

مقاله پژوهشی

شبیه‌سازی فرآیند سنتز سبز نانوذرات سلنیوم با استفاده از عصاره برگ درخت بید تحت شرایط آب مادون بحرانی و بررسی خواص آن

حامد دیندار^۱، نیما ایصافی^۱، سروین محمدی اقدم^۲، امید احمدی^{۳*}^۱. کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران^۲. دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران^۳. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

(تاریخ ارسال: ۱۴۰۴/۰۶/۱۹، تاریخ آخرین بازنگری: ۱۴۰۴/۰۸/۱۰، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۵)

چکیده

شبیه‌سازی فرآیند سنتز نانوذرات سلنیوم به‌عنوان روشی مؤثر در کاهش هزینه و زمان مطالعه، مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند سنتز نانوذرات سلنیوم با استفاده از نرم‌افزار COMSOL Multiphysics بر پایه شرایط آب‌مادون‌بحرانی (دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) شبیه‌سازی شد و پارامترهای بهینه شامل دما و زمان جهت دستیابی به ویژگی‌های مطلوب نانوذرات تعیین گردید. سنتز سبز نانوذرات سلنیوم با استفاده از عصاره برگ درخت بید با غلظت ۰/۱ جرمی/حجمی به مقدار ۱۰ میلی لیتر با ۲۰ میلی لیتر نمک سدیم سلنیت ۱۰ میلی مولار تحت شرایط آب مادون بحرانی انجام گرفت. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۸۰ دقیقه، حداقل مدت زمان انتظار جهت اغناشدن شرایط آب مادون بحرانی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که شبیه‌سازی فرآیندهای سنتز نانوذرات، می‌تواند نقش بسزایی در پیش‌بینی نتایج، کاهش هزینه‌ها و تسریع روند توسعه نانوذرات سلنیوم در حوزه‌های مختلف ایفا کند. نانوذرات تولید شده پس از تحلیل‌های فیزیکی و شیمیایی، میانگین اندازه حدود ۹۵ نانومتر و شاخص پراکندگی ۰/۲۹۵ را نشان دادند، در حالی که پتانسیل زتا حدود ۱۹/۸- میلی‌ولت بر پایداری ترمودینامیکی بالا دلالت داشت. همچنین محصول تولید شده با خاصیت آنتی اکسیدانی ۴۲٪ توانایی بالایی در مهار رادیکال‌های آزاد از خود نشان داده و محصول تولید شده با خاصیت ضدقارچی ۷۶٪ نشان داد محصول مناسبی جهت استفاده مصارف از بین بردن قارچ‌ها می‌باشد.

واژگان کلیدی: نانوذرات سلنیوم، عصاره برگ درخت بید، شبیه‌سازی، آب مادون بحرانی، ضدقارچی، آنتی اکسیدانی

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه فناوری‌های سبز و روش‌های پایدار در حوزه نانو فناوری به‌طور گسترده توسط محققان و صنایع مختلف مورد توجه قرار گرفته است. این رویکردهای فناورانه، مبتنی بر بهره‌گیری از مواد طبیعی و کاهش مصرف منابع و انرژی، به‌منظور کاهش اثرات منفی بر محیط‌زیست و ارتقاء سلامت انسان‌ها طراحی شده‌اند [۱]. در این راستا، سنتز نانوذرات با روش‌های سبز، نه تنها به‌عنوان جایگزینی مناسب برای روش‌های سنتزی شیمیایی و فیزیکی مطرح است، بلکه می‌تواند منجر به تولید نانوذرات با ویژگی‌های فیزیولوژیکی و شیمیایی مطلوب و با مصرف کم‌ترین میزان مواد شیمیایی و انرژی گردد [۲-۴]. یکی از موضوعات مورد علاقه در حوزه نانو فناوری، نانوذرات سلنیوم است؛ زیرا این نانوذرات، به‌دلیل خواص بیولوژیکی، آنتی‌اکسیدانی، ضدسرطانی و اثرات مثبت بر سیستم ایمنی، کاربردهای فراوانی در پزشکی، داروسازی، ساخت مواد زیستی و محیط‌زیست یافته‌اند. بنابراین، توسعه روش‌های کارآمد و سبز برای سنتز این نانوذرات، می‌تواند نقش مهمی در کاربردهای آینده ایفا کند [۵، ۶].

در فرآیندهای سنتزی متداول و سنتی نانوذرات، اغلب از مواد شیمیایی خطرناک، حلال‌های ناپایمن، و شرایط کنترل‌شده و گاهی پرمصرف استفاده می‌شود که این موارد ممکن است منجر به آلودگی‌های زیست‌محیطی و مشکلات ایمنی شوند. به‌همین دلیل، تحقیقات در حوزه سنتز سبز نانوذرات، تمرکز بر استفاده از منابع طبیعی، مواد گیاهی و فناوری‌هایی است که کمترین اثر منفی بر محیط‌زیست دارند. در این راستا، عصاره‌های گیاهی، به‌ویژه برگ‌ها، ریشه‌ها و میوه‌ها، به‌عنوان مواد کاهش‌دهنده و تثبیت‌کننده در فرآیندهای نانومقیاس، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷]. عصاره‌های گیاهی حاوی ترکیبات فعال شیمیایی مانند فنول‌ها، فلاونوئیدها، ترپن‌ها و اسیدهای آلی هستند که قابلیت کاهش آیون‌های فلزی و تشکیل نانوذرات را دارند. این روش‌ها نه تنها محیط‌زیستی هستند، بلکه به‌دلیل طبیعی بودن مواد، سازگاری زیستی و قابلیت کنترل بر فرآیند

تهیه نانوذرات، از مزیت‌های قابل توجهی برخوردارند [۸].

یکی از فناوری‌های نوین در سنتز نانوذرات، استفاده از آب‌مادون‌بحرانی است که به‌عنوان عملی مؤثر در کنترل دما، فشار و فرموله‌سازی مواد در محیط‌های آبی و درحالی‌که سازگاری کامل با محیط‌زیست دارد، شناخته شده است. آب‌مادون‌بحرانی، در مقایسه با محیط‌های دیگر، توانایی پایداری بیشتر، کاهش مصرف مواد شیمیایی خطرناک، و تولید نانوذرات با اندازه و شکل یکنواخت‌تر را فراهم می‌کند. این فناوری، با فراهم کردن محیطی متعادل و کنترل‌شده، امکان تولید نانوذرات با خصوصیات مطلوب و قابلیت برنامه‌ریزی شده را فراهم می‌سازد [۹، ۱۰]. محققان متعددی در زمینه استفاده از آب‌مادون‌بحرانی جهت کمک به سنتز سنتز نانوذرات فعالیت داشته‌اند که می‌توان به سنتز نانوذرات اکسید آهن اشاره نمود [۱۱-۱۳].

