



### مقاله پژوهشی

## استخراج پکتین از ضایعات گوجه‌فرنگی به روش فراصوت و بررسی عملکرد پکتین به‌عنوان مهارکننده خوردگی سبز

حسین بهروزه<sup>۱</sup>، مریم نیکزاد<sup>۲\*</sup>، علی اصغر قریشی<sup>۳</sup>، نازیلا کاکوئی<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی، گروه فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
۲. استادیار، گروه فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
۳. استاد، گروه فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
۴. کارشناس‌ارشد مهندسی شیمی، گروه فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

(تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۰۴/۲۳، تاریخ آخرین بازنگری: ۱۴۰۰/۰۷/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۰۷)

### چکیده

این تحقیق با هدف استخراج پکتین از ضایعات گوجه‌فرنگی به روشی نوین و بررسی اثر ضدخوردگی آن انجام شد. در این راستا استخراج پکتین با امواج فراصوت، تحت شرایط مختلف نوع حلال (هیدروکلریک، اگزالیک و سیتریک اسید)، دمای استخراج (۲۰، ۳۰ و ۴۰ °C) و زمان استخراج (۱۰، ۲۰ و ۳۰ min) انجام گردید. بالاترین بازده استخراج با سیتریک اسید و در دمای ۴۰ °C و زمان ۳۰ min برابر  $1/18 \pm 18/5$  به دست آمد. درجه استریفیکاسیون، میزان گروه متوکسیل و گالاکتورونیک اسید پکتین تحت شرایط بهینه به ترتیب برابر ۵۳، ۲۵ و ۴۵٪ اندازه‌گیری شد. جهت بررسی اثر مهارکنندگی خوردگی از نمونه‌ی فولاد کم کربن در محلول هیدروکلریک اسید استفاده گردید. مکانیسم عملکرد بازدارندگی توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی و روش‌های تحلیل سطحی بررسی شد. آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی پس از ۱ h غوطه‌وری فولاد در محلول ۱M اسید حاوی غلظت‌های مختلف پکتین (۲، ۳ و ۴٪ w/w) و در دماهای مختلف (۲۰، ۳۰ و ۴۰ °C) انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش دما از ۲۰ °C به ۴۰ °C بازده مهار از ۹۴٪ به ۷۷٪ کاهش یافت. همچنین انرژی فعال‌سازی با افزایش غلظت پکتین از ۲ w/w به ۴ w/w از ۱/۷۶٪ به ۰/۶۴٪ کاهش یافت. بررسی مورفولوژی و زبری سطح فولاد توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد پکتین روی سطح فولاد جذب شده و لایه‌ای محافظ و پایدار روی آن تشکیل و مانع از خوردگی گردید. نتایج آنالیز طیف‌سنج پراش پرتو ایکس عدم وجود عناصر خورنده روی سطح فولاد و صحت اثر بخشی پکتین در جلوگیری از خوردگی را تأیید نمود. با توجه به نتایج حاصل، پکتین استخراجی می‌تواند به‌عنوان مهارکننده خوردگی سبز معرفی گردد.

واژه‌های کلیدی: پکتین، استخراج فراصوت، ضایعات گوجه‌فرنگی، ضد خوردگی.

## ۱. مقدمه

استخراج ترکیبات گیاهی وجود دارند که هر یک از آن‌ها مزایا و معایبی را دارند. روش‌های سنتی استخراج نظیر سوکسله<sup>۳</sup> بسیار طولانی بوده است و از میزان زیادی حلال برای استخراج استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر تقاضا برای استفاده از برخی روش‌های جدید استخراج مطرح شده است که از جمله مزایای این روش‌ها، کاهش زمان استخراج، کاهش مصرف حلال و جلوگیری از آلودگی می‌توان اشاره نمود. از روش‌های جدید استخراج می‌توان به استخراج به کمک امواج فراصوت و ماکروویو، استخراج با سیال فوق بحرانی<sup>۴</sup> و استخراج تسریع شده با حلال<sup>۵</sup> اشاره کرد. این روش‌ها نسبت به روش‌های سنتی سریع‌تر بوده و میزان راندمان فرایند استخراج بالاتری دارند. علاوه بر آن می‌توان از این روش‌ها در دماها و فشارهای بالاتری استفاده نمود که در کوتاه کردن زمان انجام فرایند بسیار مؤثر است [۷]. زاهدی و همکارانش (۲۰۱۹) استخراج پکتین از تفاله گوجه‌فرنگی به کمک امواج فراصوت با استفاده از روش سطح پاسخ را مورد بررسی قرار دادند و همچنین پس از بهینه‌سازی و ارزیابی کمی و کیفی استخراج پکتین، به بررسی خصوصیات امولسیفایری پکتین استخراج شده در نقطه بهینه در سطح‌های مختلف غلظت پکتین پرداختند [۲]. مائو<sup>۶</sup> و همکارانش (۲۰۱۹) در پژوهشی به تأثیر شرایط فرآوری بر استخراج پکتین «مودار» رامنوگالاکتورونان-I از تفاله چغندر قند پرداختند. پکتین چغندر قند سرشار از RG-I<sup>۷</sup> به‌عنوان منبع بالقوه‌ای از پری‌بیوتیک است. این نوع پکتین سرشار از RG-I نمی‌تواند مانند پکتین تجاری غنی از هموگالاکتوران با استفاده از اسید داغ استخراج شود. بنابراین، چندین روش جایگزین، از جمله استخراج با کمک ماکروویو<sup>۸</sup> (MAE)، استخراج با حلال معمولی<sup>۹</sup> (CSE) در فشار اتمسفر با استفاده از حلال‌های مختلف، استخراج به کمک امواج فراصوت<sup>۱۰</sup> (UAE) و استخراج گرمایی با کمک

امروزه در ایران محصولات کشاورزی به مقدار فراوانی، تولید می‌شوند که بخشی از آن‌ها به‌صورت تازه مصرف می‌شوند و بخش دیگری از آن‌ها تحت فرایندهای تبدیلی قرار می‌گیرند که بالطبع این فرایندها همراه با تولید مواد زائد خواهند بود. این ضایعات معمولاً بلااستفاده مانده و یا جهت خوراک دام به کار می‌روند. درحالی‌که همین ضایعات می‌توانند به‌عنوان ماده اولیه جهت تولید محصولات باارزش، مورد استفاده قرار بگیرند. از مواد زائد با صرف هزینه کم، محصولی باارزش می‌توان تولید کرد که با این عمل، گامی به‌سوی استفاده بهینه از ضایعات محصولات کشاورزی برداشته می‌شود [۱]. با توجه به اینکه کشور ایران یکی از تولیدکنندگان مطرح رب گوجه‌فرنگی است، میزان ضایعات حاصل از این محصول رقم قابل توجه‌ای را به خود اختصاص می‌دهد. این ضایعات شامل مقادیر زیادی پکتین و لیاف خوراکی می‌باشد که می‌تواند به‌عنوان منبع ارزان قیمتی از پکتین معرفی گردد [۲].

پکتین برای اولین بار در سال ۱۸۲۰ توسط هنری براکونات<sup>۱</sup> (شیمی‌دان فرانسوی) معرفی گردید. براکونات نام پکتین را از کلمه یونانی پکتیکوز<sup>۲</sup> به معنای سفت شدن گرفته است [۳]. پکتین پلی‌ساکاریدی است که معمولاً در گیاهان تک‌لپه‌ای، دو لپه‌ای و غیرعلفی وجود دارد [۴]. مقدار و ترکیب شیمیایی پکتین وابسته به گونه گیاهی، میزان رسیدگی، بخش گیاهی، بافت و شرایط رشد گیاه متفاوت بوده و می‌توان پکتین را از پسماندهای کشاورزی به دست آورد. از نظر محتوای پکتین، سیب، آلو، انگور، پرتقال و دیگر انواع مرکبات در مقایسه با میوه‌های دیگر همچون گیلان، انگور و توت‌فرنگی، دارای مقدار بیشتری می‌باشند. از سایر منابع استخراج پکتین می‌توان به ضایعات کارخانه‌های تولید شکر از چغندر، گل آفتابگردان و ضایعات میوه انبه اشاره کرد. بسته به منبع، پکتین ممکن است در اندازه مولکولی، درجه استیلایسیون و متیلایسیون، محتوای اسید گالاکتورونیک و بقایای قند خنثی متفاوت باشند [۵]. خصوصیات و عملکرد پکتین استخراج شده به نوع ماده اولیه و روش استخراج بستگی دارد [۶]. روش‌های متفاوتی برای

3. Soxhlet extraction

4. Supercritical fluid extraction

5. Accelerated solvent extraction

6. Mao et al.

7. Rhamnogalacturonan-I

8. Microwave extraction (MAE)

9. Extraction with ordinary solvent (CSE)

10. Ultrasound Assisted Extraction (UAE)

1. Henri Braconnot

2. Pēktikos

شده است نتایج نشان داد این بازدارنده‌های سبز که از نظر زیست‌محیطی تجدیدپذیر هستند، عملکرد قابل قبولی داشتند [۱۳-۱۵]. هنرور ناظری و همکارانش (۲۰۲۰) به مطالعه تجربی در زمینه‌ی بررسی مکانیسم ضدخوردگی یک بازدارنده‌ی سبز بر پایه‌ی سیب پرداختند. آن‌ها از این بازدارنده جهت محافظت فولاد کربن در محلول سدیم کلراید استفاده نمودند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد، عامل اصلی بازدارنده خوردگی در عصاره تفاله سیب، جذب پکتین موجود در این عصاره بر روی سطح فولاد کربن و ایجاد یک لایه ممانعت‌کننده است که به‌عنوان یک مسدودکننده‌ی آند فعال می‌باشد. مطالعه سینتیکی نشان داد که جذب عصاره سیب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و جذب فیزیکی در این پدیده غالب است [۱۶]. محمد تریپ سعید<sup>۵</sup> و محمد سلیم<sup>۶</sup> در سال (۲۰۱۹) به مطالعه عملکرد عصاره‌ی پوست خربزه به‌عنوان مهارکننده‌ی خوردگی فولاد در محلول هیدروکلریک اسید پرداختند. در مطالعه انجام شده، تأثیر عوامل مؤثر نظیر دمای انجام آزمایش پلاریزاسیون و میزان غلظت پکتین استخراجی بر مهارکنندگی خوردگی فولاد مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها با اندازه‌گیری قطبش پتانسیودینامیکی توانستند به این نتیجه برسند که با افزایش غلظت از ۰/۵ g/l به ۰/۵۰ kJ/mole در محلول می‌توان میزان پتانسیل خوردگی را از ۲۳ به ۱۳ کاهش داد [۱۷]. تینگهوا لید<sup>۷</sup> و یوپنگ لیو<sup>۸</sup> در سال (۲۰۱۹) به مطالعه اثر بازدارندگی کامپوزیت MAO بر روی فلز آلومینیوم در محلول‌های اسیدی، قلیایی و نمکی پرداختند. میزان پتانسیل خوردگی از ۰/۷ V به ۰/۶۳ و چگالی جریان خوردگی از ۳/۸۲ A به ۰/۳۴ کاهش یافت [۱۸].

