولسیون‌ها وابسته به نوع تکنیک مورد استفاده برای تهیه و شرایط فرایند امولسیون‌سازی دارد. به همین خاطر نانوامولسیون‌ها موجب افزایش قدرت حلالیت ترکیبات فعال زیستی (که غیرقابل حل در آب و کم محلول در فازهای روغن هستند) در حلال‌های مورد نظر می‌شوند. (McClements, 2011).

نانوامولسیون‌ها دو دسته کلی روغن در آب (O/W) و آب در روغن (W/O) می‌باشند و سامانه‌های غیرتعدالی هستند که به صورت خودبه‌خودی تشکیل نمی‌شوند (Anarjan et al., 2014). اثر نوعی انرژی، عموماً انرژی حاصل از تجهیزات مکانیکی یا انرژی شیمیایی حاصل از اجزا و ترکیبات، برای تشکیل آنها مورد نیاز است (Ryu et al., 2018). بطورکلی تولید نانوامولسیون‌ها به دو روش امولسیون‌سازی با انرژی پایین و امولسیون‌سازی با انرژی بالا صورت می‌گیرد، تهیه نانوامولسیون‌ها به روش امولسیون‌سازی با انرژی بالا با استفاده از تجهیزات مکانیکی و در روش انرژی پایین نانوامولسیون‌ها در نتیجه انتقال‌های فازی ایجاد شده در طی فرایند امولسیون‌سازی که عموماً در دمای ثابت و تغییر ساختار یا در ساختار ثابت و تغییر دما اتفاق می‌افتند به دست می‌آیند. روش خودبه‌خودی، جانشین سازی حلال، معکوس شدن امولسیون، معکوس شدن فاز و استفاده از سیالات تحت فشار از جمله روش‌های مرسوم برای تولید نانوامولسیون‌ها با انرژی پایین می‌باشند (Chavda et al., 2019). سیالات مختلفی از جمله استون، اتانول، متانول، آب و غیره به عنوان سیال تحت فشار مورد استفاده قرار می‌گیرند، در روش آب تحت فشار به دلیل اینکه خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آب تغییر می‌کند می‌تواند به عنوان حلال استفاده شود و فاز روغنی (اسانس آویشن) بهتر توانایی حل شدن در آن را دارد (Lachos-Perez et al., 2017).

آب در شرایط تحت فشار (مادون بحرانی) دمای بین ۱۰۰ الی ۳۷۴ درجه سلسیوس و فشار بالاتر از ۱ بار می‌باشد (Sayyar and Jafarizadeh-Malmiri, 2019a). در اثر افزایش دما تغییراتی در قطبیت آب پدیدار شده و قابلیت حل کردن بسیاری از مواد

## روش ها

سیستم های غیرخطی را توسط مشتق های جزئی به روش المان محدود در فضا های یک، دو و سه بعدی حل نماید که شامل ۵ مرحله می باشد:

- ۱- فرضیات و تئوری مسئله
- ۲- تعریف هندسه ناحیه مورد نظر و بیان فیزیک مسئله
- ۳- بیان معادلات حاکم و روش حل آن
- ۴- تعیین گره بندی، شرایط مرزی و اولیه
- ۵- حل مسئله، شبیه سازی فرآیند و تفسیر نتایج

## تئوری مسئله

در تحقیق حاضر گرادیان دمایی انتقال حرارت، در روش آب تحت فشار اثرگذار بر روی شرایط تولید نانوامولسیون اسانس آویشن مورد بررسی قرار گرفت، به طوری که برای حل مسئله از معادلات انتقال حرارت به صورت ناپایا با تلفیق انتقال حرارت هدایت و همرفت استفاده شد.

## فیزیک و هندسه مسئله (مدل فیزیکی)

شکل هندسی مسئله یک اتوکلاو هیدروترمال (شکل ۱) بوده که شامل دو محفظه استوانه ای شکل هم مرکز می باشد که فرمولاسیون تولید نانوامولسیون اسانس آویشن متشکل از (آب مقطر، امولسیفایر و اسانس آویشن) در محفظه ای داخلی با جنس تفلون و در نهایت در محفظه استیل ضدزنگ قرار خواهند گرفت. شماتیک کلی اتوکلاو هیدروترمال در (شکل ۲) نشان داده شده و اندازه و ابعاد آن در جدول ۱ بیان شده است.

جدول ۱. ابعاد و اندازه های اتوکلاو (متر)

محفظه استیل	محفظه تفلون	
۰/۱۱	۰/۰۸	ارتفاع
۰/۰۴۵	۰/۰۳	شعاع
۰/۰۱۲۵	۰/۰۰۳	ضخامت



شکل ۱. اتوکلاو هیدروترمال (شامل دو محفظه استوانه ای)

## استخراج اسانس روغنی آویشن

جهت تهیه اسانس آویشن و استخراج آن از گیاه آویشن، با استفاده از خردکن برقی گیاه آویشن خشک به صورت پودر درآمد. مقدار ۱۰۰ گرم از پودر خشک آویشن به همراه ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به روش بخار و آب با استفاده از دستگاه اسانس گیر شیشه ای کلونجر به مدت ۲ ساعت اسانس گیری شد. مقدار اسانس بدست آمده ۲/۳ میلی لیتر بوده که جهت جلوگیری از اکسید شدن و تجزیه حرارتی در ظرف دربسته و کدر، در یخچال و دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد.