برگ درخت بید، حاوی ترکیبات فعال زیستی، مانند فنول‌ها و فلاونوئیدها، هستند که توانایی کاهش و تثبیت آیون‌های سلنیوم در فرآیند سنتز را دارند و می‌توانند منجر به تشکیل نانوذرات با اندازه و شکل کنترل‌شده شوند. همچنین، استفاده از فناوری آب‌مادون‌بحرانی، در این فرآیند، به‌عنوان یک رویکرد نوین، فرآیند تولید را در قالبی قابل کنترل، پایدار و سازگار با محیط‌زیست تغییر می‌دهد. در فرآیند سنتز سبز نانوذرات سلنیوم با استفاده از عصاره برگ درخت بید، تحت شرایط آب‌مادون‌بحرانی هدف این است که با بهره‌گیری از عصاره طبیعی برگ‌های بید، ضمن کاهش وابستگی به مواد شیمیایی، فرآیند تولید نانوذرات به شکلی پایدار، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست انجام شود [۱۴].

در یکی از حوزه‌های نوظهور در زمینه نانوذرات، سنتز نانوذرات سلنیوم با روش‌های سبز، به‌طور خاص، جذابیت زیادی یافته است. سلنیوم، عنصری است که در انسان و حیوانات نقش مهمی در فعالیت‌های بیولوژیکی دارد و خواص بیولوژیکی آن، از جمله اثرات آنتی‌اکسیدانی، ضدالتهاب، ضدسرطانی و تقویت سیستم ایمنی، بر اثربخشی بیولوژیک نانوذرات آن افزوده است. نانوذرات سلنیوم، نسبت به اشکال ماکروسکوپی و یا یون‌های آزاد، خواص فیزیولوژیکی بهتری

شد. جهت حصول اطمینان از درستی سنتز نانوذرات سلنیوم، خواص کلی از جمله میانگین اندازه ذرات، پراکندگی اندازه ذرات و میزان بار سطحی (تابعی از پایداری) نانوذره سنتز شده بررسی شد. هدف نهایی از این تحقیق، بهبود فرآیند سنتز و رسیدن به نانوذراتی است که بتوانند در حوزه‌های مختلف، به‌ویژه داروسازی، زیست‌فناوری و محیط‌زیست، مورد استفاده قرار گیرند. همچنین، خواص نانوذرات، مانند پایداری، بی‌اثر بودن و قابلیت حمل‌ونقل، مورد بررسی قرار می‌گیرند تا کارایی و بهره‌وری آن‌ها در کاربردهای عملی مشخص شود.

در نتیجه، این پژوهش نه تنها زمینه‌های جدیدی در فرآیندهای سنتزی سبز نانوذرات سلنیوم ایجاد می‌کند، بلکه با ارائه رویکردی نوین و سازگار با محیط‌زیست، به توسعه فناوری‌های پایدار و کارآمد در حوزه نانوفناوری کمک خواهد کرد. در کنار این، نتایج حاصله می‌تواند راهنمایی برای پژوهش‌های آتی در زمینه استفاده‌های گسترده‌تر از مواد طبیعی و فناوری‌های آب‌مادون‌بحرانی در تولید نانوذرات با خواص مطلوب، باشد. با توجه به نیاز روزافزون به فناوری‌های سبز و اهمیت روزافزون نانوذرات در علوم پزشکی، زیست‌فناوری، و صنعت، این مطالعه می‌تواند گامی مهم در جهت توسعه رویکردهای نوین و دوستدار محیط در تولید نانوذرات باشد که با بهره‌برداری مؤثر از مواد طبیعی و فناوری‌های پیشرفته، سلامت انسان و حفظ محیط‌زیست را هم‌زمان بهبود بخشد.

۲. مواد و روش‌ها (بخش تجربی و آزمایشگاهی)

۱.۲. مواد

نمک سدیم سلنیت از سیگما خریداری شد. برگ درخت بید از درخت‌های شهرستان سنندج جدا گردید. قارچ پنی‌سیلینیوم دیگیتاتوم با شماره (PTCC 5251) از بانک میکروبی ایران تهیه گردید. ماده محیط کشت PDA از oxoid خریداری گردید. ماده مخصوص خاصیت آنتی‌اکسیدانی (DPPH) از سیگما خریداری گردید. آب مقطر از شرکت مروارید پارس تهیه گردید.

دارند و به‌عنوان داروهای هدفمند و مکمل‌های غذایی، در تقویت سیستم ایمنی و پیشگیری از بیماری‌های مزمن، کاربرد دارند. تولید نانوذرات سلنیوم به‌صورت سبز و با بهره‌گیری از مواد طبیعی، به‌عنوان راهکاری کارآمد در کاهش هزینه‌ها و افزایش ایمنی در فرآیند تولید است [۱۵].

شبیه‌سازی و مدل‌سازی از جمله فناوری‌های پیشرفته و کاربردی هستند که نه تنها در حوزه‌های علمی، بلکه در امور روزمره و زندگی عادی به‌طور گسترده مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند. مدل‌سازی، فرآیند ساختن یک مدل و شبیه‌سازی، نمایش ساده و کلی از یک سیستم پیچیده است که امکان مطالعه و تحلیل آن را در قالبی کم‌ویش قابل فهم فراهم می‌کند. در اصل، این دو روش به ما اجازه می‌دهند که رفتارها و واکنش‌های یک سیستم را به روشی ساده و قابل کنترل مشاهده و درک کنیم. در طبیعت، کنترل و مدیریت دقیق این حرکات و پدیده‌ها اغلب عملی نیست و ممکن است هزینه‌ها و زمان‌های زیادی صرف شود. علاوه بر این، در حوزه مهندسی و طراحی، همواره با مواردی مواجه هستیم که طراح قصد دارد به جای ساخت سیستم جدید، جایگزینی مؤثر برای سیستم اصلی ارائه دهد. انجام چنین آزمایش‌هایی به‌صورت عملی و در قالب نمونه واقعی، تقریباً غیرقابل اجرا است و ممکن است هزینه‌های هنگفتی در پی داشته باشد. در چنین شرایطی، استفاده از روش‌های مدل‌سازی و شبیه‌سازی به‌عنوان ابزارهای کارآمد و به صرفه، این امکان را فراهم می‌آورند که با کم‌ترین هزینه، طرح‌ها و گزینه‌های مختلف آزمایش و ارزیابی شوند. این تکنیک‌ها نه تنها در کاهش هزینه و زمان مؤثرند، بلکه به بهبود تصمیم‌گیری و انتخاب بهترین گزینه نهایی کمک شایانی می‌کنند [۱۷، ۱۸].

