

پساب صنایع نساجی به دلیل استفاده زیاد از آب و مواد شیمیایی عمدتاً حجم آلودگی زیادی را به همراه دارد. پساب‌های این صنعت بسته به نوع فرایندی که از آن حاصل شده‌اند، حاوی انواع ترکیبات شوینده‌ها، رنگ‌ها، حلال‌ها و نمک‌هاست [۱]. با توجه به گسترده‌گی روزافزون صنعت نساجی، روز به روز نیز بر میزان پساب حاصل از فرایندهای انجام شده در این صنعت اضافه می‌گردد. هم‌چنین با تنوع مواد اولیه مصرفی و فرایندهای کاربردی، کیفیت این پساب دائماً در حال تغییر است، بنابراین می‌توان گفت پساب‌های نساجی از ماهیت پیچیده‌ای برخوردارند. برخی از آلودگی‌های موجود در پساب به راحتی توسط عوامل بیولوژیکی تخریب می‌شوند و فرایند ساده‌ای نیاز دارند ولی در برخی موارد ممکن است روش‌های معمول تصفیه چندان مؤثر نباشند [۲].

در میان مواد شیمیایی موجود در پساب صنایع نساجی، رنگ‌ها آلاینده‌تر از سایرین هستند. رنگ‌ها ترکیباتی هستند که با توجه به تغییر رنگ پساب، حتی در غلظت‌های بسیار پایین توسط انسان قابل تشخیص هستند. این مواد سمی بوده و می‌توانند بر روی طبیعت رودخانه‌ها و موجودات آبی تأثیر بسزایی داشته باشند [۳].

با توجه به این‌که صنایع نساجی از جمله صنایع مهم بوده و حجم آلودگی تولیدی توسط این صنعت نیز بسیار بالاست، مطالعه و تحقیق و تلاش در زمینه تصفیه پساب‌های حاصل و کنترل حجم آلودگی وارد شده به محیط از این

صنعت، امری لازم و ضروری است.

به طور کلی مهم ترین مواد شیمیایی که در نهایت در پساب نساجی مشاهده می شوند عبارتند از:

- اسیدهای آلی و معدنی مانند استیک اسید، فرمیک اسید، سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و ...
- بازها مانند سدیم هیدروکسید، آمونیاک و ...
- مواد سفیدکننده مانند آب اکسیژنه، هیپوکلریت سدیم و ...
- نمک های معدنی مانند سولفات سدیم ، کلرید سدیم و ...
- مواد آহারی چون نشاسته، پلی وینیل الکل ، کربوکسی متیل سلولز و ..
- انواع رزین ها، حلال های آبی، روغن ها و سیلیکات ها
- حلال ها مانند استون، دی متیل فرم آمید و ..
- مواد رنگ زا اعم از رنگ های شیمیایی، مواد رنگ زای طبیعی و پیگمنت ها
- مواد تکمیلی مانند مواد ضد بید، ضد آتش و ضد آب
- انواع سفیدکننده های نوری [۳-۴]

در یک دسته بندی می توان فرایندهای صنعت نساجی را به دو دسته عمده تقسیم نمود:

الف) بخش ریسندگی و بافندگی که مصرف آب در این قسمت بسیار پایین می باشد، ب) بخش تکمیل، رنگریزی و چاپ که مصرف آب در این بخش بسیار بالاست. در این بخش که شامل فرایندهای تکمیلی مانند آهارگیری، مرسریناسیون، سفیدگری، رنگریزی یا چاپ و فرایندهای تکمیلی مانند ضد آب کردن منسوج، ضد آتش کردن و ضد بید کردن است، به مقدار قابل ملاحظه ای آب مصرف می شود که به طور تقریبی تمامی آب مصرفی در فرایندهای یاد شده و حتی شستشویهای بین فرایندها به حوضچه های نگهداری پساب تخلیه شده و در نهایت پساب حاصل از مجموع این فرایندها از نظر حجم و بار آلودگی بسیار پیچیده است [۳].

برای آنکه منبع آلودگی شناخته شود و بتوان برای کاهش آلودگی تدبیری اندیشید، لازم است فرایندهای تولید کننده آلاینده و ویژگی های آلودگی های تولید شده توسط آن ها، شناخته شود. مقادیر آلاینده هایی که در فرایندهای تر صنعت نساجی تولید می شوند در جدول ۱-۱ مشاهده می گردد [۵]. در ادامه، پساب های ایجاد شده در مراحل مختلف این صنعت توضیح داده می شوند [۵].

جدول ۱-۱: مقادیر آلاینده‌های تولید شده در فرایندهای تر در صنعت نساجی [۵]

Fibre	Process	pH	BOD (mg l ⁻¹)	TS [☆] (mg l ⁻¹)	Water usage (l kg ⁻¹)
Cotton	Desizing	---	1700-5200	16000-32000	3-9
	Scouring or Kiering	10-13	50-2900	7600-17400	26-43
	Bleaching	8.5-9.6	90-1700	2300-14400	3-124
	Mercerizing	5.5-9.5	45-65	600-1900	232-308
	Dyeing	5-10	11-1800	500-14100	8-300
Wool	Scouring	9-14	30000-40000	1129-64448	46-100
	Dyeing	4.8-8	380-2200	3855-8315	16-22
	Washing	7.3-10.3	4000-11455	4830-19267	334-835
	Neutralization	1.9-9	28	1241-4830	104-131
	Bleaching	6	390	908	3-22
Nylon	Scouring	10.4	1360	1882	50-67
	Dyeing	8.4	368	641	17-33
Acrylic/Modacrylic	Scouring	9.7	2190	1874	50-67
	Dyeing	1.5-3.7	175-2000	833-1968	17-33
	Final scour	7.1	668	1191	67-83
Polyester	Scouring	---	500-800	---	25-42
	Dyeing	---	480-27000	---	17-33
	Final scour	---	650	---	17-33
Viscose	Scouring and dyeing	8.5	2832	3334	17-33
	Salt bath	6.8	58	4890	4-13
Acetate	Scouring and dyeing	9.3	2000	1778	33-50

☆ Total solid

- فرایند آهارزنی: در فرایند تبدیل نخ پنبه‌ای به پارچه بافته شده موادی مانند نشاسته، نشاسته اصلاح شده، پلی وینیل الکل، پلی وینیل استات، کربوکسی متیل سلولز و صمغ به نخ تار زده می‌شوند تا استحکام کششی و یکنواختی آن افزایش یابد. در طول انجام این فرایند، از تمیز کردن ظروف آهار، غلتک‌ها، مخلوط کن آهار و محیطی که در آنجا آهار زده می‌شود پساب‌هایی ایجاد می‌گردد. حجم این پساب کم است اما براساس نوع آهار مورد استفاده می‌تواند حاوی مقادیر زیادی BOD و COD باشد [۵].

- بافندگی: در برخی ماشین‌های بافندگی از یک جت آب برای قراردادن نخ پود در میان نخ‌های تار استفاده می‌شود. اغلب این آب دوباره استفاده نمی‌شود زیرا حاوی آهاری است که به نخ‌های تار زده شده است. پسایی که در این قسمت تولید می‌شود شبیه پساب آهارزنی بوده و مقدار آن به نوع ماشین بافندگی، سرعت آن، مشخصات پارچه تولیدی و آهار کاربردی وابسته است [۵].

- فرایند آهارگیری: این فرایند می‌تواند به روش ساده شستشو با آب داغ و شوینده و یا روش پیچیده مانند تخریب

1. Biological Oxygen Demand
2. Chemical Oxygen Demand

آنزیمی برای نشاسته اصلاح شده، انجام شود. پساب این قسمت حاصل از مواد افزودنی مورد استفاده در ترکیب آهار، سطح فعال‌ها، آنزیم‌ها، اسیدها و مواد قلیایی و خود مواد آهار می‌باشد. پساب تولید شده در این بخش بیشترین تغییرات را در BOD ایجاد نماید. در صورتی که آهارزنی با استفاده از آهار مصنوعی انجام شود کاهش BOD تا ۹۰ درصد هم می‌رسد [۵].

