

# مدل سازی انتقال جرم در فرایند استخراج اسانس روغنی آویشن و ارزیابی خواص فیزیکی - شیمیایی آن

امید احمدی<sup>۱</sup>، هدا جعفری زاده مالمری<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: h\_jafarizadeh@sut.ac.ir

## چکیده

آویشن یکی از داروگیاهانی است که بیشتر به شکل اسانس استفاده می‌شود. اسانس روغنی آویشن از جمله مواد کاربردی و دارای خواص بی‌همتا است. روش‌های گوناگونی برای استخراج اسانس از مواد گیاهی وجود دارد که در پژوهش پیش رو با توجه به اهمیت و کاربرد بالای روش تقطیر با آب و بخار، اسانس‌گیری به وسیله دستگاه کلونجر، به مدت ۲ ساعت انجام شد و بازده استخراج ۲/۳۲٪ (حجمی/حجمی) بود. در پژوهش پیش رو از مدل ریاضی بر مبنای پدیده انتقال جرم برای پیش‌بینی استخراج اسانس آویشن با استفاده از قانون دوم فیک برای مدل‌سازی انتقال جرم و استخراج اسانس آویشن با استفاده از فرایند تقطیر با بخار استفاده شد. در این مدل از اختلاف غلظت بین دو نقطه مختلف و با ضریب نفوذ  $4/54 \times 10^{-11}$  متر مربع بر ثانیه برای مدل‌سازی استفاده شد. نتایج حاصل از مدل‌سازی ریاضی مطابقت و همپوشانی بسیار مناسب ۹۸٪ با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان داد. از تجزیه GC-MS برای مشخص کردن مواد تشکیل‌دهنده اسانس و همچنین ترکیب درصد آنها استفاده شد که دو ماده کارواکرول و تیمول بیشترین ترکیب درصد موجود در اسانس بودند. با بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی اسانس روغنی آویشن استخراج شده، نتایج نشان داد این ماده میزان ۹۵/۱٪ خاصیت آنتی‌اکسیدانی دارد.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۲۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۰۷

شماره صفحات: ۲۷ تا ۳۶

**کلیدواژه‌ها:** آنتی‌اکسیدان، اسانس آویشن، انتقال جرم، مدل‌سازی

## ۱. مقدمه

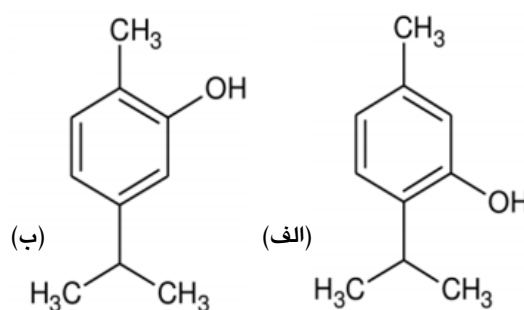
و غذایی آنها که می‌توانند به‌عنوان اسانس استخراج شوند و در فرموله کردن و تولید مواد با ارزش از جمله در تولید عطر، مواد غذایی، نوشیدنی‌ها، مواد آرایشی، مواد شوینده، مواد شیمیایی و دارویی اهمیت چندبرابری به‌دست آورند [۱]. آویشن یکی از مهم‌ترین داروگیاهانی است که بیشتر به‌شکل اسانس یا روغن

از دیرباز تاکنون استفاده و بهره‌گیری از گیاهان و فراورده‌های جانبی آنها برای مصارف دارویی و غذایی اهمیت و جایگاه ویژه‌ای داشته‌است. با توجه به تنوع و فراوانی گیاهان و داشتن خواص دارویی

\* تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

وجود دارد، اگرچه به نظر می‌رسد جداسازی اسانس‌های گیاهی تاحدی ساده است، اما ترکیبات و مواد استخراج شده از اسانس بسته به روش استخراج استفاده شده ممکن است تا حد زیادی متفاوت باشد. روش‌های گوناگونی که برای استخراج اسانس استفاده می‌شود، بیشتر شامل: هیدرویداسیون، استخراج با استفاده از حلال، استخراج با روش تقطیر، استخراج با سیالات فوق بحرانی مانند دی‌اکسید کربن و استفاده از ریزموج است [۶]. روش‌های ذکر شده هر یک دارای کاستی‌ها و برتری‌های خاص خودند؛ اما استفاده از روش تقطیر در میان سایر روش‌های استخراج اسانس، افزون بر تولید اسانس با کیفیت بالا، امکان بازیافت آن را با خلوص بالا فراهم می‌کند و در مقایسه با دیگر روش‌ها عملکرد ساده‌تری دارد، از این رو اهمیت ویژه‌ای دارد. استفاده از این روش به سه دسته گوناگون شامل (۱) تقطیر با آب، (۲) تقطیر با بخار آب و (۳) تقطیر با آب و بخار (توأم) تقسیم‌بندی می‌شود [۷]. به عنوان مثال در روش تقطیر با آب، مواد را در آب غوطه‌ور کرده، مخلوط حاصل جوشانده می‌شود. بخار آب و بخار روغن از ظرف استخراج، خارج و در چگالنده، تبدیل به مایع می‌شود و در پایان در جداکننده مکانیکی این دو مایع از هم جدا می‌شوند [۸]. در این روش، مواد گیاهی در طول فرایند استخراج همیشه در آب غوطه‌ورند و آب تبخیر شده باید همواره جایگزین شود. یکی از کاستی‌های مهم این روش، تماس مواد گیاهی و اسانس‌های روغنی با دیواره ظرف استخراج است که به دلیل داشتن دمای بالا احتمال اکسید شدن اسانس‌ها یا آبکافت استرهای همراه اسانس را بالا می‌برد و در پایان منجر به تخریب ساختار مولکولی روغن‌های مجاور دیواره می‌شود [۹]. روش تقطیر با بخار و آب مانند روش تقطیر با آب است؛ با این تفاوت که مواد در آب غوطه‌ور نیستند و در بالای آب در حال جوش قرار دارند. این روش کاستی‌های تقطیر با آب را ندارد و اسانس‌ها دچار تخریب ساختاری نمی‌شوند. روش تقطیر با بخار آب، روشی تقریباً شبیه به روش تقطیر با آب و بخار است؛ ولی بخار در جوش آورنده، جداگانه تهیه و از پایین وارد مخزن می‌شود. در این روش بر حسب روغن استخراجی، دما و فشار تنظیم می‌شود و می‌توان از بخار فوق گرم نیز استفاده کرد. این روش دارای بازده بالاتری است؛ ولی از هر دو روش پیشین گران‌تر و برای استخراج روغن‌های بادامی جوش بالا مناسب‌تر است. به همین ترتیب انتخاب روشی مناسب و بهینه که