در ایران سالیانه حداقل ۵/۵ میلیون تن گوجه‌فرنگی تولید می‌شود. مطابق گزارش سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد (فائو)<sup>۹</sup> میزان ۴٪ از این محصول به‌عنوان ضایعات اتلاف می‌گردد که می‌تواند جهت تولید پکتین استفاده شود. در این مطالعه پکتین به روش فراصوت از ضایعات

ماکروویو<sup>۱</sup> (MAHE) تحت فشار با استفاده از آب در این مطالعه بررسی شده است. زمان استخراج بهینه برای روش‌های MAE و CSE در فشار اتمسفر و صرف‌نظر از حلال استفاده شده، ۱۲۰ min بود. اما نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد، در فرایند استخراج به روش UAE در دمای ۱۳۰°C و فشار اتمسفر می‌توان زمان را به ۱۰ min کاهش داد [۸].

از پکتین به علت داشتن خواص فراوانی نظیر ژل‌سازی، قوام‌دهندگی و پایدارکنندگی در صنایع مختلفی نظیر صنایع غذایی و دارویی استفاده می‌شود. پکتین به‌عنوان حامل دارو<sup>۲</sup>، حامل ژن<sup>۳</sup> و بهبوددهنده زخم<sup>۴</sup> نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]. همین‌طور باعث پایین آوردن سطح کلسترول خون، دفع فلزات سنگین، کاهش فشارخون، کاهش تری‌گلیسرید، درمان مقاومت به انسولین، مانع از تشکیل سنگ صفرا، بهبود ایمنی بدن انسان و از همه مهم‌تر بهبود آلرژی می‌شود [۱۰]. در ساختار شیمیایی پکتین گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل وجود دارد که این گروه‌ها توانایی تشکیل ترکیبات کمپلکس با یون‌های فلزی را دارند. از این‌رو کاربرد آن به‌عنوان ماده بازدارنده خوردگی مورد توجه قرار گرفته است. تحقیقات نشان داده است پکتین یک مهارکننده از نوع مخلوط است و نحوه مهار آن از اثر انسداد هندسی گونه‌های مهارکننده شیمیایی در سطح فلز حاصل می‌شود، به همین علت از آن به‌عنوان مهارکننده خوردگی فلزات در محیط‌های خورنده مانند محیط‌های اسیدی، قلیایی و... استفاده شده است [۱۱]. طی دهه گذشته، شیمی سبز بر اهمیت تولید محصولاتی منطبق با الزامات محیط زیست و سلامت انسان تأکید داشته است. به همین جهت توجه بسیار زیادی به کاربرد محصولات ایمن و کم‌خطر با هدف بازدارندگی خوب در زمینه تخریب مواد فلزی، معطوف شده است [۱۲]. در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای طبیعی به‌عنوان منابع دسترس فراوان، ایمن، مقرون‌به‌صرفه و تجدیدپذیر به‌عنوان مهارکننده‌های خوردگی سبز در حال توسعه است. در پژوهش‌های متعددی که با استفاده از پلیمرهای طبیعی به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی سبز انجام

5. Mohammed Tarip Saeed

6. Muhammad Saleem

7. Tinghua Lid

8. YupengLiu

9. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)

1. Microwave assisted heat extraction (MAHE)

2. Drug delivery

3. Gene delivery

4. Wound healing

خریداری گردید. معرف متاهیدروکسی‌دی‌فنیل و گالاتورونیک اسید از شرکت سیگما آمریکا خریداری شد. فولاد کم کربن مورد استفاده به شکل الکتروود با سطح مقطع الکتروود  $2 \text{ cm}^2$  آماده شد. سپس سطح نمونه‌ی فلزی، توسط کاغذ سمباده، صیقل داده و جهت چربی‌زدایی با استون شسته شد و در نهایت در هوای اتاق خشک گردید.

### ۱.۲. استخراج پکتین از ضایعات گوجه‌فرنگی

جهت استخراج پکتین از ضایعات گوجه‌فرنگی از روش استخراج با امواج فراصوت استفاده شد. تأثیر پارامترهای نوع حلال، دمای استخراج و زمان استخراج نیز بررسی گردید. جهت مقایسه نتایج استخراج به دست آمده توسط روش فراصوت، پکتین به روش اسیدی نیز مورد استخراج قرار گرفت.

### ۲.۲. استخراج پکتین از ضایعات گوجه‌فرنگی به روش

#### فراصوت

به منظور دستیابی به حداکثر بازده استخراج پکتین به روش فراصوت، اثر پارامترهای تأثیرگذار بر روی بازده بررسی شد تا شرایط بهینه استخراج پکتین تعیین گردد. به این جهت، اثر پارامترهایی نظیر دمای استخراج، نوع حلال و زمان به‌عنوان مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر روی میزان بازده، بررسی گردید. نتایج مطالعات پیشین نشان داده است این پارامترها تأثیرات چشم‌گیری بر ویژگی‌های پکتین نظیر بازده، وزن مولکولی، مقدار گالاتورونیک اسید و درجه استریفیکاسیون دارد [۱۹-۲۱]. در این تحقیق اثر دمای استخراج ( $40^\circ\text{C}$ ،  $30^\circ\text{C}$ ،  $20^\circ\text{C}$ )، زمان ( $30$ ،  $20$ ،  $10$  min) و نوع حلال (هیدروکلریک اسید، اگزالیک اسید و سیتریک اسید) جهت بهینه‌سازی استخراج پکتین مورد ارزیابی قرار گرفت.

جهت انجام آزمایش‌های استخراج پکتین، ابتدا  $2 \text{ g}$  از ماده اولیه (ضایعات گوجه‌فرنگی خردشده) در بشر با حجم  $500 \text{ ml}$  که حاوی  $100 \text{ ml}$  آب مقطر بود، ریخته شد. سپس با اضافه کردن حلال موردنظر به‌صورت جداگانه (هیدروکلریک اسید، اگزالیک اسید و سیتریک اسید) به آن،

گوجه‌فرنگی استخراج گردید و تأثیر پارامترهای دما، زمان، نوع حلال بر بازده این فرآیند بررسی شد. ساختار شیمیایی پکتین توسط آزمون طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۱</sup> (FTIR) بررسی شد. همچنین کیفیت پکتین استخراج شده بر اساس درجه استریفیکاسیون، میزان گروه متوکسیل و میزان گالاتورونیک اسید ارزیابی گردید. عملکرد بازدارندگی پکتین استخراج شده به کمک آزمون‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی بررسی گردید و اثر غلظت پکتین و دما بر میزان پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی، شیب تافل آندی و کاتدی، مقاومت پلاریزاسیون و سرعت خوردگی بررسی شد. همچنین تجزیه و تحلیل ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های فولاد کم کربن غوطه‌ور شده در محلول  $1 \text{ M}$  هیدروکلریک اسید در حضور و عدم حضور بازدارنده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی<sup>۲</sup> (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۳</sup> (AFM) انجام گردید و علاوه بر این، آنالیز عنصری توسط طیف‌سنج پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup> (EDX) جهت بررسی ترکیب عناصر سطح فولاد کم کربن تحت شرایط مختلف، صورت گرفت.

### ۲. مواد و روش‌ها

در این پروژه، از ضایعات گوجه‌فرنگی جهت استخراج پکتین استفاده گردید. ضایعات گوجه‌فرنگی از شرکت دلنوش واقع در استان مازندران، شهرستان قائم‌شهر تهیه گردید. جهت آماده‌سازی ماده اولیه، ضایعات گوجه‌فرنگی پس از شستشو خرد و در آون مدل UN55 شرکت Memmert، ساخت کشور آلمان، با دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت  $24 \text{ h}$  خشک گردید. سپس مواد خشک شده با استفاده از دستگاه آسیاب مدل CBM4 شرکت Black and Decker به ذرات ریزتر خرد شده و توسط مش شماره ۴۰ الک گردیدند. پودر گوجه‌فرنگی در کیسه‌های پلی‌اتیلنی و در دمای  $4^\circ\text{C}$  برای انجام آزمایش‌های بعدی نگهداری گردید. هیدروکلریک اسید، اگزالیک اسید، سیتریک اسید، سدیم هیدروکسید و تراپورات سدیم از شرکت مرک آلمان و اتانول از شرکت پارس الکل

1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
2. Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)
3. Atomic Force Microscopy (AFM)
4. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

در بشری ریخته شد. سپس با اضافه کردن حجم مشخصی از هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، غلظت محلول به ۱ M رسید. در ادامه به ۱۰۰ ml از این محلول مقدار مشخصی از پکتین استخراج شده اضافه گردید به طوری که سه نمونه با غلظت‌های مختلف (۴، ۳ و ۲ w/w %) تهیه شد. جهت بررسی اثر دما، واکنش‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در دماهای مختلف (۲۰، ۳۰ و ۴۰ °C) صورت گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سرعت پیمایش  $0.3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  و در بازه  $\pm 500 \text{ mV}$  ثبت شد. که در تمامی آزمایشات، بازده بازدارندگی توسط رابطه‌ی (۲) محاسبه گردید [۲۳]:

$$IE(\%) = [(j_{\text{corr}}^0 - j_{\text{corr}}) / j_{\text{corr}}^0] * 100 \quad (2)$$

که در رابطه فوق  $j_{\text{corr}}^0$  و  $j_{\text{corr}}$  به ترتیب، چگالی‌های جریان خوردگی در شرایط بدون حضور بازدارنده و در حضور بازدارنده می‌باشد.

#### ۴.۲. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

جهت تعیین گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی پکتین استخراج شده و مقایسه آن‌ها باهم، آنالیز FTIR بر روی نمونه‌های استخراج شده، صورت گرفت. این آنالیز با کمک دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز Rayleigh مدل WQF-510، ساخت کشور چین در محدوده عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد [۲۴].

#### ۵.۲. تعیین خصوصیات کیفی پکتین استخراج شده

جهت ارزیابی کیفیت پکتین استخراج شده، برخی شاخص‌های کیفی نظیر درجه استریفیکاسیون<sup>۱</sup> (DE)، میزان گروه متوکسیل<sup>۲</sup> (MG) و میزان گالاتکتورونیک اسید<sup>۳</sup> (GalA) و وزن معادل<sup>۴</sup> (EW) آن اندازه‌گیری شد [۲۲]. [۲۵-۲۶-۲۷].