- شستشو: شستشوی پنبه با استفاده از مواد قلیایی داغ (معمولاً سود و کربنات سدیم) که حاوی شوینده یا صابون هستند انجام می‌شود. مواد دیگری نیز مانند علف کش‌ها، مواد حشره کش و ضد کپک که در طول رشد پنبه به آن افزوده می‌شوند تا از تخریب آن در زمان انتقال و انبارداری جلوگیری به عمل آید، در پساب شستشو یافت می‌شوند. بنابراین پساب حاصل از شستشوی پنبه بسیار سمی و فاسد بوده و این بخش نیز مانند فرایند آهارگیری BOD بالایی را ایجاد می‌کند [۵].

- سفیدگری: فرایند سفیدگری یک فرایند اکسیداسیون است که با هیدروژن پراکسید، سدیم هیپوکلریت یا سدیم کلریت انجام می‌گردد. مواد شیمیایی کمکی مانند سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید، کاستیک سودا، سدیم بی‌سولفیت و سورفکتانت‌ها باعث آلودگی پساب این قسمت می‌شوند.

پساب سفیدگری معمولاً مقادیر زیادی مواد جامد و BOD نسبتاً کم تا متوسط به همراه دارد. مقدار اکسیژن حل شده در این بخش به دلیل تخریب هیدروژن پراکسید زیاد است. این مواد می‌توانند در فرایند تصفیه بیولوژیکی مشکلاتی مانند سمیت ایجاد نمایند [۵].

- مرسریناسیون: این فرایند توسط سود کاستیک غلیظ و سپس اسید به منظور خنثی سازی سود انجام می‌گردد تا درخشندگی، تمایل به جذب رنگ و استحکام پنبه افزایش یابد. پساب این بخش BOD و مقادیر ذرات جامد کمی دارد، و قبل از خنثی سازی به شدت قلیایی است.

- کربونیزه کردن: این عملیات شامل غوطه‌ور نمودن کالای پشمی در محلول رقیق سولفوریک اسید، سپس خشک کردن و پخت می‌باشد. ناخالصی‌های سلولزی شکننده ابتدا توسط ماشین جدا کننده به صورت مکانیکی زدوده شده و این مواد سپس توسط سدیم کربنات، خنثی، آبکشی و خشک می‌گردد. مقادیر کم مواد آلی در پساب کربونیزه کردن به دلیل ناخالصی‌های گیاهی است، هنگامی که این عملیات هم‌زمان با فرایند شستشو انجام شود، مقدار آلودگی در پساب کاهش می‌یابد [۵].

- نمدی کردن: نمدی کردن توسط محلول‌های داغ سدیم کربنات و یا سولفوریک اسید در حضور شوینده به همراه عملیات مکانیکی انجام می‌شود. محلول نمدی کردن سپس به پساب ریخته می‌شود و پارچه عمل شده خنثی

می‌گردد. این بخش بعد از شستشوی کالای پشمی بیشترین BOD را وارد پساب می‌کند. BOD تولید شده در این فرایند ناشی از کاربرد روان‌کننده‌ها، صابون، شوینده و روغن‌هایی است که در فرایند تولید، به پشم زده شده است [۵].

- رنگرزی: عملیات رنگرزی به منظور افزودن رنگ به کالا انجام می‌شود. تشخیص نوع پساب رنگرزی به دلیل تنوع رنگ‌ها و روش‌های کاربرد آن‌ها کار پیچیده‌ای است [۵]. کلاس‌های مختلف رنگ و روش‌های مختلف به کارگیری آن‌ها بر روی کالا به همراه درصد تقریبی ثابت شدن رنگ بر روی کالا در جدول ۱-۲ آورده شده است [۱].

جدول ۱-۲: کلاس‌های مختلف رنگ، روش‌های مختلف کاربرد به همراه درصد تقریبی ثابت شدن رنگ بر روی کالا [۱]

Class	Characteristics	Substrates	Method of application	Fiber	Degree of fixation (loss to effluent), %
Acid	Anionic, water soluble	Nylon, wool, silk	Usually from neutral to acidic dyebaths	Polyamide	89-95 (5-20)
Basic	Cationic, water soluble	PAN, modified nylon, inks, polyester	Applied from acidic dyebaths	Acrylic	95-100 (0-5)
Direct	Anionic, water soluble	Cotton, rayon ^a , leather, nylon	Applied from neutral or slightly alkaline baths containing additional electrolytes	Cellulose	70-95 (5-30)
Disperse	Very low water solubility	Polyester, polyamide, acetate, plastic, acrylic	Fine aqueous dispersions often applied by high temperature pressure or lower temperature carrier methods	Polyester	90-100 (0-10)
Reactive	Anionic, water soluble	Cotton, wool, silk, nylon	Reactive site on dye reacts with functional group on fiber to bind dye covalently under influence of heat and pH (alkaline)	Cellulose	50-90 (10-50)
Sulfur	Colloidal, insoluble	Cotton, rayon ^a	Aromatic substrate vatted with sodium sulfide and re-oxidized to insoluble sulfur-containing products on fiber	Cellulose	60-90 (10-40)
Vat	Colloidal, insoluble	Cotton, rayon ^a	Water-insoluble dyes solubilized by reducing with sodium hydrosulfite, then exhausted on fiber and re-oxidized	Cellulose	80-95 (5-20)

^aAlso known as viscose.

سمی بودن رنگ‌ها باعث شده است که بعضی از کشورهای پیشرفته در مصرف بعضی از رنگ‌ها ملاحظاتی را اتخاذ نمایند. برای مثال دولت آلمان مصرف بعضی از رنگ‌هایی که دارای ساختار آزوئیک هستند را به دلیل تولید

آمین‌های سرطانزا و مضر بودن هنگام تماس با پوست، ممنوع اعلام کرده است [۳]. تشکیل آمین‌های سرطانزا از رنگ Direct Blue 14 توسط پوست انسان ثابت شده است [۶]. تأثیر پساب‌های رنگین روی محیط زیست، به ویژه رودخانه‌ها به سمی بودن رنگ و مواد کمکی مربوط می‌شود. ثابت شده است که بعضی از رنگ‌های موجود در پساب‌های نساجی می‌توانند سیستم بیولوژیک ماهی‌ها را تهدید کنند. علاوه بر رنگ‌ها و مواد کمکی، فلزات سنگین نیز در پساب‌های نساجی دیده می‌شوند که وجود این مواد میزان سمیت پساب را تشدید می‌کند. از طرف دیگر، رنگ‌ها بر روی اکوسیستم (محیط زیست) رودخانه‌ها تأثیر غیرمستقیم ولی بسیار جدی دارند. رنگ‌ها حتی در غلظت‌های خیلی پایین نیز باعث کاهش زلالی و شفافیت آب می‌شوند و روی فعالیت فتوسنتز و فتوشیمیایی آب‌های جاری با کاهش نفوذ نور تأثیرگذار هستند [۳]. طی ۲۰ سال گذشته، در مورد آلودگی آب و مشکلاتی که در محیط زیست به وجود می‌آورد شناخت بیشتری حاصل شده است، بنابراین تخلیه پساب‌های نساجی بدون تصفیه مقدماتی یک مشکل اساسی برای کارگاه‌های رنگرزی محسوب می‌شود. هم‌چنین، وجود رنگ‌ها در رودخانه‌ها و آب‌های سطحی به دلیل قابل رؤیت بودن حتی در غلظت‌های کمتر از یک میلی گرم در لیتر از نظر زیبایی غیرقابل قبول است [۳]. بنابراین با توجه به موارد بالا فرایندهای تصفیه باید بتوانند به میزان قابل ملاحظه‌ای (بیشتر از ۹۰ درصد) میزان رنگ موجود در پساب را کاهش دهند [۵].

