



## بررسی ریخت شناسی نانوالیاف سلولز استات در سیستم‌های حلال تک و چند جزئی جهت تولید نانوحامل‌های سیکلودکسترین

بهروز قرآنی<sup>\*</sup>، بهاره عمادزاده

استادیار، گروه نانوفناوری مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد

(تاریخ دریافت: 96/3/7، تاریخ بازنگری: 96/5/6، تاریخ پذیرش: 96/5/16)

### چکیده

ویژگی‌های مثبت نانوالیاف از جمله نسبت سطح به حجم بالا، انعطاف پذیری مطلوب در گروه‌های عاملی سطحی و عملکرد مناسب مکانیکی، همراه با جایدگی سیکلودکسترین‌ها می‌تواند زمینه لازم را برای ایجاد تولید نانوحامل‌های غذا دارویی مناسب فراهم سازد. الکتروریسی روشی مناسب برای تولید نانوالیاف است که به دلیل سهولت اجرا و عدم استفاده از فرایند حرارتی به‌عنوان یکی از مطلوب‌ترین انتخاب‌ها در این خصوص شناخته می‌شود. عوامل مختلفی در تولید الیاف مناسب با استفاده از روش الکتروریسی مؤثر هستند که یکی از مهم‌ترین آن‌ها انتخاب حلال مناسب است. در بررسی حاضر، شرایط انتخاب حلال مطلوب جهت رسیدن پلیمر سلولز استات به همراه سیکلودکسترین، از طریق بررسی اثر سیستم حلال‌های تک جزئی دی متیل استامید، دی متیل فرم آمید و ترکیبات دوتایی آن‌ها با استن شامل استن:دی متیل استامید (2:1)، استن:دی متیل استامید (1:2)، استن:دی متیل فرم آمید (2:1) و استن:دی متیل فرم آمید (1:2) بر ریخت شناسی و اندازه قطر الیاف مورد مطالعه قرار گرفته است. جایگیری سیکلودکسترین درون ساختار نانوالیاف با استفاده از تکنیک طیف جذبی فنل فتالین به تنهایی و در مجاورت محلول آبی سیکلودکسترین بررسی شد. نتایج نشان داد رفتار رئولوژیکی محلول‌های پلیمری در سیستم حلال دوتایی استن-دی متیل فرم آمید، غیرنیوتنی از نوع شبه پلاستیک می‌باشد. استفاده از سیستم حلال دوتایی استن-دی متیل فرم آمید (1:2)، غلظت 20 (%w/v) محلول سلولز استات و 2 (%w/v) سیکلودکسترین، تحت فرایند ریسندگی ولتاژ (25 kV)، دبی جریان (1/5 mL/hr) و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده (150 mm)، شرایط مطلوب برای تولید نانوحامل‌های خوراکی سیکلودکسترین می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سلولز استات، سیکلودکسترین، الکتروریسی، نانوحامل.