## تولید نانوامولسیون آویشن

مقدار ۰/۵ میلی لیتر اسانس، ۲/۵ میلی لیتر امولسیفایر توپین ۸۰، آب مقطر به میزان ۲۲ میلی لیتر انتخاب شد. اسانس آویشن و امولسیفایر توپین ۸۰ با هم مخلوط شده و سپس آرام و قطره قطره آب مقطر به مخلوط آنها اضافه شد. پس از آماده سازی مخلوط حاصل، مجموعاً به داخل محفظه ای تفلونی و مقاوم به خوردگی انتقال داده شده و سپس این محفظه به داخل اتوکلاو هیدروترمال استیل (فولاد ضد زنگ ۳۱۴) با فشار ۱/۲ بار انتقال داده شد. در نهایت محفظه مذکور در داخل کوره سازنده شرکت بهداد ساخت ایران با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس (شرایط آب تحت فشار) به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار داده شد و عملیات حرارت دهی جهت تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن صورت گرفت.

## آنالیزها

آنالیز طیف سنجی (FTIR<sup>۱</sup>) با دستگاه UNICAM 8400 مدل Shimadzu با استفاده از ماده بی اثر KBr در محدوده عدد موجی  $4000 \text{ cm}^{-1}$  الی  $400 \text{ cm}^{-1}$  جهت تعیین گروه های عاملی و پیوندهای موجود در اسانس آویشن به کار برده شد.

آنالیز پراکندگی نور دینامیکی<sup>۲</sup> (DLS) که روشی فیزیکی، غیرمخرب جهت تعیین میانگین اندازه ذرات، شاخص پراکندی ذرات (PDI<sup>۳</sup>) و همچنین مقدار پتانسیل زتا (معیاری از پایداری الکترواستاتیکی) نانوامولسیون است با استفاده از دستگاه particle size analyzer (Malvern instruments, Zetasizer Nano ZS, Worcestershire, UK) انجام شد.

## شبیه سازی

در تحقیق حاضر از نرم افزار COMSOL multiphysics که یک مجموعه کامل شبیه سازی بوده و می تواند معادلات دیفرانسیل

(رابطه ۲)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (kr \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} (kr \frac{\partial T}{\partial \phi}) + \frac{\partial}{\partial z} (k \frac{\partial T}{\partial z}) + Q$$

با فرضیات زیر معادله انتقال حرارت ناپایا ساده سازی خواهد شد.

۱- تولید حرارت در سیستم مورد مطالعه موجود نبوده و میتوان از آن صرف نظر نمود.

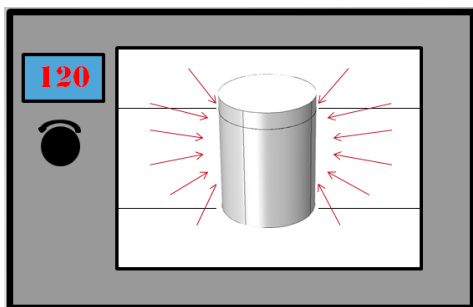
۲- انتقال حرارت رسانشی در جهت ارتفاع (z) بیشترین مقدار را داشته و میتوان از بعد های دیگر که شامل شعاع (r) و بعد زاویه ای ( $\phi$ ) بوده و کمترین تغییر دما در آنها اتفاق خواهد افتاد، صرف نظر کرد.

۳- ضریب انتقال حرارت هدایت مستقل از بعد های مختصاتی بوده و مقدار ثابتی دارد (Zhao et al., 2020).

با فرضیات گفته شده معادله انتقال حرارت ناپایا صورت زیر، معادله (۳) ساده خواهد شد.

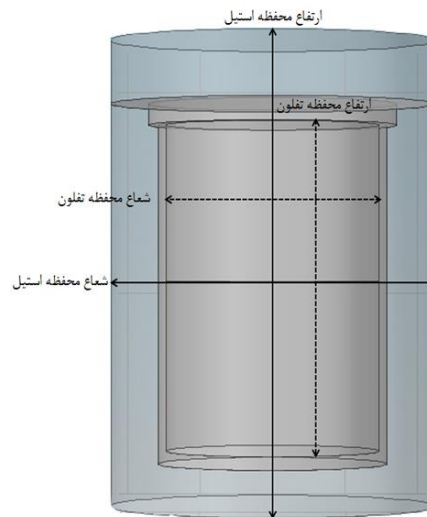
$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \frac{\partial}{\partial z} (k \frac{\partial T}{\partial z}) \quad \text{(رابطه ۳)}$$

با توجه به شماتیک کلی فرآیند (شکل ۴) دمای داخلی کوره ۱۲۰ درجه سلسیوس بوده و به صورت انتقال حرارت همرفت، گرما از محیط داخلی کوره به سطح اتوکلاو هیدروترومال انتقال پیدا خواهد کرد و سپس با روش انتقال حرارت هدایت، از سطح اتوکلاو (محفظه ای استیل) ابتدا به بخش محفظه ی تفلون و در نهایت به مخلوط (اسانس آویشن، آب مقطر و امولسیفایر تویین ۸۰) انتقال پیدا می کند.