رنگ‌های راکتیو پر کاربردترین رنگ‌های آزویی هستند که گروه‌های فعال مختلفی دارند. آن‌ها توسط پیوند کووالانت به کالا متصل می‌شوند و ویژگی‌های مطلوبی از جمله درخشندگی و ثبات شستشویی بالا دارند. هم‌چنین، تکنولوژی کاربرد آن‌ها ساده بوده و انرژی کمی مصرف می‌کند.

رنگ‌های راکتیو بزرگ‌ترین مشکل را در زمینه تصفیه پساب ایجاد می‌نمایند که با تقاضای روزافزون پنبه تشدید می‌شود. چشم انسان می‌تواند رنگ‌های راکتیو در غلظت 0.005 g/l را نیز تشخیص دهد و بنابراین حضور رنگ در محیط حتی در این مقدار مطلوب نیست [۷].

پس از اینکه فرایند رنگرزی با رنگ راکتیو کامل شد، بیش از 800 mg/l رنگ هیدرولیز شده درون حمام باقی می‌ماند. نرخ تثبیت رنگ‌های راکتیو در بازه ۵۰ تا ۹۰ درصد است که البته این مقدار در مورد رنگ‌های با دو گروه فعال افزایش می‌یابد. بنابراین حدود ۱۰ تا ۵۰ درصد از رنگ در پساب ریخته می‌شود که نتیجه آن پساب رنگی با غلظت بسیار بالاست. مسأله دیگر این است که رنگ‌های راکتیو در هر دو فرم اولیه یا هیدرولیز شده به راحتی در محیط تجزیه نمی‌شوند و در نتیجه حتی بعد از عملیات گسترده تصفیه، رنگ هم‌چنان در پساب باقی می‌ماند.

رنگ‌های راکتیو به راحتی توسط عملیات تصفیه پساب زدوده نمی‌شوند، زیرا به نور، حرارت و مواد اکسید کننده مقاوم هستند و از نظر بیولوژیکی غیر قابل تجزیه می‌باشند. بنابراین به عنوان ترکیبات مسأله ساز در پساب شناخته شده‌اند [۸، ۱].

زدودن رنگ از پساب صنایع نساجی یکی از مسائل و مشکلات محیط زیست است. رنگ‌ها در بسیاری از صنایع مانند نساجی، چرم، کاغذ، چاپ، پلاستیک، تغذیه و ... به مقدار زیادی استفاده می‌شوند. به طور کلی ۳ روش عمده برای زدودن رنگ از پساب وجود دارد:

۱-۵-۱ تصفیه شیمیایی

۲-۵-۱ تصفیه بیولوژیکی

۳-۵-۱ تصفیه فیزیکی

در میان این سه روش، دو روش تصفیه فیزیکی و شیمیایی روش‌های اصلی رنگ زدایی از پساب صنعت نساجی به شمار می‌روند [۹].

روش تصفیه شیمیایی رنگ شامل فرایندهای اکسیداسیون، استفاده از اوزون، استفاده از نمک‌های فنتون^۱ ($H_2O_2 - Fe(II)$ ، فرایندهای فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی، انعقاد و جذب می‌باشد.

روش اکسیداسیون متداول ترین روش زدودن رنگ به صورت شیمیایی است و این به دلیل سادگی کاربرد این روش است. ساده‌ترین ماده اکسیدکننده هیدروژن پراکسید است. در این روش رنگ زدایی توسط شکستن حلقه آروماتیک مولکول رنگ صورت می‌گیرد. استفاده از اوزون نیز برای رنگ زدایی، یک روش مناسب است. این ماده یک اکسیدکننده خوب به شمار می‌رود زیرا در مقایسه با کلریت، هیدروژن پراکسید و سایر مواد اکسیدکننده بسیار ناپایدار است. این ماده می‌تواند هیدروکربن‌های کلرینه شده، فنول‌ها، مواد حشره کش و هیدروکربن‌های کلرینه شده را اکسید نماید. رنگ زدایی توسط اوزون هیچ رنگی به جای نمی‌گذارد و COD پایینی در پی خواهد داشت. عیب این روش زمان عمر کوتاه (حدوداً ۲۰ دقیقه) و هزینه بالای آن است. روش فتوشیمیایی شامل تخریب مولکول‌های رنگ و تبدیل آن به کربن دی اکسید و آب توسط اشعه UV است. تخریب مولکول رنگ توسط غلظت بالایی از

1. Fenton salts

رادیکال‌های هیدروکسیل انجام می‌شود که در انتهای کار هیچ لجنی تولید نمی‌شود [۹]. در تصفیه رنگ‌ها با استفاده از سدیم هیپوکلرید (NaOCl) گروه آمین رنگ توسط یون Cl^+ مورد حمله قرار می‌گیرد و در این صورت تجزیه گروه آزو سرعت بخشیده می‌شود. البته در این روش کلر و مواد آروماتیک سمی در محیط آزاد می‌شوند.

نمک‌های فتون موادی مناسب برای تصفیه آلاینده‌های مقاوم به فرایندهای بیولوژیک می‌باشند. تصفیه شیمیایی توسط این مواد با جذب یا اتصال به رنگ حل شده (و حتی نامحلول) برای زدودن آن صورت می‌گیرد. عیب بزرگ این روش تولید لجن به دلیل انعقاد و لخته سازی مواد و مولکول‌های رنگ است. این لجن که حاوی ناخالصی‌های تغلیظ شده می‌باشد، هنوز نیازمند تصفیه است [۹].

استفاده از تخریب الکتروشیمیایی یک روش تقریباً جدید است که در آن ماده شیمیایی استفاده نمی‌شود و هیچ لجنی تولید نمی‌گردد، موادی هم که تولید می‌شوند برای برگشت به درون آب مضر نمی‌باشند [۹].

روش تصفیه بیولوژیک، روش زدودن رنگ از پساب توسط میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و آنزیم‌هاست. روش‌های میکروبی نیازمند فرایند تخمیر بوده و بنابراین نمی‌توانند از عهده حجم زیاد پساب صنعت نساجی برآیند [۹]. در جدول ۱-۳ مزایا و معایب برخی از روش‌هایی که اخیراً برای زدودن رنگ از پساب صنعتی استفاده می‌شوند، آورده شده است [۹].

جدول ۱-۳: مزایا و معایب برخی از روش‌های رنگ زدایی [۹]

Physical/chemical methods	Advantages	Disadvantages
Fentons reagent	Effective decolourisation of both soluble and insoluble dyes	Sludge generation
Ozonation	Applied in gaseous state: no alteration of volume	Short half-life (20 min)
Photochemical	No sludge production	Formation of by-products
NaOCl	Initiates and accelerates azo-bond cleavage	Release of aromatic amines
Cucurbituril	Good sorption capacity for various dyes	High cost
Electrochemical destruction	Breakdown compounds are non-hazardous	High cost of electricity
Activated carbon	Good removal of wide variety of dyes	Very expensive
Peat	Good adsorbent due to cellular structure	Specific surface areas for adsorption are lower than activated carbon
Wood chips	Good sorption capacity for acid dyes	Requires long retention times
Silica gel	Effective for basic dye removal	Side reactions prevent commercial application
Membrane filtration	Removes all dye types	Concentrated sludge production
Ion exchange	Regeneration: no adsorbent loss	Not effective for all dyes
Irradiation	Effective oxidation at lab scale	Requires a lot of dissolved O_2
Electrokinetic coagulation	Economically feasible	High sludge production

روش‌های فیزیکی حذف رنگ شامل جذب بر روی جاذب‌های کربن فعال، ذغال سنگ، چپس چوب، مخلوط خاکستر - ذغال سنگ و سیلیکا ژل است و نیز استفاده از فیلتر شدن غشایی، روش تعویض یون، پرتوافکنی و انعقاد الکتروسینتیک هم در این روش انجام می‌شود. روش جذب امروزه به دلیل کارایی آن در زدودن آلاینده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فرایند جذب محصولی با کیفیت بالا تولید می‌کند و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. این فرایند توسط فاکتورهای زیادی مانند فعل و انفعال میان رنگ و جاذب، مساحت سطح جاذب اندازه ذرات، دما، pH و زمان تماس تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۹].