<sup>\*</sup> نویسنده مسئول: b.ghorani@rifst.ac.ir

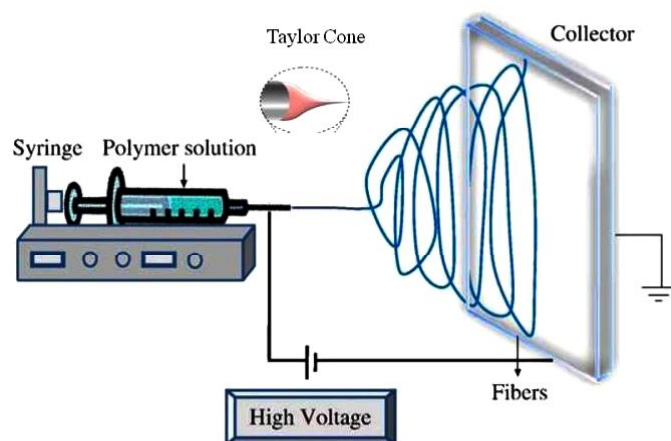
## 1- مقدمه

است (شکل 1). با اعمال نیرو به پیستون سرنگ حاوی سیال پلیمری و توسط حرکت خطی اهرم پمپ سرنگ، سیال با نرخ ثابت و مشخصی (به‌طور معمول 0/1-5 mL/h) پمپ شده و قطره‌ای در نوک سوزن سرنگ تشکیل می‌دهد. سوزن که از جنس فلز و هادی جریان الکتریکی است به یک منبع ولتاژ بالا (به‌طور معمول 5-50 kV) متصل است و لذا می‌تواند جریان الکتریکی را به قطره پلیمری انتقال دهد. به این ترتیب بارهای همنام روی سطح قطره تجمع کرده و یکدیگر را دفع می‌کنند. حال اگر این نیروی الکترو استاتیکی بر نیروی کشش سطحی قطره پلیمری غلبه کند، قطره کشیده شده و به شکل مخروطی موسوم به مخروط تیلور در می‌آید [5، 6].

پارامترهایی که در تبدیل محلول‌های پلیمری به نانو الیاف از طریق الکتروریسی مؤثر هستند و ریخت شناسی<sup>1</sup> سطح نانو الیاف، قطر و سایر مشخصات آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند را می‌توان به دو دسته پارامترهای مرتبط با محلول پلیمری و عوامل دستگاهی تقسیم کرد به طوری که همه عوامل به‌طور هم‌زمان بر روی هم اثر متقابلی را نشان می‌دهند [7]. توانایی لیف شدن انواع پلیمرها تحت تأثیر هر کدام از پارامترهای فوق قرار می‌گیرد به طوری که اگر شرایط بهینه ایجاد نشود، هیچ نوع لیفی به‌دست نمی‌آید؛ یا الیاف به‌دست آمده از نظر ریخت شناسی ناهنجار خواهند بود و تشکیل مهره<sup>2</sup> را خواهند داد [8، 9]. بنابراین پیدا کردن یک نقطه بهینه که قادر به تولید الیاف بدون نقص با قطری قابل قبول باشد لازم و ضروری است.

نانو فناوری در سال‌های اخیر توانسته است خود را به‌عنوان یکی از زمینه‌های پژوهشی-کاربردی پیشرفته در سطح دنیا عرضه نماید و در این راستا، تحقیقات بسیاری جهت دستیابی به کاربردهای جدیدتر نانوفناوری در صنعت غذا صورت گرفته است. در این میان، تولید سازه‌های نانولیفی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است [1]. زمانی که قطر الیاف پلیمری از میکرومتر به نانومتر کاهش پیدا می‌کند، خصوصیات جالب توجهی در آن‌ها ظاهر می‌شود که از آن جمله می‌توان به بزرگ‌تر شدن نسبت سطح به حجم، افزایش قابلیت انعطاف‌پذیری در گروه‌های عاملی سطحی و عملکرد مکانیکی عالی مانند سختی و قدرت کشسانی اشاره نمود [2]. نانوالیاف را می‌توان به روش‌های مختلفی از جمله کشش، سنتز قالبی، خود آرایی، جداسازی فازی و الکتروریسی تولید نمود که در این میان الکتروریسی، نسبت به دیگر فرایندها، ارزان‌تر و ساده‌تر بوده و قابل فهم‌ترین روش برای تولید نانو الیاف می‌باشد [3].

مبنای الکتروریسی، استفاده از نیروی کششی میدان الکتریکی بین قطره معلق محلول یا مذاب در نوک سوزن و صفحه جمع کننده است. زمانی که شدت میدان الکتریکی بر کشش سطحی محلول پلیمری غلبه پیدا می‌کند، جریان جت گونه‌ای از سطح قطره خارج شده و به سمت صفحه هدف حرکت می‌کند و الیاف به‌صورت لایه‌ای بی‌یافت شکل می‌گیرند [4]. به‌طور کلی دستگاه الکتروریسی از چهار بخش شامل منبع تغذیه ولتاژ، پمپ سرنگ، سر سوزن و جمع کننده تشکیل شده



شکل (1) نمایی از دستگاه الکتروریسی

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning process.