در تحقیق حاضر، تأثیر پارامترهای مختلف، نظیر غلظت عصاره، دما، فشار و زمان، بر اندازه، توزیع اندازه و خواص نانوذرات سلنیوم تولیدشده مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. همچنین جهت اطمینان از فراهم‌نمودن شرایط آب‌مادون‌بحرانی ارائه مدلی مناسب و شبیه‌سازی کلی فرآیند با استفاده از نرم‌افزار COMSOL Multiphysics 5.6 انجام

۲.۲. روش‌ها

۳.۲. شبیه‌سازی

در تحقیق حاضر از نرم‌افزار COMSOL multiphysics

که یک مجموعه کامل شبیه‌سازی بوده و می‌تواند معادلات دیفرانسیل سیستم‌های غیرخطی را توسط مشتق‌های جزئی به‌روش المان محدود در فضاهای یک، دو و سه بعدی حل نماید که شامل ۵ مرحله می‌باشد:

۱- فرضیات و تئوری مسئله

۲- تعریف هندسه ناحیه موردنظر و بیان فیزیک مسئله

۳- بیان معادلات حاکم و روش حل آن

۴- تعیین گره‌بندی، شرایط مرزی و اولیه

۵- حل مسئله، شبیه‌سازی فرآیند و تفسیر نتایج

۱.۳.۲. تئوری مسئله

در تحقیق حاضر گرادیان دمایی انتقال حرارت، در روش آب‌مادون‌بحرانی اثرگذار بر روی شرایط سنتز نانوذرات سلنیوم مورد بررسی قرار گرفت، به‌طوری‌که برای حل مسئله از معادلات انتقال حرارت به‌صورت ناپایا با تلفیق انتقال حرارت هدایت و همرفت استفاده شد.

۲.۳.۲. فیزیک و هندسه مسئله (مدل فیزیکی)

شکل هندسی مسئله یک اتوکلاو هیدروترمال (شکل ۱الف) بوده که شامل دو محفظه استوانه‌ای شکل هم‌مرکز می‌باشد که فرمولاسیون سنتز نانوذرات سلنیوم متشکل از (محلول ۱۰ mM سدیم سلنیت و عصاره برگ درخت بید) در محفظه‌ی داخلی با جنس تفلون و در نهایت در محفظه استیل ضدزنگ قرار خواهند گرفت. شماتیک کلی اتوکلاو هیدروترمال در (شکل ۱ب) نشان داده شده است.

۲.۱.۲. عصاره‌گیری از برگ درخت بید

پس از شست‌وشو و خشک‌نمودن ۵ روزه برگ درخت بید، مقدار ۱۰ g از برگ پودر شده به ۱۰۰ ml آب در حال جوش اضافه گردیده و ۱۰ دقیقه فرصت داده شد تا عصاره‌گیری کامل انجام شود، سپس با صاف کردن آن با کاغذ واتمن شماره ۵، عصاره به‌دست آمده و در دمای یخچال (4°C) نگهداری شد.

۲.۲.۲. سنتز سبز نانوذرات سلنیوم

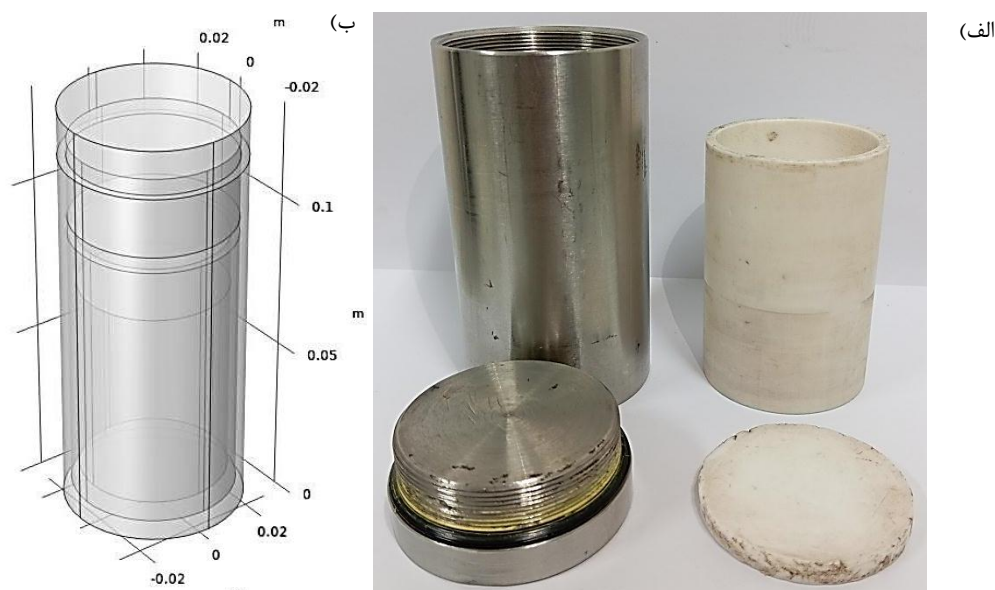
با توجه به منابع پیشین غلظت محلول نمک سدیم سلنیت موردنیاز جهت سنتز سبز نانوذرات ۱۰ mM بوده که مقدار ۰/۲۶۳ g از نمک سدیم سلنیت به مقدار ۱۰۰ ml آب دوبارتقطیر اضافه گردید [۱۹]. از عصاره استخراج شده برگ درخت بید به‌عنوان عامل احیاکننده استفاده گردید. مقدار ۱۰ ml از عصاره برگ درخت بید به ۲۰ ml از محلول نمک سدیم سلنیت ۱۰ mM اضافه گردیده و محلول به‌دست آمده به اتوکلاو هیدروترمال تحت شرایط آب‌مادون‌بحرانی معادل با دمایی 200°C و فشار ۱/۷۵ بار، در مدت زمان‌های مختلف ۰ الی ۲۴۰ دقیقه با گام ۱۰ دقیقه قرار گرفت.

۳.۲.۲. آنالیزها

آنالیز پراکندگی نور دینامیکی^۱ (DLS) که روشی فیزیکی، غیرمخرب است، جهت تعیین میانگین اندازه ذرات، شاخص پراکندگی ذرات (PDI^2) و همچنین مقدار پتانسیل زتا (معیاری از پایداری الکترواستاتیکی) نانوذرات با استفاده از دستگاه particle size analyzer (Malvern instruments, Worcestershire, UK) Zetasizer Nano ZS انجام شد. همچنین به‌منظور بررسی خواص نانوذرات سلنیوم سنتز شده، خواص آنتی‌اکسیدانی با روش DPPH و همچنین خاصیت ضدقارچی با روش شرح داده شده در پژوهش احمدی و همکاران انجام گرفت [۲۰].

1. Dynamic Light Scattering

2. Polydispersity Index



شکل (۱). الف) اتوکلاو هیدروترمال (شامل دو محفظه استوانه‌ای) – ب) شماتیک کلی اتوکلاو هیدروترمال اسمبل شده

Fig. 1. a) Hydrothermal autoclave (consisting of two cylindrical chambers) – b) General schematic of the assembled hydrothermal autoclave

زمان) که شامل ترم‌های، انتقال حرارت همرفت، هدایت و تولید حرارت می‌باشد، نشان داد شده است.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (1)$$

که در معادله (۱)، ρ چگالی برحسب (kg/m^3) ، c_p ظرفیت گرمایی ویژه برحسب (J/(kg K)) ، k ضریب هدایت گرمایی برحسب (W/(m K)) 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.