#### ۱.۵.۲. درجه استریفیکاسیون

درجه استریفیکاسیون با استفاده از روش تیتراسیون تعیین

pH محلول روی عدد ۱/۳ تنظیم گشت. جهت اختلاط نمونه با حلال موردنظر، بشر حاوی مخلوط به مدت ۳۰ min در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm قرار داده شد. پس از اتمام این مرحله، مخلوط مورد نظر تحت امواج فراصوت با استفاده از دستگاه اولتراسونیک پروب‌دار شرکت تاپ سونیک، ساخت کشور ایران با توان ثابت ۱۰۰W قرار گرفت. این فرآیند در مدت‌زمان‌های (۳۰ و ۲۰ min) و دماهای متفاوت (۲۰، ۳۰ و ۴۰ °C) انجام شد. بعد از اتمام فرآیند اولتراسونیک و خنک شدن مخلوط، محتوای ظرف با کمک کاغذ صافی فیلتر گردید (بخش مایع که حاوی پکتین می‌باشد، جداسازی گردید). از آنجائی که پکتین در حضور اتانول رسوب می‌کند، در این آزمایش‌ها جهت ترسیب پکتین از اتانول ۹۶٪ استفاده گردید. بدین منظور، کل محلول فیلتر شده با اتانول به نسبت حجمی مساوی، مخلوط گردید. همچنین به منظور یکنواخت‌سازی، محلول موردنظر به مدت ۲۰ min در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm هم زده شد. پس از آن، برای جداسازی رسوب حاصل (پکتین)، نمونه‌های حاصل به مدت ۲۰ min در سانتریفیوژ Labtech، ساخت کشور آمریکا با دور ۶۰۰۰ rpm قرار گرفتند. در نهایت، پکتین حاصل به مدت ۲۴h در آون تحت دمای ۴۰ °C الی ۵۰ خشک گردید. نمونه پکتین خشک شده تا آنالیزها و آزمایش‌های بعدی، در کیسه‌های پلاستیکی کاملاً عایق در دمای ۴ °C نگهداری شدند. بازده استخراج پکتین با استفاده از وزن پکتین خشک‌شده توسط رابطه‌ی (۱) محاسبه گردید [۲۲]:

$$(1) \quad (\%) \text{ بازده} = \frac{\text{وزن پکتین خشک شده (گرم)}}{\text{وزن نمونه آماده سازی شده خشک شده (گرم)}} \times 100$$

#### ۳.۲. انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات، مدل Compact State، شرکت Ivium، ساخت کشور سوئیس، در سل شیشه‌ای الکترودی شامل قطعه فولاد کم‌کربن به‌عنوان الکتروود کار، AgCl به‌عنوان الکتروود مرجع و Pt (پلاتین) به‌عنوان الکتروود کمکی انجام شد. این آزمایشات در پتانسیل مدار باز ثابتی اتفاق افتاد. به‌منظور تهیه محلول خورنده، ابتدا ۵۰۰ ml آب مقطر

1 Degree of esterification (DE)

2 Methoxy group (MG)

3 GalA

4 Equivalent weight (EW)

نرمالیه هیدروکسید سدیم می‌باشد. محتوای گالاکتورونیک اسید پکتین استخراج شده به روش رنگ‌سنجی و با استفاده از معرف متاهیدروکسی‌دی‌فنیل اندازه‌گیری شد [۲۸-۲۹]. به لوله‌های حاوی ۱ ml محلول پکتین (با غلظت  $\mu\text{g/ml}$  ۲۰۰) ۶ ml محلول اسیدسولفوریک/تتراپورات سدیم اضافه گردید. آنگاه لوله‌های آزمایش در حمام آب و یخ قرار داده شدند. پس از آن لوله‌های حاوی نمونه، به مدت ۶ min در آب جوش تحت حرارت قرار گرفتند. پس از سرد شدن نمونه‌ها، میزان ۱ ml معرف متاهیدروکسی‌دی‌فنیل به محتوای لوله‌ها اضافه گردید و مخلوط شد. در نهایت، میزان جذب نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفوتومتر Unico مدل ۱۲۰۰، ساخت کشور چین، در طول موج ۵۲۰ nm ثبت شد و به کمک منحنی استاندارد میزان گالاکتورونیک اسید آن‌ها محاسبه شد.

#### ۳.۵.۲. وزن معادل

به‌منظور محاسبه وزن معادل پکتین (EW)، ۰/۲۵ g پکتین استخراج‌شده را با ۲/۵ ml اتانول ۹۶٪ و با ۱ g سدیم کلرید، ۱۰۰ ml آب مقطر و ۶ قطره فنل‌فتالین درون ارلن مایر مخلوط شد. سپس جهت یکنواخت شدن مخلوط به مدت ۱ h در دمای محیط هم‌زده شد. در نهایت محلول حاصل با سدیم هیدروکسید ۰/۱ N تیترا شد [۲۶]. در نهایت وزن معادل از رابطه (۵) محاسبه گردید:

$$EW = \frac{\text{weight of sample(g)}}{\text{ml of alkali} \times \text{Normality of alkali}} \times 1000 \quad (5)$$

#### ۴.۵.۲. سطح گالاکتورونیک اسید

سطح گالاکتورونیک (% GalA) از حجم NaOH حاصل از تعیین وزن معادل (EW) و گروه متوکسیل (MG) محاسبه شد که در معادله (۶) نشان داده شده است [۲۷]:

$$(GalA \%) = \frac{meq \text{ EW} + meq \text{ Ml}}{\text{وزن نمونه (mg)}} * 17.6 * 100 \quad (6)$$

#### ۶.۲. آنالیز تحلیل مورفولوژی سطح

برای تجزیه و تحلیل مورفولوژی و زبری سطح فولاد کم‌کربن به ترتیب از آنالیزهای FESEM و AFM استفاده گردید. جهت انجام آنالیز FESEM از میکروسکوپ نیروی

شد. در این روش ابتدا ۰/۱ g پکتین خشک با ۳ ml اتانول ۹۶٪ مخلوط شد. سپس میزان ۲۰ ml آب مقطر به مخلوط اضافه و روی گرمکن مغناطیسی در دمای  $40^\circ\text{C}$  تا زمان حل شدن کامل پکتین، هم‌زده شد. در مرحله بعد، ۳ قطره فنل‌فتالین به مخلوط اضافه گشت و با هیدروکسید سدیم M ۰/۱ تا ظاهر شدن رنگ صورتی کم‌رنگ تیترا گردید. (حجم اولیه  $V_1$ ). در ادامه به محلول خنثی شده موجود ۱۰ ml هیدروکسید سدیم M ۰/۱ اضافه و به مدت ۳۰ min با هم‌زن مغناطیسی تا ایجاد حالت صابونی برای پکتین هم‌زده شد. به مخلوط حاصل ۱۰ ml هیدروکلریک اسید M ۰/۱ افزوده و تا از بین رفتن کامل رنگ صورتی هم‌زده شد. آنگاه مخلوط حاصل با هیدروکسید سدیم M ۰/۱ تا ظهور رنگ صورتی تیترا گردید (حجم ثانویه  $V_2$ ). در انتها، درجه استریفیکاسیون بر حسب درصد با توجه به رابطه‌ی (۳) محاسبه گردید [۲۲]:

$$DE(\%) = \frac{V_2}{(V_2 + V_1)} \times 100 \quad (3)$$

#### ۲.۵.۲. تعیین گروه متوکسیل

همچنین، به‌منظور تعیین گروه متوکسی پکتین استخراج‌شده ۰/۲۵ g از نمونه‌ی پکتین استخراج‌شده با ۲/۵ اتانول ۹۶٪، در ارلن‌مایر حاوی ۱۰۰ ml آب مقطر مخلوط گردید تا پکتین کاملاً حل گردد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۰/۵ h در دمای محیط بر روی هم‌زن مغناطیسی با دور ۲۰۰ rpm هم‌زده شد. در این مرحله، ۱۲/۵ از هریک از محلول‌های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۲۵ N به محلول اولیه اضافه گشت. سپس با افزودن چند قطره فنل‌فتالین، تیتراسیون با محلول ۰/۱ N سدیم هیدروکسید انجام شد تا محلول به رنگ صورتی دربیاید (حجم سدیم هیدروکسید  $V$ ). در نهایت گروه متوکسیل پکتین استخراج‌شده از رابطه‌ی (۴) محاسبه شد [۲۵]:

$$MeO(\%) = \frac{100DE \times 31}{176 + DE \times 14} \quad (4)$$

که در رابطه‌ی بالا، M وزن نمونه g، V حجم هیدروکسید سدیم اضافه شده به مخلوط جهت تغییر رنگ ml و  $N_{NaOH}$

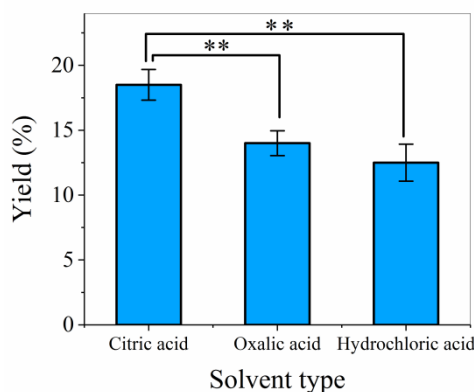
## ۸.۲. تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده‌های موجود توسط آنالیز واریانس یک‌طرفه (One-Way ANOVA) با آزمون تعقیبی چند دامن‌های Duncan و با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS version 16 انجام پذیرفت؛ مقادیر  $P$  کمتر از ۰/۰۵ معنی‌دار در نظر گرفته شدند. تمامی نتایج به صورت انحراف معیار  $\pm$  میانگین سه بار تکرار ارائه گردیده است.

## ۳. نتایج و بحث

### ۱.۳. نتایج بررسی اثر نوع حلال در فرآیند استخراج به روش اولتراسونیک

یکی از مهم‌ترین فاکتورها در فرآیند استخراج پکتین نوع حلال مورد استفاده برای استخراج است. از این رو، جهت یافتن حلال مناسب اثر سه نوع حلال مختلف (هیدروکلریک اسید، اگزالیک اسید و سیتریک اسید) بر روی بازده استخراج مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱) اثر حلال بر بازده استخراج پکتین به روش اولتراسونیک (دما  $40^{\circ}\text{C}$ ، زمان ۳۰ min و  $\text{pH}=1.3$ )، (سه بار تکرار و \*\* نشان‌دهنده  $P<0.01$  می‌باشد).

**Fig 1.** Effect of solvent on the efficiency of pectin extraction by ultrasonic method (temperature  $40^{\circ}\text{C}$ , time 30 min and  $\text{pH}=1.3$ ), ( $n=3$  and \*\* represents  $P<0.01$ )

آن دارد که سیتریک اسید توانایی بالاتری در تخریب دیواره سلولی نسبت به حلال‌های دیگر داشته است [۳۰]. در مطالعه‌ای که توسط امان‌پور و همکارانش (۲۰۲۰) در زمینه استخراج پکتین از میوه به، توسط امواج فراصوت انجام شد، اثر نوع حلال بر بازده استخراج بررسی گردید. آن‌ها با مقایسه

الکترونی روبشی Tescan، ساخت کشور چک و آنالیز AFM از میکروسکوپ نیروی اتمی EasyScan II، ساخت کشور چک استفاده شد. سه نمونه فولاد کم‌کربن تحت آنالیزهای فوق‌الذکر قرار گرفت: (۱) نمونه فولاد صیقل داده شده که در شرایط محیطی قرار داشت، (۲) نمونه فولاد صیقل داده شده که در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید به مدت ۱ h در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  غوطه‌ور گردید و (۳) نمونه فولاد صیقل داده شده که در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید حاوی پکتین با غلظت ۲ w/w %، به مدت ۱ h در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  غوطه‌ور گردید.