استفاده می‌شود. اسانس‌ها مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات فرار با وزن مولکولی پایین و ترکیباتی معطرند که از اندام‌ها و قسمت‌های مختلف گیاهی با روش‌های متنوعی به دست می‌آیند [۲]. اسانس‌های گیاهی، متابولیت‌های ثانویه، آروماتیک و آب‌گریز<sup>۱</sup> گیاهی هستند که برای مقابله با انواع بیماری و خواص درمانی مختلف استفاده می‌شوند. 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. با توجه به اینکه اسانس‌ها در مجاورت با هوا و دمای محیط (حرارت ملایم و معمولی) تبخیر خواهند شد، آنها را با اسامی روغن‌های فرار<sup>۲</sup> یا روغن‌های اتری<sup>۳</sup> و یا اسانس‌های روغنی<sup>۴</sup> نام‌گذاری می‌کنند [۳و۴]. در استفاده از اسانس‌های گیاهی نوع ماده مورد استفاده، خواص فیزیکی - شیمیایی، نداشتن عوارض جانبی و سمی نبودن آن عوامل تعیین‌کننده قابلیت‌های این مواد است، یکی از اسانس‌های کاربردی که خواص ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی بالایی دارد، اسانس آویشن است که البته مصارف خوراکی نیز دارد و اثرات جانبی مصرف آن پایین است، همچنین اسانس آویشن دارای ترکیباتی مانند تیمول، کارواکرول (شکل ۱) است که خواص ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی اسانس کامل (خالص)، بیشتر از هر یک از ترکیبات ذکر شده (تیمول و کارواکرول) است که اثر هم‌افزایی<sup>۵</sup> هر کدام از ترکیبات درون اسانس را با یکدیگر نشان می‌دهد [۵].



شکل ۱. ساختارهای مواد مؤثر موجود در آویشن

(الف) تیمول، (ب) کارواکرول.

روش‌های مختلفی برای استخراج اسانس از مواد گوناگون گیاهی

1. Hydrophobic
2. Volatile Oils
3. Ethereal Oils
4. Essential Oils
5. Synergic

## ۲. مواد و روش‌ها (بخش تجربی و آزمایشگاهی)

### ۲-۱ مواد

در این تحقیق گیاه آویشن از بازارهای محلی تبریز خریداری و تا زمان استفاده در ظرف دربسته نگهداری شد. با توجه به ارزیابی رفتاری استخراج اسانس، چند نمونه از گیاه آویشن خشک به‌طور تصادفی برای تعیین مشخصات انتخاب شد و برخی از خواص و ویژگی‌های مورد نیاز برای مدل‌سازی از جمله: ضخامت، شعاع، جرم برگ و چگالی آن، اندازه‌گیری و در جدول (۱) گزارش شد. خواص آنتی‌اکسیدانی اسانس آویشن با DPPH (۲،۲- دی فییل-۲- پیکریل هیدرازیل) شرکت سیگما (سنت لوئیس، موشیای آمریکا) اندازه‌گیری شد.

### ۲-۲ روش‌ها

#### ۲-۱-۱ استخراج اسانس روغنی آویشن

برای استخراج اسانس آویشن از برگ خشک آن، مقدار ۱۰۰ گرم از گیاه آویشن خشک و ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، هرکدام به‌صورت جداگانه در ظروف مخصوص خود قرار گرفت، با استفاده از روش تقطیر و روش استفاده از بخار و آب با دستگاه اسانس‌گیر شیشه‌ای کلونجر (شکل (۲)) به مدت ۲ ساعت اسانس‌گیری انجام شد؛ یادآوری می‌شود که در مدت‌زمان کمتر از ۲ ساعت، درصد خیس‌شوندگی و تبادل مابین بخار و مواد گیاهی برای استخراج مناسب، به اندازه کافی نمی‌رسد و همچنین مدت‌زمان بیشتر از ۲ ساعت نیز، اتلاف وقت و انرژی را در پی دارد. دستگاه کلونجر از متداول‌ترین و بهترین روش‌های استخراج اسانس‌های گیاهی با کمترین احتمال آسیب به خواص اسانس استخراجی و بیشترین بازده ممکن است [۱۶].