1. Morphology  
2. Beads

در بیش تر محلول های آلی به خاطر ساختار شیمیایی ویژه خود می باشد، به همین دلیل سلولز استات که نوع استیله شده سلولز می باشد، در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد [16]. بررسی تحقیقات انجام شده پیشین نشان می دهد که در الکتروریسی الیاف سلولزی بیش تر محققین بر روی قابلیت اسفاده از این الیاف در مصارف پزشکی و درمانی به ویژه حامل های دارویی متمرکز بوده اند [21-17].

الیاف الکتروریسی شده حاوی نانوحامل های سیکلودکسترینی، به دلیل دارا بودن نسبت زیاد سطح به حجم، تمایل دارند که برهمکنشی قوی با محیط اطراف خود داشته باشند. علاوه بر این، با استفاده از ایجاد حفره های ویژه بر روی الیاف نانو سلولزی امکان استفاده از این ساختارهای نوین، در تولید سیستم های نوین فیلتراسیون، به دام انداختن ویروس های مختلف، تثبیت آنزیم ها، ریزپوشانی و رهایش کنترل شده ترکیبات زیست فعال و بسته بندی فعال و هوشمند فراهم می شود [22]. این شبکه پلیمری-کامپوزیتی می تواند به عنوان سیستم حامل نوین برای انتقال ترکیبات زیست فعال درون غذاها و انکپسولاسیون ترکیبات حساس عمل کند. اما همان طور که ذکر شد، نکته مهم در اجرای یک فرایند الکتروریسی بهینه، دستیابی به لیف هایی عاری از مهره و غیرآمورف می باشد تا امکان استفاده از نانوحامل های سیکلودکسترینی وجود داشته باشد. لذا در این مقاله به بررسی ریخت شناسی نانوالیاف سلولز استات در سیستم های حلال تک و چند جزئی جهت تولید نانوحامل های خوراکی سیکلودکسترین می پردازیم تا بهترین نوع حلال و شرایط ایده آل برای تولید آن ها معرفی گردد.

## 2- مواد و روش ها

### 2-1- مواد

پلیمرهای سلولز استات و بتا سیکلودکسترین به طور مستقیم از شرکت سیگما آلد ریچ استرالیا تهیه گردیدند. حلال های استن، ان ان دی متیل استامید، دی متیل فرم آمید و دیگر مواد شیمیایی از جمله شناساگر فنل فتالین با درجه آزمایشگاهی از شرکت سیگما خریداری شدند. تیوب های الکتروریسی نیز از شرکت ویگون ساخت کشور فرانسه خریداری گردیدند. برای شستشو و تهیه محلول های ردیابی

اما نکته قابل توجه این که ریخت شناسی نانو الیاف ارتباط مستقیمی با حلال های مورد استفاده دارد به طوری که یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر روی عملیات الکتروریسی، انتخاب نوع حلال می باشد. این پارامتر معیاری است از این که حلال چه مقدار از بار الکتریکی را می تواند در خود نگه دارد [10]. وان ناتنگ و همکاران نشان دادند که چگالی رشته های تولید شده و همچنین میزان مهره ها بر روی ساختار نانو الیاف، ارتباط مستقیمی با نوع حلال به کار رفته دارد [11]. ینگ و همکاران نیز اثر دی کلرومتان، اتانول، دی متیل فرم آمید و مخلوط آن ها را بر روی ریخت شناسی و ریسندگی پلی وینیل پیرولیدون بررسی نمودند. نتایج آن ها حاکی از آن بود که شکل های مختلفی از الیاف اعم از صاف تا مارپیچ، با قطرهای مختلف، از هر یک از محلول های مورد استفاده به دست آمد [12].