شکل ۴. شماتیک کلی فرآیند انتقال حرارت جهت تولید نانوامولسیون اسانس آویشن

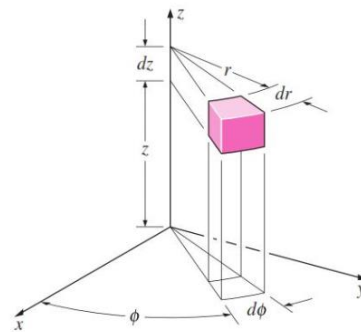
طبق قوانین انتقال حرارت و مفاهیم مقاومت های موجود در انتقال حرارت مبنی بر افت دما در مسیر انتقال گرما (شکل ۵) ، در سیستم و فرآیند تحقیق حاضر انتقال گرما از کوره به سطح اتوکلاو و از سطح اتوکلاو به مخلوط مواد جهت تولید نانوامولسیون، با توجه به متنوع بودن جنس های مواد بکار برده



شکل ۲. شماتیک کلی اتوکلاو هیدروترومال

### معادلات حاکم (مدل ریاضی) و روش حل

جهت حل، مدلسازی و بدست آوردن گرادیان دمایی انتقال حرارت در سیستم استوانه ای (شکل ۳) تحقیق حاضر از تلفیق انتقال حرارت هدایت و همرفت استفاده شد، هدف کلی بدست آوردن گرادیان دمایی و بدست آوردن مقدار دما در بخش تولید نانوامولسیون اسانس آویشن بوده به طوری که اثباتی بر فراهم نمودن شرایط عملیاتی تحت فشار (مادون بحرانی) باشد، معادلات حاکم بر انتقال حرارت در این بخش بیان شده است.



شکل ۳. مختصات استوانه ای و ابعاد آن

در معادله (۱) حالت کلی انتقال حرارت ناپایا (متغیر با زمان) که شامل ترم های، انتقال حرارت همرفت، هدایت و تولید حرارت می باشد، نشان داده شده است.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad \text{(رابطه ۱)}$$

که در معادله (۱)،  $\rho$  چگالی بر حسب (کیلوگرم بر مترمکعب)،  $c_p$  ظرفیت گرمایی ویژه بر حسب (ژول بر کیلوگرم کلوین)،  $k$  ضریب هدایت گرمایی بر حسب (وات بر متر کلوین) و  $Q$  مقدار گرمای تولید شده است. اگر گرادیان دمایی بخش هدایت به صورت گسترده بیان شود، معادله کلی انتقال حرارت به معادله زیر (۲) تبدیل خواهد شد.

جدول ۲. ضرایب و ثوابت لازم جهت حل و مدل سیستم

محفظه	محفظه	
تفلون	استیل	
۲۲۰۰	۷۸۰۰	چگالی ( $\frac{kg}{m^3}$ )
۱۰۰۳	۵۰۰	ظرفیت گرمای ویژه ( $\frac{J}{Kg.K}$ )
۲/۱۵	۱۵	ضریب انتقال گرمای هدایت ( $\frac{W}{m.K}$ )
۰/۴۶	-	نسبت پواسون

ضریب انتقال حرارت همرفتی هم مقدار  $20 \frac{W}{m^2.K}$  در نظر گرفته شد.

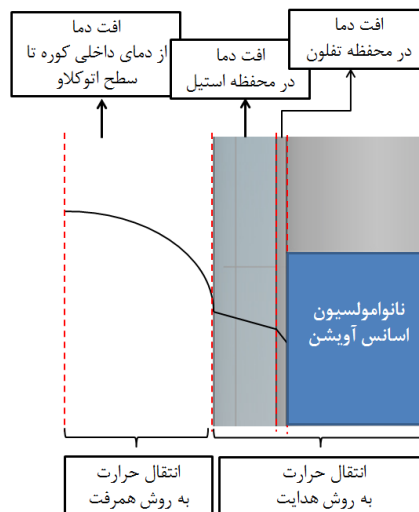
معادله انتقال حرارت نهایی بدست آمده به صورت معادله دیفرانسیلی جزئی (دارای ۲ متغیر مستقل زمان و مکان) بوده و به همین خاطر نیازمند شرط مرزی و شرط اولیه می باشد. بهمین خاطر شرط مرزی و اولیه برای حل مسئله و مدل سازی تحقیق حاضر ۱۲۰ درجه سلسیوس (دمای کوره که اتوکلاو در معرض آن است) و دمای اولیه کل سطوح اتوکلاو شامل (محفظه استیل، محفظه تفلون و نانومولسیون اسانس آویشن) ۲۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد.

