



Evaluation of kinetics and estimation of temperature-dependent mass transfer coefficients for pectin extraction from watermelon rind

Ali Forouhar^{1✉}, Naser Hamdami¹

¹Assistant Professor and Professor, respectively, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

✉  Corresponding author: forouhar@iut.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:

Research Article

Article history:

Received: 2024-07-18

Revised: 2025-09-21

Accepted: 2025-10-14

Keywords:

Pectin, watermelon, extraction kinetics, Biot number, effective diffusion coefficient

ABSTRACT

Background: Understanding how biopolymers are extracted and creating accurate models for these processes represents a fundamental advancement in optimizing extraction techniques.

Objective: This research focused on examining the kinetics of extraction and evaluating mass transfer coefficients during the production of pectin from watermelon rind.

Materials and Methods: Pectin was extracted using a standard acid-based approach at three temperatures (70, 80, and 90 °C) over several time intervals (15, 30, 45, 90, and 120 minutes). The experimental design enabled analysis of extraction kinetics via a second-order kinetic model and estimation of essential mass transfer parameters. **Results:** The highest pectin yield obtained was 17.45%, observed at 90 °C after 90 minutes. All experimental conditions yielded high-purity pectin, with galacturonic acid content consistently above 79%. Analysis of mass transfer and the Biot number indicated that internal resistance was the controlling factor under the applied conditions. Models derived from Fick's second law were effectively applied to determine the effective diffusion coefficient, and experimental data provided a reliable basis for calculating pectin extraction rates. The effective diffusion coefficient was varied between 1.82×10^{-14} and $4.19 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ across all three-temperature studied.

Conclusion: Temperature significantly influences extraction rates and modifies mass transfer coefficients. This study confirms that pectin extraction using the conventional method is mainly controlled by intra-particle diffusion mechanisms.



Extended Abstract

Introduction :Pectin is one of the heteropolysaccharide components of plant cell walls. This polysaccharide is extensively used in the food industry for its ability to produce gels and stabilize fluid materials. The molecular backbone of this polymer consists primarily of galacturonic acid residues. Galacturonic acid in pectin is often partially esterified with methanol or acetic acid (Ridley et al., 2001). Pectin is commonly extracted by treating apple and citrus byproducts with hot, acidic water. This process typically employs mineral acids like hydrochloric acid, and is carefully controlled at a low pH for a set time to maximize yield (Koubala et al., 2008). From this perspective, modeling the extraction process has become a proper tool for optimizing operational parameters (Xu et al., 2014). Therefore, researchers have developed various empirical kinetic models based on simplified system assumptions. Panchev et al. (1989) proposed a kinetic model for pectin extraction from apple pomace. They identified two critical stages: the initial solubilization of pectin from the insoluble protopectin in the cell wall, followed by degradation of the now-solubilized pectin chains. This model clarified how temperature and time directly influence the final yield of extraction, the mass transfer coefficient, and the overall dynamics of the process.

Materials and Methods :After separation the watermelon rinds, samples were dried, milled, and passed through a 60-mesh sieve to obtain a uniform powder, which was stored in airtight bags in a dry, controlled environment. Pectin extraction was conducted using aqueous hydrochloric acid (pH 1.5) with s: L 1:40 (w/v) under reflux conditions. The extract was then filtered and centrifuged. Then, ethanol (96%) was added in an equal volume to the sample solution, and it was gently stirred before refrigeration overnight to precipitate the extracted pectin. The resulting gelatinous pectin was separated by centrifugation. After washing the samples three times with ethanol, the pectin was dried at 50 °C until to reach the constant sample weight. The galacturonic acid content of samples were determined using the carbazole–sulfuric acid assay (Taylor, 1993). To further characterize the extraction process, the mass transfer coefficient and effective diffusion coefficient were calculated (Rakotondramasy-Rabesiaka et al., 2010; Almohammed et al., 2017).

Results and discussion: The findings of this study demonstrate a clear relationship between extraction temperature and pectin yield. As temperatures increased, so did extraction efficiency, primarily due to improved protopectin solubility and reduced solvent viscosity. Higher temperatures promote more effective breakdown of plant cell structures, facilitating better access for the acidic solvent to dissolve protopectin. The maximum pectin yield (17.45%) was achieved at 90°C after 90 minutes of extraction. However, the extraction yield was reduced as increasing the process time. This observation indicated that the thermal degradation of pectin polymers into shorter chains that are less likely to precipitate during ethanol purification. This highlights the critical balance between temperature and time - while higher temperatures enhance raw material solubilization, they also increase the risk of polymer breakdown, emphasizing the need to maintain structural integrity while maximizing yield. Kinetic analysis revealed that a second-order model effectively described the extraction process, with high R^2 values confirming strong correlation between experimental data and theoretical predictions. Both the rate constant (k) and equilibrium concentration (C_s) increased with temperature, demonstrating temperature's profound influence on pectin release kinetics. As shown in Figure 2, elevated temperatures improved transport phenomena, with both mass transfer coefficient (k_m) and effective diffusion coefficient increasing progressively. At lower temperatures, limited thermal energy restricts acid hydrolysis of protopectin, resulting in poor solubilization and reduced yields. The enhanced mass transfer at higher temperatures stems from improved solvent-solute interactions, greater disruption of plant tissue structure, and reduced medium viscosity. Notably, the mass transfer coefficient (k_m) significantly exceeded the effective diffusion coefficient, suggesting minimal external resistance to solute movement. Consequently, pectin diffusion within the plant matrix emerged as the rate-limiting step, confirming that internal diffusion governs the overall mass transfer process under these conditions. The Biot number analysis provided

further insights, with values consistently exceeding 50 (Figure 3), confirming that internal resistance predominates over external resistance. This indicates that solute diffusion within the solid matrix controls extraction kinetics, while solid-liquid interface resistance plays a negligible role. The slower mass transfer rates within solid particles compared to solid-liquid phase transfer ultimately limit the overall extraction rate, reinforcing that internal transport phenomena are crucial for system design and optimization. For purity assessment, the galacturonic acid content was measured. Results showed high purity levels ($79.0 \pm 1.6\%$ to $84.7 \pm 1.8\%$) across all temperature conditions. Maximum and minimum galacturonic acid content was recorded at 80°C and 80°C respectively.

Conclusion: the results demonstrate that both temperature and extraction duration significantly influence the kinetics and yield of pectin extraction. The second-order kinetic model properly predicted the extraction yield (high R^2) confirming its effectiveness in describing the extraction behavior. Both the

rate constant (k) and the equilibrium pectin concentration (C_s) rose, as increasing temperature. Furthermore, temperature elevation resulted in increased mass transfer coefficients (k_m) and effective diffusion coefficients (D_{eff}). In other words, as increasing temperature, improved solute mobility and extraction efficiency. Moreover, the effective diffusion coefficient values showed a positive correlation with temperature. The dominance of internal resistance, as indicated by the high Biot number, confirmed that intraparticle diffusion was the primary limiting factor of mass transfer in pectin extraction. The high GalA content of samples across all temperature conditions highlighted the reliability and robustness of the extraction protocol.

Keywords: Pectin, watermelon, extraction kinetics, Biot number, effective diffusion coefficient

ارزیابی سینتیک و برآورد ضرایب انتقال جرم وابسته به دمای استخراج پکتین از پوست هندوانه

علی فروهر^۱، ناصر همدمی^۱^۱ به‌ترتیب استادیار و استاد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

✉ مسئول مکاتبه: forouhar@iut.ac.ir

مشخصات مقاله

نوع مقاله:

علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۴/۲۸

بازنگری: ۱۴۰۴/۶/۳۰

پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۲۲

کلید واژه:

پکتین، هندوانه، سینتیک استخراج، ضریب انتشار موثر

چکیده

زمینه مطالعاتی: بررسی سازوکار استخراج بیوپلیمرها و مدل‌سازی فرآیندهای مرتبط، گامی مؤثر در جهت بهینه‌سازی عملیات استخراج محسوب می‌شود. هدف: هدف از این پژوهش، مطالعه سینتیک استخراج و تحلیل ضرایب انتقال جرم در فرآیند بازیابی پکتین از پوست هندوانه است. مواد و روش‌ها: استخراج پکتین در سه دمای مختلف (۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سلسیوس) و در بازه‌های زمانی متعدد (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) با استفاده از روش اسیدی مرسوم صورت گرفت. طراحی این مطالعه به منظور بررسی سینتیک استخراج با بهره‌گیری از مدل سینتیکی درجه دوم و برآورد ضرایب انتقال جرم انجام شد.