بیشترین بازده و کم‌ترین هزینه را دارا باشد بسیار حائز اهمیت است [۱۰ و ۱۱].

استخراج اسانس از گیاهان با پدیده انتقال جرم و بر اساس سازوکار نفوذ است که معمولاً در ابتدای فرایند بیشترین بازده را دارد و با ادامه روند استخراج، غلظت اسانس در خروجی به تدریج کاهش می‌یابد [۱۲]. استخراج مواد طبیعی به‌طور معمول چنین رفتارهایی را نشان می‌دهند. یک مدل ریاضی مناسب مبتنی بر زمان تولید و استخراج، به درک اساسی فرایند کمک می‌کند و برای کنترل بهتر و بهره‌وری بالاتر مناسب است. مدل‌سازی ریاضی استخراج اسانس‌های گیاهی، یک گام اجتناب‌ناپذیر برای بهینه‌سازی مؤلفه‌های عملیاتی نظیر دما، فشار و زمان برای صرفه‌جویی در وقت و هزینه است. مدل‌های ریاضی با هدف تبدیل و فرایندهای متنوع مهندسی، از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی می‌توانند مفید باشند [۱۳]. چنین مدل‌های ریاضی به‌دست آمده‌ای در دیگر کارها و پژوهش‌های حاصل از آزمایش‌های متعدد، برای شبیه‌سازی فرایند استفاده می‌شود. برای انتخاب یک مدل ریاضی مناسب برای مدل‌سازی فرایند، می‌توان از دانش و اطلاعات مربوط به توزیع اسانس موجود در مواد گیاهی و نتایج آزمایشگاهی در مورد زمان تولید و استخراج استفاده کرد [۱۴ و ۱۵].

در پژوهش پیش رو که شامل سه بخش کلی است: (۱) شرایط عملیاتی فرایند استخراج اسانس روغنی آویشن با استفاده از روش تقطیر با بخار و آب مدل‌سازی شد و (۲) با نتایج آزمایشگاهی حاصل از اسانس‌گیری مقایسه شد و (۳) در پایان مواد مؤثر موجود در آن و همچنین خواص آنتی‌اکسیدانی اسانس استخراج شده ارزیابی شد.

جدول ۱. مشخصات ظاهری و داده‌های مورد نیاز برای مدل‌سازی

ضریب نفوذ (متر مربع بر ثانیه)	چگالی (گرم بر میلی لیتر)	شعاع برگ آویشن (متر)	ضخامت برگ آویشن (متر)	جرم هر برگ آویشن (گرم)	مقادیر
$4/54 \times 10^{-11}$	۰/۹۲۸	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۳۵	

بر اساس فعالیت رادیکال‌های آزاد، با استفاده از روش شرح داده شده به‌وسیلهٔ سیار و جعفری زاده‌مالمیری انجام شد [۱۷].

#### ۴. انواع مدل‌های ریاضی برای مدل‌سازی استخراج اسانس‌های گیاهی

برای مدل‌سازی فرایند انتقال جرم استخراج اسانس از گیاهان، چند نظریه وجود دارد که در جدول (۲) بررسی شده است.



شکل ۲. دستگاه اسانس‌گیر کلونجر با روش تقطیر و استفاده از بخار و آب.

اسانس استخراج‌شده بر اساس وزن خشک گیاه و همچنین حجم اسانس استخراج شده حساب و نتایج حاصل از مدل‌سازی با نتایج آزمایشگاهی در برابر زمان با هم مقایسه و در رابطه (۲) درصد همپوشانی و صحت مدل ریاضی به‌دست آمده، حساب شد. مقدار کل اسانس به‌دست‌آمده از نتایج آزمایشگاهی پس از ۲ ساعت، ۲/۵ میلی‌لیتر بود که برای جلوگیری از اکسیدشدن و تجزیهٔ حرارتی، در ظرف دربسته و کدر، در یخچال و دمای ۴ درجهٔ سلسیوس نگهداری شد.

$$e = \frac{m_{\text{اسانس استخراج شده}}}{m_{\text{پودر خشک شده گیاه}}} \quad \text{or} \quad \frac{V_{\text{اسانس استخراج شده}}}{V_{\text{پودر خشک شده گیاه}}} \quad (1)$$

$$Y\% = 100 - \left( \frac{V_{\text{تجربی اسانس استخراج شده}} - V_{\text{مدل اسانس استخراج شده}}}{V_{\text{مدل اسانس استخراج شده}}} \times 100 \right) \quad (2)$$

#### ۳. تجزیه‌ها

برای اطمینان از وجود ترکیبات موجود در اسانس آویشن تجزیهٔ سوانگاری گازی (GC-MS Agilent6890، سانتا کلارا، کالیفرنیا، آمریکا) انجام و نتایج آن تحلیل شد. این تجزیه یک‌طیف‌سنج جرمی HP 5989A بود که در حالت یونش الکترونی در ۷۰ eV عمل کرد و گاز حامل آن نیتروژن بود. فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس روغنی آویشن استخراج‌شده،

جدول ۲. انواع مدل‌های ریاضی برای مدل‌سازی استخراج اسانس‌های گیاهی.