با توجه به ویژگی های منحصر به فرد الیاف الکتروریسی شده و همچنین ابعاد هندسی و طبیعت انعطاف پذیر نانو الیاف می توان آن ها را با دیگر ذرات نانویی از قبیل مولکول های کروی، مواد دارویی و غذایی از جمله سیکلودکسترین ها تلفیق و نانو ساختارهایی با ویژگی های جدید ایجاد نمود [13]. سیکلودکسترین ها موادی هستند که در سال های اخیر توجه زیادی به آن شده و تحقیقات بی شماری بر روی آن ها انجام شده است [14]، اما جایگذاری مستقیم آن ها در نانوالیاف سلولزی جهت تولید حامل های جاذب در مهندسی صنایع غذایی کم تر مورد توجه قرار گرفته شده است. وجود حفره در ساختار سیکلودکسترین ها ویژگی های قابل توجهی را برای آن ها ایجاد نموده است. سطح حفره داخلی با حلقه کربنی و اکسیژن اتری پوشیده شده و از این رو خاصیت آبدوستی ضعیف تری نسبت به محیط پیرامونی خود دارد. این ویژگی باعث می شود که مولکول غیرقطبی با اندازه مناسب بتوانند وارد آن شده و از طریق برهم کنش های هیدروفوبی در داخل حفره جای گیرند [15].

سلولز یک هموپلیمر خطی (دارای مونومرهای مشابه) از واحدهای  $\beta$ -D-گلیکوپیرانوزی است که با پیوندهای گلیکوزیدی 1 به 4 از طریق نیروهای واندروالس و پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی به یکدیگر متصل شده اند [16]. یکی از مشکلات اساسی سلولز نامحلول بودن و عدم ماندگاری

عملکرد دستگاه از طریق نرم افزاری برای این منظور صورت می‌پذیرد. جهت تولید و مقایسه کلیه محلول‌های پلیمری، پارامترهای دستگاهی در یک ولتاژ ثابت 25 kV، دبی جریان 1/5 mL/h و در فاصله 150 mm (فاصله سوزن تا جمع کننده) تنظیم گردید. همچنین جهت جمع آوری نانوالیاف از یک کالکتور استاتیکی به ابعاد 5×25 cm استفاده شد [24].

#### 2-4- عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور مشاهده ریز ساختار نانو الیاف تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S360 ساخت شرکت آکسفورد کشور انگلستان، استفاده شد. مقدار کمی از نمونه بر روی استاپ آلومینیومی پوشیده شده با لایه‌ای از کربن به قطر 12 mm پخش شدند. شعاعی از الکترون‌های پرشتاب با ولتاژ 20 kV به نمونه‌ها تابیده شد و تصویر بر اساس شعاع الکترونی برگشتی از نمونه‌ها به دست آمد. میانگین قطر الیاف الکترونیسی با استفاده از نرم افزار Image J 1.43 از روی میکروگراف‌های SEM با اندازه‌گیری 100 فیبر از هر تصویر، تعیین شد. میانگین داده‌ها به عنوان قطر الیاف آن تصویر در نظر گرفته شد [25، 26].

#### 2-5- آزمون‌های ویسکومتری

برای اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد مدل DV-III ULTRA ساخت کشور انگلستان و اسپسندل مدل SC4-31 استفاده شد. کلیه آزمون‌ها در دمای 20 °C، دامنه درجه برش  $10^{-3}$ -300 s<sup>-1</sup> و در دو تکرار انجام شد [23].