نتایج: بیشترین بازده استخراج پکتین، در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و پس از ۹۰ دقیقه، برابر با ۱۷/۴۵ درصد به دست آمد. همچنین، تمامی تیمارهای مورد بررسی منجر به تولید پکتین با خلوص مناسب گردید؛ به طوری که محتوای گالاکتورونیک اسید استخراج‌شده در همه نمونه‌ها بیش از ۷۹ درصد بود. آزمون‌های انتقال جرم و تحلیل عدد بیوت نشان داد که در شرایط انجام آزمایش، مقاومت داخلی (ضریب انتشار مؤثر) نقش اصلی در کنترل فرآیند دارد. بر این اساس، استفاده از مدل‌های مبتنی بر قانون دوم فیک در تخمین ضریب انتشار مؤثر و بهره‌گیری از داده‌های تجربی برای محاسبه سرعت استخراج پکتین امکان‌پذیر است. مقدار ضریب انتشار مؤثر در دماهای مختلف در بازه‌ای از ۱۴-۱۰ × ۱/۸۲ تا ۱۴-۱۰ × ۴/۱۹ متر مربع بر ثانیه به دست آمد. **نتیجه‌گیری:** دمای فرآیند استخراج نقش مهمی در افزایش سرعت استخراج و تغییر ضرایب انتقال جرم ایفا می‌کند. نتایج این پژوهش نشان داد که استخراج پکتین با روش اسیدی مرسوم، عمدتاً از طریق سازوکار کنترل‌شده توسط انتشار مؤثر درون ذره انجام می‌شود.

مقدمه

می‌شود، پدیدآورنده مشکلات بزرگ زیست محیطی برای اکوسیستم آن مناطق می‌باشد (انکالادا و همکاران ۲۰۱۹). یکی از این ضایعات، پوست هندوانه می‌باشد؛ که کشت این محصول در ایران رایج است و در صورت ایجاد و تکمیل زنجیر ارزش، فرآوری این محصول دارای ارزش اقتصادی خواهد شد. یکی از راهکارهای ایجاد و تکمیل زنجیره ارزش، استخراج ترکیبات با ارزش از پوست هندوانه می‌باشد که در این تحقیق با تمرکز بر مدل‌سازی به آن پرداخته شده است.

مدل‌سازی ریاضی ابزاری قدرتمند برای طراحی تجهیزات، بهینه‌سازی و شبیه‌سازی فرایندها می‌باشد که امکان توصیف نظری فرآیند و ارزیابی ضرایب انتقال جرم را فراهم می‌کند. امکان استخراج حداکثری ترکیبات با ارزش در زمان کوتاه بسیار مهم می‌باشد (سیمینو و همکاران ۲۰۱۸). در واقع، مطالعه سینتیکی استخراج، ابزار بسیار مهمی برای توصیف، بهینه‌سازی فرآیند و انعکاس پدیده رفتار فیزیکی در طول فرآیند استخراج است (آریمالا و همکاران ۲۰۲۲). کنترل فرآیند تولید از طریق مطالعه، شناسایی و کنترل شاخص‌های مهندسی فرآیند با هدف کنترل و پیش‌بینی فرآیند تولید پکتین ضروری است. به عبارت دیگر توصیف ریاضی مناسب فرآیند استخراج برای ایجاد رابطه بین خصوصیات مواد خام، شاخص‌های فرآیند و ویژگی‌های محصول نهایی ضروری است. مدل‌سازی ریاضی یا مطالعه سینتیک به درک مفاهیمی همانند سرعت واکنش شیمیایی (سرعت انتشار و سرعت دفع)، ضرایب انتقال و تعادل فازها کمک می‌کند؛ که از نظر تحقیقات نظری و کاربردهای عملی قابل توجه هستند. بنابراین، مدل‌سازی سینتیک استخراج، به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌است. معادلات مورد استفاده برای مدل‌سازی یا به صورت نظری توسعه یافته‌اند و یا به صورت تجربی برآورد شده‌اند. قانون انتشار فیک، معادلات سینتیکی شیمیایی و دیگر معادلات تجربی، برای اکثر فرایندهای استخراج قابل استفاده هستند (چان و همکاران ۲۰۱۴). بنابراین، این پژوهش بر استخراج و مدل‌سازی ریاضی استخراج تمرکز دارد.

در تحقیقات گذشته، فرایندهای استخراج جامد-مایع برای بازیابی ترکیبات فعال زیستی از منابع گیاهی با استفاده از

پکتین خانواده‌ای از پلی‌ساکاریدهای پیچیده است که عمدتاً در دیواره سلولی گیاهان وجود دارد. پکتین به طور گسترده به منظور اصلاح خواص رئولوژیکی و بافتی بسیاری از محصولات غذایی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کارخانه‌های تولیدی پکتین، محموله‌هایی از مواد اولیه را از مکان‌های جغرافیایی مختلف دریافت می‌کنند و بنابراین تفاوت‌هایی در خواص و ترکیب شیمیایی مواد اولیه این صنعت وجود دارد. این تنوع مستلزم تنظیم مداوم شرایط فرآیند تولید می‌باشد، تا نه تنها بازده بالای تولید حفظ گردد، بلکه ویژگی‌های محصول مورد نظر نیز ثابت داشته باشد (اندرسون و همکاران ۲۰۱۷). بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند استخراج پکتین، از راهکارهای تداوم بخشی به ثبات تولید می‌باشد.

پکتین در قالب یک افزودنی طبیعی غذایی، به عنوان تثبیت کننده، عامل تشکیل ژل و عامل ایجاد پایداری در برخی از محصولات غذایی کاربرد دارد. پکتین تجاری معمولاً از پوست مرکبات، تفاله سیب و تفاله چغندر قند به دست می‌آید. مدت زمان استخراج در روش تجاری استخراج پکتین، بسته به منبع، نوع مصرف نهایی پکتین و روش بکارگیری آن متفاوت می‌باشد (باقریان و همکاران ۲۰۱۱). عموماً پکتین به شکل تجاری با استفاده از محلول اسیدی داغ (با استفاده از HCl یا HNO₃) در pH معادل ۱/۵ و در دمای بالا (تا ۱۰۰ درجه سلسیوس) استخراج می‌شود (بلخیری و همکاران ۲۰۲۱). تا کنون تحقیقاتی با هدف بهینه‌سازی شرایط استخراج از جمله تأثیر مقدار pH استخراج (کلدل و همکاران ۲۰۱۸) و نوع اسید (کایان و همکاران ۲۰۱۴) و دمای استخراج (در محدوده ۶۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس) انجام گرفته است (یاپو و همکاران، ۲۰۰۷، اندرسون و همکاران ۲۰۱۷).

امروزه توجه به ضایعات مواد غذایی به دلایل اقتصادی، زیست محیطی و امنیت غذایی مورد تأکید می‌باشد. حدود یک سوم کل مواد غذایی تولید شده در جهان (تقریباً ۱/۳ میلیارد تن در سال) از بین می‌رود و یا هدر می‌رود. علاوه بر این، بخش عمده ضایعات مواد غذایی را سبزیجات و میوه‌ها تشکیل می‌دهد. پسماندهای میوه و سبزیجات که به مقدار زیاد در شهرها ایجاد

مدل‌های مختلف ریاضی توصیف و شبیه‌سازی شده‌اند. از جمله مدل‌های نظری مورد استفاده می‌توان به مدل کرانک، نظریه فیلم و مدل انتشار در شرایط ناپایدار اشاره کرد. در میان مدل‌های سینتیک، معمولاً مدل سینتیک درجه دوم تطابق بهتری با داده‌های تجربی داشته و عملکرد دقیق‌تری در توصیف رفتار استخراج ارائه می‌دهد. بر اساس گزارش سیمینو و همکاران (۲۰۱۸)، ضریب سرعت استخراج با کاهش اندازه ذرات و افزایش نسبت جامد به مایع به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین، مدل ارائه‌شده توسط سو و مک‌دونالد جهت توصیف سینتیک استخراج کافئین و کاتچین کل از چای سبز در فشارهای مختلف، با فرض حذف مقاومت خارجی به کار گرفته شد و نتایج حاصل از آن تطابق بالایی با داده‌های تجربی داشت (زی و همکاران، ۲۰۱۴). با این حال، توجه به مقاومت‌های مؤثر در برابر انتقال جرم و تحلیل عوامل کنترل‌کننده فرآیند استخراج در سیستم‌های گیاهی از اهمیت بالایی برخوردار است (سیمینو و همکاران، ۲۰۱۸).

مطالعات پیشین همچنین نشان داده‌اند که در فرآیند استخراج پکتین، ابتدا پروتوپکتین (شکل نامحلول پکتین در دیواره سلولی) تحت تأثیر حلال و شرایط حرارتی حل شده و سپس منتشر می‌شود. این فرآیند را می‌توان با بهره‌گیری از قانون فیک تحلیل کرد (باملر و همکاران، ۲۰۱۰). در همین زمینه، اندرسون و همکاران (۲۰۱۷) فرآیند استخراج پکتین از پوست لیمو را بررسی کرده و تأثیر شاخص‌هایی همچون دما و pH را مورد مطالعه قرار دادند. این پژوهشگران مدل دینامیکی استخراج، کاهش درجه استری، ضرایب انتشار و رفتار سینتیک پکتین را تحلیل کردند. هرچند این محققان صحت عامل کنترل‌کننده سرعت استخراج را مورد مطالعه قرار ندادند.