استفاده از غشاها در زدودن رنگ از پساب روشی مؤثر و مناسب است. این روش توانایی خالص سازی، تغلیظ و بسیار مهم‌تر جداسازی رنگ از پساب را دارد [۹]. غشا یک فاز نفوذپذیر یا نیمه نفوذپذیر است که این فاز حرکت و عبور ذرات خاصی را محدود می‌کند. غشا مانعی است که اجازه می‌دهد یک ترکیب درون مخلوط به راحتی از آن عبور کند، در حالی که عبور سایر ترکیبات را مانع می‌شود. فرایند جداسازی توسط غشا بسته به جهت حرکت جریان تغذیه از روی غشا به دو نوع اصلی جریان عرضی^۱ و بن بستی^۲ صورت می‌گیرد [۱۰]. به دلیل تکیه این پایان نامه بر استفاده از غشای نانولیفی در تصفیه پساب، در قسمت بعد این فرایند بیشتر توضیح داده خواهد شد.

همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد، غشا یک مانع گزینشی بین دو فاز است [۱۱]. این مانع از عبور برخی ذرات جلوگیری کرده در حالی که عبور سایر ترکیبات به راحتی و آزادانه از آن امکان پذیر است [۱۰]. کارایی یک غشا توسط دو عامل مهم گزینش پذیری و فلاکس مشخص می‌شود [۱۱]. فلاکس به عنوان حجم عبوری از غشا بر واحد سطح و زمان تعریف می‌شود و گزینش پذیری غشا در مقابل مخلوط عموماً با یکی از دو فاکتور نگهداری^۳ و یا فاکتور جداسازی^۴ بیان می‌گردد. برای محلول رقیق که شامل حلال (عموماً آب) و یک ماده حل شده است، گزینش به عنوان نگهداری ماده حل شده معرفی می‌گردد. ماده حل شده به طور کامل یا جزئی توسط غشا نگه داشته می‌شود در حالی که مولکول‌های حلال آزادانه از غشا عبور می‌کنند [۱۱].

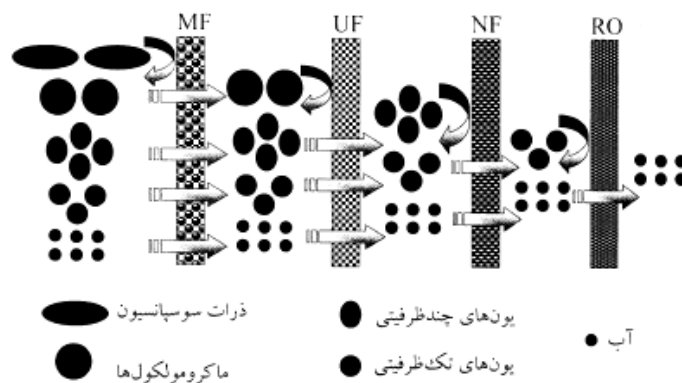
یک غشا می‌تواند ضخیم یا نازک و ساختار آن می‌تواند همگن یا ناهمگن باشد. عامل انتقال در غشاها می‌تواند به

-
1. Cross flow
 2. Dead end flow
 3. Retention
 4. Separation factor

صورت فعال یا انفعالی^۱ باشد. در مواردی که عامل انتقال در غشا انفعالی باشد، نیروی محرکه انتقال می‌تواند اختلاف فشار، غلظت، پتانسیل شیمیایی و یا دما باشد. علاوه بر نیروی محرکه در غشا، خود غشا فاکتور مهمی در تعریف گزینش پذیری و فلاکس است. در حقیقت، طبیعت غشا (ساختار و مواد متشکله آن) نوع کاربرد غشا را در جداسازی ذرات از محدوده میکروسکوپی تا جداسازی مولکول‌های هم اندازه و یک شکل تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۱]. دسته بندی‌های مختلفی برای شناخت دقیق غشاها به وجود آمده است. اولین دسته بندی براساس طبیعت غشاها انجام می‌شود. بنابر این دسته بندی دو دسته غشای بیولوژیکی و مصنوعی وجود دارد. غشاهای مصنوعی به دو دسته آلی و معدنی و غشاهای بیولوژیکی به دو دسته زنده و غیر زنده تقسیم می‌شوند. یک دسته بندی دیگر در مورد غشاها براساس مورفولوژی آن‌ها انجام می‌شود. از نقطه نظر مورفولوژیکی غشاها به صورت متقارن، نامتقارن، کامپوزیت، متخلخل و متراکم دسته بندی می‌شوند [۱۱]. ضخامت غشاهای متقارن از ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر تغییر می‌کند و هر چه ضخامت آن افزایش یابد، سرعت نفوذ به غشا کاهش پیدا می‌کند. غشاهای نامتقارن شامل یک لایه رویی یا پوسته بسیار متراکم با ضخامت ۰/۱ تا ۰/۵ میکرومتر می‌باشد که توسط زیر لایه متخلخلی با ضخامت ۱۵۰-۵۰ cm نگهداری می‌شود. در این غشاها عملکرد گزینشی لایه رویی با سرعت نفوذ بالای لایه بسیار نازک زیری، ترکیب می‌گردد. در غشاهای کامپوزیتی لایه رویی و زیرین از مواد پلیمری مختلف ساخته شده‌اند و هر لایه می‌تواند به طور مستقل بهینه سازی شود. عموماً لایه نگهدارنده، یک غشای نامتقارن است که یک لایه نازک متراکم روی آن قرار می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای تهیه این نوع غشاها از قبیل پوشش دادن از طریق پوشش دهی با روش غوطه‌ورسازی^۲، پلیمریزه شدن بین سطحی^۳، پلیمریزه شدن درجا^۴ و پلیمریزه شدن پلاسما^۵ وجود دارد [۱۱].

در صورتی که فرایند جداسازی در یک فاز مایع تحت تأثیر اختلاف فشار کنترل شود به آن فیلتر شدن غشایی^۶ گفته می‌شود. فرایندهای غشایی تحت نیروی محرکه فشار عبارتند از: میکروفیلتر شدن (MF)، اولترافیلتر شدن (UF)، نانوفیلتر شدن (NF) و اسمز معکوس (RO). در شکل ۱-۱ نمای از فرایندهای مختلف فیلتر شدن براساس نیروی محرکه فشار آورده شده است [۳]. در ادامه به طور خلاصه در مورد هر یک از فرایندهای غشایی براساس نیروی محرکه فشار توضیح داده خواهد شد:

1. Active or Passive
2. Dip – coating
3. Interfacial polymerizational
4. In – situ polymerization
5. Plasma polymerization
6. Membrane filtration



شکل ۱-۱: فرایندهای مختلف فیلتر شدن با غشا [۳]

هنگامی که اندازه ذرات از ۱۰۰ نانومتر بیشتر باشد، می‌توان از غشایی استفاده نمود که ساختار نسبتاً بازی دارد. نیروی مقاومت هیدرولیکی در این نوع غشا کم است و نیروی محرکه کمی (فشار هیدرولیکی پایین) نیز برای داشتن فلاکس بالا نیاز دارد. این فرایند غشایی میکروفیلتر شدن نامیده می‌شود [۱۱]. این نوع غشاها بیشتر در صنایع غذایی و بیولوژیکی برای جدا کردن ذرات معلق در سوسپانسیون‌ها و باکتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

برای جداسازی مولکول‌ها با وزن مولکولی 10^4 تا 10^6 در یک محلول آبی، لازم است ساختار غشا متراکم‌تر بوده و بنابراین مقاومت هیدرودینامیکی افزایش می‌یابد. در این حالت فشار کاربردی از فرایند میکروفیلتر شدن بیشتر است. به این فرایند غشایی اولترافیلتر شدن گفته می‌شود [۱۱]. کاربردهای اصلی این فرایند عبارتند از: تصفیه و ضد عفونی کردن آب‌های آشامیدنی، تغلیظ پروتئین‌های شیر، جداسازی امولسیون‌های آب و روغن، تصفیه حمام‌های رنگی با کمک الکتروفورز [۳].