### حل مسئله و تفسیر نتایج

به منظور بدست آوردن تغییرات دما در اتوکلاو هیدروترمال جهت تولید نانومولسیون اسانس آویشن، معادلات ریاضی بیان شده با فرضیات لازم حل شده و اتوکلاو به ۶ قسمت مختلف از جمله: بخش انتهایی محفظه استیل، بخش انتهایی محفظه تفلون، قسمتی که نانومولسیون اسانس آویشن در آن قرار دارد، بخش خالی محفظه، درپوش محفظه تفلون و در پوش محفظه استیل تقسیم بندی شد (شکل ۷الف). پس از اجرای نرم افزار و حل آن، منحنی های تغییرات دما بدست آمده که به منظور صرفه جویی در مصرف انرژی، فرمولاسیون (آب مقطر، اسانس آویشن و امولسیفایر تویین ۸۰) در زمان های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه با قرار دادن در کوره شبیه سازی شد و نتایج مختلف مطابق با شرایط اعمال شده بدست آمد (شکل ۷ب).

چنانچه در شکل ۷ب مشاهده می شود، بخش (۳) که مربوط به قسمت نانومولسیون اسانس آویشن بوده، در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، دارای دمای پایین تر از ۱۰۰ درجه سلسیوس بوده که این شرایط مغایر با شرایط آب تحت فشار بوده و احتمال تولید نانومولسیون اسانس آویشن بسیار پایین می باشد، به همین خاطر زمان ۱۲۰ دقیقه برای شرایط عملیاتی انتخاب

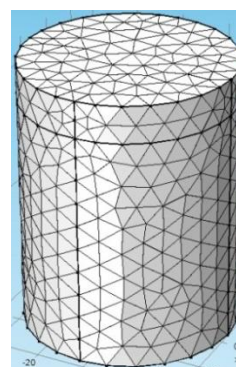
شده (استیل و تفلون) و دارا بودن ضرایب رسانس (k) مختلف، مقاومت های متنوعی وجود داشته و حرارت دریافت شده توسط نانومولسیون اسانس آویشن بنظر میرسد مقداری کمتر از ۱۲۰ درجه سلسیوس داشته که با شبیه سازی و مدل سازی فرآیند به این قضیه میتوان پی برد.



شکل ۵. روش های انتقال حرارت و مقاومت های موجود

### گره بندی، روش حل، شرایط مرزی و اولیه

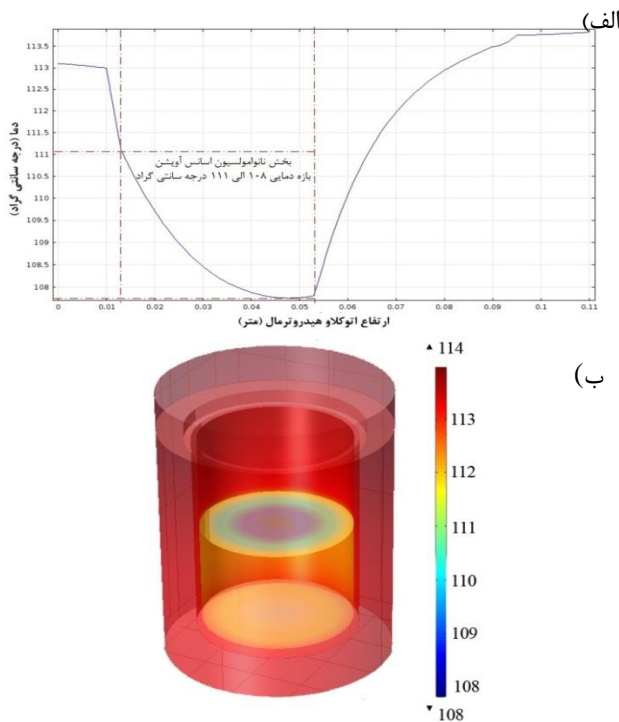
معادلات حاکم بر مدل با شرایط مرزی و اولیه مناسب با استفاده از نرم افزار شبیه ساز COMSOL، به صورت عددی حل شده که در آن از روش المان محدود<sup>۱</sup> (FEM) برای حل عددی معادلات حاکم استفاده شده است. بهمین خاطر کل سیستم به بخش های کوچک (که هر کدام یک گره، یک المان که یک معادله بحساب می آیند) تقسیم بندی شده که به صورت مثلثی برای گره بندی استفاده شد (شکل ۶).



شکل ۶. گره بندی کل سیستم مورد مطالعه

جهت حل معادله انتقال حرارت ناپایا به صورت عددی مقادیر ثابت های مختلف محفظه های استیل و تفلون از جمله (چگالی ( $\rho$ ) ظرفیت گرمای ویژه ( $C_p$ ) و ضریب انتقال گرمای هدایت (k) و ثابت نسبت پواسون) در جدول ۲ گزارش شده است.