#### 2-6- اندازه‌گیری درصد تخلخل

برای اندازه‌گیری درصد تخلخل از تکنیک پردازش تصویر و برنامه نوشته شده به زبان متلب استفاده گردید. در این برنامه ابتدا تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی به صورت فرمت BMP ذخیره گشته و سپس به وسیله فیلتر حد آستانه به تصاویر دوتایی سیاه و سفید (صفر و یک) تبدیل شدند. درصد تخلخل هر یک از نمونه‌ها توسط رابطه ذیل محاسبه گردید [27].

سیکلودکسترین از آب یون‌زدایی شده دوبار تقطیر استفاده شد.

#### 2-2- تهیه محلول‌های الکترونیسی

بر مبنای مطالعات و تحقیقات صورت گرفته پیشین مشخص گردید که سیکلودکسترین در حلال‌های آلی همانند دی متیل فرم آمید، دی متیل استامید و آب قابل حل شدن است. به دلیل فراریت بالای استن (نقطه جوش پایین)، گرفتگی در نوک سوزن ایجاد شده و این امر سبب عدم قابلیت ریسیده شدن توسط دستگاه الکترونیسی می‌شود. با توجه به عدم حلالیت سلولز استات در آب، پیدا کردن یک حلال تک جزئی و یا محلول دوتایی مناسب که قادر به حل کردن سلولز استات و سیکلودکسترین به صورت همزمان باشد بررسی و مطالعه شد. لازم به ذکر است که سلولز استات قابلیت حل شدن در کلیه حلال‌های آلی به‌ویژه استن را داشته و در نتیجه این حلال نیز به‌عنوان یکی از حلال‌های اصلی برای ترکیب محلول دوتایی در نظر گرفته شد.

محلول‌های پلیمری سلولز استات با غلظت‌های متفاوت یا ثابت (بسته به نوع آزمایشات) در حلال‌های تک جزئی دی متیل استامید، دی متیل فرم آمید و ترکیبات دوتایی آن‌ها از جمله استن: دی متیل استامید (2:1)، دی متیل استامید: استن (2:1)، استن: دی متیل فرم آمید (2:1) و همچنین دی متیل فرم آمید: استن (2:1) جهت تغذیه به دستگاه الکترونیسی تمام خودکار تهیه گردید. جهت داشتن یک محلول یکنواخت و بدون حباب، کلیه محلول‌های پلیمری به مدت 24 ساعت پیش از تولید تهیه و تا زمان انجام عملیات ریسندگی در دمای محیط (25 °C) نگه‌داری شد [2]. مدت زمان ریسندگی برای تمامی نمونه‌ها 30 دقیقه و در دمای محیط در نظر گرفته شد [23].

#### 2-3- تولید نانوالیاف

جهت تهیه نانو الیاف از دستگاه الکترونیسی مدل RN/K شرکت نانوفناوری ساختار آسیا، ساخت کشور ایران، استفاده گردید. این دستگاه مجهز به دو سامانه مستقل تامین کننده ولتاژ بالا هر یک به میزان 34 kV با دقت 0/5 kV می‌باشد. سامانه کنترل ورود و تغییر مقدار عددی تمامی پارامترهای الکترونیسی از طریق یک صفحه لمسی صورت پذیرفته و کنترل

## 2-8- بررسی اثر سیکلودکسترین در جذب رنگی محلول فنل فتالئین

جهت بررسی اثر سیکلودکسترین در کاهش قدرت رنگی فنل فتالئین، طیف جذبی محلول قلیایی فنل فتالئین در محلول آبی سیکلودکسترین بر اساس جدول (1) تهیه گردید [29].