منبع	فرضیات	روابط اصلی	نام مدل
[۱۵]	رفتار خطی برای تعادل بین فاز جامد و بخار	$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -v \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q(z,t)}{\partial t}$ $\frac{\partial q(z,t)}{\partial t} = -k_{TM} [q(z,t) - K.C(z,t)]$	مدل پویاشناسی بر اساس تعادل جامد و بخار
[۱۸]	استخراج دو مرحله‌ای (نفوذ سریع و نفوذ کند) اسانس از گیاهان با تخلخل بالا	$\rho_f \varepsilon \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho_f u \frac{\partial Y}{\partial z} = J(x,Y)$ $-\rho_s (1-\varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x,Y)$	مدل دو مرحله‌ای استخراج اسانس از گیاهان معطر
[۱۹]	نفوذ مولکولی از گیاهان با تخلخل پایین	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$	مدل انتقال جرم بر اساس سازوکار یک مرحله‌ای نفوذ (قانون فیک)

اسانس، در روش اسانس‌گیری با دستگاه کلونجر به روش تقطیر بررسی شد، به طوری که برای حل مسأله از معادلات انتقال جرم به صورت ناپایا استفاده شد.

#### ۵-۲ فیزیک و هندسه مسأله (مدل فیزیکی)

شکل هندسی مسأله برگ گیاه آویشن با مشخصات بیان شده در جدول (۱) بود که به وسیله بخار آب در دستگاه کلونجر، اسانس‌گیری از آن انجام شد، همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، برای انتقال جرم با توجه به حرکت بخار آب از پایین به بالا، در جهت z است.

برای حل، مدل‌سازی و به دست آوردن استخراج با سازوکار انتقال جرم در سامانه مورد مطالعه از معادله کلی انتقال جرم استفاده شد؛ که هدف کلی به دست آوردن پیش‌بینی مقدار حجمی یا وزنی اسانس استخراج شده است، معادلات حاکم بر انتقال جرم در این بخش بیان شده است.

در معادله (۳) حالت کلی انتقال جرم ناپایا (متغیر با زمان) که شامل بخش‌های گوناگون است، نشان داده شده است.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = D \nabla^2 C + R \quad (3)$$

که در معادله (۵)، R مربوط به واکنش، D ضریب نفوذ، t زمان انجام فرایند، C غلظت و u سرعت سیال است. اگر معادله (۴) به صورت گسترده بیان شود، معادله کلی انتقال جرم به معادله (۶) در سامانه هندسی (استوانه‌ای) تبدیل خواهد شد.

#### ۴-۱ مدل انتقال جرم بر اساس سازوکار یک مرحله‌ای نفوذ (قانون فیک)

در این مدل که از قانون فیک در حالت ناپایا پیروی می‌کند، فرایند اصلی کنترل‌کننده انتقال جرم با سازوکار نفوذ مولکولی در ذرات است که معمولاً برای گیاهانی با اندازه ذرات کوچک که حجم انبوهی از آنها برای اسانس‌گیری در دستگاه کلونجر با روش تقطیر با بخار و آب، و با تخلخل اندک استفاده می‌شود. در ارائه این روش برای مدل‌سازی استخراج اسانس به وسیله کسل و وارگاس<sup>۱</sup> فرض بر این است که در لحظات اولیه فرایند، غلظت ترکیبات محلول برای همه ذرات، یکسان و ثابت است و افزون بر این، در مرزهای بین بخار و ذرات جامد (قبل از استخراج اسانس)، غلظت اسانس در مرزها بسیار اندک در حد صفر ( $C_A = 0$ ) است [۱۹].

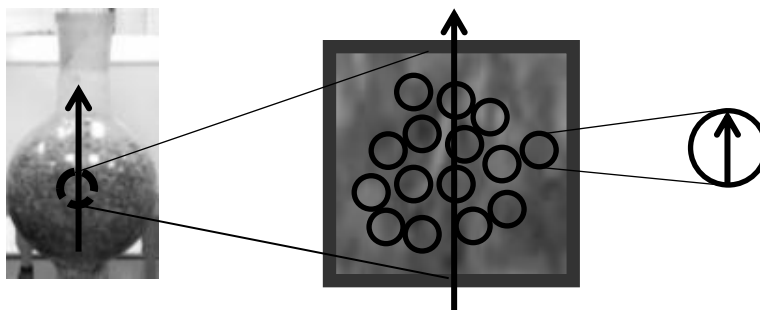
در پژوهش پیش رو با توجه به اینکه، برگ آویشن دارای اندازه ذرات کوچکی است، با وزن کردن ۱۰۰ گرم از برگ خشک آویشن و قرار دادن آن در دستگاه کلونجر، مشاهده شد که دارای تخلخل بسیار کمی است و بهترین مدل ریاضی برای مدل‌سازی استخراج اسانس روغنی، مدل ریاضی انتقال جرم قانون فیک (به دلیل ساده بودن و نداشتن پیچیدگی) انتخاب شد.

در ادامه به بررسی این مدل، فرضیات ساده‌کننده و حل آن پرداخته خواهد شد.