پژوهش حاضر با هدف بررسی سینتیک استخراج و برآورد ضرایب انتقال جرم در فرآیند بازیابی پکتین از پوست هندوانه طراحی شده است. استفاده از این منبع غیرمرسوم، ضمن کاهش ضایعات کشاورزی، امکان تولید پکتین با ویژگی‌های عملکردی منحصربه‌فرد را فراهم می‌سازد. در حالی‌که بیشتر مطالعات پیشین به منابع متداولی چون مرکبات پرداخته‌اند، این تحقیق با بهره‌گیری از روش اسیدی مرسوم، رویکردی نوین در شناسایی

مدل‌های مختلف ریاضی توصیف و شبیه‌سازی شده‌اند. از جمله مدل‌های نظری مورد استفاده می‌توان به مدل کرانک، نظریه فیلم و مدل انتشار در شرایط ناپایدار اشاره کرد. در میان مدل‌های سینتیک، معمولاً مدل سینتیک درجه دوم تطابق بهتری با داده‌های تجربی داشته و عملکرد دقیق‌تری در توصیف رفتار استخراج ارائه می‌دهد. بر اساس گزارش سیمینو و همکاران (۲۰۱۸)، ضریب سرعت استخراج با کاهش اندازه ذرات و افزایش نسبت جامد به مایع به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین، مدل ارائه‌شده توسط سو و مک‌دونالد جهت توصیف سینتیک استخراج کافئین و کاتچین کل از چای سبز در فشارهای مختلف، با فرض حذف مقاومت خارجی به کار گرفته شد و نتایج حاصل از آن تطابق بالایی با داده‌های تجربی داشت (زی و همکاران، ۲۰۱۴). با این حال، توجه به مقاومت‌های مؤثر در برابر انتقال جرم و تحلیل عوامل کنترل‌کننده فرآیند استخراج در سیستم‌های گیاهی از اهمیت بالایی برخوردار است (سیمینو و همکاران، ۲۰۱۸).

مواد و روش‌ها

استخراج پکتین: مراحل تولید پکتین بر اساس شکل ۱ انجام شد. بعد از تهیه هندوانه بر اساس رایج‌ترین گونه در استان اصفهان و جدا کردن پوست از گوشت، قطعات پوست توسط بخار آنزیم‌بری شد. زمان آنزیم‌بری با تست کفایت آنزیم‌بری با استفاده از گایاکول بررسی شد. سپس نمونه‌ها در دمای ۴۰ درجه سلسیوس تا رسیدن به وزن ثابت خشک گردیدند. نمونه‌های خشک شده، آسیاب و به منظور یکسان‌سازی اندازه ذرات از الک با مش ۶۰ عبور داده شد (پتکوویچ و همکاران ۲۰۱۷). استخراج پکتین به روش حرارت‌دهی مرسوم اسیدی انجام شد. pH محلول استخراج‌کننده یکی از شاخص‌های تاثیرگذار بر بازده و ویژگی‌های محصول نهایی است. در این اسیدی حلالیت پروتوپکتین افزایش می‌یابد و لذا در این تحقیق، pH محلول استخراج‌کننده، بر اساس نتایج شرایط بهینه در استخراج پکتین از پوست هندوانه توسط ماران و همکاران انتخاب شد (ماران و همکاران ۲۰۱۴). بنابراین pH مخلوط

۵۰ درجه سلسیوس تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. بازده استخراج پکتین پوست هندوانه از طریق معادله (۱) محاسبه شد. (پکتوویچ و همکاران ۲۰۱۷، سنگار و همکاران ۲۰۲۰، المحمد و همکاران ۲۰۱۷). $Y =$ بازده استخراج، $P =$ وزن پکتین بدست آمده و Wr وزن پوست هندوانه اولیه می‌باشد.

$$Y(\%) = \frac{P(g)}{Wr(g)} \times 100 \quad (1)$$

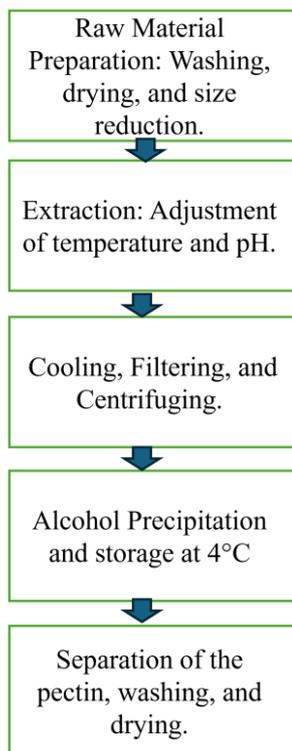


Figure 1. Pectin extraction steps

سینتیک استخراج

مدل سینتیک استخراج که مبتنی بر قانون سرعت (معادله سینتیکی درجه دوم) است معمولاً برای توصیف فرآیند استخراج استفاده می‌شود. برای این مدل، سرعت انحلال ترکیبات موجود در ماتریس جامد و ورود به محلول را می‌توان با معادله سینتیکی درجه دوم، مطابق معادله (۲) توصیف کرد (آریمالا و همکاران ۲۰۲۲):

$$\frac{dC}{dt} = K(C_p - C_t)^2 \quad (2)$$

C_p : غلظت پکتین در حالت اشباع (گرم در میلی لیتر حلال)،
 C_t : غلظت پکتین در محلول در هر زمان (گرم در میلی لیتر حلال)،
 k : ثابت سرعت استخراج مرتبه دوم (میلی‌لیتر بر گرم

آب و پودر اولیه با استفاده از HCl، معادل با ۱/۵ تنظیم و نسبت ذرات به حلال ۱ به ۴۰ انتخاب شد. دمای استخراج یکی از شاخص‌های تاثیرگذار بر سینتیک و سرعت انتقال جرم در فرآیند استخراج است. بر اساس محدوده دمایی رایج مورد استفاده در پژوهش‌های مرتبط با استخراج پکتین، سه دمای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سلسیوس (مصباحی و همکاران ۲۰۰۵، یاپو و همکاران ۲۰۱۴، بلخیری و همکاران ۲۰۲۱) انتخاب شد. مطالعه‌ای توسط Spinei و Oroian (2021) انجام و نتایج نشان داد که افزایش دما از ۷۰ به ۹۰ درجه سلسیوس در استخراج پکتین از تفاله انگور با اسید سیتریک منجر به افزایش معنی‌دار در بازده استخراج و محتوای اسید گالاکتورونیک می‌شود، که نشان‌دهنده بهبود انتقال جرم و آزادسازی مؤثرتر پکتین از دیواره سلولی است. (۲) همچنین، در مطالعه‌ای توسط Alcantara (2021)، اثر دماهای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سلسیوس بر استخراج پکتین از پوست انبه بررسی شد. نتایج این محققان نشان دادند که دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس در pH 2 منجر به افزایش بازده استخراج و متوکسیلاسیون پکتین شد (۱). بنابراین، محدوده دمایی انتخاب‌شده در این تحقیق بر اساس پژوهش‌های گذشته و امکان استفاده در شرایط حرارتی متداول و صنعتی انتخاب شد.

فرآیند استخراج تحت شرایط دمایی مشخص، همراه با هم‌زدن توسط همزن صفحه داغ ساخت شرکت پکو (ایران)، در داخل ارلن مایری متصل به کندانسور با گردش آب سرد انجام شد. استخراج و اندازه‌گیری در هر دما در شش بازه زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، با دو تکرار مستقل صورت گرفت. بعد از زمان مورد نظر، نمونه‌ها بلافاصله در حمام آب یخ خنک شده و مخلوط از فیلتر پارچه‌ای عبور داده شده و محلول جداشده در ۷۵۰۰ دور در دقیقه (۵۲۸۰g) در دمای ۴ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. به محلول بدست آمده، اتانول ۹۶ درصد (v/v)، با نسبت ۱:۱ (v/v) اضافه و در دمای ۴ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت، نگهداری شد. سپس پکتین مرطوب با سانتریفیوژ در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه (۹۳۹۰g) در دمای ۴ درجه سلسیوس طی ۱۰ دقیقه، از فاز آبی جدا سازی شد. در ادامه پکتین با استفاده از آون خلاء در دمای

سطح ذرات متقارن با شعاع $r = r_p$ صورت می‌گیرد و رابطه ریاضی مربوطه در معادله (۵) ارائه شده است. در این معادله، A بیانگر سطح تبادل جرم (m^2)، D بیانگر ضریب انتشار (m^2) و C_{sol} ($g L^{-1}$) بیانگر غلظت پکتین در فاز جامد ($mg L^{-1}$) و r بیانگر شعاع و زمان است.

$$F = -DA \frac{\partial C_{sol}(t, r)}{\partial r} \quad (5)$$

بنابراین، A به‌عنوان سطح مؤثر در مرز مشترک جامد-مایع در نظر گرفته شده است. انتقال جرم در این مدل در راستای شعاعی در نظر گرفته شده است؛ به این معنا که گرادیان غلظت پکتین از درون ذره به سمت سطح آن وجود دارد. این فرض با شکل هندسی ذرات و تقارن کروی، کاملاً انطباق دارد و در مدل‌سازی شار عبوری بر اساس قانون اول فیک، جهت شعاعی به‌عنوان مسیر اصلی انتقال جرم در نظر گرفته می‌شود. در معادله (۵)، مشتق جزئی غلظت نسبت به شعاع ارزیابی شده است. از آنجا که این مشتق در مرز سطح ذره محاسبه می‌شود، مقدار r در این نقطه ثابت است و برابر با r_p در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، هنگام محاسبه شار در سطح ذره، r از زیر عملگر دیفرانسیل خارج شده و به‌عنوان یک مقدار ثابت در سطح A لحاظ می‌شود. این رویکرد در مدل‌سازی انتقال جرم در ذرات کروی رایج بوده و با اصول ریاضی و فیزیکی حاکم بر سیستم انطباق دارد.