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

۳- ضریب انتقال حرارت هدایت مستقل از بعدهای مختصاتی بوده و مقدار ثابتی دارد [۲۱].

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

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3)$$

دمای اعمال شده از طرف آون (کوره) 200°C بوده و به صورت انتقال حرارت همرفت، گرما از محیط داخلی کوره

۳.۳.۲. معادلات حاکم (مدل ریاضی) و روش حل

جهت حل، مدل سازی و به دست آوردن گرادیان دمایی انتقال حرارت در سیستم استوانه‌ای تحقیق حاضر از تلفیق انتقال حرارت هدایت و همرفت استفاده شد، هدف کلی به دست آوردن گرادیان دمایی و به دست آوردن مقدار دما در بخش سنتز نانوذرات سلنیوم بوده به طوری که اثباتی بر فراهم نمودن شرایط عملیاتی مادون بحرانی باشد، معادلات حاکم بر انتقال حرارت در این بخش بیان شده است.

در معادله (۱) حالت کلی انتقال حرارت ناپایا (متغیر با

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 بعدهای دیگر که شامل شعاع (r) و بعد زاویه‌ای (ϕ) بوده و کمترین تغییر دما در آنها اتفاق خواهد افتاد، صرف نظر کرد.

۴.۳.۲. گره‌بندی، روش حل، شرایط مرزی و اولیه

معادلات حاکم بر مدل با شرایط مرزی و اولیه مناسب با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز COMSOL، به صورت عددی حل شده که در آن از روش المان محدود^۱ (FEM) برای حل عددی معادلات حاکم استفاده شده است. به همین خاطر کل سیستم به بخش‌های کوچک (که هر کدام یک گره، یک المان که یک معادله به حساب می‌آیند) تقسیم‌بندی شده که به صورت مثلی برای گره‌بندی استفاده شد.

جهت حل معادله انتقال حرارت ناپایا به صورت عددی مقادیر ثابت‌های مختلف محفظه‌های استیل و تفلون از جمله (چگالی (ρ) ظرفیت گرمایی ویژه (C_p) و ضریب انتقال گرمایی هدایت (k) و ثابت نسبت پواسون) در جدول (۱) گزارش شده است.

به سطح اتوکلاو هیدروترمال انتقال پیدا خواهد کرد و سپس با روش انتقال حرارت هدایت، از سطح اتوکلاو (محفظه‌ای استیل) ابتدا به بخش محفظه تفلون و در نهایت به محلول فرموله شده (محلول سدیم سلیت و عصاره برگ درخت بید) انتقال پیدا می‌کند.

طبق قوانین انتقال حرارت و مفاهیم مقاومت‌های موجود در انتقال حرارت مبنی بر افت دما در مسیر انتقال گرما، در سیستم و فرآیند تحقیق حاضر انتقال گرما از کوره به سطح اتوکلاو و از سطح اتوکلاو به مخلوط مواد جهت سنتز نانوذرات سلیتوم، با توجه به متنوع بودن جنس‌های مواد به کار برده شده (استیل و تفلون) و دارا بودن ضرایب رسانش (k) مختلف، مقاومت‌های متنوعی وجود داشته و حرارت دریافت‌شده توسط نانوذرات سلیتوم به نظر می‌رسد کمتر از 200°C داشته که یکی از عوامل مهم زمان اعمال حرارت می‌باشد که با شبیه‌سازی و مدلسازی فرآیند به این قضیه می‌توان پی برد.

جدول (۱). ضرایب و ثوابت لازم جهت حل و مدل سیستم

Table. 1. Coefficients and constants required to solve and model the system

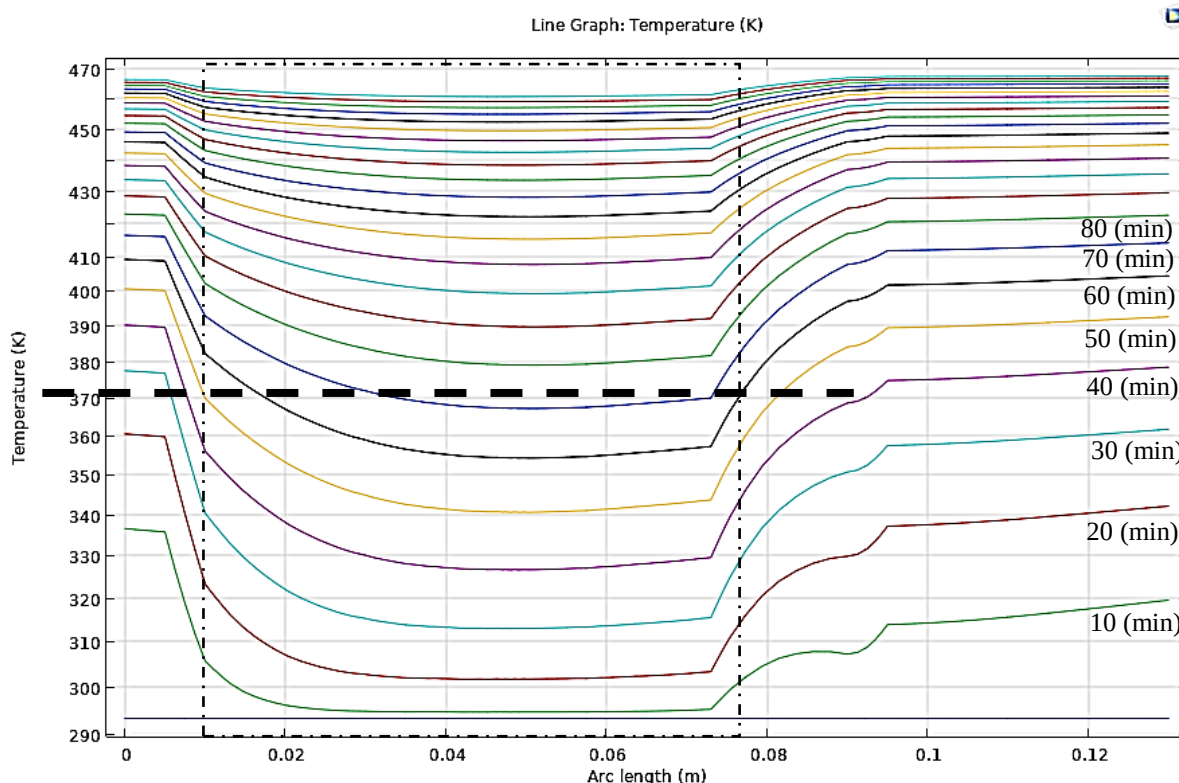
	Teflon chamber	Steel chamber
Density ($\frac{kg}{m^3}$)	2100	7850
Specific heat capacity ($\frac{J}{Kg.K}$)	1006	550
Conductive heat transfer coefficient ($\frac{W}{m.K}$)	3.21	18
Poisson's ratio	0.49	-

۵.۳.۲. حل مسئله و تفسیر نتایج

پس از اجرای نرم‌افزار و حل آن، منحنی‌های تغییرات دما به دست آمده که به منظور صرفه‌جویی در مصرف انرژی، فرمولاسیون (محلول نمک سدیم سلیت و عصاره برگ درخت بید) در زمان‌های مختلف ۱۰ الی ۲۴۰ دقیقه با گام ۱۰ دقیقه با قراردادن در کوره شبیه‌سازی شد و نتایج مختلف مطابق با شرایط اعمال‌شده به دست آمد (شکل ۲).