### ۷.۲. آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)

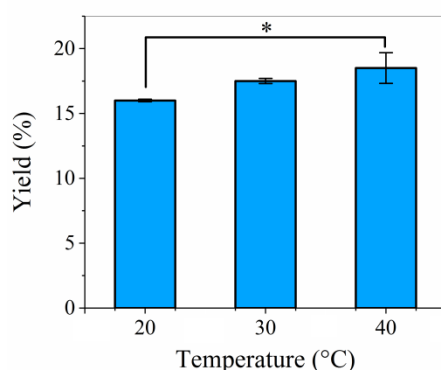
همچنین جهت بررسی درصد وزنی عناصر موجود در سطح نمونه فولاد در حضور و بدون حضور پکتین، آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس توسط دستگاه Tescan، ساخت کشور چک انجام شد.

همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، بالاترین بازده استخراج توسط حلال سیتریک اسید و برابر با  $18.5 \pm 1.18\%$  به دست آمد. مقدار بازده استخراج پکتین توسط هیدروکلریک اسید و اگزالیک اسید به ترتیب برابر با  $12.5 \pm 1.43\%$  و  $14.5 \pm 0.96\%$  حاصل شد. در واقع نتایج فوق‌الذکر نشان از

### ۲.۳. نتایج بررسی اثر دمای استخراج در فرآیند استخراج به روش اولتراسونیک

با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال بر فرآیند استخراج پکتین، سیتریک اسید به عنوان حلال مطلوب برای استخراج پکتین در ادامه آزمایش‌ها انتخاب گردید. جهت بررسی اثر دما در فرآیند استخراج پکتین، آزمایش‌ها در زمان استخراج ۳۰ min و pH ثابت (۱/۳) و در محدوده‌ی دمایی (۲۰، ۳۰ و ۴۰) انجام گرفت. نتایج بررسی اثر دما بر میزان بازده استخراج در شکل (۲) نشان داده شده است.

اثر دو حلال (هیدروکلریک اسید و سیتریک اسید) بر بازده استخراج پکتین در دمای محیط و مدت زمان ۳۰ min نتایج مشابهی را به دست آوردند. طبق نتایج گزارش شده، بازده استخراج پکتین با سیتریک اسید نسبت به بازده به دست آمده توسط هیدروکلریک اسید بیشتر بود. آن‌ها دلیل این افزایش را قدرت بالای سیتریک اسید در تخریب دیواره سلولی گیاه بیان نمودند که موجب حلالیت بیشتری از پکتین در فاز محلول می‌شود [۳۱].



شکل (۲) اثر دما بر بازده استخراج پکتین به روش اولتراسونیک (زمان استخراج ۳۰ min و pH=۱/۳)، (سه بار تکرار و \* نشان‌دهنده  $P < 0.05$  می‌باشد).  
**Fig 2.** Effect of temperature on the efficiency of pectin extraction by ultrasonic method (extraction time min30 and pH =1.3), (n=3 and \* represents  $P < 0.05$ )

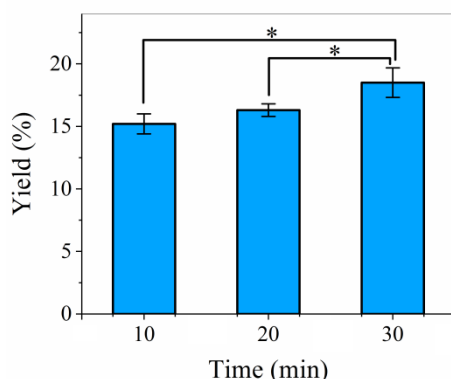
طرف دیگر افزایش بیش از حد دما باعث تجزیه و تخریب ساختار پکتین می‌گردد بنابراین فرآیند استخراج باید در دمای مناسب انجام گیرد، که مقدار آن در این آزمایش ۴۰°C به دست آمد. در مطالعه‌ای که توسط زاهدی و همکارانش (۲۰۱۹) در زمینه استخراج پکتین از تفاله گوجه‌فرنگی و به روش امواج فراصوت انجام شد، نیز بررسی اثر دما بر بازده استخراج نتایج مشابهی را داشت. آن‌ها نیز با افزایش دما از ۶۰ به ۹۰ به افزایش بازده از ۶/۷۵ به ۱۱/۷٪ دست یافتند. این محققان علت افزایش بازده با دما را انتقال جرم آن از بافت ماده جامد به داخل حلال مطرح نمودند [۲].

همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، بالاترین میزان بازده پکتین استخراج شده در دمای ۴۰°C و برابر با ۱۸/۵٪ به دست آمد. این در حالی است که بازده استخراج در دمای ۲۰ و ۳۰°C به ترتیب برابر ۱۶±۰/۰۹۲ و ۱۷/۵٪ بود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد اختلاف معنی‌داری بین بازده استخراج پکتین در دمای ۳۰ و ۴۰°C وجود ندارد اما پارامترهای کیفی پکتین استخراج شده تحت دمای ۴۰°C اختلاف معنی‌داری با پکتین استخراج شده در دمای ۳۰°C داشت. از این‌رو دمای ۴۰°C برای انجام آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد. دما در شکستن دیواره سلولی گیاهان و پیوندهای جهت آزادسازی و استخراج پکتین از ساختار ماده نقش بسزایی دارد [۳۲]. در دماهای پائین فرآیند رهاسازی و استخراج به‌خوبی صورت نمی‌گیرد، از



استخراج بود. با توجه به نتایج بررسی دو پارامتر قبلی، دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و حلال سیتریک اسید به‌عنوان دما و حلال مناسب برای استخراج پکتین در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در شکل (۳) نشان داده شده است.

**۳.۳. نتایج بررسی اثر زمان استخراج در فرآیند استخراج به روش اولتراسونیک**  
زمان فرایند استخراج یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر بر بازده پکتین استخراجی است. از این‌رو، آخرین پارامتر مؤثر بر استخراج پکتین که مورد بررسی قرار گرفت، مدت زمان



شکل (۳) اثر زمان بر بازده استخراج پکتین به روش اولتراسونیک (دمای استخراج  $40^{\circ}\text{C}$  و  $\text{pH}=1/3$ )، (سه بار تکرار و \* نشان‌دهنده  $P < 0/05$  می‌باشد).

**Fig 3.** Effect of time on the efficiency of pectin extraction by ultrasonic method (extraction temperature  $40^{\circ}\text{C}$  and  $\text{pH} = 1.3$ ), ( $n=3$  and \* represents  $P < 0.05$ )

نتایج مشابهی را داشت. آن‌ها نیز با افزایش زمان از ۲۰ min به ۶۰ به افزایش بازده از  $4/75\%$  به  $7/7\%$  دست یافتند [۳۶]. با توجه به نتایج حاصل، بالاترین بازده پکتین استخراجی تحت شرایط حلال: سیتریک اسید، زمان ۳۰ min و دمای  $40^{\circ}\text{C}$  برابر با  $1/18 \pm 1/5\%$  می‌باشد.

#### ۴.۳. تعیین کیفیت و مشخصات پکتین استخراجی در شرایط بهینه

جهت بررسی کیفیت پکتین استخراجی، شاخص‌هایی نظیر درجه استریفیکاسیون، گالاکتورونیک اسید، گروه متوکسیل و وزن معادل پکتین تعیین گردید. همچنین به‌منظور تعیین مشخصات پکتین، علاوه بر پارامترهای ذکرشده، پارامترهایی نظیر درصد رطوبت، خاکستر، پروتئین و قند آن نیز اندازه‌گیری شد که مقادیر پارامترهای مذکور برای پکتین استخراجی در شرایط بهینه در جدول (۱) گزارش شده است.

همان‌طور که نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد، با افزایش زمان فرآیند از ۱۰ min به ۳۰ بازده استخراج از  $1/8 \pm 1/5\%$  به  $1/8 \pm 1/18\%$  افزایش یافت. زمان استخراج رابطه‌ی مستقیمی با بازده استخراج دارد، به‌طوری‌که با افزایش زمان، بازده استخراج نیز افزایش می‌یابد [۳۳]. در واقع با افزایش زمان و دوره استخراج، مدت زمان بیشتری جهت آزادسازی و استخراج پکتین از ساختار ماده وجود دارد که این رفتار در سایر بررسی‌های مشابه نیز دیده شده است و با کاهش زمان درصد استخراج کاهش می‌یابد [۲۲، ۳۴]. در مطالعه‌ای که ورسمن و همکارانش (۲۰۱۱) بر روی استخراج پکتین از سبوس کاکائو پرداختند از روش پاسخ سطح جهت بهینه‌سازی شرایط عملیاتی استخراج پکتین استفاده شد. نتایج آنالیز آماری آن‌ها نشان داد میزان تأثیرات زمان در بازده استخراج به‌مراتب کمتر از سایر عوامل تأثیرگذار است [۳۵]. در مطالعه‌ای که توسط مسیبی و همکارانش (۲۰۱۷) در زمینه استخراج پکتین از تفاله شاه‌توت و به روش امواج فراصوت انجام شد نیز بررسی اثر زمان بر بازده استخراج

جدول (۱) مشخصات پکتین استخراجی تحت شرایط بهینه.