معادله (۵) بیانگر شار انتقالی در سطح ذره است، در حالی که معادله (۶) بیانگر نرخ تجمع پکتین در فاز مایع است که ناشی از همین شار ورودی می‌باشد. با فرض انتقال جرم کامل از فاز جامد به مایع، این دو مقدار برابر فرض شده‌اند تا امکان برآورد ضریب انتشار فراهم گردد.

بازنویسی معادله فوق در سطح مشترک جامد و مایع، از منظر شار ورودی به محلول استخراج‌کننده به ازای سطح تبادل به شکل معادله (۶) می‌باشد. در این معادله V_s حجم سیال و C_t غلظت پکتین در زمان t در فاز محلول ($mg L^{-1}$) است.

$$F = V_s \left(\frac{dC_t}{dt} \right) \quad (6)$$

بیان تحلیلی دیگری از شار انتشار با واحد کیلوگرم بر متر مربع

بر دقیقه، t : زمان (دقیقه) می‌باشد. فرم دیگر این معادله به شکل معادله (۳) می‌باشد (آریمالا و همکاران ۲۰۲۲).

$$C_t = \frac{C_p^2 K t}{1 + C_p k t} \quad (3)$$

می‌توان مدت زمانی که غلظت پکتین در محلول معادل با نصف غلظت حداکثر در فرآیند استخراج می‌گردد را بر اساس معادله (۴) محاسبه کرد.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[C_p]} \quad (4)$$

فرضیات مدل

مطابق گزارش سیکووا و همکاران (۲۰۰۴)، فرآیند استخراج پکتین با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از فرضیات نظری مدل‌سازی می‌شود:

- پکتین به‌صورت یکنواخت در ماتریس پوست هندوانه توزیع شده است.
- ذرات پودر شده پوست هندوانه به‌عنوان کره‌هایی متقارن و همگن مدل‌سازی می‌شوند.
- ضریب انتشار پکتین در طول آزمایش ثابت فرض می‌شود و تحت تأثیر زمان قرار ندارد.
- سیستم واکنش به‌صورت کاملاً متلاطم در نظر گرفته شده و محلول به‌طور کامل مخلوط شده است. بنابراین، مقاومت انتقال جرم در فاز مایع ناچیز تلقی شده و غلظت پکتین در فاز مایع تنها تابعی از زمان است.
- انتقال پکتین صرفاً از طریق مکانیزم انتشار صورت می‌گیرد و توسط ضریب انتشار (D) مستقل از زمان، کنترل می‌شود.
- در شرایط تعادل، غلظت پکتین در محلول بیرونی با غلظت آن در منافذ ماتریس جامد برابر فرض می‌شود.

برآورد ضریب انتقال جرم در رژیم منظم استخراج: برای مدل‌سازی انتقال پکتین از ماتریس جامد به محلول، از قانون اول فیک برای یک مخلوط دوتایی استفاده شد. این تحلیل در

شکل معادله **Error! Reference source not found.** (۱۰) بازنویسی گردید. در این معادله $E =$ میزان ماده استخراج نشده در زمان t ، C_{∞} میزان ماده استخراج شده در حلال و C_t میزان ماده استخراج شده در زمان t و شعاع ذرات می‌باشد. α نیز نسبت مایع به جامد و q ریشه غیر صفر می‌باشد. با حل بسط مربوطه با استفاده از معادله (۱۲)، به ضریب دیفوزیون موثر در شرایط مختلف استخراج پی برده می‌شود (المحمد و همکاران ۲۰۱۷).

$$B = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{r^2}\right) \right) \quad (10)$$

$$B = \frac{C_t - C_i}{C_f - C_i} \quad (11)$$

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (12)$$

محاسبه عدد بیوت: کاربرد این روش و بررسی ضریب انتشار موثر، مستلزم آن است که مقاومت‌های درونی و بیرونی در برابر انتقال جرم بررسی گردد. مواد جامد محلول هنگام حرکت از فاز جامد (مواد گیاهی) به فاز مایع (حلال) با مقاومت‌هایی مواجه می‌شوند. این مقاومت می‌تواند شامل مقاومت داخلی باشد که از عوامل مختلفی مانند ساختار ذرات جامد، اندازه منافذ ماتریس اولیه ناشی شود. مقاومت در برابر انتقال جرم می‌تواند بر سرعت انتشار و انتقال جرم بین فازها تأثیر بگذارد و در نهایت بر بازده فرآیند استخراج تأثیر بگذارد. مقاومت خارجی در برابر انتشار شامل ضخامت لایه مرزی که خود از الگوی هم‌زدن و الگوی جریان و سرعت فازها ناشی می‌شود و همچنین دمای محیط که بر ویسکوزیته سیال تأثیرگذار است ناشی می‌شود (جین کولیس و همکاران ۲۰۰۳).

اگر عدد بیوت، که در معادله (۱۳) تعریف شده است بزرگتر از ۵۰ باشد، به آن معنی است که عامل درونی، نرخ انتقال جرم را کنترل می‌کند. در این معادله r بیانگر شعاع ذرات، K_m بیانگر ضریب انتقال جرم، D_{eff} نیز نشان دهنده ضریب انتشار موثر است.

بر دقیقه، با در نظر گرفتن سیستم‌های تک بعدی برای یک مخلوط دوتایی به شکل معادله (۷) ساده سازی می‌شود.

$$F = AK_t \Delta C = AK_t (C_s - C_t) \quad (7)$$

با در نظر گرفتن معادلات (۶) و (۷) و با در نظر گرفتن شرایط اولیه و مرزی $t=0$ تا $t=Ct$ و $Ct=0$ تا Ct ، معادله (۸) بدست می‌آید.

$$\ln \frac{C_s}{C_s - C_t} = \frac{Ak_m t}{V_s} \quad (8)$$

در این حالت می‌توانیم ضریب انتقال جرم (k_m) با واحد متر بر دقیقه را از زمان صفر تا لحظه شروع رژیم منظم استخراج (t_R) محاسبه کنیم. A برابر با مساحت تبادل ذرات در محلول می‌باشد که با آزمون جذب و واجذب مطابق بخش بعدی محاسبه شد. V_s حجم محلول استخراج کننده و C_s غلظت در نقطه اشباع می‌باشد. (راکوتندراماسی و همکاران ۲۰۱۰).

اندازه گیری سطح ذرات پودر اولیه (آزمون BET): برای تعیین سطح تبادل و اندازه منافذ ذرات پودر پوست هندوانه از آزمون جذب و واجذب (BET^1) استفاده شد، نمونه‌ها در دمای ۸۰ درجه سلسیوس گاز زدایی شدند و جذب-واجذب N_2 با استفاده از دستگاه 2 Belsorp- mini ساخت کشور ژاپن بررسی شد. ایزوترم‌های جذب و واجذب N_2 به دست آمده با استفاده از معادله Brunauer Emmett-Teller (BET) برای تعیین مساحت سطح استفاده شد (ال-شافیه و همکاران ۲۰۲۱).

محاسبه ضریب انتشار موثر: انتقال جرم در ذرات پوست هندوانه با فرض ثابت بودن ضریب انتشار با تغییر غلظت (با نسبت مناسب جامد به حلال) از قانون دوم فیک تبعیت می‌کند.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \quad (8)$$

با فرض کروی بودن ذرات و انتقال جرم در راستای شعاع و حل تحلیل برای شکل هندسی کره، توسط کرانک و همکاران، معادله (۹) برای محاسبه ضریب انتشار موثر استفاده می‌شود:

$$E = \frac{C_{\infty} - C_t}{C_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 D_{eff}^t}{r^2}\right) \quad (9)$$

این معادله به نسبت ماده جامد به حلال نیز وابسته است که به

¹ Brunauer Emmett-Teller

حلالیت بیشتر، منجر به سرعت بالاتر استخراج می‌شود (باملر و همکاران ۲۰۱۰). زمان و دمای استخراج با تاثیر بر دیواره سلولی و تخریب بیشتر آن با افزایش این دو شاخص، بر پدیده استخراج تاثیر می‌گذارند. در نتیجه، انتشار و استخراج پکتین را تسهیل می‌کنند (سیاح و همکاران ۲۰۱۶).

در آغاز فرآیند، افزایشی سریع در استخراج پکتین مشاهده شد. سپس سرعت استخراج کاهش یافت و فرآیند تا رسیدن به نقطه اوج که حداکثر پکتین قابل استخراج می‌باشد، ادامه یافت. این مشاهدات را می‌توان بر اساس قانون فیک توضیح داد (هاروونا و همکاران ۲۰۰۷). طبق قانون فیک، در ابتدای فرآیند استخراج، اختلاف غلظت بین فاز جامد (پکتین در پوست هندوانه) و فاز مایع (حلال) زیاد می‌باشد که منجر به انتشار زیاد پکتین در حلال می‌شود. با ادامه استخراج، گرادیان غلظت کوچکتر می‌شود که به معنی سرعت کمتر استخراج با پیشرفت فرآیند می‌باشد. در این شرایط تا زمانی که سرعت استخراج به صفر متمایل نشده است، بازده افزایش می‌یابد اما با سرعت کم. نتایج نشان داد که در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، بعد از نقطه اوج، بازده کاهش یافت، هرچند بر اساس آنالیز آماری این کاهش معنی‌دار نبود ($P < 0.05$). عدم افزایش بازده استخراج بعد از ۹۰ دقیقه در این دما، که احتمالاً نشان دهنده تعادلی بین استخراج و شکست زنجیره پکتین می‌باشد. بنابراین میزان بازده استخراج در مدل سازی سینتیکی بعد از ۹۰ دقیقه در نظر گرفته نمی‌شود.