ضریب انتقال حرارت همرفتی هم مقدار $\frac{W}{m^2.K}$ ۲۵ در نظر گرفته شد.

معادله انتقال حرارت نهایی به دست آمده به صورت معادله دیفرانسیلی جزئی (دارای ۲ متغیر مستقل زمان و مکان) بوده و به همین خاطر نیازمند شرط مرزی و شرط اولیه می‌باشد. به همین خاطر شرط مرزی و اولیه برای حل مسئله و مدلسازی تحقیق حاضر 200°C (دمای کوره که اتوکلاو در معرض آن است) و دمای اولیه کل سطوح اتوکلاو شامل (محفظه استیل، محفظه تفلون و نانوذرات سلیتوم) 20°C در نظر گرفته شد.

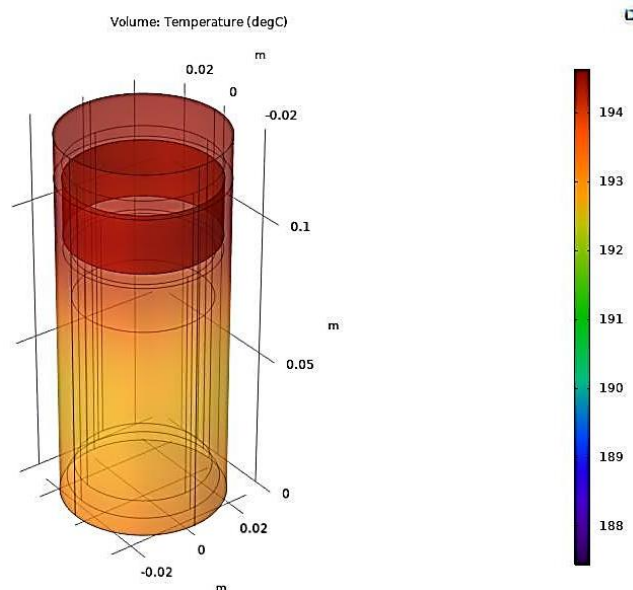


شکل (۲). حل معادله و شبیه‌سازی بخش‌های مختلف اتوکلاو هیدروترمال و نانوذرات سلنیوم در زمان‌های مختلف

Fig. 2. Equation solution and simulation of different parts of hydrothermal autoclave and selenium nanoparticles at different times

داخلی بوده که در زمان‌های کمتر از ۸۰ دقیقه، شرایط آب‌مادون‌بحرانی (دمای بالای 100°C) برآورده نشده و احتمال سنتز نانوذرات سلنیوم کاهش پیدا خواهد کرد، به‌همین خاطر با شبیه‌سازی انجام گرفته کمترین زمان انتظار جهت نیل به هدف اغناشدن شرایط آب‌مادون‌بحرانی ۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد که می‌توان در این زمان کمترین میزان مصرف انرژی و همچنین صرفه‌جویی در زمان فرایند سنتز را انتظار داشت. شماتیک گرافیکی تغییرات دما نیز برای کل اتوکلاو هیدروترمال در بیشترین زمان (۲۴۰ دقیقه) در شکل (۳) گزارش شده است.

چنانچه در شکل (۲) مشاهده می‌شود، بخش مشخص‌شده (با مستطیل نقطه‌چین) مربوط به محفظه حاوی نانوذرات سلنیوم بوده، که در در زمان‌های کمتر از ۸۰ دقیقه دارای دمای پایین‌تر از 100°C بوده که این شرایط مغایر با شرایط آب‌مادون‌بحرانی بوده و احتمال سنتز نانوذرات بسیار پایین می‌باشد، به‌همین خاطر با شبیه‌سازی حاضر کمترین زمان ماندگاری اتوکلاو هیدروترمال در آن ۸۰ دقیقه برای شرایط عملیاتی انتخاب شد. اتوکلاو هیدروترمال دو محفظه‌ای که شامل محفظه استیل و تلفون می‌باشد، دماهای مختلفی را در بخش‌های متنوع آن تجربه می‌نماید، اما مهمترین بخش محلول موجود در محفظه



شکل (۳). شماتیک گرافیکی تغییرات دما

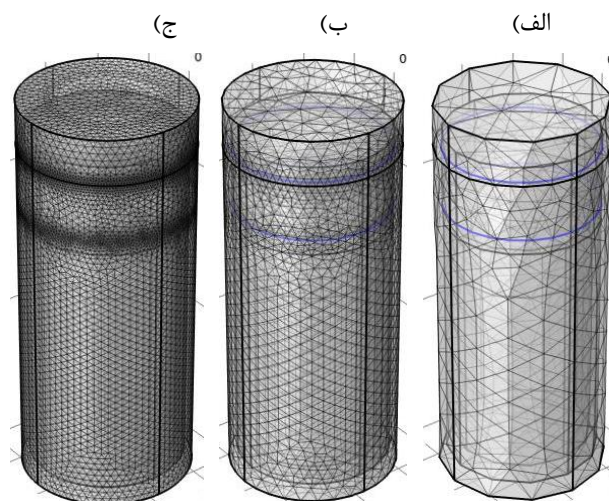
Fig. 3. Graphical schematic of temperature changes

مطالعه حاضر از نرم‌افزار کامسول جهت ساخت و شبکه‌بندی اتوکلاو استفاده شده است. جهت شبکه‌بندی از شبکه و گره مثلی استفاده شده و برای بررسی استقلال حل از تعداد گره‌ها، دو شبکه‌بندی دیگر با اندازه‌های متفاوت و کوچک‌تر مطابق شکل (۴) (الف-ج) تهیه شد و تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین نتایج دیده نشد، به همین خاطر بزرگترین شبکه‌بندی، جهت صرفه‌جویی در وقت شبیه‌سازی انتخاب شد.