Table 1. Properties of extracted pectin in optimum condition

مقدار Amount	شاخص Index
53%	درجه استریفیکاسیون Degree Of Esterification
45%	گالاکتورونیک اسید Galacturonic Acid
1020.7	وزن معادل Equivalent weight
25%	گروه متوکسیل Methoxyl group
4.81w/w%	رطوبت Moisture
1.34w/w%	خاکستر Ash
2.06 g/ml	قند Glucose
2.49 %	پروتئین Protein

[۳۹]. درصد گالاکتورونیک اسید نشان‌دهنده‌ی میزان خلوص پکتین استخراجی است. پکتین با درصد گالاکتورونیک اسید بالای ۶۵٪ برای صنایع غذایی مناسب می‌باشد. مطابق نتایج به دست آمده در جدول ۱، میزان گالاکتورونیک اسید پکتین استخراجی ۴۵ درصد اندازه‌گیری شد. میزان این شاخص در مطالعه‌ای که توسط زوامبیا و همکارانش (۲۰۱۷) در زمینه استخراج پکتین از سیترنج<sup>۲</sup> با یک روش جدید صورت گرفت در محدوده ۲۹٪ گزارش شد [۴۰]. در مطالعه‌ای دیگر که توسط موتا و همکاران (۲۰۲۰) بر روی میوه کاکتوس صورت گرفت دو نوع پکتین استخراج شد که میزان گالاکتورونیک اسید در پکتین نوع اول و دوم به ترتیب برابر ۳۱/۷۴ و ۴۷/۰۵٪ اندازه‌گیری شد [۴۱]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت میزان گالاکتورونیک اسید به دست آمده برای پکتین استخراج شده در کار حاضر قابل مقایسه با نتایج سایر تحقیقات می‌باشد. وزن معادل و درصد متوکسی پکتین استخراج شده طبق نتایج به دست آمده به ترتیب برابر ۱۰۲۰/۷ و ۲۵٪ تعیین شد. نتایج مشابهی توسط کومار و همکارانش (۲۰۱۰) برای وزن معادل پکتین استخراج شده از تفاله سیب توسط سیتریک اسید گزارش گردید [۴۲]. آن‌ها در مطالعه خود از یک نوع پکتین تجاری

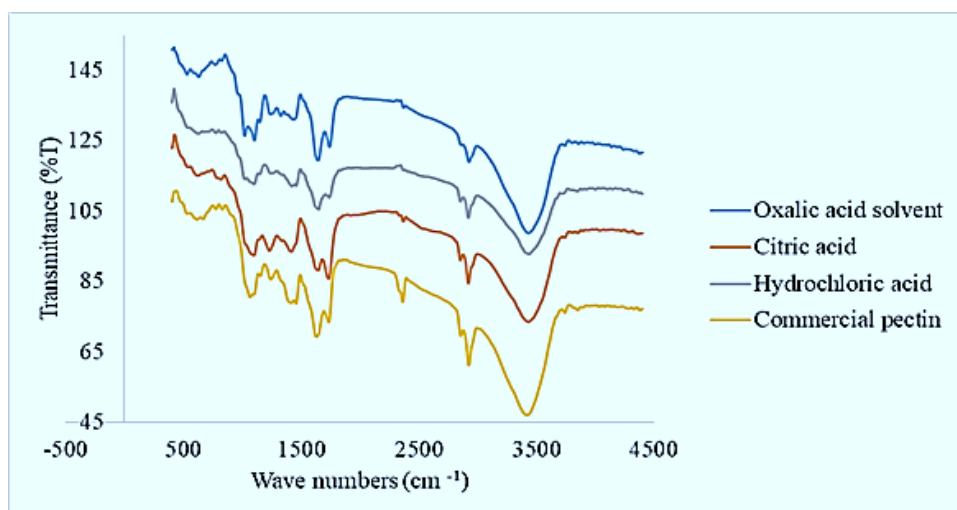
همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، مقدار درجه استریفیکاسیون پکتین استخراج شده ۵۳٪ اندازه‌گیری شد. از آنجائی که این مقدار بالاتر از ۵۰٪ می‌باشد پکتین استخراجی جزء دسته پکتین‌های با درجه استری بالا محسوب می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط لیو و همکارانش (۲۰۱۹) بر روی استخراج پکتین از پوست پوملو<sup>۱</sup> (نوعی گریپ فروت) صورت گرفت نتایج نشان داد زمانی که از اسید برای استخراج پکتین استفاده شد درجه استری پکتین به دست آمده بالای ۵۰٪ بود. همچنین در تحقیقی که توسط رحمتی و همکارانش (۲۰۱۵) بر روی استخراج پکتین به روش میکروویو از مرکبات صورت گرفت درجه استریفیکاسیون تحت شرایط بهینه عملیاتی ۵۴/۲۵٪ گزارش شد [۳۷]. اینکه پکتین استخراج شده از ضایعات گوجه‌فرنگی از گروه پکتین با درجه استری بالا می‌باشد توسط محققین در مطالعات متعدد گزارش شده است [۳۸،۲]. گراسینو و همکارانش (۲۰۱۵) مطالعه‌ای بر روی استخراج پکتین از پسماند گوجه‌فرنگی به کمک امواج فراصوت انجام دادند که در نتایج این مطالعه درجه استریفیکاسیون پکتین استخراج شده بالای ۸۰٪ درصد گزارش و جزء پکتین با درجه استری بالا طبقه‌بندی گردید

پکتین، خلوص بیشتر و امکان‌پذیری کاربرد پکتین به‌عنوان یک افزاینده به مواد غذایی را تأیید می‌نماید.

### ۵.۳. نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز پکتین استخراج شده

طیف‌سنجی مادون‌قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی و عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود. جهت بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی پکتین استخراج‌شده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) استفاده شد. نتایج این آنالیز برای نمونه‌های پکتین استخراج‌شده توسط حلال‌های مختلف و همچنین پکتین تجاری، در شکل (۴) نشان داده شده است.

استفاده نمودند که وزن معادل آن ۱۰۳۰/۹ اندازه‌گیری شد. میزان خاکستر پکتین استخراج شده از ضایعات گوجه‌فرنگی ۱/۳۴٪ اندازه‌گیری شد که از حد مجاز پیشنهاد شده توسط سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد برای پکتین با کاربرد صنایع غذایی (۱۰٪) کمتر است [۴۳] و این کیفیت پکتین استخراجی را نشان می‌دهد. مقدار خاکستر اندازه‌گیری شده برای نمونه پکتین استخراج شده با نتایج گزارش شده توسط گراسینو و همکاران (۲۰۱۵) برای میزان خاکستر نمونه‌های پکتین استخراجی از ضایعات گوجه‌فرنگی مطابقت داشته است [۳۹]. طبق نتایج به دست آمده میزان پروتئین پکتین ۲/۴۹٪ می‌باشد که این مقدار قابل مقایسه با میزان پروتئین گزارش شده در سایر مطالعات مشابه در زمینه استخراج پکتین می‌باشد [۴۴-۴۵]. مقدار زیاد محتوای پروتئین در پکتین استخراجی نشان‌دهنده‌ی خاصیت‌های عملکردی نظیر خاصیت امولسیفایری آن است. درحالی‌که مقدار کم محتوای



شکل (۴) طیف آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز پکتین استخراج‌شده و پکتین تجاری

Fig 4. FTIR spectra of extracted pectin and commercial pectin

پکتین را نشان می‌دهد. نتایج FTIR به‌دست‌آمده برای پکتین‌های استخراج‌شده در شکل (۷)، نشان می‌دهد پیک ظاهرشده در  $1020 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به پیوند C-O که مربوط به پیوندهای C-OC یا C-OH می‌باشد، ارتباط داد [۴۷]. همچنین پیک رؤیت شده در عدد موج  $1105 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر پیوند کششی C-O-C است که می‌توان آن را به پیوند گلیکوسیدیک در ساختار پکتین نسبت داد [۴۹]. با توجه به

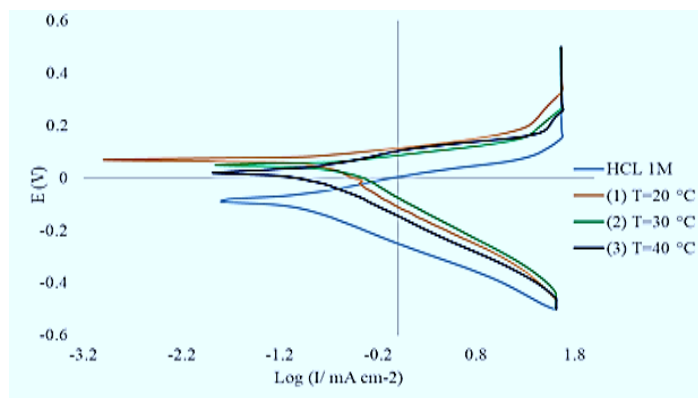
در طیف به‌دست‌آمده از آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز پکتین استخراج‌شده توسط حلال‌های مختلف، پیک‌هایی در اعداد موج  $1744$ ،  $1636$ ،  $1440$ ،  $1105$ ،  $1020$ ،  $630$ ،  $2924$  و  $3429 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد که مقایسه‌ی طیف‌های حاصل با طیف پکتین تجاری، ساختار شیمیایی پکتین استخراجی را تأیید نمود [۴۶، ۲۴]. پیک‌های مشاهده شده در  $1300$  -  $800 \text{ cm}^{-1}$  به وضوح ترکیبات مونوساکاریدها در

پیوندهای کششی C-H موجود در ساختار پکتین است. پیک  $3429 \text{ cm}^{-1}$  در نتایج به دست آمده نیز بیانگر پیوندهای کششی O-H است که گروه‌های هیدروکسیل را نشان می‌دهد [۵۴،۵۳].

### ۶.۳. بررسی عملکرد پکتین بر خوردگی فلز فولاد

در تحقیق حاضر جهت بررسی کاربرد پکتین به عنوان ماده ضد خوردگی سبز، آزمایش‌های متعددی صورت گرفت. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌ی فولاد مورد نظر در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید، در شکل (۵) در شرایط بدون بازدارنده و با وجود غلظت % ۲ w/w از بازدارنده پکتین در دماهای مختلف  $20^\circ\text{C}$ ،  $30^\circ\text{C}$  و  $40^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. مقادیر شیب تافل آنودی ( $\beta_a$ ) و کاتدی ( $\beta_c$ )، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ )، سرعت خوردگی ( $C_R$ ) به دست آمدند که مقادیر این پارامترها در جدول (۲) ارائه شده است.

ساختار پکتین، حضور این پیک‌ها در آنالیز FTIR حاکی از وجود گروه‌های متوکسیل می‌باشد. در واقع تغییرات شیمیایی مشخصه در پیک‌های  $3360$ ،  $2920$  و  $1201 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل پیوندهای هیدروژن بین مولکولی O-H، C-H،  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  و C-O-C موجود در ترکیبات گلیکوزید (قند پکتین) می‌باشد [۵۰، ۵۱] که دلیل مشاهده پیوندهای هیدروژنی ناشی از گالاتورونیک اسید می‌باشد. پیک ظاهر شده در  $1440$  و  $1636 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوندهای COOH است که نشان از وجود گروه‌های کربوکسیل در ساختار پکتین دارد [۴۶]. همچنین پیک مشاهده شده در عدد موج  $1744 \text{ cm}^{-1}$  پیوند کششی C=O را در ساختار پکتین نشان می‌دهد و می‌توان این پیوند را ناشی از حضور گروه‌های استیل در ساختار پکتین دانست [۵۲]. پیک‌های ظاهر شده در  $1646$  و  $1734 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به سیگنال‌های اختصاصی در ساختار پکتین گروه‌های کربوکسیل آزاد، استری و درجه استریفیکاسیون نیز نسبت داد. پیک دیگری در عدد موج  $2924 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارد که این پیک مربوط به



شکل (۵) منحنی‌های قطبش برای نمونه‌ی فولاد در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید بدون پکتین و حاوی غلظت % ۲ w/w پکتین، در دماهای  $20^\circ\text{C}$ ،  $30^\circ\text{C}$  و  $40^\circ\text{C}$  و مدت زمان غوطه‌وری ۱ h

**Fig 5.** Polarization Curves for a steel sample in a solution of 1 M molar hydrochloric acid without pectin and containing a concentration of 2 w/w % pectin, at temperatures of 20, 30 and 40 °C and immersion time 1 h.