#### ۵. مدل‌سازی ریاضی (انتخاب مدل، فیزیک مسأله، فرضیات و حل آن)

##### ۵-۱ نظریه مسأله

در پژوهش پیش رو مدل‌سازی و بررسی پدیده انتقال جرم استخراج



شکل ۳. طرحواره کلی سامانه مورد مطالعه برای مدل‌سازی.

1. Cassel and Vargas

مورد مطالعه (شرایط مرزی- اطراف تک تک برگ های آویشن) برابر صفر است. منظور از  $L$ ، کل محفظه شامل برگ خشک آویشن است. پس از حل معادله (۵) که از مسائل اشتورم لیوول<sup>۱</sup> است با روش جداسازی متغیرها نتیجه زیر حاصل شد.

$$C(z,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4C_0}{n\pi} \sin(\beta_n z) e^{-D\beta_n^2 t} \quad (6)$$

که در این معادله  $\beta_n = \frac{n\pi}{L}$  و  $n=1,2,3,\dots$  است. با اعمال شرایط مرزی و اولیه در حل کلی معادله، میزان بده جرمی تولیدی اسانس آویشن طبق رابطه (۷) به دست خواهد آمد.

$$\dot{m}(t) = \frac{4C_0 DA}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\beta_n^2 t} \quad (7)$$

بنابراین، جرم اسانس استخراج شده از گیاه آویشن می تواند به صورت رابطه (۸) بیان شود.

$$m(t) = \frac{8m_0}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}})}{(2m+1)^2} \quad (8)$$

و در پایان درجه استخراج به صورت معادله (۹) بیان خواهد شد.

$$e(t) = \frac{m(t)}{m(\infty)} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}})}{(2m+1)^2}}{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2}} \quad (9)$$

### ۶. بحث و نتایج (تجربی و آزمایشگاهی)

#### ۶-۱ نتایج آزمایشگاهی استخراج اسانس آویشن

مقدار اسانس آویشن استخراج شده در ۲ ساعت (۱۲۰ دقیقه) در فواصل زمانی ۵ دقیقه اندازه گیری و میزان بازده آن به صورت (حجمی/حجمی) در جدول (۳) گزارش شد.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] + R \quad (4)$$

با فرضیات زیر، معادله کلی انتقال جرم ناپایا ساده سازی خواهد شد.

فرضیات انجام شده در مدل سازی استخراج اسانس چنین است:

- ۱- در طول فرایند دما و فشار ثابت است.
- ۲- انتقال جرم غالب در جهت Z است و از سایر جهت های مختصاتی به دلیل تغییرات کم و حتی نبودن تغییرات غلظت، صرف نظر شده است.
- ۳- خواص بخار و آب مورد استفاده ثابت است.
- ۴- هیچ گونه واکنشی در سامانه رخ نمی دهد.
- ۵- از انتقال جرم در جهت شعاعی و زاویه ای صرف نظر شد.
- ۶- ضریب نفوذ حل شونده در فاز جامد ثابت در نظر گرفته شد.
- ۷- فاز بخار به صورت یکنواخت در دستگاه اسانس گیر (کلونجر) توزیع شده است.
- ۸- برگ های انتخاب شده برای اسانس گیری دارای اندازه، وزن و شکل یکسان هستند.
- ۹- انتقال جرم به روش جابه جایی وجود ندارد و کل انتقال جرم به روش نفوذ مولکولی است.

### ۵-۳ شرایط مرزی و اولیه و حل مدل

با فرضیات گفته شده، معادله انتقال جرم ناپایا به صورت زیر، معادله

(۵) که قانون دوم فیک نامیده می شود، ساده خواهد شد.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5)$$

که همانند سایر نظریه ها و روش های گفته شده قبل، برای حل معادله (۵) که به صورت معادله دیفرانسیل جزئی است، نیاز به شرایط مرزی و اولیه وجود دارد که این شرایط به صورت زیر است:

$$C(z,t=0) = C_0, \quad C(z=0,t) = 0, \quad C(z=L,t) = 0$$

منظور از این شرایط این است که در لحظه نخست، غلظت اسانس برابر با غلظت کل، یعنی  $C_0$  است و غلظت در ابتدا و انتهای سامانه

1. Sturm Liouville

جدول ۳. مقدار اسانس استخراج شده و بازده آن از نتایج آزمایشگاهی

زمان (دقیقه)	اسانس استخراج شده از نتایج آزمایشگاهی (میلی لیتر)	درصد بازده اسانس استخراج شده از نتایج آزمایشگاهی (میلی لیتر / میلی لیتر) × ۱۰۰	زمان (دقیقه)	اسانس استخراج شده از نتایج آزمایشگاهی (میلی لیتر)	درصد بازده اسانس استخراج شده از نتایج آزمایشگاهی (میلی لیتر / میلی لیتر) × ۱۰۰
۵	۰/۳۱	۰/۲۸٪	۶۵	۲/۲۰	۲/۰۴٪
۱۰	۰/۶۱	۰/۵۶٪	۷۰	۲/۲۵	۲/۰۸٪
۱۵	۰/۹۰	۰/۸۳٪	۷۵	۲/۲۹	۲/۱۲٪
۲۰	۱/۱۴	۱/۰۵٪	۸۰	۲/۳۲	۲/۱۵٪
۲۵	۱/۳۵	۱/۲۵٪	۸۵	۲/۳۴	۲/۱۷٪
۳۰	۱/۵۵	۱/۴۳٪	۹۰	۲/۳۹	۲/۲۱٪
۳۵	۱/۷۱	۱/۵۸٪	۹۵	۲/۴۱	۲/۲۳٪
۴۰	۱/۸۴	۱/۶۹٪	۱۰۰	۲/۴۵	۲/۲۷٪
۴۵	۱/۹۳	۱/۷۹٪	۱۰۵	۲/۴۸	۲/۳۰٪
۵۰	۲/۰۱	۱/۸۶٪	۱۱۰	۲/۴۹	۲/۳۱٪
۵۵	۲/۰۸	۱/۹۳٪	۱۱۵	۲/۵۰	۲/۳۲٪
۶۰	۲/۱۴	۱/۹۸٪	۱۲۰	۲/۵۰	۲/۳۲٪