۶.۳.۲. بررسی استقلال حل از تعداد شبکه و حجم

کنترل‌ها

دقت حل در نرم‌افزار حل‌کننده معادلات حاکم به‌طور زیادی متأثر از تعداد و اندازه حجم کنترل‌های ایجادشده در دامنه حل است. هر چقدر تعداد حجم کنترل‌ها (گره‌ها) بیشتر باشد، پاسخ دقیق‌تر خواهد بود. اما این افزایش حجم کنترل‌ها افزایش زمان حل را نیز به دنبال خواهد داشت. در



شکل (۴). گره‌بندی‌های مختلف جهت حل معادلات انتقال حرارت برای شبیه‌سازی اتوکلاو هیدروترمال (الف-ج)

Fig. 4. Different node configurations for solving heat transfer equations for hydrothermal autoclave simulation (a-c)

ذرات یکسان می‌باشد که باعث پایداری بیشتر نانوذرات سلنیوم خواهد شد که این دو خواص با استفاده از آنالیز DLS انجام شد [۲۲].

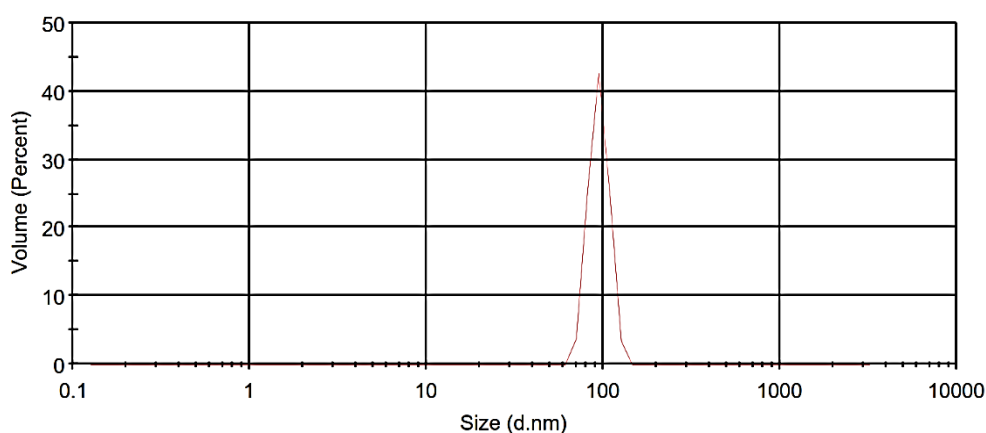
نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که متوسط اندازه ذرات و پراکندگی اندازه نانوذرات سلنیوم سنتز شده به ترتیب ۹۵ nm و ۰/۲۹۵ می‌باشد (شکل ۵) همانطور که از نتایج شکل (۵) که نمایشگر توزیع اندازه ذرات بوده مشخص است اندازه نانوذرات سنتز شده دارای اندازه بسیار کم و همچنین با توجه به مقدار پایین شاخص PDI نشان‌دهنده یکسان بودن و هم‌اندازه بودن ذرات می‌باشد، که با توجه به این، خواص بسیار مطلوبی از خود نشان داده و می‌تواند کاربردهای مناسبی داشته باشد.

۴. بحث و نتایج (تجربی و آزمایشگاهی)

به‌منظور بررسی دقیق‌تر و اطمینان حاصل کردن از تولید ماده موردنظر، آنالیزهای متنوعی بر روی نانوذرات سلنیوم انجام شد که در بخش‌های زیر بیان شده است.

۱.۴. توزیع و میانگین اندازه نانوذرات سلنیوم سنتز شده

میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده یکی از مهمترین خواص نانوذرات سلنیوم بوده که در بسیاری از خواص نانوذرات از جمله خواص ضدقارچی و آنتی‌اکسیدانی نقش مهمی دارد. از دیگر خواص مهم نانوذرات، شاخص پراکندگی اندازه ذرات بوده که عدد بدون بعدی بین صفر الی یک بوده که هر چقدر این عدد به صفر نزدیکتر باشد، نانوذرات دارای

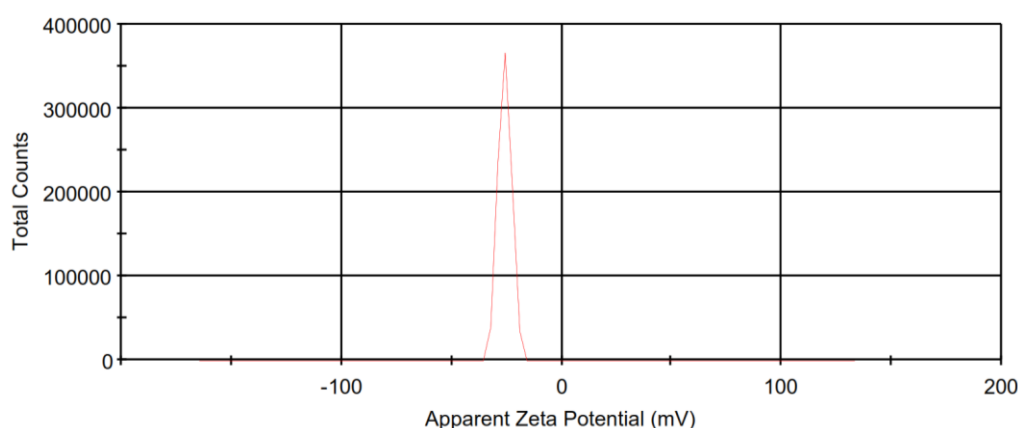


شکل (۵). توزیع اندازه نانوذرات سلنیوم
Fig. 5. Size distribution of selenium nanoparticles.

عملیاتی (200°C و 80°C دقیقه) نانوذرات سلنیوم با میانگین اندازه ذرات پایین، پراکندگی مناسب و پتانسیل زتای بالا (پایداری بالا) تولید شده است. همگونی پراکندگی ذرات و پتانسیل زتای بالا پایداری بالایی دارند. تجمع ذرات، هنگامی که پتانسیل زتا یا بارالکتریکی بالا است، کمتر رخ می‌دهد. بنابراین تجمع و بزرگتر شدن اندازه ذرات سنتز شده توسط این روش بسیار کم است.

۲.۴. پتانسیل زتا نانوذرات سلنیوم سنتز شده

پتانسیل زتا که نشان‌دهنده بار سطحی نانوذرات سلنیوم بوده، معیاری از پایداری کلی نانوذرات بوده و هر چقدر این میزان بار الکتریکی سطحی بالا باشد، نانوذره تولید شده پایدارتر بوده و زمان ماندگاری آن بالا خواهد رفت [۲۳]. پتانسیل زتای نانوذرات سلنیوم سنتز شده دارای مقدار متوسط $19/8\text{ mV}$ - بوده (شکل ۶)، که نشان از بار سطحی بالای آن می‌باشد. به‌نظر می‌رسد با شبیه‌سازی شرایط