نانو فیلتر شدن نیز مانند اسمز معکوس هنگامی کاربرد دارد که نیاز باشد ذراتی با وزن مولکولی کم مانند نمک‌های معدنی یا مولکول‌های کوچک آلی مانند گلوکز از حلال جدا شوند. در حقیقت نانو فیلتر شدن و اسمز معکوس می‌توانند به عنوان حد واسط غشاهای متخلخل (میکرو و اولترافیلتر شدن) و کاملاً متراکم غیرمتخلخل (که در جداسازی گازها استفاده می‌شوند) معرفی شوند. در این جا به دلیل مقاومت بالاتر غشا فشار بیشتری نیز باید اعمال شود تا مقدار مشابهی از مایع از غشا عبور کند [۱۱].

جداسازی ترکیبات با وزن مولکولی کم که تقریباً یک اندازه هستند نیز امکان‌پذیر است. در این جا یک غشای نامتقارن بسیار متراکم استفاده می‌شود که نیروی مقاومت هیدرودینامیکی بسیار بالایی را نتیجه می‌دهد. این فرایند اسمز معکوس نامیده می‌شود [۱۱]. کاربردهای صنعتی اسمز معکوس که به تصفیه آب‌ها و تغلیظ سازی محلول‌ها مربوط می‌شود عبارتند از: نمک زدایی آب‌های شور و آب دریا، (مقدار نمک بین ۱ تا ۱۰ گرم به لیتر)، تهیه آب

فوق العاده خالص برای صنعت الکترونیک و صنایع داروسازی، تغلیظ آب میوه، آنتی بیوتیک، اسید آمینه‌ها، تصفیه و استفاده مجدد از آب‌های استفاده شده [۳]. در جدول ۱-۴ محدوده فشار و فلاکس هر یک از فرایندهای غشایی گفته شده آورده شده است [۱۱].

جدول ۱-۴: محدوده فشار و فلاکس هر یک از فرایندهای غشایی [۱۱]

فرایند غشایی	محدوده فشار (bar)	محدوده فلاکس ($l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
میکرو فیلتر شدن	۰/۱ - ۰/۲	>۵۰
اولترا فیلتر شدن	۱ - ۵	۱۰ - ۵۰
نانو فیلتر شدن	۵ - ۲۰	۱/۴ - ۱۲
اسمز معکوس	۱۰ - ۱۰۰	۰/۰۵ - ۱/۴

به طور کلی سه نوع روش جداسازی توسط غشاها وجود دارد:

الف) غربال مولکولی

در این روش جداسازی، فقط ترکیباتی که اندازه مولکولی آنها کوچکتر از اندازه قطر حفره‌های ترکیبات سازنده غشا (به طور معمول مواد پلیمری) است، می‌توانند از غشا عبور کنند. این نوع غشاها که تحت عنوان غشاهای منفذدار (متخلخل) معروفند، برای فرایند فیلتر شدن محلول‌های مایع - مایع یا جامد استفاده می‌شوند. بنابر تعریف آیوپاک^۱، غشاهای منفذدار را با توجه به اندازه قطر روزنه‌ها (حفره‌ها) می‌توان در سه گروه زیر تقسیم بندی کرد:

غشا با حفره کوچک^۲، قطر متوسط حفره‌ها در این نوع غشاها کمتر از ۲ نانومتر می‌باشد.

غشا با حفره متوسط^۳، قطر متوسط حفره‌ها در این نوع غشاها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد.

غشا با حفره بزرگ^۴، به طور متوسط قطر حفره‌ها در این غشاها بزرگتر از ۵۰ نانومتر است [۳].

ب) نفوذ مولکولی

1. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

2. Micro porous

3. Meso porous

4. Macro porous

در غشاهای بدون حفره یا متراکم، ساز و کار جداسازی به وسیله نفوذ مولکولی در درون فضاهای خالی موجود در ماکرومولکول‌های سازنده غشا کنترل می‌شود. غشاهای متراکم همانند مواد یکنواخت که بر حسب عملکرد مکانیکی غشا دارای ضخامتی بین ۱ تا ۳۰۰ میکرومتر می‌باشند، در نظر گرفته می‌شوند. به طور طبیعی هر چه ضخامت غشا بیشتر شود، موجب کاهش نفوذ پذیری حلال در غشا می‌شود. در چنین غشاهایی، نسبت مناطق بی نظم (آمورف) به مناطق منظم (بلوری) تأثیر بسزایی در عملکرد غشا خواهد داشت. انتقال مولکول و به دنبال آن گزینش پذیری، ناشی از عملکرد پدیده نفوذ است که در آن برهم کنش‌های حلال - پلیمر و حل شده - پلیمر نقش اساسی را بازی می‌کند. این غشاهای بدون حفره در اغلب موارد برای تصفیه گاز و یا در فرایند اسمز معکوس مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

(ج) اختلاف بار یونی (شارژ یونی)

در نهایت به نوع سوم از روش‌های جداسازی که بیشتر در غشاهای نوع تعویض یونی دیده می‌شود، اشاره می‌گردد. در این جا ساز و کار برحسب بار یونی مولکول در محلول و دانسیته بار یونی موجود در سطح غشا، عمل جداسازی کنترل و هدایت می‌شود [۳].

هنگامی که محلول شامل ذرات حل شونده باشد، دبی جریان خروجی از غشا در اثر گذشت زمان کاهش می‌یابد. این کاهش ممکن است نتیجه چندین پدیده ناخواسته باشد که به ویژگی‌ها و مشخصات خود غشا و یا محلول بستگی دارد. یکی از این عوامل، تجمع مواد در همسایگی غشا بوده که به دو صورت زیر می‌توان آن را توصیف نمود:

- تشکیل یک لایه مایع در همسایگی سطح غشا، به علت پلاریزه شدن غلظت به وسیله ذرات حل شونده.
- تشکیل یک لایه جامد به دلیل رسوب مواد [۳].

هنگامی که به محلول متشکل از حلال و حل شونده فشار اعمال می‌گردد، ماده حل شده به صورت جزئی توسط غشا نگه داشته می‌شود در حالی که حلال از غشا عبور می‌کند. بنابراین غشا میزان نگهداری مشخصی را برای ماده حل شده دارد. این موضوع سبب می‌شود غلظت ماده حل شده در محلول عبور کرده از غشا، کمتر از محلول خوراک شود. ماده حل شونده نگه داشته شده می‌تواند بر روی سطح غشا تجمع کند و به تدریج به غلظت آن افزوده شود. این گونه افزایش غلظت سبب برگشت انتشاری جریان به درون محلول خوراک می‌گردد. اما بعد از مدت زمانی به حالت

پایدار می‌رسد و بین جریان ماده حل شده‌ای که به سمت سطح غشا حرکت می‌کند با میزان جریان برگشتی از سطح غشا به درون خوراک به علاوه جریان ماده حل شده که از غشا عبور می‌کند، تعادل برقرار می‌شود [۱۱].

کارایی یک غشا با پدیده پلاریزاسیون کاهش می‌یابد. عامل دیگر در کاهش بازدهی غشا، بسته شدن آن است. پدیده پلاریزاسیون فرایندی بازگشت پذیر است، اما در عمل کاهش پیوسته فلاکس با زمان مشاهده می‌شود. این کاهش پیوسته فلاکس به علت بسته شدن غشا است که ممکن است به صورت جایگیری بازگشت ناپذیر ذرات نگه داشته شده (کلوئیدها، امولسیون‌ها، سوسپانسیون‌ها، ماکرو مولکول‌ها، نمک‌ها و ...) تعریف شود. بسته شدن غشا می‌تواند به فرم‌های جذب، بسته شدن حفره‌ها، رسوب و تشکیل کیک صورت گیرد [۳].