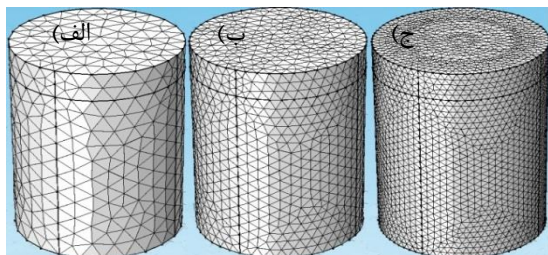
هیدروترومال بدست آمد (شکل ۸ب).



شکل ۸. شبیه سازی اتوکلاو هیدروترومال و منحنی تغییرات دما در زمان بهینه ۲ ساعت (الف) و شماتیک گرافیکی تغییرات دما (ب)

**بررسی استقلال حل از تعداد شبکه و حجم کنترل ها**

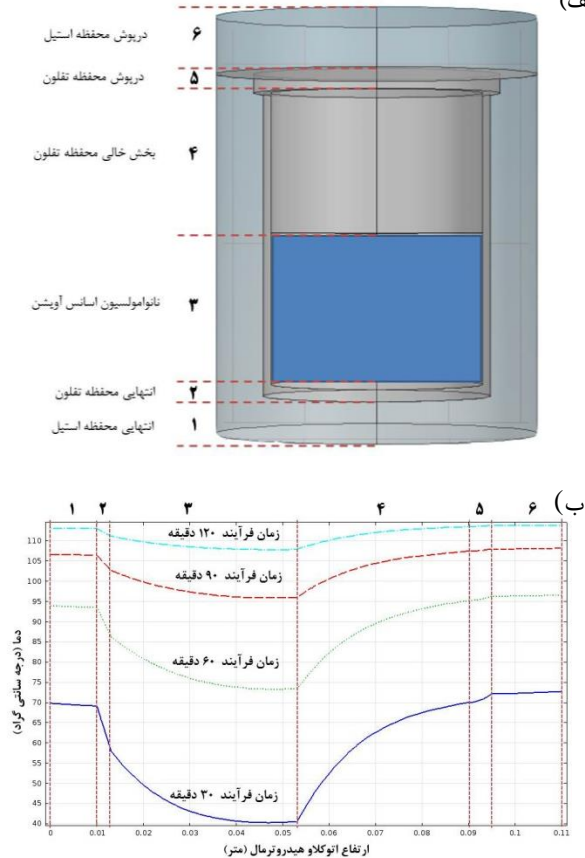
دقت حل در نرم افزار حل کننده معادلات حاکم به طور زیادی متأثر از تعداد و اندازه حجم کنترل های ایجاد شده در دامنه حل است. هر چقدر تعداد حجم کنترل ها (گره ها) بیشتر باشد، پاسخ دقیق تر خواهد بود. اما این افزایش حجم کنترل ها افزایش زمان حل را نیز به دنبال خواهد داشت. در مطالعه حاضر از نرم افزار کامسول جهت ساخت و شبکه بندی اتوکلاو استفاده شده است. جهت شبکه بندی از شبکه و گره مثلثی استفاده شده و برای بررسی استقلال حل از تعداد گره ها، دو شبکه بندی دیگر با اندازه های متفاوت و کوچک تر مطابق شکل ۹ (الف-ج) تهیه شد و تفاوت قابل ملاحظه ای بین نتایج دیده نشد، به همین خاطر بزرگترین شبکه بندی، جهت صرفه جویی در وقت شبیه سازی انتخاب شد.



شکل ۹. گره بندی های مختلف جهت حل معادلات انتقال حرارت برای شبیه سازی اتوکلاو هیدروترومال (الف-ج)

بحث و نتایج (تجربی و آزمایشگاهی)

شده و به صورت جزئی نمودار آن بدست آمد. (الف)



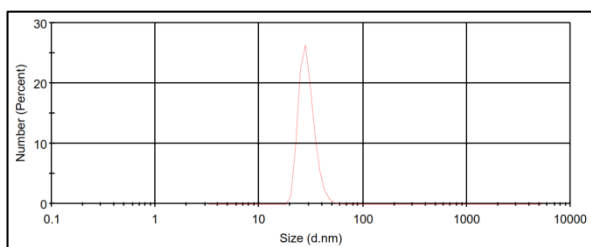
شکل ۷. بخش های مختلف اتوکلاو (الف) حل معادله و شبیه سازی بخش های مختلف اتوکلاو هیدروترومال و نانوامولسیون اسانس آویشن در زمان های مختلف (ب)