شکل (۶). پتانسیل زتا نانوذرات سلینیوم

Fig. 6. Zeta potential of selenium nanoparticles

۳.۴. خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدقارچی نانوذرات

سلینیوم سنتز شده

نانوذرات سلینیوم سنتز شده با روش آب‌مادون‌بحرانی نشان دادند که دارای فعالیت‌های بیولوژیکی قابل توجهی هستند، به‌طوری که خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها برابر با ۴۲٪ و اثر ضدقارچی آن‌ها در کاهش رشد قارچ انتخاب‌شده (پنی‌سیلینیوم دیگیتاتوم) به میزان ۷۶٪ گزارش شد. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر قابل‌توجه نانوذرات در مهار فرآیندهای اکسیداتیو است، که می‌تواند ناشی از افزایش سطح تماس و سطح فعال ذرات با سلول‌های قارچی و فاکتورهای آنتی‌اکسیدان طبیعی باشد. روش آب‌مادون‌بحرانی، به دلیل ایجاد ذرات نانو با توزیع یکنواخت و ساختار کریستالی پایدار، امکان انتقال بهتر و مؤثرتر ترکیبات فعال را فراهم کرده که این ویژگی‌ها سبب افزایش فعالیت بیولوژیکی ذرات می‌شود. این یافته‌ها نمایانگر پتانسیل بالای نانوذرات سلینیوم در توسعه راهکارهای نوین در حوزه داروهای ضداکسیدان و ضدقارچ در زمینه‌های پزشکی و کشاورزی هستند، که با توجه به روش سبز و سازگار با محیط‌زیست تولید شده‌اند، اهمیت بیشتر یافته‌های حاضر را در مسیر توسعه فناوری‌های نوین و پایدار نشان می‌دهد.

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تولید نانوذرات سلینیوم با استفاده از شبیه‌سازی شرایط عملیاتی شامل دما و زمان به‌منظور کاهش زمان و هزینه انجام شد. نتایج شبیه‌سازی، پارامترهای بهینه دما و زمان را برای سنتز نانوذرات مشخص و ماده نهایی را تولید کرد. تحلیل‌های ساختاری و همبستگی نشان دادند که خواص فیزیکوشیمیایی نانوذرات مناسب و مؤثر برای کاربردهای بیولوژیکی و دارویی است. همچنین هم‌سنجی منطقی بین داده‌های شبیه‌سازی و آزمایشگاهی وجود دارد که قابلیت پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی و کاهش آزمایش‌های غیرضروری را تأیید می‌کند. در نتیجه، شبیه‌سازی فرایندهای سنتز نانوذرات، به‌عنوان ابزاری کارآمد برای بهینه‌سازی و صرفه‌جویی در هزینه‌ها مطرح است و پیشنهاد می‌شود تا بهبود رویکردهای پایدار و اقتصادی در تولید نانوذرات سلینیوم برای مصارف دارویی و زیستی را ترویج کند. برای تحقیقات آتی سایر پژوهشگران، به‌کارگیری طراحی آزمایش‌های چندمتغیره و مدل‌سازی یادگیری ماشین برای بهینه‌سازی مداوم پارامترها پیشنهاد می‌شود تا دقت پیش‌بینی نتایج و صرفه‌جویی در زمان و هزینه بهبود یابد.

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

مراجع

- [1] Hashemilar, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Ahmadi, O., & Jodeiri, N. (2023). Enzymatically preparation of

- starch nanoparticles using freeze drying technique–gelatinization, optimization and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* 237: 124137. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124137>
- [2] Eshghi, M., Kamali-Shojaei, A., Vaghari, H., Najian, Y., Mohebian, Z., Ahmadi, O., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2021). Corylus avellana leaf extract-mediated green synthesis of antifungal silver nanoparticles using microwave irradiation and assessment of their properties. *Green Process. Synth.* 10(1), 606-613. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0062>
- [3] Hamoud Alshahrani, S., Alameri, A.A., Zabibah, R.S., Turki Jalil, A., Ahmadi, O., & Behbudi, G. (2022). Screening method synthesis of AgNPs using Petroselinum crispum (parsley) leaf: Spectral analysis of the particles and antibacterial study. *J. Mex. Chem. Soc.* 66(4), 480-487. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v66i4.1803>
- [4] Khalilnejad, A., Lashkari, R., Irvani, M., & Ahmadi, O. (2020). Application of synthesized silver nanofluid for reduction of oil-water interfacial tension. In: Saint Petersburg 2020. European Association of Geoscientists & Engineers. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202053046>
- [5] Shayan, S., Hajihajikolai, D., Ghazale, F., Gharahdaghigharahtappeh, F., Faghih, A., Ahmadi, O., & Behbudi, G. (2024). Optimization of green synthesis formulation of selenium nanoparticles (SeNPs) using peach tree leaf extract and investigating its properties and stability. *Iran. J. Biotechnol.* 22(3): e3786. <https://doi.org/10.30498/ijb.2024.413943.3786>
- [6] Mirzakhani, L., Jafarizadeh-Malmiri, H., & Ahmadi, O. (2024). Three accelerated methods based on microwave, hydrothermal and conventional heating in the green synthesis of selenium nanoparticles using garlic aqueous extract: Screening and characterization. *Nano-Struct. Nano-Objects.* 38: 101162. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101162>
- [7] Ahmadi, O., Sayyar, Z., & Jafarizadeh Malmiri, H. (2023). Optimization of Processing Time, Temperature, and Stirring Rate to Synthesize the Ag Nanoparticles Using Oregano Extract. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 42(10). <https://doi.org/10.30492/ijcce.2023.1971456.5676>
- [8] Mortazavi, P., Azadmard-Damirchi, S., Piravi-Vanak, Z., Ahmadi, O., Anarjan, N., Martinez, F., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2023). Microwave-accelerated pretreatment technique in green extraction of oil and bioactive compounds from camelina seeds: Effectiveness and characterization. *Green Process. Synth.* 12(1), 20230101. <https://doi.org/10.1515/gps-2023-0101>
- [9] Ahmadi, O. & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2020). Effectiveness of soluble oxygen in preparation of thyme oil nanoemulsion-simulation and characterization. *Iran. Chem. Eng. J.*, 19(110), 42-53. [In Persian] <https://doi.org/20.1001.1.17355400.1399.19.110.4.0>
- [10] Ahmadi, O. & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2021). Simulation of the preparation of thyme essential oil nanoemulsion process using sub-critical water and evaluation of its properties. *Iran. J. Biosyst. Eng.* 51(4), 705-714. <https://doi.org/10.22059/ijbse.2019.285553.665203>
- [11] Ruiz-Jorge, F., Portela, J., Sánchez-Oneto, J., & Martínez de la Ossa, E. (2020). Synthesis of micro- and nanoparticles in sub-and supercritical water: from the laboratory to larger scales. *Appl. Sci.* 10(16): 5508. <https://doi.org/10.3390/app10165508>
- [12] Mutlu, R.N., Yabalak, E., Acar, A.N., & Gizir, A.M. (2022). Green synthesis of Fe (II, III) oxides nanoparticles in the subcritical water medium and evaluation of their catalytic performance in the oxidation of metoprolol. *J. Nanostruct. Chem.* 12(1), 79-92. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00403-y>
- [13] Chen, X.-Y., Shang, Y.-L., Li, Y.-H., Wang, J.-X., Maimouna, A.G., Li, Y.-X., Zou, D., Foster, N.R., Yun, J., & Pu, Y.J.C.E.J. (2015). Green preparation of uniform prednisolone nanoparticles using subcritical water. *Chem. Eng. J.* 263, 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.099>
- [14] Esmaili, S., Zinsaz, P., Ahmadi, O., Najian, Y., Vaghari, H., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2022). Screening of four accelerated synthesized techniques in green fabrication of ZnO nanoparticles using Willow leaf extract. *Z. Phys. Chem.* 236(11-12), 1567-1581. <https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0036>
- [15] Namdevrao, A.P., Shaikh, M.S., Rajjak, P.R., Balasaheb, L.M., Balasaheb, S.R., Ali, S.P., Hani, U., Alhabardi, S.A., & Siddique, M.U.M. (2025). Formulation and optimization of selenium nanoparticles using passiflora edulis leaf extract: permeation and in vitro release kinetic study. *Chem. Biodivers.* e202500730. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202500730>
- [16] Rossos, A.K., Banti, C.N., Raptis, P.K., Papachristodoulou, C., Sainis, I., Zoumpoulakis, P., Mavromoustakos, T., & Hadjikakou, S.K.J.M. (2021). Silver nanoparticles using eucalyptus or willow extracts (AgNPs) as contact lens hydrogel components to reduce the risk of microbial infection. *Molecules*, 26(16), 5022. <https://doi.org/10.3390/molecules26165022>
- [17] Kheirabadi, A.C. and Groulx, D. (2015).