در اصطلاح الیافی با قطر کمتر از ۱ میکرومتر عموماً در دسته نانوالیاف طبقه بندی می‌شوند [۱۲]. هنگامی که قطر الیاف از حد میکرو به نانومتر کاهش می‌یابد (از $100 - 10 \mu m$ به $1000 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3} \mu m$) خواص منحصر به فردی پیدا می‌کنند. از جمله این خواص نسبت سطح به حجم بسیار بالا (که این نسبت برای نانوالیاف می‌تواند نسبت به میکروالیاف تا 10^3 برابر باشد)، انعطاف پذیری زیاد و امکان عاملدار نمودن سطح آنها در مقیاس نانو و نیز خواص مکانیکی عالی (سختی و استحکام کششی) نسبت به سایر مواد می‌باشد. این خواص ممتاز، نانوالیاف پلیمری را انتخاب مناسبی جهت بسیاری از کاربردهای مهم ساخته است [۱۳]. روش‌های مختلفی مانند کشش، سنتز در قالب، جداسازی فاز، خودگردآوری، الکتروریسی و ... برای تولید نانوالیاف پلیمری به کار رفته‌اند. در این میان الکتروریسی تنها روشی است که می‌توان به وسیله آن نانوالیاف منفرد و ممتد را با سرعت بالا تولید نمود. به همین سبب در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققین به این فناوری معطوف شده است. الکتروریسی روشی ساده و مؤثر برای تولید الیاف پلیمری فوق العاده ظریف و ممتد با قطری در حدود چند میکرومتر تا چند صد نانومتر است که بر استفاده از نیروهای الکترواستاتیکی تکیه دارد.

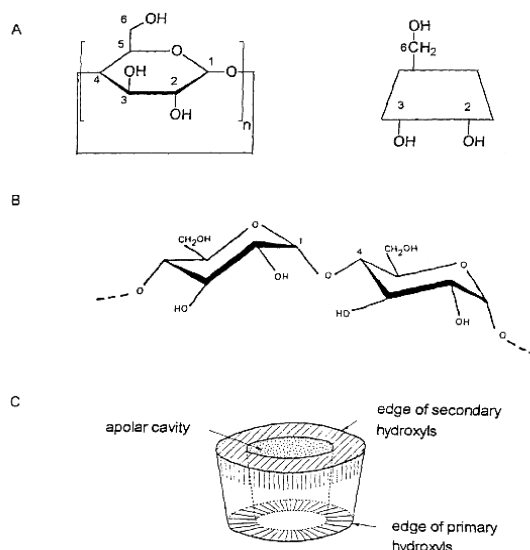
نانوالیاف یا نانو لایه‌هایی که توسط فرایند الکتروریسی تولید می‌شوند خواص قابل توجهی از جمله نسبت مساحت سطح به حجم بالا، منافذ در محدوده نانو، وزن پایه کم، اتصال درونی منافذ و فعال بودن شیمیایی در ابعاد نانو دارند. بنابراین غشاهای تهیه شده از نانوالیاف کاربردهای زیادی در صنایع مختلف مانند نساجی، کامپوزیت‌ها، سنسورها و بیوتکنولوژی یافته‌اند. به ویژه از این گونه غشاها به خاطر تخلخل بسیار زیاد و منافذ به هم پیوسته، به طور گسترده در

فیلتر شدن هوا و مایعات استفاده می‌شود. از جمله ویژگی‌های ساختاری این غشاها ضخامت، قطر نانوالیاف، تخلخل، اندازه منافذ و ضریب انحنا (که شاخصی است برای هندسه و اتصال درونی منافذ) می‌باشد [۱۴].

۱

سیکلودکسترین‌ها الیگوساکاریدهای حلقوی هستند که حاوی شش تا دوازده واحد گلوکوزی می‌باشند. واحدهای گلوکوزی به فرم صندلی از طریق پیوندهای (۴ و ۱)- α گلوکوزیدی به یکدیگر متصل می‌باشند تا یک ساختار حلقوی ایجاد نمایند [۱۵].

این ماکروسیکلیک‌های طبیعی از عملکرد آنزیم CG Tase بر روی نشاسته حاصل می‌شوند. این مواد گروه‌های هیدروکسیل زیادی دارند، بنابراین تصور می‌شود که باید کاملاً قطبی باشند ولی با توجه به ساختار فضایی خاصی که اختیار می‌کنند ویژگی‌های منحصر به فردی دارند. در نتیجه جهت‌گیری فضایی گروه گلوکوپیرانوز واقع در C_1 ، همه گروه‌های هیدروکسیل نوع اول در سمت دیگر این مخروط ناقص هستند. گروه‌های هیدروکسیل نوع اول (واقع در کربن C_6) که در سمت بسته‌تر مخروط ناقص قرار گرفته‌اند می‌توانند آزادانه چرخش کنند و حفره را ببندند، اما گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم (واقع در کربن C_2 و C_3) که در سمت بازتر قرار دارند، نسبتاً محکم نگه داشته شده‌اند. در شکل ۱-۲ ساختار سیکلودکسترین آورده شده است [۱۵].

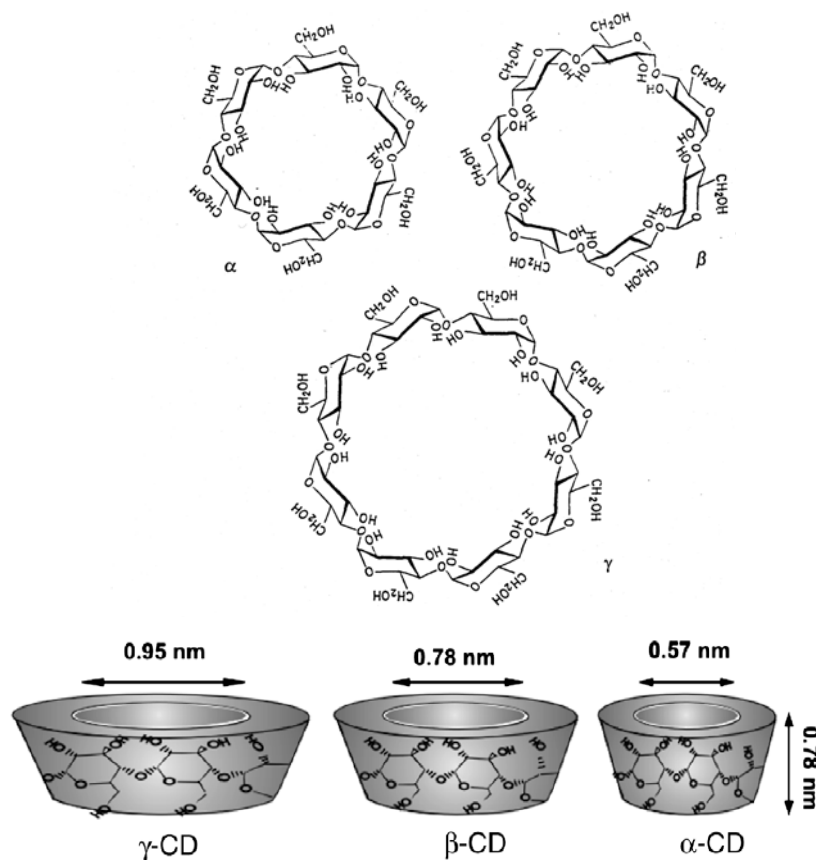


شکل ۱-۲: الف) ساختار سیکلودکسترین ب) شماتیک دو واحد گلوکوپیرانوز که از طریق پیوندهای (۴ و ۱)- α گلوکوزیدی به یکدیگر

متصل شده‌اند ج) ساختار حفره‌ای سیکلودکسترین [۱۵]

درون حفره سیکلودکسترین با حلقه‌ای از اتم‌های هیدروژن متصل به کربن C₅ و اتم‌های اکسیژن گلوکزیدی و سایر هیدروژن‌های قرار گرفته بر روی کربن C₃، احاطه شده است، بنابراین درون حفره نسبتاً آب‌گریز می‌باشد (حفره ناقطبی) و پل‌های اکسیژنی گلوکزیدی چگالی الکترونی بالایی را ایجاد می‌نمایند. چون همه گروه‌های هیدروکسیل در سمت بیرونی مولکول قرار گرفته‌اند، سطح بیرونی حفره آب دوست است [۱۵]. از این رو سیکلودکسترین با عنوان میکرو محیط ناهمگن توصیف می‌شود. در نتیجه این حفره آب‌گریز، سیکلودکسترین‌ها می‌توانند با گستره وسیعی از مولکول‌های آب‌گریز، کمپلکس‌های درهم‌جای تشکیل دهند [۱۶].