قرارگیری پکتین به مدت طولانی در دمای بالا می‌تواند باعث هیدرولیز پیوندهای گلیکوزیدی پکتین گردد و قطعات کوچکتری ایجاد کند که احتمال ترسیب و جمع‌آوری آن کاهش می‌یابد. دمای بالا در فرآیند استخراج، سرعت هیدرولیز اسیدی، حذف β ، و حذف گروه متوکسی در پکتین را افزایش می‌دهد و از این طریق میزان بازده استخراج کاهش می‌یابد (فرایه و همکاران ۲۰۰۷). افزایش دما باعث افزایش جذب حلال در ماتریس اولیه، برهمکنش‌های آنالیت-حلال و همچنین افزایش حلالیت ترکیبات مورد نظر می‌شود (توماز و همکاران ۲۰۱۹). بنابراین محدوده افزایش دما می‌بایست تنظیم گردد؛ که در غیر این صورت، تخریب و استری‌زدایی پکتین می‌تواند یکی از

$$Bi = \frac{rK_m}{D_{eff}} \quad (13)$$

اندازه گیری گالاکتورونیک اسید: درصد گالاکتورونیک اسید نشان دهنده درجه خلوص پکتین است؛ بنابراین این شاخص برای بررسی درصد خلوص پکتین در سه دمای مورد بررسی اندازه گیری شد تا میزان خلوص محصول مشخص گردد. ۱۰ میلی گرم پکتین به مخلوط ۱۰۰ میلی لیتر آب بدون یون اضافه شد. ۲۰۰ میکرولیتر از این محلول و ۳ میلی لیتر از سولفوریک اسید غلیظ در دمای ۴ درجه سلسیوس به لوله شیشه‌ای اضافه شده و سپس ۲۰۰ میکرولیتر محلول کاربازول ۰/۰۱٪ به آن افزوده و خوب هم زده شد. سپس به مدت ۲ ساعت در ۶۰ درجه سلسیوس (حمام آب) به صورت ساکن قرار داده شد تا رنگ صورتی تشکیل گردد و بعد از آن جذب محلول در ۵۳۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. مقدار گالاکتورونیک اسید موجود در نمونه‌ها با استفاده از منحنی استاندارد تهیه‌شده از محلول‌های دی-گالاکتورونیک اسید در محدوده غلظتی ۲۰ تا ۲۰۰ ppm تعیین شد (یانگ و همکاران ۲۰۱۸).

آنالیز آماری: داده‌های تجربی با استفاده از نرم افزار آماری SPSS نسخه ۱۷ در قالب طرح کاملاً تصادفی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تفاوت معنی‌داری بین تیمارها با دو تکرار با استفاده از آزمون ANOVA و آزمون Tukey Kramer در $p < 0/05$ تعیین شد.

نتایج و بحث

دما یک عامل مهم در فرآیند استخراج است زیرا افزایش دمای استخراج منجر به افزایش سرعت انتشار و در نتیجه افزایش بازده استخراج می‌شود (بلخیری و همکاران ۲۰۲۱). بر اساس نتایج استخراج که در شکل ۲ نشان داده شده است، دمای استخراج یکی از شاخص‌های مهم در فرآیند استخراج پکتین می‌باشد. مشخص می‌شود که در دماهای بالاتر بازده پکتین افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل افزایش حلالیت پرتوپکتین در دمای بالاتر باشد. همچنین با افزایش دمای استخراج، ویسکوزیته حلال کاهش می‌یابد. ویسکوزیته کمتر و

تأثیر مهمی بر بازده استخراج دارد که باید در کنار زمان به آن توجه کرد. قبلا ویتال و همکاران نشان داده‌اند که حلالیت ترکیباتی همانند اورسولیک اسید و همچنین ضریب انتشار آن با افزایش دمای استخراج افزایش می‌یابد که بر فرآیند استخراج تأثیر می‌گذارد (وتال و همکاران ۲۰۱۲).

پیامدهای استخراج در دماهای بالا باشد. در این صورت، بازده استخراج پکتین کاهش یافته و خواص عملکردی این ترکیب تضعیف می‌شود (ادتونجی و همکاران ۲۰۱۷). جدول ۲ نشان می‌دهد که حداکثر بازده در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۹۰ دقیقه به میزان ۱۷/۴۵ درصد بدست می‌آید. این امر نشان می‌دهد که علاوه بر مدت زمان استخراج، شاخص دما نیز

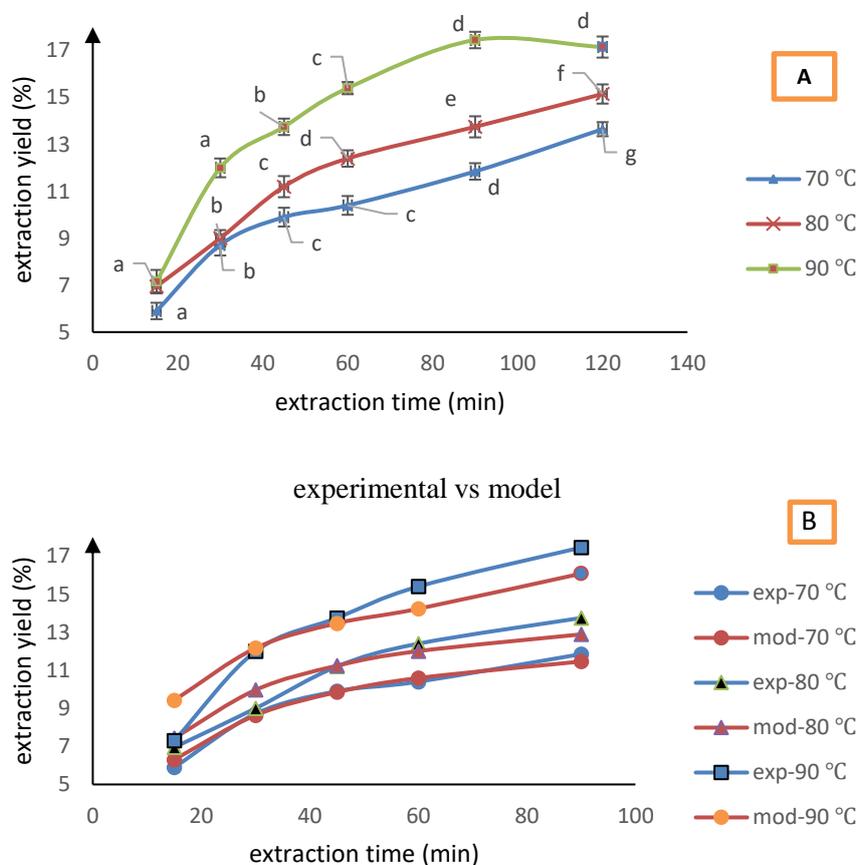


Figure 2. A) Effects of different extraction time and temperature on the kinetics of pectin extraction. B) Comparison of experimental data against the model

تأثیر بر ترکیب مورد نظر را داشته باشد و آنرا حل نماید و بعد از مدت زمانی، استخراج به تعادل می‌رسد و با طولانی شدن مدت زمان، بازده کاهش می‌یابد که می‌تواند به علت تخریب زیست ترکیب باشد (فریتاس و همکاران ۲۰۲۰).

بررسی سینتیک استخراج

مطابق گزارش راکتوندراماسی و همکاران (۲۰۱۰)، معادله

یئوه و همکاران نیز نشان دادند که استخراج پکتین به روش مرسوم حرارت دهی دارای قله بوده که بعد از رسیدن به اوج، کاهش می‌یابد؛ که دلیل آنرا شکسته شدن زنجیره پکتین بیان داشتند؛ که به دنبال آن امکان ترسیب پکتین با الکل وجود ندارد (یئوه و همکاران ۲۰۰۸). از منظر زمان استخراج نیز، طول مدت زمان فرآیند باید به گونه‌ای باشد که حلال فرصت کافی برای

توجهی از $17/8\%$ به $26/7\%$ افزایش می‌یابد. اما افزایش عملکرد پکتین از 60 درجه سلسیوس به 70 درجه سلسیوس معنی‌دار گزارش نشد و با افزایش دما به 80 درجه سلسیوس بازده استخراج کاهش یافت. این محققان، افزایش بازده استخراج را عمدتاً به دلیل بهبود افزایش حلالیت پکتین به دلیل افزایش دما نسبت دادند (زو و همکاران ۲۰۱۴).