#### ۶-۲ مقایسه نتایج آزمایشگاهی به دست آمده با مدل ریاضی حل شده

نتایج به دست آمده از حل معادلات مدل ریاضی در فاصله ۲ ساعت در جدول (۴) نشان داده شده و برای حصول از نتایج به دست آمده از حل مدل ریاضی و مقایسه آن با نتایج آزمایشگاهی استخراج اسانس آویشن با رسم نمودار مقایسه‌ای آنها در شکل (۴) نشان داده شده است.

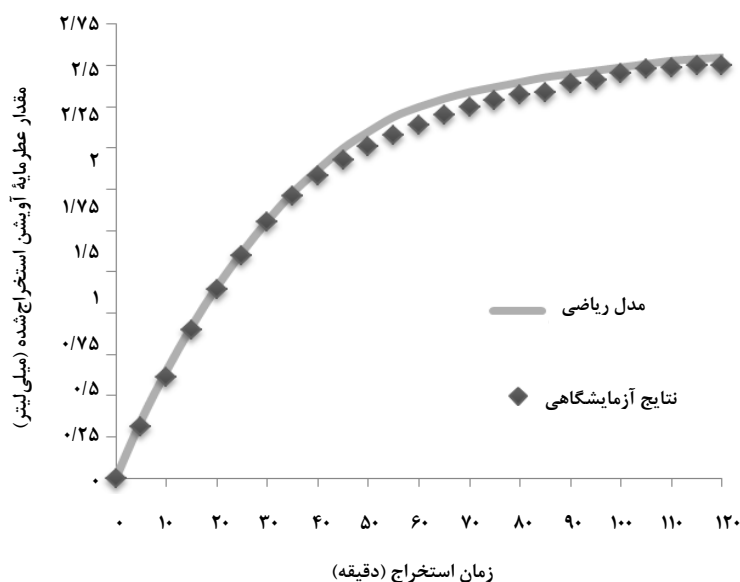
همان گونه که در جدول (۳) مشاهده شد، بازده کلی استخراج اسانس آویشن (پس از مدت زمان ۲ ساعت) نسبت به مقدار کل جرم برگ خشک آویشن (۱۰۰ گرم) مورد استفاده ۲/۳۲٪ است که درصد بیشتر میزان اسانس استخراج شده در زمان‌های اولیه (۱ ساعت اول استخراج اسانس) است که به صورت خطی با گذشت زمان مقدار اسانس استخراج شده افزایش خواهد یافت که درصد بازده در این فاصله زمانی ۸۵/۶٪ از کل استخراج (مقدار ۲/۱۴ میلی لیتر از ۲/۵ میلی لیتر) است، اما پس از گذشت ۱ ساعت، میزان اسانس استخراجی به شدت کاهش می‌یابد، به طوری که استخراج آن متوقف خواهد شد.

جدول ۴. مقدار اسانس استخراج شده به دست آمده از حل مدل ریاضی.

اسانس استخراج شده از نتایج مدل سازی (میلی لیتر)	زمان (دقیقه)	اسانس استخراج شده از نتایج مدل سازی (میلی لیتر)	زمان (دقیقه)	اسانس استخراج شده از نتایج مدل سازی (میلی لیتر)	زمان (دقیقه)
۲/۴۳	۸۵	۲/۰۰	۴۵	۰/۳۵	۵
۲/۴۵	۹۰	۲/۱۰	۵۰	۰/۶۵	۱۰
۲/۴۷	۹۵	۲/۱۹	۵۵	۰/۹۲	۱۵
۲/۴۹	۱۰۰	۲/۲۵	۶۰	۱/۱۶	۲۰
۲/۵۱	۱۰۵	۲/۳۰	۶۵	۱/۳۷	۲۵
۲/۵۳	۱۱۰	۲/۳۴	۷۰	۱/۵۶	۳۰
۲/۵۴	۱۱۵	۲/۳۷	۷۵	۱/۷۳	۳۵
۲/۵۵	۱۲۰	۲/۴۰	۸۰	۱/۸۷	۴۰

مناسبی دارد. اختلاف جزئی که بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل در زمان بالای ۱ ساعت وجود دارد می‌تواند ناشی از افت فشار بخار در لابه‌لای محفظه حاوی گیاه آویشن باشد که توانایی و فرصت استخراج مناسب اسانس را از ذرات ریز گیاه آویشن پیدا نکرده و در پایان منجر به مقداری اختلاف جزئی در استخراج شده است.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، داده‌های به دست آمده از حل مدل ریاضی تطابق و همپوشانی مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد و به نظر می‌رسد مدل انتخاب شده انتقال جرم برای استخراج اسانس آویشن، توانایی مناسبی برای مدل سازی و پیش‌بینی استخراج اسانس داشته است و به واقعیت، نزدیکی



شکل ۴. نمودار مقایسه‌ای میزان اسانس استخراج شده از نتایج آزمایشگاهی و حل مدل ریاضی.