همانطور که در بخش قبلی نیز بیان شد، زمان های کمتر از ۱۲۰ دقیقه، شرایط آب تحت فشار (دمای بالای ۱۰۰ درجه سلسیوس) برآورده نشده و احتمال تولید نانوامولسیون اسانس آویشن کاهش پیدا خواهد کرد، اما چنانچه در شکل ۷ب مشاهده گردید، در زمان ۱۲۰ دقیقه، کل بخش نانوامولسیون اسانس آویشن در محدوده بالای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته است، به همین خاطر تغییرات دما در ۱۲۰ دقیقه قرار گرفتن در کوره به صورت جزئی شبیه سازی شد (شکل ۸الف). نتایج نشان داد که قسمت انتهایی محفظه حاوی نانوامولسیون اسانس آویشن چسبیده به سطح تفلون دارای دمای ۱۱۱ درجه سلسیوس و قسمت بالایی نانوامولسیون اسانس آویشن که در معرض بخش خالی (هوا) محفظه اتوکلاو بوده دارای دمای تقریبی ۱۰۸ درجه سلسیوس می باشد، بدین ترتیب با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس کوره (یکی از شرایط حل مسئله) با مدت زمان ۲ ساعت، شرایط عملیاتی بهینه تولید نانوامولسیون اسانس آویشن بدست آمده و با اطمینان می تواند بیان کرد که این مدت زمان و مقدار دما، کمترین مصرف انرژی را جهت تولید نانوامولسیون اسانس آویشن دارد. شماتیک گرافیکی تغییرات دما نیز برای کل اتوکلاو

(Jafarizadeh-Malmiri, 2019a).

نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که متوسط اندازه ذرات و پراکندگی اندازه ذرات نانومولسیون اسانس آویشن تولید شده به ترتیب ۳۳ نانومتر و ۰/۲۱۲ می باشد (شکل ۱۱) همانطور که از نتایج شکل ۱۱ که نمایشگر توزیع اندازه ذرات بوده مشخص است اندازه ذرات نانومولسیون تولید شده دارای اندازه بسیار کم و همچنین با توجه به مقدار پایین شاخص PDI نشان دهنده یکسان بودن و هم اندازه بودن نانوقطرات می باشد، که با توجه به این، خواص بسیار مطلوبی از خود نشان داده و می تواند کاربردهای مناسبی داشته باشد.

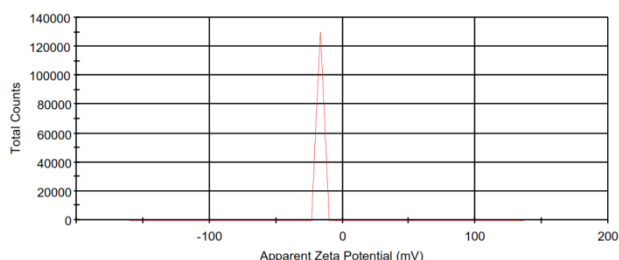
همگونی پراکندگی ذرات و پتانسیل زتای بالا پایداری بالایی دارند. تجمع ذرات، هنگامی که که پتانسیل زتا یا بارالکتریکی بالا است، کمتر رخ می دهد. بنابراین تجمع و بزرگتر شدن اندازه ذرات سنتز شده توسط این روش بسیار کم است.



شکل ۱۱. توزیع اندازه ذرات نانومولسیون اسانس آویشن

#### پتانسیل زتا نانومولسیون اسانس آویشن تولید شده

پتانسیل زتا که نشان دهنده بار سطحی قطرات نانومولسیون اسانس آویشن بوده، معیاری از پایداری کلی نانومولسیون بوده و هر چقدر این میزان بار الکتریکی سطحی بالا باشد، نانومولسیون تولید شده پایدارتر بوده و زمان ماندگاری آن بالا خواهد رفت (Anarjan et al., 2017). پتانسیل زتای نانومولسیون آویشن تولید شده دارای مقدار متوسط ۱۳/۵- میلی ولت بوده (شکل ۱۲)، که نشان از بار سطحی بالای آن می باشد. بنظر میرسد با شبیه سازی شرایط عملیاتی (۱۲۰ درجه سلسیوس و ۱۲۰ دقیقه معادل ۲ ساعت) نانومولسیون با اندازه ذرات پایین، پراکندگی مناسب و پتانسیل زتای بالا (پایداری بالا) تولید شده است.

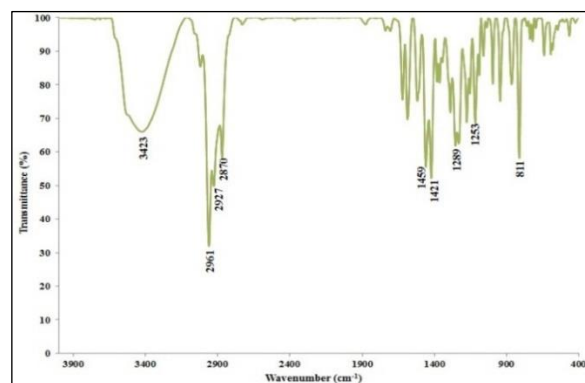


شکل ۱۲. پتانسیل زتا نانومولسیون اسانس آویشن

به منظور بررسی دقیق تر و اطمینان حاصل کردن از تولید ماده مورد نظر، آنالیزهای متنوعی بر روی اسانس روغنی و نانومولسیون اسانس آویشن انجام شد که در بخش های زیر بیان شده است.