یکی از شاخص‌های مهم در بحث مدل سازی استخراج، زمان رژیم منظم استخراج می‌باشد که بر محاسبه ضرایب انتقال جرم موثر است. رژیم منظم استخراج از زمان صفر تا زمان t_R ادامه پیدا می‌کند. شروع رژیم منظم با نقطه عطف منحنی‌های سینتیکی تعیین می‌گردد. این زمان برای بررسی ضریب انتقال جرم استفاده می‌شود که این ضریب در نهایت برای تعیین عدد بیوت بکار برده می‌شود. راکتوندراماسی و همکاران (۲۰۱۰) این زمان را به حداکثر میزان استخراج مرتبط دانسته و بیان داشتند که این شاخص برابر با زمانی است که میزان استخراج به حدود 50 درصد حداکثر بازده برسد (راکتوندراماسی و همکاران ۲۰۱۰). مشخص گردید که با افزایش دما زمان رژیم منظم استخراج کاهش می‌یابد که این مشاهده می‌تواند به دلیل افزایش سرعت و بازده استخراج باشد.

برآورد ضریب انتقال جرم

شدت انتقال جرم در لایه مرزی اطراف ذره به ضریب انتقال جرم k_m (m/s) بستگی دارد. این ضریب عمدتاً به ماهیت حلال و جزء قابل استخراج بستگی دارد (سیمینو و همکاران ۲۰۱۸). بسته به مقادیر k_m و انتشار موثر، مرحله محدود کننده سرعت-انتشار خارجی یا درون ذره‌ای، می‌تواند تعیین شود. مقادیر ضریب انتقال جرم جزئی، k_m ، با روش رژیم منظم استخراج و در شکل ۳ برای هر دمای استخراج ارائه شده است. برای اندازه گیری این شاخص، محاسبه سطح تبادل ذرات مورد نیاز می‌باشد که توسط آزمون BET اندازه گیری شد. با این آزمون سطح ذرات به میزان $10/312 \text{ m}^2/\text{g}$ برآورد شد.

سینتیکی درجه دوم، شاخص برآزش قابل قبولی را برای مدل سازی فرآیند استخراج ارائه می‌دهد.

Table 1. Kinetic parameters and t_R of pectin extraction from using different extraction temperature

temperature	K	C_p	R^2	t_R (min)
70 °C	0.004149	13.7	0.98	17.59
80 °C	0.004285	15.1	0.97	15.45
90 °C	0.004741	17.15	0.96	12.3

بر اساس جدول ۱ مشخص می‌گردد که مدل سینتیکی درجه دوم بدلیل ثابت برآزش (R^2) بالا به خوبی توانسته است داده‌های بازده استخراج پکتین را به شکل یک مدل ریاضی-سینتیکی بیان نماید. همچنین با افزایش دمای استخراج، ثابت سرعت (k) و غلظت تعادلی (C_p) نیز افزایش یافته است که تاثیر دما بر فرآیند استخراج پکتین را نشان می‌دهد. در شکل ۲- قسمت ب، عملکرد مدل سینتیکی درجه دوم در پیش‌بینی بازده استخراج پکتین در دما و زمان‌های مختلف بررسی شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در زمان‌های ابتدایی (۱۵ دقیقه)، اختلاف بیشتری مشاهده شده که احتمالاً ناشی از اثرات آغاز فرآیند و عدم رسیدن به شرایط پایدار استخراج است. در زمان‌های انتهایی (۹۰ دقیقه)، مدل در تخمین بازده نهایی عملکرد متوسطی دارد که می‌تواند تحت تأثیر اشباع فرآیند یا تغییرات ساختاری پکتین استخراج شده باشد. لذا با توجه به داده‌های ارائه شده، مدل درجه دوم توانسته روند کلی استخراج را به درستی شبیه‌سازی کند، به‌ویژه در بازه‌های زمانی میانی. هارونا و همکاران نیز مدل‌های سینتیکی درجه دوم را مدل مناسبی برای فرآیند استخراج گزارش کردند (هارونا و همکاران ۲۰۰۷). زو و همکاران (۲۰۱۴) پدیده استخراج پکتین را با مدل‌های سینتیکی، مورد بررسی قرار دادند. این محققان نشان دادند که با افزایش دمای استخراج پکتین از 30 درجه سلسیوس به 60 درجه سلسیوس، بازده استخراج پکتین به طور قابل

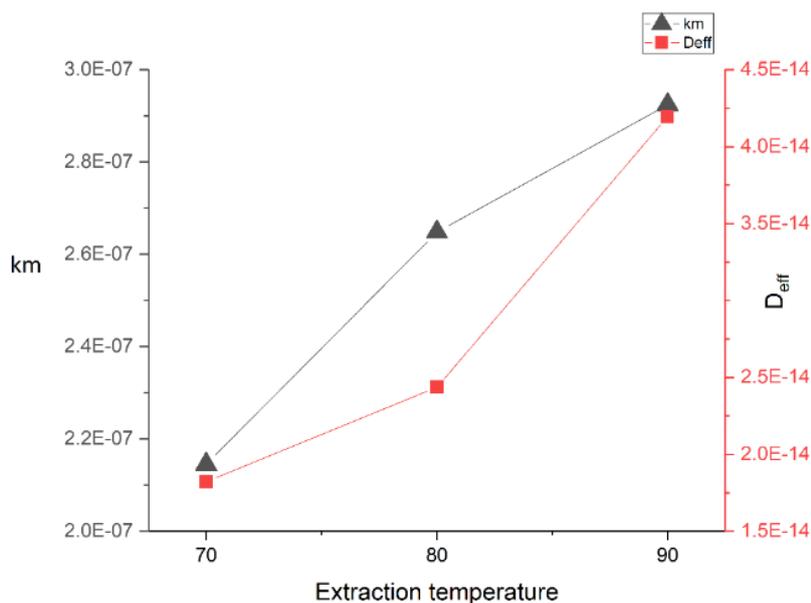


Figure 3. Effects of extraction temperature on the mass transfer coefficient of pectin extraction

(۲۰۱۷) در پژوهشی فرآیند استخراج پکتین از پوست لیمو را مورد بررسی قرار دادند. این محققان تاثیر دمای ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سلسیوس بر ضریب انتشار موثر پکتین را بررسی کردند و نشان دادند که این ضریب با دما افزایش می‌یابد و بالاترین غلظت محلول توده پکتین در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به دست می‌آید (اندرسون و همکاران ۲۰۱۷).

برآورد عدد بیوت: عدد بیوت (Biot number) نشان می‌دهد که مقاومت داخلی یا خارجی در انتقال جرم چه میزان مؤثر است. مقادیر بالای عدد بیوت (بزرگتر از ۵۰ یا ۱۰۰ بر اساس منابع مختلف) نشان‌دهنده این است که انتقال جرم داخلی عامل محدود کننده در برابر پدیده انتقال جرم در طی استخراج پکتین می‌باشد. بنابراین پیشرفت استخراج به‌طور اساسی توسط انتشار فازی کنترل می‌شود. به‌طور عکس، مقادیر کم از عدد بیوت (کمتر از ۵۰) نشان‌دهنده این است که انتقال خارجی عامل محدود کننده است. محاسبه عدد بیوت این امکان را فراهم می‌کند که فاکتور محدود کننده داخلی یا خارجی مشخص گردد (راکوتندراماسی و همکاران ۲۰۱۰). بر اساس نتایج بدست آمده که در شکل ۴ نشان داده شده است، عدد بیوت، مقداری بیش از ۵۰ دارد که نشان می‌دهد انتشار موثر عاملی مهم در برابر انتقال جرم می‌باشد. بر اساس عدد بیوت و ضریب نفوذ موثر

همانطور که در شکل ۳ مشخص است، ضریب انتقال جرم (k_m) و ضریب انتشار موثر با افزایش دما افزایش می‌یابند. دمای پایین ممکن است انرژی لازم برای هیدرولیز پروتوپکتین (شکل نامحلول پکتین) توسط اسیدها را ایجاد نکند، بنابراین بازده کمتری از استخراج پکتین به دست می‌آید (ناوای و همکاران ۱۹۸۷). افزایش ضرایب انتقال جرم با افزایش دما، ناشی از افزایش برهمکنش حلال و ماده حل شونده و تخریب بیشتر دیواره سلولی و کاهش گرانیوی می‌باشد. با توجه به مقادیر محاسبه‌شده، ضریب انتقال جرم در سطح، (K_m) به‌طور قابل توجهی بزرگ‌تر از ضریب انتشار مؤثر در فاز جامد است. این اختلاف بیانگر آن است که نرخ انتقال پکتین از سطح ذره به محیط پیرامونی بسیار سریع می‌باشد. در نتیجه، مرحله کنترل‌کننده در فرآیند انتقال جرم، انتشار پکتین از درون ماتریس جامد به سطح ذره است. به‌عبارت دیگر، مقاومت اصلی در برابر انتقال جرم مربوط به انتشار مؤثر در داخل ماتریس بوده و نه تبادل جرم بین سطح و محیط پیرامون. ضریب انتشار موثر نیز نشان دهنده افزایش انتقال جرم با افزایش دما می‌باشد. سیکوا و همکاران (۲۰۰۴) میزان ضریب انتشار موثر را برای استخراج پروتئین از پوست گوجه فرنگی را معادل $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ گزارش کردند (سیکوا و همکاران ۲۰۰۴). اندرسون و همکاران

می‌گردد. گرادیان غلظت، هم در درون ماده اولیه وجود دارد که منجر به حرکت پکتین محلول و رسیدن به سطح می‌گردد و هم بین سطح و محیط اطراف وجود دارد که منجر به انتقال پکتین از سطح ماده اولیه به درون محلول استخراج کننده می‌شود.