طیف سنج مدل CT-5700، شرکت Chromtech، هندوستان بر روی طول موج 400 nm تا 700 nm تنظیم شد و سپس تغییر جذب محلول صاف شده با استفاده از آب مقطر به عنوان مایع شاهد ثبت شد. نمودارهای طیف جذبی محلول قلیایی فنل فتالئین در محلول آبی سیکلودکسترین در غلظت‌های مختلف رسم گردید. جهت اثبات جایگذاری سیکلودکسترین در شبکه‌های الکتروریسی شده سلولز استات، از دو نمونه مختلف ریسیده شده استفاده گردید. بدین منظور 100 mg از الیاف تولید شده از دو نمونه مختلف (نمونه A، فاقد سیکلودکسترین به عنوان شاهد جهت سلولز استات و نمونه B دارای سیکلودکسترین و سلولز استات) به طور دقیق وزن گردید، از صفحات آلومینیومی کاملاً جدا شد و به مدت 4 h در 50 mL آب مقطر قرار داده شد. جهت بررسی اثر تغییرات رنگی فنل در محلول سیکلودکسترین، محلول‌های A و B به طور دقیق فیلتر، به هر کدام از آن‌ها مقدار 20 mL از محلول رنگی فنل فتالئین اضافه و از تغییرات رنگی آن‌ها عکس تهیه گردید [30].

## 3- نتایج و بحث

### 3-1- بررسی ریخت شناسی الیاف در حلال‌های مختلف تک و دو جزئی

یکی از پارامترهای مهم جهت تولید نانو الیاف، فراهم نمودن یک محلول پلیمری مطلوب با قابلیت مناسب برای انجام فرایند الکتروریسی است. در این مطالعه، از حلال‌های مناسب به صورت تکی و ترکیبی (سیستم حلال دوگانه) جهت بررسی ریخت شناسی الیاف و پیدا نمودن شرایط بهینه الکتروریسی استفاده شد. جهت بررسی ریخت شناسی الیاف سلولز استات در حلال‌های مختلف، محلول‌های پلیمری سلولز استات با یک غلظت مشخص و ثابت (16 %w/v) در حلال‌های دی متیل استامید، دی متیل فرم آمید و ترکیبات دوتایی آن‌ها به دستگاه الکتروریسی تغذیه گردیدند. انتخاب غلظت ثابت (16 %w/v) بر

$$(1) \quad P(\%) = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \times 100$$

در این رابطه، P درصد تخلخل، n تعداد پیکسل‌های سفید و N تعداد کل پیکسل‌ها (سیاه-سفید) می‌باشد. با توجه به این که اندازه‌گیری قطر الیاف توسط نرم افزارهای پردازش تصویر بسیار دقیق تر و واضح تر خواهد بود، بدین ترتیب، با توجه به این که قطر الیاف برابر با لگاریتم اندازه منافذ می‌باشد، اندازه منافذ را می‌توان به سادگی محاسبه نمود [28].

### 2-7- ردیابی مولکول‌های سیکلودکسترین در شبکه نانوالیاف

جهت ردیابی مولکول‌های سیکلودکسترین، از خاصیت بسیار جالب و ویژه جذب رنگ محلول قلیایی فنل فتالئین توسط مشتقات سیکلودکسترینی استفاده گردید. با استفاده از این روش علاوه بر ردیابی مولکول‌های سیکلودکسترین، قابلیت جذب آلاینده‌ها و پساب‌های رنگی نیز توسط مولکول‌های سیکلودکسترین نشان داده خواهد شد. اساس تئوری، بر پایه کاهش رنگ محلول قلیایی فنل فتالئین (قرمز ارغوانی) توسط مولکول‌های سیکلودکسترین می‌باشد. هنگامی که به محلول ارغوانی رنگ و قلیایی فنل فتالئین، سیکلودکسترین یا محلول آبی آن اضافه می‌گردد، به علت تشکیل یک کمپلکس فعال و اندروالسی بین سیکلودکسترین و فنل فتالئین، از میزان رنگ فنل به مقدار قابل توجهی کاسته می‌شود. این فعل و انفعالات مولکولی باعث چرخش بیش تر مولکول فنل فتالئین در اطراف مولکول‌های کربن مرکزی گشته و در نتیجه به علت اختلال در همپوشانی پیوندهای پی، از رنگ محلول فنلی کاسته می‌گردد [29]. لذا برای تهیه محلول فنل فتالئین (1٪)، ابتدا 1 g از پودر فنل در 100 mL اتانول توسط همزن مغناطیسی حل گردیده و سپس با استفاده از محلول‌های هیدروکسید سدیم (0/1 M) و دی سدیم فسفات (0/1 M) محلول قلیایی با pH=10 تشکیل گردید. جهت به دست آوردن محلول رنگی فنل فتالئین، سپس 5 mL از محلول 1٪ آن با دقت و به صورت قطره قطره به 100 mL از محلول بافر اضافه شد و جهت آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت [29].