## ۷. بررسی خواص و مواد مؤثر موجود در اسانس آویشن

### ۱-۷ مواد مؤثر و ترکیبات موجود در اسانس آویشن

تجزیه GC-MS که برای پی‌بردن به مواد مؤثر موجود در اسانس روغنی آویشن به کار می‌رود، انجام شد. همان‌طور که در جدول (۵) مشاهده می‌شود، اسانس روغنی آویشن، ماده‌ای پیچیده حاوی ترکیبات متنوعی است که مهمترین و بیشترین ترکیب درصد آن شامل دو ماده مؤثر بسیار مهم تیمول و کارواکرول است که در بخش مقدمه نیز به آنها اشاره شد که خاصیت ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی بالای اسانس آویشن، متأثر از وجود این دو ماده است.

### ۲-۷ بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی اسانس آویشن

دارو گیاهان به علت داشتن مواد مؤثر گوناگون و متنوع، خواص بالای ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی دارند، در این میان گیاه آویشن به علت داشتن مواد مؤثر گوناگونی که در بخش پیشین بررسی و تجزیه شد، در مهار رادیکال‌های آزاد (خاصیت آنتی‌اکسیدانی) توانایی بالایی دارد و می‌تواند به‌طور کامل، رادیکال‌های آزاد را از بین ببرد، با بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی اسانس خالص آویشن استخراج شده میزان ۹۵/۱٪ خاصیت بازدارندگی و مهار رادیکال‌های آزاد برای اسانس روغنی آویشن به دست آمد، گوماس و همکاران نیز در سال ۲۰۱۷ خاصیت آنتی‌اکسیدانی اسانس آویشن را ارزیابی کردند و خاصیت بالای ۹۰٪ در مهار رادیکال‌های آزاد را به دست آوردند [۲۰].

## ۸. نتیجه‌گیری کلی

در پژوهش پیش رو با بررسی روش‌های گوناگون مدل‌سازی استخراج اسانس و در پایان مقایسه نتایج مدل‌سازی با نتایج آزمایشگاهی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که به‌کارگیری مدل‌های انتقال جرم بر اساس قوانین بنیادی موازنه مواد، توانایی مناسبی برای مدل کردن استخراج اسانس‌های گیاهی داشت. با توجه به خواص بی‌همتای اسانس‌های گیاهی و تأثیرگذاری روش استخراج اسانس بر کیفیت نهایی اسانس، روش تقطیر با بخار و آب با دستگاه کلونجر جزء روش‌های مناسبی است که با بررسی خواص اسانس آویشن استخراج شده نتیجه‌گیری شد که خاصیت بالای آنتی‌اکسیدانی دارد و در مهار رادیکال‌های آزاد به‌آسانی عمل می‌کند. مدل‌سازی ریاضی انجام شده برای صرفه‌جویی در وقت و مصرف انرژی به کار رفته که در میان مدل‌های پیشنهادی، استفاده از قانون دوم فیک روشی مناسب برای مدل‌سازی استخراج اسانس روغنی آویشن است که همپوشانی بسیار زیادی با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان داد.

## ۹. تقدیر و سپاسگزاری

از دانشگاه صنعتی سهند با شماره اعتبار (۳۰,۵۵۹۲) و به‌ویژه از مرکز تحقیقات صنایع غذایی به دلیل پشتیبانی مالی از این پژوهش و در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می‌شود.

جدول ۵. مواد مؤثر موجود در اسانس آویشن با تجزیه GC-MS.

نام ماده	زمان استخراج (دقیقه)	درصد تشکیل دهنده (%)	نام ماده	زمان استخراج (دقیقه)	درصد تشکیل دهنده (%)
α-پنین	۴/۲۲	۳/۰۵	لینالول	۹/۸۵	۲/۸۳
α-سیمن	۶/۰۱	۲/۹۸	کارواکرول	۱۱/۳۶	۲۳/۶۵
β-ترپن	۶/۴۵	۵/۱۱	تیمول	۱۱/۷۵	۵۱/۹۲
□-ترپن	۷/۴۲	۳/۷۸	α-کوپین	۱۳/۹۴	۲/۱۸
لانگوفین	۱۴/۶۷	۳/۴۶	کادینن	۱۶/۴۱	۱/۰۴