Simulating phase change heat transfer using comsol and fluent: Effect of the mushy-zone constant. *Comput. Therm. Sci.*, 7(5-6), 427-440.

<https://doi.org/10.1615/ComputThermalScien.2016014279>

[18] 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. *Numer. Heat Transfer A*. 73(5), 332-346.

<https://doi.org/10.1080/10407782.2017.1420302>

[19] Fardsadegh, B. & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2019). Aloe vera leaf extract mediated green synthesis of selenium nanoparticles and assessment of their in vitro antimicrobial activity against spoilage fungi and pathogenic bacteria strains. *Green Process. Synth.* 8(1), 399-407.

<https://doi.org/10.1515/gps-2019-0007>

[20] Ahmadi, O., Jafarizadeh-Malmiri, H., & Jodeiri, N. (2019). Optimization of processing parameters for hydrothermal silver nanoparticles synthesis using

Aloe vera leaf extract and estimation of their physico-chemical and antifungal properties. *Z. Phys. Chem.* 233(5), 651-667.

<https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1089>

[21] Zhao, W., Yang, Y., Bao, Z., Yan, D., & Zhu, Z. (2020). Methods for measuring the effective thermal conductivity of metal hydride beds: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.185>

[22] Sayyar, Z. & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2019). Preparation, characterization and evaluation of curcumin nanodispersions using three different methods - novel subcritical water conditions, spontaneous emulsification and solvent displacement. *Z. Phys. Chem.*

<https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1152>

[23] Anarjan, N., Fahimdanesh, M., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2017). β -Carotene nanodispersions synthesis by three-component stabilizer system using mixture design. *J. Food Sci. Technol.* 54(11), 3731-3736. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2764-8>

Research Article

Simulating the green synthesis process of selenium nanoparticles using willow leaf extract under subcritical water conditions and evaluating their antifungal and antioxidant properties

Hamed Dindar¹, Nima Isafi¹, Sarvin Mohammadi-Aghdam², Omid Ahmadi^{3*}

1. BA, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

2. Associate Professor, Department of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran

3. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

(Received 10 September 2025, Received in revised form 1 November 2025, Accepted 16 November 2025)

Introduction: In recent years, the development of green technologies and sustainable approaches within nanotechnology has attracted broad attention from researchers and diverse industries. These approaches emphasize using natural materials and reducing resource and energy consumption to lessen environmental impacts while supporting human health. Willow tree leaves contain bioactive compounds, such as phenolics and flavonoids, which have the ability to reduce and stabilize selenium anions during the synthesis process and can lead to the formation of nanoparticles with controlled size and shape. Simulation and modeling are among the most powerful tools enabling progress in science as well as practical applications in daily life. This study systematically explored the process of simulating the synthesis of selenium nanoparticles using willow leaf extract under subcritical water conditions, aiming to reduce cost and time while improving the predictability of outcomes. The main objective was to optimize key process parameters—such as temperature and residence time—and to evaluate the physicochemical properties and stability of selenium nanoparticles produced via simulation, using COMSOL Multiphysics. By combining green synthesis concepts with numerical modeling, the study seeks to provide a feasible computational framework to guide experimental design, process scale-up, and sustainable nanomaterial production.

Materials and methods: Willow leaves were washed and dried over five days to reduce moisture and microbial load. From this material, 10 g of dried, powdered leaves were added to 100 mL of boiling water and extracted for 10 min. The extract was filtered with Whatman paper No. 5 and stored at 4°C to preserve its integrity. For selenium nanoparticle synthesis, 10 mL of willow leaf extract were mixed with 20 mL of 10 mM sodium selenite solution. The mixture underwent hydrothermal treatment in a sealed autoclave under subcritical water conditions at 200°C for varying times from 0 to 240 min in 10-min increments. This design enabled modeling and simulation of the heating process under subcritical water, aligning with green chemistry principles. Key parameters—temperature and residence time—were explored through comparative simulations across a matrix of conditions to determine their influence on nanoparticle characteristics. Evaluations included particle size distribution, polydispersity index, zeta potential, and functional attributes such as antioxidant activity and antifungal efficacy.

Results and discussion: Optimal subcritical conditions were reached at 200°C with a residence time of 80 min. Under these conditions, selenium nanoparticles exhibited: mean size ≈ 95 nm, polydispersity index ≈ 0.295 , and zeta potential ≈ -19.8 mV, indicating good stability and a narrow size distribution. Antioxidant activity was 42%, and antifungal activity (diffusion method) was 76%. These results demonstrate that green synthesis under subcritical water can yield selenium nanoparticles with favorable size, stability, and functional properties for

* Corresponding author: o.ahmadi@uok.ac.ir

potential biomedical and agricultural applications.

Conclusions: Simulating the green synthesis of selenium nanoparticles using willow leaf extract under subcritical water conditions is a robust approach for predicting outcomes and reducing costs and time. Temperature and time decisively affect size, stability, and bioactivity; precise tuning can produce nanoparticles with desirable traits. This modeling-guided strategy can accelerate the development of selenium nanoparticles for antifungal and antioxidant applications, while supporting sustainability and economic efficiency. The study also highlights the value of integrating experimental study with computational design to enable rapid optimization and scale-up in greener nanomaterial manufacturing.

Keywords: *Selenium nanoparticles, willow leaf extract, simulation, subcritical water, antifungal, antioxidant*