استخراج، می‌توان بیان داشت که اولاً طبق تئوری استخراج، بعد از مرحله ابتدایی که در آن پرتوپکتین در پوست هندوانه هیدرولیز می‌شود، غلظت پکتین درون پوست در حال افزایش می‌باشد که این امر منجر به ایجاد و افزایش گرادیان غلظت

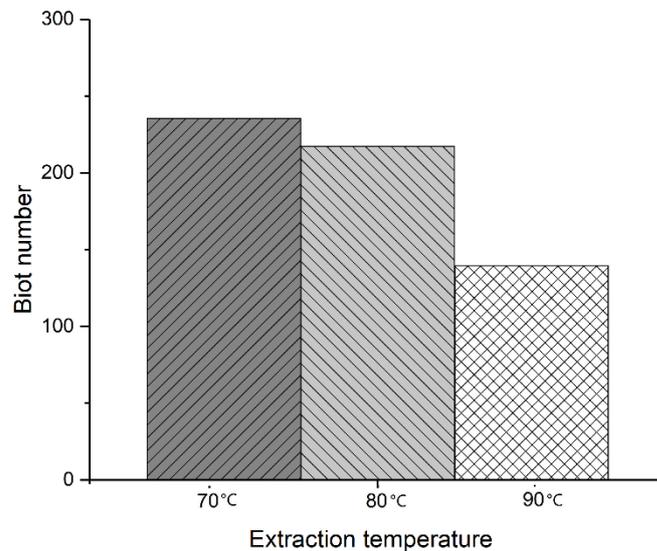


Figure 4. Effects of extraction temperature on the Biot number

اسید پکتین پوست هندوانه از $79/0 \pm 1/6$ تا $84/7 \pm 1/8$ درصد برآورد شد. مطابق قوانین FAO پکتین تجاری می‌بایست دارای حداقل ۶۵ درصد گالاکتورونیک اسید باشد (بساک و همکاران، ۲۰۲۲). این نتایج نشان داد که در سه دمای مورد بررسی، خلوص پکتین استخراج شده مطلوب می‌باشد. بر اساس آنالیز آماری مشخص گردید که بین درصد گالاکتورونیک اسید نمونه‌های استخراج شده در دمای مختلف، اختلاف آماری وجود ندارد. هرچند که این کمیت در نمونه بدست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس نسبت به نمونه‌های استخراج شده در دمای ۹۰ و ۷۰ درجه سلسیوس بیشتر بود.

کاهش عدد بیوت با افزایش دما ناشی از تغییرات (افزایش) بیشتر ضریب انتشار موثر نسبت به ضریب انتقال جرم (k_m) است که می‌تواند نشان دهنده تاثیر دما بر جنبش مولکولی درونی ماده اولیه باشد، هرچند ویسکوزیته سیال نیز کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان گفت که مقدار فاز مایع در مقایسه با فاز پراکنده برای بدست آوردن انتقال جرم آزاد کافی بوده است. **گالاکتورونیک اسید:** اندازه گیری گالاکتورونیک اسید پکتین با هدف بررسی خلوص پکتین استخراج شده در محدوده دمایی مورد بررسی انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده در این تحقیق در شرایط مورد بررسی (شکل ۵)، درصد گالاکتورونیک

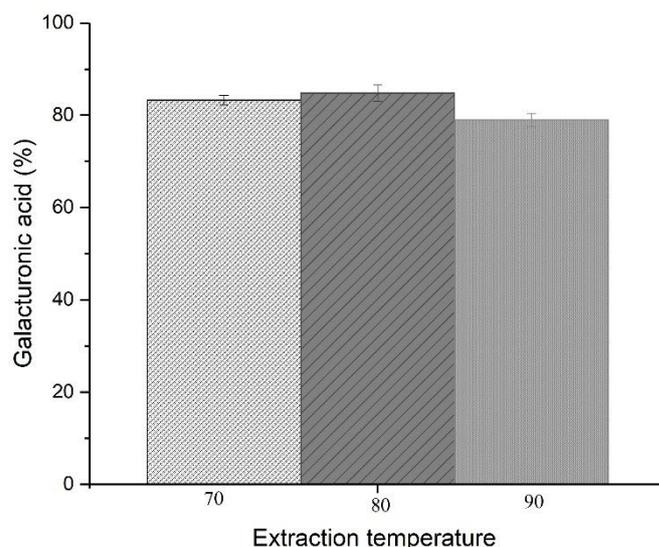


Figure 5. Galacturonic acid content (%) of pectin ($P < 0.05$) as a function of extraction temperature

پتکوویچ و همکاران نشان (۲۰۱۷) دادند که افزایش دما منجر به افزایش استخراج پکتین با سایز بزرگتر و به همراه محتوای گالاکتورونیک اسید بالاتر در پکتین می‌شود (پتکوویچ و همکاران ۲۰۱۷). چان و همکاران (۲۰۱۳) با بررسی اثر دمای استخراج بر محتوای اسید اورونیک پکتین نشان دادند که با افزایش دمای استخراج از ۵۰ به ۹۵ درجه سلسیوس با استفاده از اسید سیتریک در pH برابر با ۴ یا اسید کلریدریک در pH برابر با ۲/۵، پکتین با محتوای اورونیک اسید بالاتری تولید می‌گردد (چان و همکاران ۲۰۱۳). افزایش گالاکتورونیک اسید در تیمار استخراج با دمای ۸۰ درجه سلسیوس نسبت به استخراج در دمای ۷۰ درجه سلسیوس ممکن است به علت هیدرولیز اسیدی زنجیره‌های جانبی قند پکتین نسبت داده شود که در این حالت سهم زنجیره گالاکتورونیک اسید بیشتر گردد (فرایه و همکاران ۲۰۰۷). بر اساس نتایج بخش قبل، کاهش بازده فقط در تیمار استخراج با دمای ۹۰ درجه سلسیوس مشاهده شد، احتمالاً شکسته شدن جزئی زنجیره اصلی یا ورود ناخالصی‌های بیشتر، به علت تاثیرگذاری بیشتر بر سایر اجزای دیواره سلولی در این دما، دلیل کاهش محتوای گالاکتورونیک اسید در این تیمار باشد. بر خلاف محققان دیگر، چان و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که استخراج پکتین با استفاده از اسید سیتریک در

۲.۵ pH در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در مقایسه با ۹۵ درجه سلسیوس، منجر به تولید پکتین با محتوای اورونیک اسید بالاتر می‌شود (چان و همکاران ۲۰۱۳). همچنین گارانا (۲۰۰۴) استنباط کردند که دمای ۸۰ درجه سلسیوس نسبت به دمای ۱۰۰ درجه باعث تخریب کمتر زنجیره‌های جانبی پکتین می‌شود و منجر به ایجاد محتوای اورونیک اسید بالاتر کمک می‌کند (گارانا و همکاران ۲۰۰۴). بنابراین درصد گالاکتورونیک اسید به شرایط استخراج از قبیل دما، حلال و pH و همچنین ماده اولیه وابسته می‌باشد. نتیجه گیری: با بررسی تاثیر دما و زمان استخراج بر سینتیک و ضرایب انتقال جرم در فرآیند استخراج پکتین مشخص گردید که بالاترین بازده در ۹۰ درجه سلسیوس و کمترین بازده استخراج در ۷۰ درجه سلسیوس بدست می‌آید. افزایش زمان بیش از ۹۰ دقیقه در تیمار استخراج در دمای ۹۰ درجه سلسیوس منجر به کاهش بازده استخراج پکتین شد که نشان دهنده تخریب این بیوپلیمر می‌باشد. مدل سینتیکی درجه دوم نیز برای توصیف سینتیک استخراج پکتین مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار k یا ثابت سرعت و میزان غلظت تعادلی پکتین محاسبه شده از طریق مدل با افزایش دما، افزایش یافت که نشان دهنده افزایش سرعت و کمیت استخراج با افزایش دما می‌باشد.

پتکوویچ و همکاران نشان (۲۰۱۷) دادند که افزایش دما منجر به افزایش استخراج پکتین با سایز بزرگتر و به همراه محتوای گالاکتورونیک اسید بالاتر در پکتین می‌شود (پتکوویچ و همکاران ۲۰۱۷). چان و همکاران (۲۰۱۳) با بررسی اثر دمای استخراج بر محتوای اسید اورونیک پکتین نشان دادند که با افزایش دمای استخراج از ۵۰ به ۹۵ درجه سلسیوس با استفاده از اسید سیتریک در pH برابر با ۴ یا اسید کلریدریک در pH برابر با ۲/۵، پکتین با محتوای اورونیک اسید بالاتری تولید می‌گردد (چان و همکاران ۲۰۱۳). افزایش گالاکتورونیک اسید در تیمار استخراج با دمای ۸۰ درجه سلسیوس نسبت به استخراج در دمای ۷۰ درجه سلسیوس ممکن است به علت هیدرولیز اسیدی زنجیره‌های جانبی قند پکتین نسبت داده شود که در این حالت سهم زنجیره گالاکتورونیک اسید بیشتر گردد (فرایه و همکاران ۲۰۰۷). بر اساس نتایج بخش قبل، کاهش بازده فقط در تیمار استخراج با دمای ۹۰ درجه سلسیوس مشاهده شد، احتمالاً شکسته شدن جزئی زنجیره اصلی یا ورود ناخالصی‌های بیشتر، به علت تاثیرگذاری بیشتر بر سایر اجزای دیواره سلولی در این دما، دلیل کاهش محتوای گالاکتورونیک اسید در این تیمار باشد. بر خلاف محققان دیگر، چان و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که استخراج پکتین با استفاده از اسید سیتریک در

می‌شود. همچنین نتیجه این بخش، نشان داد که مقاومت خارجی در برابر انتقال جرم ناچیز می‌باشد و صحت استناد به ضریب انتشار موثر را برای تحلیل انتقال جرم در فرآیند استخراج پکتین تایید می‌کند. بر اساس نتایج اندازه‌گیری درصد گالاکتورونیک اسید مشخص شد پکتین استخراج شده در سه دمای مورد بررسی، دارای درصد خلوص مناسب و قابل قبولی می‌باشد.