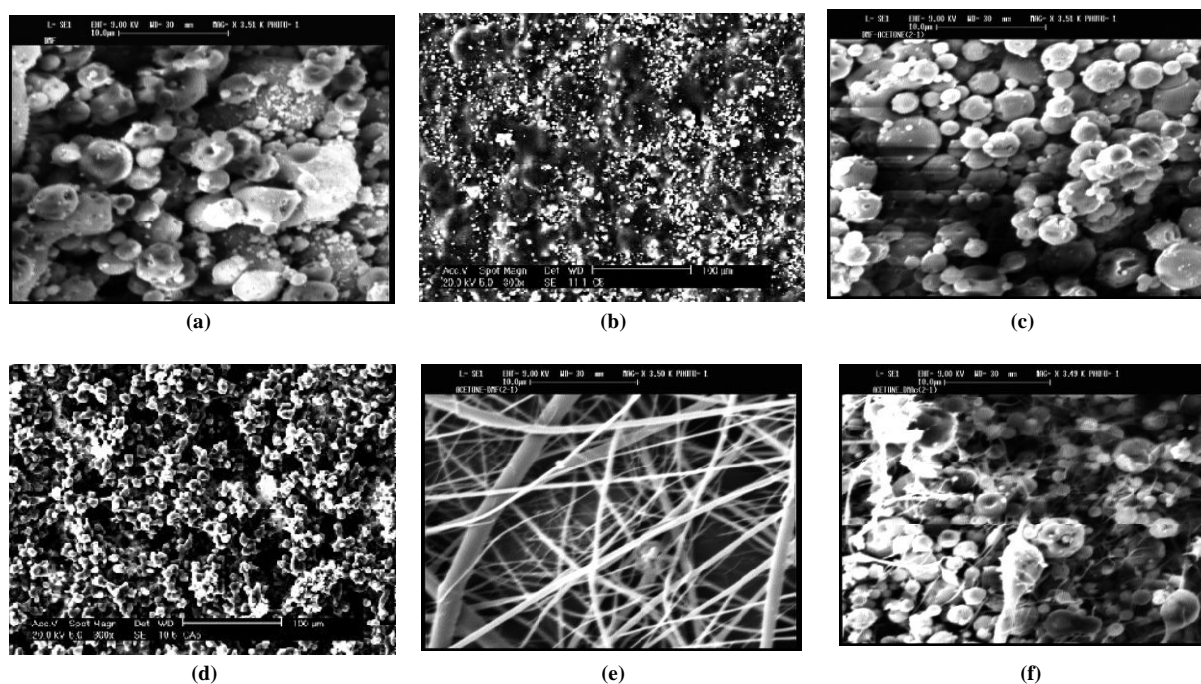
حلال‌های دی متیل فرم آمید و دی متیل استامید نسبت داد که باعث کاهش تبخیر حلال حین فرایند الکترورسی گردیده و در نتیجه الیاف تهیه شده کاملاً مهره دار و خیس جمع آوری گردیده‌اند [31].