سیکلودکسترین‌های با کمتر از ۶ واحد گلوکزی به دلیل مشکلات فضایی نمی‌توانند شکل بگیرند و هم‌چنان ناشناخته‌اند. سیکلودکسترین‌هایی با بیش از ۱۲ واحد گلوکزی شناخته شده‌اند اما تنها سه تای اول همولوگ آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. سه تا از کوچکترین سیکلودکسترین‌ها، آلفاسیکلودکسترین (cyclohexaamylose) بتاسیکلودکسترین (cycloheptaamylose) و گاماسیکلودکسترین (cyclooctaamylose) هستند که به ترتیب شامل شش، هفت و هشت واحد گلوکزیدی می‌باشند. ابعاد این سه همولوگ در شکل ۱-۳ آورده شده است [۱۵].



شکل ۱-۳: ابعاد سیکلودکسترین‌ها [۱۷]

همان‌طور که گفته شد همولوگ‌های بزرگ‌تر نیز وجود دارند اما تولید و خالص‌سازی آن‌ها در مقیاس صنعتی مشکل است. در جدیدترین مقاله اندو^۱ و همکارانش جداسازی، خالص‌سازی و مشخصه‌یابی cyclomaltodecaose و cyclomaltoundecaose و cyclomaltotridecaose که به ترتیب حاوی ۱۰، ۱۱ و ۱۳ واحد گلوکزیدی هستند را گزارش داده‌اند [۱۵].

اولین گزارش در مورد سیکلودکسترین‌ها توسط دانشمند فرانسوی در سال ۱۸۹۱ منتشر شد. ویلیه^۲ برای اولین بار سیکلودکسترین‌ها را در حین احیای دکسترین‌ها توسط باکتری باسیلوس آمیلو باکتر^۳ به صورت مقدار اندکی مواد بلوری بدست آورد. او در گزارش خود آورده است، "... کربوهیدراتی با مقدار بسیار کم (حدود ۳ g/kg نشاسته) که بعد از چند هفته ماندن در الکل دکسترین‌ها از آن رسوب داده شده بودند، بلورهای درخشان و زیبایی پدید آورد که ترکیب آن‌ها به وسیله فرمول چندگانه $(C_6H_{10}O_5).3H_2O$ ارائه می‌شود" [۱۶].

به نظر می‌رسید که این ماده نسبت به هیدرولیز اسیدی مقاوم است. نتایج آزمایش‌های او نشان دادند که این ماده یک دکسترین است. ویلیه محصول بلوری خود را سلولزین^۴ نامید. امروزه می‌دانیم ویلیه هر دوی آلفا و بتاسیکلودکسترین را با هم تشخیص داده است [۱۸]. (در مرجع دیگر آورده شده است که ویلیه احتمالاً از کشت ناخالصی استفاده نموده است [۱۶]).

میکروبیولوژیست استرالیایی، فرانز شاردینگر^۵ در یک مرکز مطالعه و تحقیق بر روی غذا کار می‌کرد و بر روی باکتری‌های زیادی که سبب ضایع شدن مواد غذایی از جمله نشاسته می‌شوند، مطالعه می‌نمود. در سال ۱۹۰۳ او مقاله‌ای منتشر نمود که دو ترکیب بلوری A و B در آن توصیف می‌شدند. این دو ماده از هضم باکتریایی نشاسته سیب زمینی جدا شده بودند. او تنها می‌توانست مقادیر بسیار کمی از ماده A را جدا کند اما مقادیر زیادی از ماده B که به عنوان دکسترین ویلیه شناخته شده بود را جدا ساخته بود [۱۸].

در سال ۱۹۰۴ او موجود زنده دیگری را جداسازی نمود که قادر به تولید استون و اتیل الکل از شکر و نشاسته موجود در گیاهان بود. در سال ۱۹۱۱، شاردینگر توصیف نمود باکتری شناخته شده از نژاد باسیلوس ماسران^۶ است که

-
1. Endo
 2. Villiers
 3. Bacillus amylobacter
 4. Cellulosine
 5. Franz Schardinger
 6. Bacillus macerans

می‌تواند مقادیر زیادی (۳۰ - ۲۵٪) دکسترین بلوری از نشاسته تهیه کند. او محصولات بلوری خود را آلفا دکسترین بلوری شده و بتا دکسترین بلوری شده^۱ نامید [۱۸]. بعداً او نشان داد این مواد از نشاسته بدست آمده از منابع مختلف مانند سیب زمینی، برنج و گندم هم می‌توانند تهیه شوند. هم چنین شکل گرفتن آن‌ها را به نوع باکتری که آن‌ها را هضم می‌کند نسبت داد [۱۸].

در آن زمان ساختار این ترکیبات هم چنان غیرقطعی بود. اما در سال ۱۹۴۲ ساختار آلفا و بتاسیکلودکسترین با کریستالوگرافی اشعه ایکس تشخیص داده شد. ساختار گاماسیکلودکسترین که در سال ۱۹۳۵ توسط ژاکوبی و فرودنبرگ^۲ کشف شده بود نیز توسط اشعه ایکس مشخص شد. این دو دانشمند سپس پیشنهاد دادند که سیکلودکسترین‌های بزرگ‌تر نیز می‌توانند وجود داشته باشند. این موضوع بعداً توسط فرنچ^۳ و همکارانش منتفی شد. تا اواسط ۱۹۸۰ وجود سیکلودکسترین‌ها با طول حلقه بزرگ نفی می‌شد، زیرا در خالص‌سازی و تهیه آن‌ها برای درصد تولید معقول مشکلاتی وجود داشت. به هر حال امروزه می‌دانیم سیکلودکسترین‌ها با ۶ تا ۱۲ واحد گلوکزی وجود دارند [۱۶، ۱۸].

در سال ۱۹۵۴، دانشمندی به نام کرامر^۴ در کتاب خود به نام *Einschlussverbindungen*، ویژگی‌های ساختاری اصلی و خواص شیمی فیزیکی آلفا، بتا و گاماسیکلودکسترین مانند ساختمان شیمیایی، اندازه حفره، حلالیت، واکنش پذیری، توانایی تشکیل کمپلکس و اثر آن بر پایداری شیمیایی مولکول‌های مهمان را بیان نمود. در آن زمان می‌دانستند سیکلودکسترین‌ها می‌توانند هم اثر پایدارکنندگی و هم ناپایدارکنندگی بر مولکول‌های ناپایدار داشته باشند و نیز می‌توانند ترکیبات نامحلول در آب را محلول سازند [۱۸].