- [1] Ryu, V., McClements, D. J., Corradini, M. G., McLandsborough, L., "Effect of ripening inhibitor type on formation, stability, and antimicrobial activity of thyme oil nanoemulsion", *Food Chem.*, 245, pp. 104-111, (2018).
- [2] Pavela, R., Žabka, M., Vrchotová, N., Tříska, J., "Effect of foliar nutrition on the essential oil yield of Thyme (*Thymus vulgaris* L.)", *Ind. Crop. Prod.*, 112, pp. 762-765, (2018).
- [3] 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., "Effects of thymol and carvacrol, constituents of *thymus vulgaris* L. essential oil, on the inflammatory response", *Evid. Based Complement Alternat. Med.*, pp. 20, 12-19, (2012).
- [4] Bilia, A. R., Guccione, C., Isacchi, B., Righeschi, C., Firenzuoli, F., Bergonzi, M. C., "Essential oils loaded in nanosystems: A developing strategy for a successful therapeutic approach", *Evid. Based Complement Alternat. Med.*, 11, pp. 10-18, (2014).
- [5] Sipailiene, A., Venskutonis, P. R., Baranauskienė, R., Šarkinas, A., "Antimicrobial Activity of Commercial Samples of Thyme and Marjoram Oils", *J. Essent. Oil Res.*, 18, pp. 698-703, (2006).
- [6] Moradalizadeh, M., Samadi, N., Rajaei, P., "Comparison of hydrodistillation, microwave hydrodistillation and solvent-free microwave methods in analysis of the essential oils from aerial parts of *Haplophyllum robustum* Bge. by GC/MS method", *Int. J. Adv. Biol. Biomed. Res.*, 1, pp. 1058-1067, (2013).
- [7] Reyes-Jurado, F., Franco-Vega, A., Ramirez-Corona, N., Palou, E., López-Malo, A., "Essential oils: antimicrobial activities, extraction methods, and their modeling", *Food Eng. Rev.*, 7, pp. 275-297, (2015).
- [8] Vargas, R. M., Lucas, A. M., Barroso, M. S., Dutra, D. V., Becker, M. V., Mondin, C. A., Cassel, E., "Mathematical modeling of essential oil extraction by steam distillation for native plants from Southern Brazil", *J. Essent. Oil Bear. Plant.*, 15, pp. 839-846, (2012).
- [9] Barros, F. M., Almeida, P. C., Scopel, R., do Espírito Santo, A. T., Lucas, A. M., Bordignon, S. A., Cassel, E., Vargas, R. M., Von Poser, G., "Chromenes from *Ageratum conyzoides*: steam distillation, supercritical extraction, and mathematical modeling", *Sep. Sci. Technol.*, 51, pp. 307-315, (2016).
- [10] Megawati, M., Handayani, P., "Extraction of *P. cubeba* Essential Oil by Microwave Assisted Hydrodistillation: Modeling and Process Optimization", *American J. Oil Chem. Technol.*, 1, pp. 1-17, (2013).
- [11] Ammar, A. H., Meniai, A. H., Zagrouba, F., "Experimental study and modeling of essential oil extraction from plants by hydrodistillation", *Chem. Eng. Technol.*, 37, pp. 1235-1242, (2014).
- [12] Scopel, R., Falcão, M. A., Lucas, A. M., Almeida, R. N., Gandolfi, P. H., Cassel, E., Vargas, R. M., "Supercritical fluid extraction from *Syzygium aromaticum* buds: Phase equilibrium, mathematical modeling and antimicrobial activity", *J. Supercrit. Fluids*, 92, pp. 223-230, (2014).
- [13] Sartor, R. B., Secchi, A. R., Soares, R. d. P., Cassel, E., "Dynamic simulation of rosemary essential oil extraction in an industrial steam distillation unit", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, pp. 3955-3959, (2011).
- [14] Hemmati, A., Shirvani, M., Torab-Mostaedi, M., Ghaemi, A. "Mass transfer coefficients in a perforated rotating disc contactor (PRDC)", *Chem. Eng. Process.*, 100, pp. 19-25, (2016)
- [15] Pires, V. P., Almeida, R. N., Wagner, V. M., Lucas, A. M., Vargas, R. M., Cassel, E., "Extraction process of the *Achyrocline satureioides* (Lam) DC. essential oil by steam distillation: modeling, aromatic potential and fractionation", *J. Essent. Oil Res.*, 31, pp. 286-296, (2019).
- [16] Baj, T., Sieniawska, E., Kowalski, R., Wesolowski, M., Ulewicz-Magulska, B., "Effectiveness of the Deryng and Clevenger-type apparatus in isolation of various types of components of essential oil from the *Mutellina purpurea* Thell. flowers", *Acta Pol. Pharm.*, 72, pp. 507-515, (2015).
- [17] Sayyar, Z., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Temperature effects on thermodynamic Parameters and solubility of curcumin O/W nanodispersions using different thermodynamic Models", *Int. J. Food eng.*, 15, pp. 20-34, (2019).
- [18] Xavier, V. B., Vargas, R., Cassel, E., Lucas, A., Santos, M., Mondin, C., Santarem, E., Astarita, L., Sartor, T., "Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation", *Ind. Crops and Prod.*, 33, pp. 599-604, (2011).
- [19] Cassel, E., Vargas, R., Martinez, N., Lorenzo, D., Dellacassa, E., "Steam distillation modeling for essential oil extraction process", *Ind. Crops and Prod.*, 29, pp. 171-176, (2009).
- [20] Gumus, R., Ercan, N., and Imik, H., "The effect of thyme essential oil (*thymus vulgaris*) added to quail diets on performance, some blood parameters, and the antioxidative metabolism of the serum and liver tissues", *Braz. J. Poultry Sci.*, 19, pp. 297-304, (2017).