پتانسیل‌های مثبت‌تر یا منفی‌تر جابه‌جا شود، به ترتیب بازدارنده از نوع کاتدی یا آنودی محسوب می‌شود؛ اما اگر این جابجایی از  $85 \text{ mv}$  کمتر باشد، بازدارنده از نوع پتانسیل مختلط به حساب می‌آید [۵۶،۵۵]. در تحقیق حاضر، با افزایش غلظت پکتین در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید، میزان جابه‌جایی پتانسیل خوردگی بیشتر از  $85 \text{ mv}$  و به

نتایج منحنی‌های قطبش در شکل (۵) نشان می‌دهد، در حضور پکتین تراکم جریان در هر دو شاخه کاتدی و آنودی منحنی قطبش، اضافه شده و همچنین با افزایش غلظت پکتین، چگالی هر دو جریان کاتدی و آنودی تقریباً کاهش یافت. در صورتی که پتانسیل خوردگی در حضور بازدارنده نسبت به حالت بدون بازدارنده بیش از  $85 \text{ mv}$  به سمت

، CN و CP در مولکول‌های این نوع از بازدارنده‌ها و همچنین وجود الکترون‌های آزاد در اتم‌های S، N، O و P روی سطح فلز جذب می‌شوند و تشکیل یک پوشش محافظ روی سطح فلز می‌دهند [۵۷، ۵۸].

سمت مقادیر مثبت‌تر بوده است. همچنین چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت پکتین در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید، به‌عنوان بازدارنده از نوع کاتدی عمل نمود. از طرفی بازدارنده‌های آلی همچون پکتین معمولاً به دلیل حضور گروه‌های قطبی مانند CO، CS

**جدول (۲)** پارامترهای خوردگی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای خوردگی فولاد کم کربن در محلول ۱ M هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف پکتین در دماهای مختلف (۲۰، ۳۰ و ۴۰).

**Table 2.** Corrosion parameters obtained from polarization curves for corrosion of carbon steel in 1M HCl with different concentrations of pectin at different temperatures (20, 30 and 40 °C)

T (°C)	W(g/g)	R <sub>p</sub> (Ω)	β <sub>a</sub> (V/dec)	β <sub>c</sub> (V/dec)	C <sub>R</sub> (mm/y)
دما Temperature	درصد وزنی Weight percentage	مقاومت خوردگی Corrosion resistance	شیب آندی Anodic slope	شیب کاتدی Cathodic slope	سرعت خوردگی Corrosion rate
20	0	2.079	3.307	0.139	11.63
20	2	14.450	0.555	0.187	1.755
20	3	22.030	0.433	0.228	1.229
20	4	33.430	0.370	0.173	0.638
30	0	2.079	3.307	0.139	11.630
30	2	6.440	1.105	0.205	4.787
30	3	12.560	0.570	0.188	2.040
30	4	17.710	0.585	0.263	1.854
40	0	2.079	3.307	0.139	11.630
40	2	4.671	1.298	0.172	5.900
40	3	4.838	1.346	0.192	4.301
40	4	10.660	0.673	0.205	2.664

خوردگی نداشته است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، در غلظت ۴ w/w % پکتین و دمای ۲۰ °C بهترین عملکرد بازدارندگی خوردگی مشاهده شد. در این غلظت مقدار پتانسیل خوردگی و مقاومت خوردگی به ترتیب -۰/۱۹۹ mv و ۳۳/۴۳ اندازه‌گیری گردید.

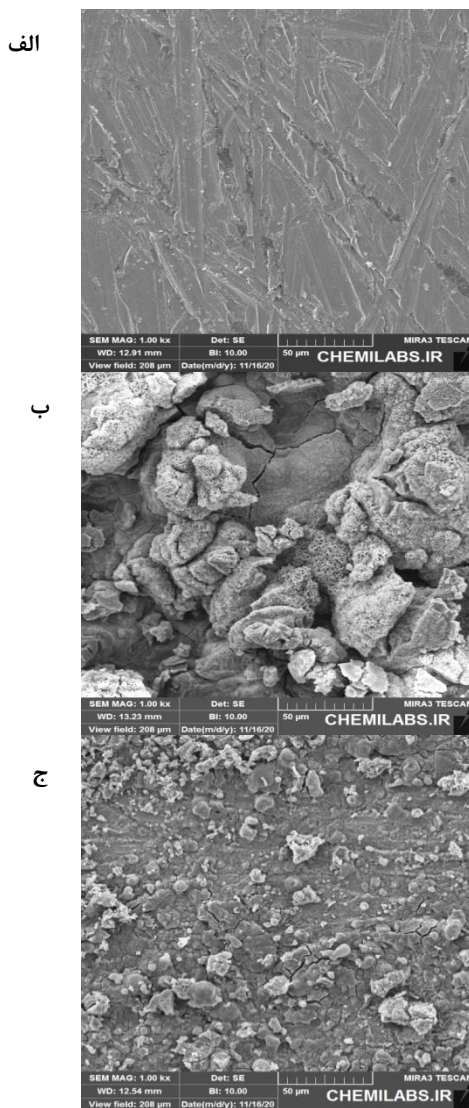
#### ۷.۲. نتایج آنالیز (FESEM) از سطح نمونه‌ی فولاد

جهت بررسی تغییرات در مورفولوژی نمونه‌ی فولادی که به مدت ۱ h در معرض محلول ۱ M هیدروکلریک‌اسید در غیاب و در حضور پکتین با غلظت ۲ w/w % قرار گرفت، از آنالیز FESEM استفاده شد که نتایج آن در شکل (۶) ارائه شده است. شکل (۶ الف) نمونه‌ی فولاد صیقل داده شده است که تحت تست خوردگی قرار نگرفته است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، سطح نمونه فولاد موردنظر نسبتاً صاف است؛ اما در شکل (۶ ب) که تصویر FESEM مربوط به نمونه‌ی فولاد در محلول ۱ M هیدروکلریک‌اسید در غیاب

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، وجود پکتین تأثیرات مثبتی بر مهار نمودن خوردگی نمونه‌ی فولاد داشته است، به‌طوری‌که با افزایش غلظت پکتین از ۲ w/w % به ۴ w/w % در دماهای مختلف میزان پتانسیل خوردگی، مقاومت خوردگی و بازده مهار خوردگی افزایش یافت. به منظور مطالعه تأثیر دما میزان پتانسیل خوردگی، مقاومت خوردگی و نرخ خوردگی در محدوده دمای ۲۰ تا ۴۰ °C در غیاب و حضور پکتین در غلظت‌های مختلف انجام شد که نتایج آن در جدول (۲) گزارش شده است. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که نرخ خوردگی با افزایش دما در غلظت ثابت پکتین افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان به کاهش انرژی فعال‌سازی در دماهای بالاتر نسبت داد. نتیجه مشابه کار حاضر در مطالعه‌ای که توسط فیوری-بیمبی و همکاران (۲۰۱۵) بر روی اثر مهارکنندگی خوردگی بر روی فولاد نرم انجام شد، مشاهده شده است [۱۱]. این در حالی است که در عدم حضور پکتین، افزایش دما تأثیری در نرخ

پکتین است، مشاهده می‌شود سطح فولاد تحت شرایط خوردنده بسیار خشن شده است و این امر به دلیل خوردندگی سطح توسط محلول اسیدی می‌باشد. شکل (۶ ج) نمونه‌ی فولاد در محلول ۱ M هیدروکلریک‌اسید در حضور پکتین را نشان می‌دهد. همان‌طور که تصاویر مختلف نشان می‌دهد

سطح فولاد در حضور پکتین در محیط خوردنده نسبت به سطح فولاد در عدم حضور پکتین در محیط خوردنده، صاف‌تر است. این نتایج نشان می‌دهد که پکتین اثر بازدارندگی از خوردندگی فولاد داده و نمونه‌ی فولادی را از خوردندگی در برابر محلول اسیدی محافظت کرده است.



شکل (۶) نتایج آنالیز FESEM نمونه‌ی فولاد الف) صیقل داده‌شده، ب) در معرض محیط خوردنده بدون حضور پکتین و ج) در معرض محیط خوردنده با حضور پکتین

**Fig 8.** Results of FESEM analysis of steel samples a) polished, b) Exposed to the corrosive environment without pectin, and c) exposed to the corrosive environment with pectin

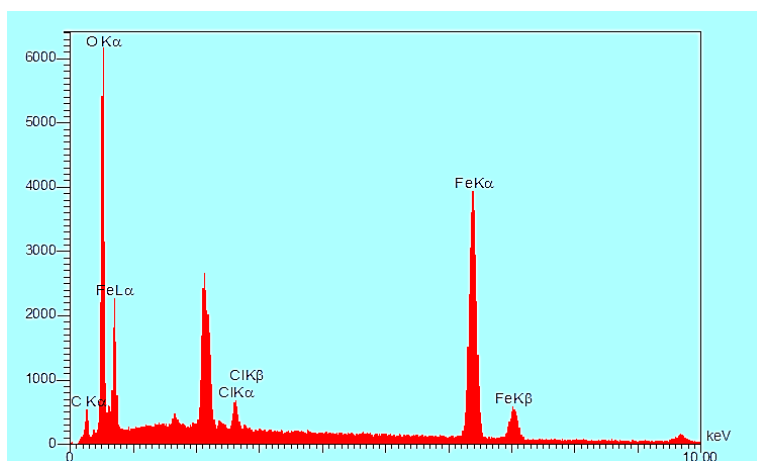
### ۸.۳. نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

نتایج آنالیز EDS نمونه‌ی فولاد در معرض محیط خوردنده با حضور و بدون حضور پکتین در شکل (۷) نشان داده‌شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با اضافه شدن پکتین به محلول اسیدی ۱ M هیدروکلریک‌اسید، پیک

مکانیسم خوردگی بر روی سطح فولاد فعال شده است؛ اما در نتایج مربوط به نمونه‌ای که در معرض محیط خورنده با حضور پکتین قرار داشت، مشاهده می‌شود که شدت این پیک‌ها بیشتر است که این امر با نتایج آنالیز عنصری گزارش شده در شکل (۷) مطابقت دارد.