عمل کردن نشاسته با آمیلاز حاصل از باسیلوس ماسران، مخلوطی از α (۶۰٪)، β (۲۰٪) و γ (۲۰٪) همراه با مقادیر بسیار کمی از سیکلودکسترین‌هایی با بیش از ۸ واحد گلوکزی می‌دهد. خالص‌سازی مخلوط مشکل است و حاوی سیکلودکسترین‌های خطی و شاخه‌دار و مقادیری از پروتئین‌ها و سایر ناخالصی‌هاست. پیشرفت‌های بیولوژیک که در سال ۱۹۷۰ صورت گرفت، بهبودهای شگرفی در تولید آن‌ها را نتیجه داد. مهندسی ژنتیک انواع مختلفی از CG Tase را تولید نمود که بسیار فعال بوده و در تولید α ، β و γ سیکلودکسترین نسبت به آنزیم‌های دیگری که قبلاً استفاده می‌شدند مؤثرتر بودند.

تا سال ۱۹۸۰ کشف شده بود که نوع خاصی از آمیلاز، مبدل سیکلودکسترین گلوکزیل (CG Tase)، می‌تواند یک

1. Crystallised dextrin α , Crystallised dextrin β
2. Jacobi and Freudenberg
3. French
4. Cramer

حلقه پیچشی هلیکس پلی ساکارید را جدا کند و دو انتهای این جزء را به هم متصل نماید تا یک دکسترین حلقوی ایجاد نماید [۱۸].

در بخش قبل گفته شد، مهم ترین سیکلودکسترین ها، ۳ همولوگ اول آن ها یعنی آلفا و بتا و گاماسیکلودکسترین می باشند. مهم ترین ویژگی های آن ها در جدول ۱-۵ آورده شده است [۱۵].

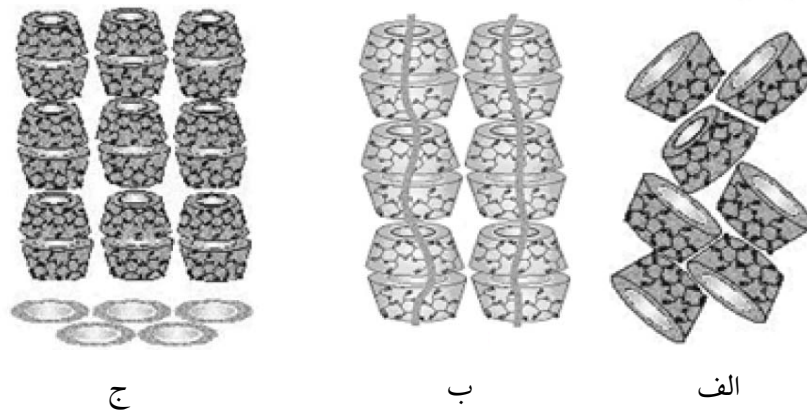
جدول ۱-۵: ویژگی های سیکلودکسترین ها [۱۵]

Cyclo-dextrin	Number of glucose units	Molecular weight (anhydrous)	Volume of cavity, Å ³ (approx.)	$[\alpha]_D^{25}$ (approx.)	Crystal forms (from water)	pK _a (25 C)	Solubility in water g/100 mL at 25 C	Crystal water wt. %	Diffusion constant at 40 C	C1'-O4-C4 angle	O4-O4' distance Å	O2-O3 distance Å
Alpha	6	972	174	+150.5±0.5	hexagonal plates	12.33	14.5	10.2	3.443	119	4.23	3.00
Beta	7	1135	262	+162.0±0.5	monoclinic parallelograms	12.20	1.85	13.2-14.5	3.223	117.7	4.39	2.86
Gamma	8	1297	427	+177.4±0.5	quadratic prisms	12.08	23.2	8.13-17.7	3.000	112.6	4.48	2.81

مطالعه سیکلودکسترین ها در محلول با مطالعه تعداد زیادی از ساختارهای بلوری همراه است. سیکلودکسترین ها با توجه به نوع و ترکیب مهمان به دو فرم اصلی بلوری می شوند: ساختار کانال^۱ و ساختار قفس^۲. این دو فرم در شکل ۱-۴ نشان داده شده اند. در ساختار بلوری قفس، حفره هر مولکول توسط مولکول های همسایه بلوکه می شود و در ساختار کانال مولکول ها با یکدیگر هم راستا شده و روی سر همدیگر بسته می شوند. بنابراین کانال های استوانه ای شکل طولی به وجود می آید. سیکلودکسترین ها زمانی این ساختار را به خود می گیرند که با زنجیر پلیمری تشکیل کمپلکس داده باشند [۱۹].

از دیگر ویژگی های سیکلودکسترین ها این است که این مواد در آب محلول هستند و حلالیت آن ها با افزایش دما افزایش می یابد. بتاسیکلودکسترین نسبت به سایر سیکلودکسترین ها کمترین حلالیت را دارد. حلالیت سیکلودکسترین ها در حلال آلی کاهش می یابد. آلفا و بتاسیکلودکسترین در متانول، اتانول، ایزوپروپانول، استون کلروفرم و تتراهیدروفوران نامحلول هستند. دی متیل فرم آمید حلال بسیار مناسبی برای آلفا و بتا سیکلودکسترین است.

1. Channel
2. Cage



شکل ۱-۴: الف) ساختار بلوری قفس (Cage) ب) ساختار بلوری کانال هنگام تشکیل کمپلکس با زنجیر بلند پلیمری ج) ساختار بلوری

کانال (Channel) [۲۰]

یک ویژگی مهم دیگر همه سیکلودکسترین‌ها، کایرال بودن آن‌ها به دلیل واحدهای α -D-glucopyranose است. هر واحد گلوکوزی حاوی پنج مرکز کایرال و دو گروه هیدروکسیل نوع دوم در ابتدای حفره است که پیوند هیدروژنی را باعث می‌شود. بنابراین ترکیب فرایند کمپلکس درهم‌جای و مراکز کایرال برای مولکول‌های سیکلودکسترین، گزینش‌پذیری انانتیومرها را باعث می‌شود [۱۵].

برای افزایش زمینه‌های کاربرد سیکلودکسترین‌ها، تعدادی از سیکلودکسترین‌ها اصلاح شده و مشتق آن‌ها تهیه شد. واکنش‌پذیری سیکلودکسترین‌ها و چندعاملی بودنشان اجازه می‌دهد مشتقاتی از آن‌ها تهیه شود که خواص آن‌ها با سیکلودکسترین‌های خالص متفاوت است. گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت ۲، ۳ و ۶ در واحد گلوکز برای اصلاح خواص سیکلودکسترین در دسترس هستند. بدون آنکه حفره آن تخریب گردد می‌توان سیکلودکسترین را اصلاح نمود. برای مثال مولکول بتاسیکلودکسترین حاوی ۲۱ گروه هیدروکسیل است که می‌تواند به صورت شیمیایی اصلاح گردد. OH متصل به کربن ۶ فعال‌تر است و C_3-OH کمترین فعالیت را دارد. این موضوع اجازه تهیه گروه‌های متعددی از مشتقات سیکلودکسترین را می‌دهد:

Methylated-CD (دی، تری و مشتقات تصادفی)، hydroxyalkylated (گروه‌های hydroxyethyl و hydroxypropyl)، Carboxyalkylated (گروه Carboxymethyl)، acetylated و aminoalkylated (گروه diethylaminoethyl)، مشتقات اتری یا سیکلودکسترین‌های شاخه‌دار، سیکلودکسترین‌های تک، دو یا چند عاملی نیز سنتز شده‌اند. گروه‌های متنوعی (آمینو، آلکیل، آلکوکسی، فسفات، سولفونات، توسیلات، ایمیدازولیل و آمونیوم) به سیکلودکسترین‌ها متصل شده‌اند که این گروه‌ها از اتصال مستقیم به حلقه سیکلودکسترین حاصل گشته‌اند. تعدادی از دی‌مرها، پلیمرها و کوپلیمرها به فرم پودر، ژل، رزین یا دانه سنتز شده‌اند. این مواد و این گونه