این نتیجه به همراه شاخص برازش مدل (R^2)، مناسب بودن مدل سینتیکی درجه دوم را برای بررسی سینتیک استخراج پکتین از پوست هندوانه نشان داد. همچنین مطابق نتایج بدست آمده، ضریب انتقال جرم، K_m و ضریب انتشار موثر، D_{eff} ، با دما افزایش می‌یابد. در این پژوهش با بررسی عدد بیوت، چگونگی کنترل انتقال جرم نیز بررسی و مشخص شد که بزرگی عدد بیوت بیشتر از ۵۰ می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که سازوکار استخراج، عمدتاً از طریق سازوکار انتشار کنترل

References

- Adetunji L. R, Adekunle A, Orsat V, and Raghavan V. 2017. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review. *Food Hydrocolloids*, 62: 239-250.
- Almohammed F, Koubaa M, Khelfa A, Nakaya M, Mhemdi H, and Vorobiev E. 2017. Pectin recovery from sugar beet pulp enhanced by high-voltage electrical discharges. *Food and Bioproducts Processing*, 103: 95-103.
- Andersen N. M, Cognet T, Santacoloma P, Larsen J, Armagan I, Larsen F, and Huusom J. K. 2017. Dynamic modelling of pectin extraction describing yield and functional characteristics. *Journal of food engineering*, 192: 61-71.
- Arimalala A. F, Pierre Hervé R, and Rafihavanana R. 2022. Modeling and kinetics study of Avocado oil extraction from Madagascar using different mathematical models. *South African Journal of Chemical Engineering*, 41(1): 93-97.
- Bagherian H, Ashtiani F. Z, Fouladitajar A, and Mohtashamy M. 2011. Comparisons between conventional, microwave-and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chemical engineering and processing: Process Intensification*, 50: 1237-1243.
- Basak S, and Annature U. S. 2022. Atmospheric pressure pin-to-plate cold plasma modification of high methoxyl apple pectin: Impact on functional properties. *Journal of Agriculture and Food Research*, 9: 100356.
- Bäumler E. R, Crapiste G. H, and Carelli A. A. 2010. Solvent extraction: kinetic study of major and minor compounds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(12): 1489-1495.
- Belkheiri A, Forouhar A, Ursu A. V, Dubessay P, Pierre G, Delattre C, . . . Michaud P. 2021. Extraction, characterization, and applications of pectins from plant by-products. *Applied Sciences*, 11(14): 65-96.
- Chan, C.-H, Yusoff, R, and Ngoh, G.-C. 2014. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. *Chemical engineering research and design*, 92(6), 1169-1186.
- Chan S.-Y, and Choo W.-S. 2013. Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks. *Food chemistry*, 141(4): 3752-3758.
- Colodel C, Vriesmann L. C, Teófilo R. F, and de Oliveira Petkowicz C. L. 2018. Extraction of pectin from ponkan (*Citrus reticulata* Blanco cv. Ponkan) peel: Optimization and structural characterization. *International journal of biological macromolecules*, 117: 385-391.
- El-Shafie A. S, Hassan S. S, Akther N, and El-Azazy M. 2021. Watermelon rinds as cost-efficient adsorbent for acridine orange: A response surface methodological approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 30: 71554-71573.
- Encalada A. M. I, Pérez C. D, Calderón P. A, Zukowski E, Gerschenson L. N, Rojas A. M, and Fissore E. N. 2019. High-power ultrasound pretreatment for efficient extraction of fractions enriched in pectins and antioxidants from discarded carrots (*Daucus carota* L.). *Journal of food engineering*, 256: 28-36.
- Fraeye I, De Roeck A, Duvetter T, Verlent I, Hendrickx M, and Van Loey A. 2007. Influence of pectin properties and processing conditions on thermal pectin degradation. *Food chemistry*, 105(2): 555-563.

- Freitas C, Sousa R, Dias M, and Coimbra J. 2020. Extraction of pectin from passion fruit peel. *Food engineering reviews*, 12: 460-472.
- Garna H, Mabon N, Wathélet: B, and Paquot: M. 2004. New method for a two-step hydrolysis and chromatographic analysis of pectin neutral sugar chains. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(15): 4652-4659.
- Geankoplis, C. 2003. *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. Prentice Hall Press.
- Harouna-Oumarou H. A, Fauduet H, Porte, C, and Ho Y.-S. 2007. Comparison of kinetic models for the aqueous solid-liquid extraction of Tilia sapwood in a continuous stirred tank reactor. *Chemical Engineering Communications*, 194(4): 537-552.
- Kaya M, Sousa, A. G, Crépeau, M.-J, Sørensen, S. O, and Ralet, M.-C. 2014. Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: influence of acid type and pH of extraction. *Annals of botany*, 114(6), 1319-1326.
- Koubala, B, Kansci G, Mbome L, Crépeau M.-J, Thibault J.-F, and Ralet M.-C. 2008. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. *Food Hydrocolloids*, 22(7): 1345-1351.
- Maran, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. 2014. Microwave assisted extraction of pectin from waste Citrullus lanatus fruit rinds. *Carbohydrate polymers*, 101: 786-791.
- Mesbahi, G., Jamalian, J., & Farahnaky, A. 2005. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food hydrocolloids*, 19(4): 731-738.
- Panchev I, Kirtchev N, and Kratchanov C. 1989. Kinetic model of pectin extraction. *Carbohydrate polymers*, 11(3): 193-204.
- Petkowicz C, Vriesmann L, and Williams P. 2017. Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. *Food Hydrocolloids*, 65: 57-67.
- Petkowicz C. L. O, Vriesmann L. C, and Williams P. A. 2017. Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. *Food Hydrocolloids*, 65: 57-67.
- Rakotondramasy-Rabesiaka L, Havet J.-L, Porte C, and Fauduet H. 2010. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from Fumaria officinalis L. *Separation and Purification Technology*, 76(2): 126-131.
- Ridley, B. L, O'Neill, M. A, and Mohnen, D. 2001. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, 57(6): 929-967.
- sayah M. Y, Chabir, R, Benyahia H, Rodi Kandri Y, Ouazzani Chahdi F, Touzani H, and Errachidi F. 2016. Yield, esterification degree and molecular weight evaluation of pectins isolated from orange and grapefruit peels under different conditions. *PloS one*, 11(9): 1-16.
- Seikova I, Simeonov E, and Ivanova E. 2004. Protein leaching from tomato seed—experimental kinetics and prediction of effective diffusivity. *Journal of food engineering*, 61(2): 165-171.
- Sengar A. S, Rawson A, Muthiah M, and Kalakandan S. K. 2020. Comparison of different ultrasound assisted extraction techniques for pectin from tomato processing waste. *Ultrasonics Sonochemistry*, 61: 104812.
- Simeonov E, Yaneva Z, and Chilev C. 2018. Kinetics of green solid-liquid extraction of useful compounds from plant materials: kinetics coefficients and modeling. *Green Processing and Synthesis*, 7(1): 68-73.
- Taylor K. A. 1993. A colorimetric method for the quantitation of galacturonic acid. *Applied biochemistry and biotechnology*, 43: 51-54.
- Tomaz I, Huzanić N, Preiner D, Stupić D, Andabaka Ž, Maletić E, . . . Ašperger D. 2019. Extraction methods of polyphenol from grapes: extractions of grape polyphenols. In *Polyphenols in plants*, 151-167.
- Vetal M. D, Lade V. G, and Rathod V. K. 2012. Extraction of ursolic acid from Ocimum sanctum leaves: Kinetics and modeling. *Food and Bioproducts Processing*, 90(4): 793-798.
- Xi J, Yan L, and He L. 2014. Pressure-dependent kinetic modeling of solid-liquid extraction of the major green tea constituents. *Separation and Purification Technology*, 133: 155-159.

- Xu Y, Zhang L, Bailina Y, Ge, Z, Ding T, Ye, X, and Liu D. 2014. Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. *Journal of food engineering*, 126: 72-81.
- Yang J.-S, Mu T.-H, and Ma M.-M. 2018. Extraction, structure, and emulsifying properties of pectin from potato pulp. *Food chemistry*, 244: 197-205.
- Yapo B, Robert C, Etienne I, Wathelet B, and Paquot M. 2007. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food chemistry*, 100(4): 1356-1364.
- Yeoh S, Shi J, and Langrish T. 2008. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination*, 218(1-3): 229-237.