مربوط به عنصر کلر دیده نمی‌شود و این نشان‌دهنده‌ی آن است که پکتین به‌عنوان یک مهارکننده خوردگی عمل کرده است. از طرفی پیک‌های مربوط به عناصر آهن و کربن در غیاب پکتین کوتاه‌تر می‌باشند. این امر را می‌توان با این دلیل توجیه نمود که این عناصر در محیط اسیدی خورده شده‌اند و از شکل‌گیری فیلم سولفید آهن مشخص است که این

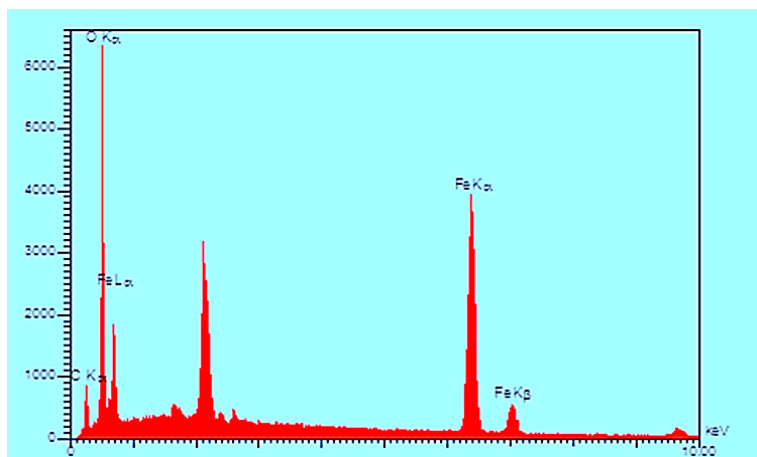
بدون حضور پکتین (الف)



درصد وزنی عناصر  
Percentage weight of elements (Wt %)

Fe	48.83
O	38.99
C	7.81
Cl	5.01

با حضور پکتین (ب)



درصد وزنی عناصر  
Percentage weight of elements (Wt %)

Fe	52.64
O	38.89
C	8.48
Cl	-

شکل (۷) نتایج آنالیز EDS نمونه‌ی فولاد در معرض محیط خورنده در حضور و بدون حضور پکتین

Fig 9. Results of EDS analysis of steel samples exposed to the corrosive environment with and without pectin

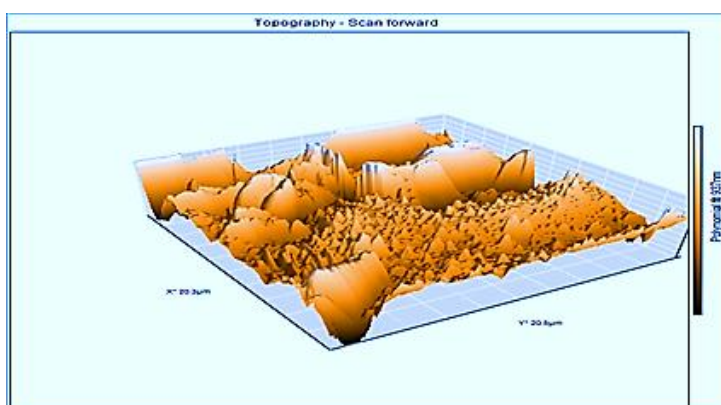
دلیل اصلی آن اثر انسداد هندسی در سطح فلز می‌باشد که این اثر فقط با کاهش واکنش در سطح خورنده همراه است

است. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، در غیاب پکتین نمونه فولادی درون محلول اسیدی ۱ M هیدروکلریک‌اسید، دارای میزان زبری سطح  $239/36 \text{ nm}^2$  می‌باشد و زمانی که پکتین با غلظت مشخص (۲ w/w %) به محلول اسیدی ۱ M هیدروکلریک‌اسید، اضافه شده است میزان زبری کاهش یافته و به مقدار  $127/61 \text{ nm}^2$  رسیده است. این مقادیر تأیید می‌کنند که سطح مهارشده صاف‌تر از سطح مهار نشده است. صاف بودن سطح به دلیل تشکیل یک فیلم محافظ بر روی سطح فلز است [۶۰].

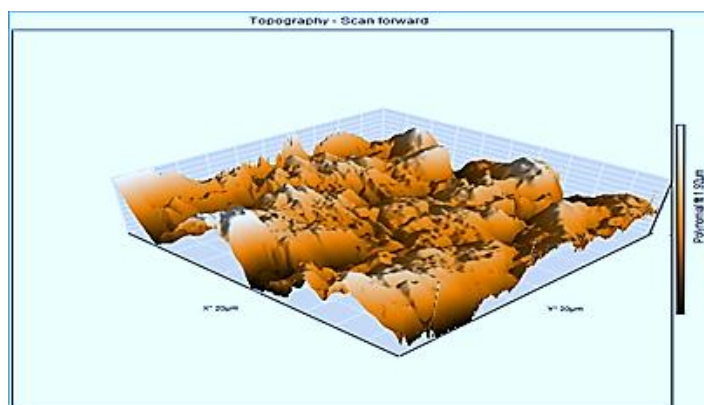
درحالی‌که هیچ تغییری در موانع انرژی فعال‌سازی واکنش‌های آندی و کاتدی رخ نمی‌دهد. درواقع می‌توان اذعان کرد پکتین به‌عنوان یک نوع مهارکننده با سرکوب واکنش هیدروژن کاتدیک از واکنش انحلال فلز آندی جلوگیری می‌کند [۵۹].

### ۹.۳. نتایج آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

نتایج آنالیز AFM نمونه‌ی فولاد در معرض محیط خورنده با حضور و بدون حضور پکتین در شکل (۸) نشان داده شده



بدون حضور پکتین (الف)



در حضور پکتین (ب)

شکل (۸) نتایج آنالیز AFM نمونه‌ی فولاد در معرض محیط خورنده در حضور و بدون حضور پکتین

Fig 8. Results of AFM analysis of steel samples exposed to corrosive medium with and without pectin

نظیر نوع حلال (حلال استخراجی)، دما و زمان استخراج بهینه‌سازی شدند. بیشترین بازده استخراج  $18/5 \pm 1/18$  بود که در شرایط دمایی  $40^\circ \text{C}$ ،  $\text{pH} = 1/3$  ثابت، حلال

### ۴. نتیجه‌گیری

جهت دستیابی به حداکثر بازدهی استخراج از تفاله‌ی گوجه‌فرنگی، پارامترهای مؤثر بر میزان بازده استخراج پکتین



آزمایش‌ها در سه غلظت متفاوت % w/w ۴ و ۳ و ۲ انجام شد بررسی عامل غلظت نشان داد که افزایش غلظت موجب انسداد بیشتر سطوح فلز شده و واکنش تکامل هیدروژن را عقب می‌اندازد و همچنین به بررسی تأثیر دما، آزمایش‌ها در سه دمای متفاوت °C ۴۰، ۳۰، و ۲۰ انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش دما میزان خوردگی فلز کاهش نمی‌یابد.

سیتریک اسید و زمان ۳۰ min به‌دست آمده است. به‌منظور بررسی کاربرد پکتین، از آن به‌عنوان یک مهارکننده سبز استفاده شد. با انجام آزمایش‌ها لازم، نتایج نشان داده است که حضور پکتین در محیط‌های خورنده می‌تواند میزان خوردگی را به‌طور قابل‌قبول کاهش دهد. در این پروژه آزمایش‌ها خوردگی در سیستم ناپیوسته و در شرایط مختلف، غلظت و دما انجام شد. به‌منظور بررسی تأثیر غلظت،

### منابع

- [1] Grassino, A.N., J. Halambek, S. Djaković, S.R. Brnčić, M. Dent, & Z. Grabarić. (2016). Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. *Food Hydrocoll.*, 52, 265-274.
- [2] Zahedi, M., Ahmadi, H.E.Z., & Gavlighi, H. (2019). Optimization of ultrasound-assisted extraction of pectin from tomato pomace using response surface methodology. *IFSTRJ.*, 15, 91-105. [In Persian]
- [3] Gawkowska, D., Cybulska, J., & Zdunek, A. (2018). Structure-related gelling of pectins and linking with other natural compounds: A review. *Polymers.*, 10, 762.
- [4] Yang, X., Nisar, T., Liang, D., Hou, Y., Sun, L., & Guo, Y. (2018). Low methoxyl pectin gelation under alkaline conditions and its rheological properties: Using NaOH as a pH regulator. *Food Hydrocoll.*, 79, 560-571.
- [5] Saberian, H., Hamidi-Esfahani, Z., Ahmadi Gavlighi, H., Banakar, A., & Barzegar, M. (2018). The potential of ohmic heating for pectin extraction from orange waste. *J. Food Process. Preserv.*, 42, e13458.
- [6] Mierczyńska, J., Cybulska, J., & Zdunek, A. (2017). Rheological and chemical properties of pectin enriched fractions from different sources extracted with citric acid. *Carbohydr. Polym.*, 156, 443-451.
- [7] Wang, L., & Welle, C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci. Technol.*, 17, 300-312.
- [8] Mao, Y., Lei, R., Ryan, J., Rodriguez, F.A., Rastall, B., Chatzifragkou, A., Winkworth-Smith, C., Harding, S., Ibbett, R., & Binner, E. (2019). Understanding the influence of processing conditions on the extraction of rhamnogalacturonan-I "hairy" pectin from sugar beet pulp. *Food Chem.: X.*, 2, 100026.
- [9] Munarin, F., Tanzi, M.C., & Petrini, P. (2012). Advances in biomedical applications of pectin gels. *Int. J. Biol. Macromol.*, 51, 681-689.
- [10] Ghai, C. (2012). *A textbook of practical physiology (8th ed.)*. New York: Jaypee Brothers Medical Pub.
- [11] Fiori-Bimbi, M.V., Alvarez, P.E. Vaca, H. & Gervasi, C.A. (2015). Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin. *Corros. Sci.*, 92, 192-199.
- [12] Vriesmann, L.C., & de Oliveira Petkowicz, C.L. (2017). Cacao pod husks as a source of low-methoxyl, highly acetylated pectins able to gel in acidic media. *Int. J. Biol. Macromol.*, 101, 146-152..
- [13] Jin, Y., & Yang, N. (2020). Array-induced voltages assisted extraction of pectin from grapefruit (*Citrus paradisi* Macf.) peel and its characterization. *Int. J. Biol. Macromol.*, 152, 1205-1212.
- [14] Marzorati, S., Verotta, L., & Trasatti, S.P. (2019). Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. *Molecules.* 24, 48.
- [15] Sheldon, R.A. (2018). Metrics of green chemistry and sustainability: past, present, and future. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6, 32-48.
- [16] Honarvar Nazari, M., Shihab, M.S., Havens, E.A., & Shi, X. (2020). Mechanism of corrosion protection in chloride solution by an apple-based green inhibitor: experimental and theoretical studies. *JIPR.*, 1, 1-19.
- [17] Saeed, M.T., Saleem, M., Usmani, S., Malik, I.A., Al-Shammari, F.A., & Deen, K.M. (2019). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by sweet melon peel extract. *J. King Saud Univ. Sci.*, 31, 1344-1351.
- [18] Sun, W., Liu, Y., Li, T., Cui, S., Chen, S., Yu, Q., & Wang, D. (2019). Anti-corrosion of amphoteric metal enhanced by MAO/corrosion inhibitor composite in acid, alkaline and salt solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 554, 488-499.
- [19] Canteri-Schemin, M.H., Fertoni, H.C.R., Waszczynskyj, N., & Wosiacki, G. (2005). Extraction of pectin from apple pomace. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 48, 259-266.