#### طیف سنجی FTIR اسانس آویشن

آنالیز طیف عبوری FTIR جهت پی بردن به گروه های عاملی موجود در اسانس روغنی آویشن انجام شد. اسانس روغنی آویشن حاوی ترکیبات متنوعی می باشد (شکل ۱۰) که مهمترین آنها شامل عدد موج  $3423 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی OH- بوده که عدد های موج  $2961, 2927, 2870 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آلکانی ( $\text{-CH}_3$ ) موجود در اسانس آویشن که در ساختار اسانس آویشن دو ماده موثره بسیار مهم تیمول و کارواکرول وجود داشته که خاصیت ضد میکروبی و آنتی اکسیدان بالای آن متاثر از وجود این دو ماده می باشد، عدد های موج  $1459, 1421, 1289, 1253, 811 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آروماتیک که به صورت حلقه های C-C می باشند است که باز متاثر از وجود دو ماده موثره در اسانس آویشن می باشد و در نهایت عدد های موج  $1253$  و  $1289 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید و استری موجود در ساختار اسانس آویشن که ساختاری پیچیده و سرشار از مواد مختلف با گروه های عاملی مختلف می باشد است.



شکل ۱۰. طیف عبوری FTIR اسانس آویشن

#### اندازه و توزیع اندازه ذرات نانومولسیون اسانس آویشن تولید شده

میانگین اندازه ذرات نانومولسیون تولید شده یکی از مهمترین خواص نانومولسیون بوده که در بسیاری از خواص نانومولسیون از جمله خواص ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی نقش مهمی دارد. از دیگر خواص مهم نانومولسیون ها، شاخص پراکندگی اندازه ذرات بوده که عدد بدون بعدی بین صفر الی یک بوده که هر چقدر این عدد به صفر نزدیکتر باشد، نانومولسیون دارای ذرات یکسان می باشد که باعث پایداری بیشتر نانومولسیون خواهد شد که این دو خواص با استفاده از آنالیز DLS انجام شد (Sayyar and



### نتیجه گیری

در تحقیق و پژوهش حاضر شبیه سازی شرایط عملیاتی شامل (دما و زمان) برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن جهت صرفه جویی در وقت و هزینه انجام شده و در نهایت با توجه به نتایج نهایی حاصل از شبیه سازی، ماده مورد نظر تولید شده و خواص آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از شبیه سازی به صورت قابل قبولی بوده و از انجام آزمایشات اضافه و همچنین با صرفه جویی در وقت متغیرهای زمان و دمای بهینه را بدست آورد. نانوامولسیون اسانس آویشن در دما و زمان بدست آمده از نتایج شبیه سازی تولید شد و نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف، نشان از خواص مناسب و ویژگی‌های مطلوب ماده تولید شده بود. در نهایت با توجه به نتایج مناسب از نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده، می‌توان نتیجه گرفت که شبیه سازی فرآیندها می‌تواند گام مثبتی در پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی باشد.

### سپاسگزاری

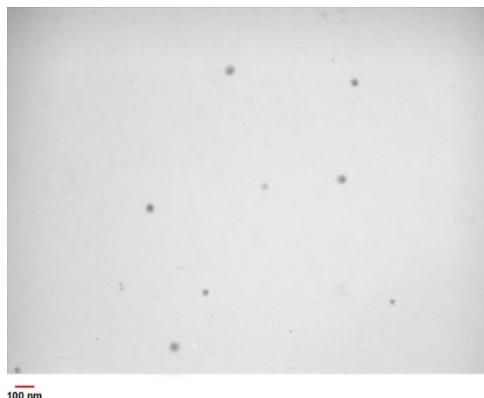
از دانشگاه صنعتی سهند به ویژه مرکز تحقیقات صنایع غذایی به علت پشتیبانی مالی این تحقیق و به دلیل در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی در اجرای پروژه تشکر و قدردانی می‌شود. هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد.

### REFERENCES

- Anarjan, N., Fahimdanesh, M., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2017).  $\beta$ -Carotene nanodispersions synthesis by three-component stabilizer system using mixture design. *Journal of Food Science and Technology*, 54(11), 3731-3736.
- Anarjan, N., Jaber, N., Yeganeh-Zare, S., Banafshehchin, E., Rahimirad, A., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2014). Optimization of mixing parameters for  $\alpha$ -tocopherol nanodispersions prepared using solvent displacement method. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(8), 1397-1405.
- Anarjan, N., Jafarizadeh-Malmiri, H., Nehdi, I. A., Sbihi, H. M., Al-Resayes, S. I., & Tan, C. P. (2015). Effects of homogenization process parameters on physicochemical properties of astaxanthin nanodispersions prepared using a solvent-diffusion technique. *International Journal of Nanomedicine*, 10(1109-1118).
- Bernardi, D. S., Pereira, T. A., Maciel, N. R., Bortoloto, J., Viera, G. S., Oliveira, G. C., & Rocha-Filho, P. A. (2011). Formation and stability of oil-in-water nanoemulsions containing rice bran oil: In vitro and in vivo assessments. *Journal of Nanobiotechnology*, 9(