- [20] Garna, H., Mabon, N., Robert, C., Cornet, C., Nott, K., Legros, H., Wathelet, B., & Paquot, M. (2007). Effect of extraction conditions on the yield and purity of apple pomace pectin precipitated but not washed by alcohol. *J. Food Sci.*, 72, 1-9.
- [21] Yapo, B., Robert, C., Etienn, I., Wathelet, B., & Paquot, M. (2007). Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food chem.*, 100, 1356-1364.
- [22] Miceli-Garcia, L.G. (2014). *Pectin from apple pomace: extraction, characterization, and utilization in encapsulating alpha-tocopherol acetate*. MS Thesis, University of Nebraska-Lincoln.
- [23] Migahed, M.A., & Nassar, I.F. (2008). Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells. *Electrochim. Acta*, 53, 2877-2882.
- [24] Monsoor, M., Kalapathy, U., & Proctor, A. (2001). Determination of polygalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chem.*, 74, 233-238.
- [25] Ros, J.M., Schols, H.A., & Voragen, A.G. (1996). Extraction, characterisation, and enzymatic degradation of lemon peel pectins. *Carbohydr. Res.*, 282, 271-284.
- [26] Ranganna, Sh. (1986). *Handbook of Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Education.
- [27] Ismail, N.S.M., Ramli, N., Hani, N.M., & Meon, Z. (2012). Extraction and characterization of pectin from dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) using various extraction conditions. *Sains Malays.*, 41, 41-45.
- [28] Hosseini, S.S., Khodaeian, F., & Yarmand, M.S. (2016). Effect of acid extraction conditions on yield and quality characteristics of pectin from sour orange peel. *Iran. J. Anim. Biosyst.*, 47, 231-242. [In Persian]
- [29] Vriesmann, L.C., Teofilo, R.F., & de Oliveira Petkowicz, C.L. (2012). Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. *LWT*, 49, 108-116.
- [30] Ma, S., Yu, S.-j., Zheng, X.-l., Wang, X.-x., Bao, Q.-d., & Guo, X.-m. (2013). Extraction, characterization and spontaneous emulsifying properties of pectin from sugar beet pulp. *Carbohydr. Polym.*, 98, 750-753.
- [31] Amanpour, M., & Asefi, N. (2020). Effect of Ultrasound Time and Acid Type on the Qualitative Properties of Extracted High Methoxyl Pectin from Quince Fruit. *Iran. J. Nutr. Sci. Food Technol.*, 15, 71-82. [In Persian]
- [32] Braga, J.L. (2006). Mediatização como processo interacional de referência. *Animus*, 5, 9-35.
- [33] Yin, X., You, Q., & Jiang, Z. (2011). Optimization of enzyme assisted extraction of polysaccharides from *Tricholoma matsutake* by response surface methodology. *Carbohydr. Polym.*, 86, 1358-1364.
- [34] Ahmmed, R. (2013). Extraction, characterization and utilization of pectin from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) waste. *Bangladesh J. Environ. Sci.*, 32, 57-66.
- [35] Vriesmann, L.C., Teófilo, R.F., & de Oliveira Petkowicz, C.L. (2011). Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. *Carbohydr. Polym.*, 84, 1230-1236.
- [36] Mosayebi, V., Tabatabaei, Y. F., & Emam Djomeh, Z. (2017). Optimaztion of ultrasound assisted extraction pf pectin from black mulberry (*morus nigra*.l) pomace. *IFSTRJ*, 13, 594-610. [In Persian]
- [37] Rahmati, S., Abdullah, A., Momeny, E., & Kang, O. L. (2015). Optimization studies on microwave assisted extraction of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peel pectin using response surface methodology. *Int. Food Res. J.*, 22, 233-239.
- [38] Alancay, M.M., Lobo, M.O. Quinzio, C.M., & Iturriaga, L.B. (2017). Extraction and physicochemical characterization of pectin from tomato processing waste. *J. Food Meas. Charact.*, 11, 2119-2130.
- [39] Grassino, A.N., Brnčić, M., Vikić-Topičić, D., Rocac, S., Denta, M., & Brnčić. S.R. (2015). Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from tomatowaste. *Food Chem.*, 198, 93-100.
- [40] Zouambia, Y., Ettoumi, KH. Y., Krea, M., & Moulai-Mostefa, N. (2017). A new approach for pectinextraction: Electromagnetic induction heating. *Arab. J. Chem.*, 10, 480-487.
- [41] Mota, J., Muro, C., Illescas, J., Hernández, O.A., Tecante, A., & Rivera. E. (2020). Extraction and Characterization of Pectin from the Fruit Peel of *Opuntia robusta*. *ChemistrySelect*, 5, 11446 – 11452.
- [42] Kumar, A., & Chauhan, GH.S. (2010). Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor. *Carbohydr. Polym.*, 82, 454-459.
- [43] Rahmani, Z., Khodaiyan, F., Kazemi, M., & Sharifan, A. (2020). Optimization of microwave-assisted extraction and structural charachterization of pectin from sweet lemon peel. *Int. J. Biol. Macromol.*, 147, 1107-1115.
- [44] Liew, SH.Q., Teoh, W.H., Yusoff, R., & Ngoh, G.CH. (2019). Comparisons of process intensifying methods in the extraction of pectin from pomelo peel. *Chem. Eng. Process.*, 143, 107586.



- [45] Yapo, B.M. (2010). Improvement of the compositional quality of monocot pectin extracts contaminated with glucuronic acid-containing components using a step-wise purification procedure. *Food Bioprod. Process.*, 88, 283-290.
- [46] Kamnev, A.A., Colina, M., Rodriguez, J., Ptitchkina, N.M., & Ignatov, V.V. (1998). Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources. *Food Hydrocoll.*, 12, 263-271.
- [47] Sun, R. & Hughes, S. (1998). Extraction and physico-chemical characterization of pectins from sugar beet pulp. *Polym. J.*, 30, 671-677.
- [48] Sun, R., & Hughes, S. (1998). Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp. *Carbohydr. Polym.*, 36, 293-299.
- [49] Snytsya, A., Čopíková, J., Matějka, P., & Machovič, V. (2003). Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins. *Carbohydr. Polym.*, 54, 97-106.
- [50] Bayar, N., Bouallegue, T., Achour, M., Kriaa, M., Bougatef, A., & Kammoun, R. (2017). Ultrasonic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal: optimization of experimental conditions and evaluation of chemical and functional properties. *Food Chem.*, 335, 275-282.
- [51] Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., Ye, X., & Liu, D. (2015). Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: optimization and comparison with the conventional method. *Food Chem.*, 175, 106-114.
- [52] Kar, F. & Arslan, N. (1999). Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. *Carbohydr. Polym.* 40, 285-291.
- [53] Ching, S.L., Yusoff, M.S., Aziz, H.A., & Umar, M. (2011). Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate. *Desalination*, 279, 225-234.
- [54] Liang, C., & Lee, P. H. (2012). Granular activated carbon/pyrite composites for environmental application: Synthesis and characterization. *J. Hazard. Mater.*, 231, 120-126.
- [55] Shukla, S.K., Quraishi, M., & Ebenso, E.E. (2011). Adsorption and corrosion inhibition properties of cefadroxil on mild steel in hydrochloric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 2912-2931.
- [56] Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., & Seifzadeh, D. (2005). Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochim. Acta*, 50, 3446-3452.
- [57] Nataraja, S., Venkatesha, T., Manjunatha, K., Poojary, B., Pavithra, M., & Tandon, H. (2011). Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthiophenyl moiety. *Corros. Sci.*, 53, 2651-2659.
- [58] Nataraja, S., Venkatesha, T., & Tandon, H. (2012). Computational and experimental evaluation of the acid corrosion inhibition of steel by tacrine. *Corros. Sci.*, 60, 214-223.
- [59] Umoren, S.A., Obot, I.B., Madhankumar, A., & Z.M. Gasem. (2015). Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches. *Carbohydr. Polym.*, 124, 280-291.
- [60] Karthik, G., & Sundaravadevelu, M. (2016). Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by levetiracetam drug. *Egypt. J. Pet.*, 25, 481-493.

*Research Article***Extraction of pectin from tomato wastes by ultrasound assisted method and evaluation of its performance as an ecofriendly corrosion inhibitor****Hossein Behrouzeh<sup>1</sup>, Maryam Nikzad<sup>2\*</sup>, Ali Asghar Ghoreyshi<sup>3</sup>, Nazila Kakoui<sup>4</sup>****1. M.Sc. Student of Chemical Engineering, Separation Processes Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Mazandaran province****2. Assistant Professor, Separation Processes Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Mazandaran province.****3. Professor, Separation Processes Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Mazandaran province.****4. M.Sc. Chemical Engineering, Separation Processes Group, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Mazandaran province****Abstract**

This study aimed to extract pectin from tomato waste in a new way and to investigate its anti-corrosion properties. In this regard, pectin using ultrasonic extraction method under different conditions of solvent type, extraction temperature, and extraction time was done. The highest yield was obtained with citric acid at a temperature of 40 °C and 30 min equal to  $18.5 \pm 1.18$ . The degree of esterification, the amount of methoxyl group, and galacturonic acid of extracted pectin were measured as 53, 25, and 45%, respectively. To evaluate its inhibitory effect on corrosion, a sample of low carbon steel in hydrochloric acid solution was used. The mechanism of inhibition was discussed by electrochemical tests and surface analysis. Electrochemical polarization test was performed after 1 h immersion of carbon steel in 1 M hydrochloric acid containing different concentrations of pectin and at different temperatures. The results showed that with increasing temperature from 20 °C to 40 °C, the inhibition efficiency decreased from 94% to 77%. Also, the activation energy of corrosion rate decreased with increasing pectin concentration from 2% to 4% w / w from 1.76% to 0.64%. The results of the corrosion potential and current density showed that pectin is a mixture-type inhibitor and its inhibition is due to the geometric blocking of chemical inhibitors adsorbed on the metal surface. In addition, examination of the morphology and roughness of the steel sample surface by field diffusion scanning electron microscopy and atomic force microscopy analyzes showed that pectin was adsorbed on the steel surface and a stable protective layer was formed on the surface to prevent corrosion. The results of element composition analysis by X-ray diffraction spectroscopy showed the absence of corrosive elements on the surface of carbon steel confirmed the effectiveness of pectin in preventing corrosion.

**Keywords: Pectin, Ultrasonic extraction, Tomato waste, Anti-corrosion.**

---

\* Corresponding author: m.nikzad@nit.ac.ir