### ریخت شناسی نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده

یکی از آزمایش‌ها و آنالیزهای نهایی جهت اطمینان خاطر از تولید ماده مورد نظر و جهت پی بردن به ساختار و ریخت شناسی آن، آنالیز<sup>۱</sup> TEM می‌باشد که در آن شکل واقعی نانوامولسیون تولید شده مشاهده شده و با سایر آنالیزها مقایسه خواهد شد، (شکل ۱۳) ساختار واقعی نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده مشاهده میگردد که اندازه نانوقطرات و توزیع مناسب آنها به درستی نمایش داده شده است و با توجه به ساختار کروی بودن نانوقطرات، در پایدارترین حالت ترمودینامیکی قرار گرفته و تصدیق بر پایداری نانوامولسیون تولید شده است که ذرات آن بزرگ نشده، به هم نچسبیده و در حالت پایدار و اندازه اولیه باقی خواهند ماند.



شکل ۱۳. تصویر TEM نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده

- Carr, A. G., Mammucari, R., & Foster, N. (2011). A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 1-17.
- Chang, Y., McLandsborough, L., & McClements, D. J. (2012). Physical properties and antimicrobial efficacy of thyme oil nanoemulsions: influence of ripening inhibitors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(48), 12056-12063.
- Chavda, V. P., & Shah, D. (2019). A Review on Novel Emulsification Technique: A Nanoemulsion. *Trends in Drug Delivery*, 3(2), 25-34.
- Dauqan, E., & Abdullah, A. (2017). Medicinal and functional values of thyme (*Thymus vulgaris* L.) herb. *Journal of Applied Biology & Biotechnology*, 5(02), 017-022.
- Fachini-Queiroz, F. C., Kummer, R., Estevão-Silva, C. F., Carvalho, M. D. D. B., Cunha, J. M., Grespan, R., Bersani-Amado, C. A., & Cuman, R. K. N. (2012). Effects of thymol and carvacrol, constituents of *thymus vulgaris* L. essential oil, on the inflammatory response. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2012(
- Katagi, S., Kimura, Y., & Adachi, S. (2007). Continuous

- preparation of O/W nano-emulsion by the treatment of a coarse emulsion under subcritical water conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 40(8), 1376-1380.
- Kheirabadi, A. C., & Groulx, D. (2015). Simulating phase change heat transfer using comsol and fluent: Effect of the mushy-zone constant. *Computational Thermal Sciences*, 7(5-6), 427-440.
- Khosravipour, B., & Direkvand-Moghadam, F. (2016). The development of Thyme plant as a medicinal herb: A review article. *Advanced Herbal Medicine*, 2(2), 47-53.
- Lachos-Perez, D., Brown, A. B., Mudhoo, A., Martinez, J., Timko, M. T., Rostagno, M. A., & Forster-Carneiro, T. (2017). Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: A critical review. *Biofuel Research Journal*, 4(2), 611-626.
- McClements, D. J. (2011). Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. *Soft matter*, 7(6), 2297-2316.
- Ryu, V., McClements, D. J., Corradini, M. G., & McLandsborough, L. (2018). Effect of ripening inhibitor type on formation, stability, and antimicrobial activity of thyme oil nanoemulsion. *Food Chemistry*, 245(104-111).
- Safavi, M., Shams-Ardakani, M., & Foroumadi, A. (2015). Medicinal plants in the treatment of *Helicobacter pylori* infections. *Pharmaceutical Biology*, 53(7), 939-960.
- Sayyar, Z., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2019a). Preparation, characterization and evaluation of curcumin nanodispersions using three different methods - Novel subcritical water conditions, spontaneous emulsification and solvent displacement. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*,
- Sayyar, Z., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2019b). Temperature effects on thermodynamic parameters and solubility of curcumin O/W nanodispersions using different thermodynamic models. *International Journal of Food Engineering*, 15(1-2),
- Sharma, N., Mishra, S., Sharma, S., Deshpande, R. D., & Sharma, R. K. (2013). Preparation and optimization of nanoemulsions for targeting drug delivery. *Int. J. Drug Dev. Res*, 5(4), 0975-9344.
- Turgay, M. B., & Yazıcıoğlu, A. G. (2018). Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in a trapezoidal microchannel with COMSOL multiphysics: A case study. *Numerical Heat Transfer; Part A: Applications*, 73(5), 332-346.
- Zadymova, N. M., Tao, M., & Poteshnova, M. V. (2018). Tween 85 Oil-in-Water Nanoemulsions with Incorporated Chlorhexidine Base. *Colloid Journal*, 80(2), 158-166.
- Zhao, W., Yang, Y., Bao, Z., Yan, D., & Zhu, Z. (2020). Methods for measuring the effective thermal conductivity of metal hydride beds: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*.