فاکتور فلوری-هاگینز که نشان دهنده ضریب بر همکنش پلیمر-حلال می‌باشد نیز در جدول (2) نشان داده شده است. کوچک‌تر بودن این فاکتور نشان دهنده سازگاری ترمودینامیکی بیش‌تر بین حلال و پلیمر مورد نظر می‌باشد [31، 32]. در بین حلال‌های مورد اشاره، ضریب بر هم کنش دی متیل استامید با سلولز استات و سپس دی متیل فرم آمید بیش‌تر از حلال‌های دیگر بوده و به نظر می‌رسد به همین دلیل الیاف تهیه شده، در یک ولتاژ ثابت و فاصله معین کاملاً به صورت خیس جمع آوری گردیده‌اند (شکل 2، a و b).

همان‌طور که در جدول (2) مشاهده می‌گردد، خصوصیات فیزیکی استن با حلال‌های دی متیل استامید و دی متیل فرم آمید

اساس پیش تیمارهای انجام شده در نظر گرفته شد، به‌طوری که محلول‌های پلیمری که در غلظت‌های کم 10 تا 12(%w/v) تهیه شده بودند بسیار رقیق بوده و قابلیت ریسندگی را به علت کم بودن ویسکوزیته از خود نشان ندادند. ریخت شناسی الیاف تهیه شده از سلولز استات در غلظت 16 (%w/v) در شکل (2) برای سیستم‌های تک جزئی و دو تایی در بزرگنمایی 10 میکرون نشان داده شده است.

ریخت شناسی الیاف نشان داد که حلال‌های دی متیل فرم آمید و دی متیل استامید به تنهایی و به خاطر داشتن نقطه جوش بالا و عدم فراریت مناسب (جدول 2) برای الکترورسی الیاف سلولز استات مناسب نمی‌باشند؛ به‌طوری که الیاف جمع شده بر روی سطح جمع‌کننده به‌طور کامل خیس بودند (شکل 2، a و b). دلیل این موضوع را می‌توان به برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین الیاف سلولز استات و حلال دی متیل استامید و همچنین نقطه جوش بالای



**شکل (2)** تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف تهیه شده سلولز استات در غلظت 16 (%w/v) (وزنی/حجمی) از حلال‌های تک جزئی (a) دی متیل فرم آمید و (b) دی متیل استامید و محلول‌های دو تایی (c) دی متیل فرم آمید:استن (1:2)، (d) دی متیل استامید:استن (1:2)، (e) استن:دی متیل فرم آمید (1:2)، (f) استن:دی متیل استامید (1:2) در بزرگنمایی 10 میکرون، ولتاژ میدان الکتریکی (25 کیلو ولت)، دبی جریان (1/5 میلی لیتر در دقیقه) و فاصله سر سوزن تا جمع‌کننده 150 میلی متر

**Fig. 2** SEM micrographs showing the effect of individual and binary solvent systems on resulting CA electrospun fibre morphology and web structure at a polymer concentration of 16 (% w/v). Mag. (10  $\mu$ m)-3500X. (a) DMF, (b) DMAc, (c) DMF:Acetone (2:1), (d) DMAc:Acetone (2:1), (e) Acetone:DMF (2:1), (f) Acetone:DMAc (2:1). The operating voltage was 25 kV, flow rate 1.5 ml/hr and tip-to-collector distance 150 mm.

جدول (1) مقادیر جذب قرائت شده از محلول حاوی فنل فتالین و سیکلودکسترین به عنوان تابعی از غلظت سیکلودکسترین

Table 1 Absorbance values of phenolphthalein- CD solutions as a function of CD concentration

شماره نمونه	غلظت سیکلودکسترین (mg/l)	جذب در طول موج 542 nm
Sample No.	CD concentration (mg/l)	Absorbance ( $\lambda_{max}=542$ nm)
1	0	0.76912
2	0.1	0.20386
3	0.2	0.09402
4	0.3	0.05954
5	0.4	0.03911
6	0.5	0.02526

جدول (2) خصوصیات فیزیکی حلال‌های استن، دی متیل استامید و دی متیل فرم آمید [26]

Table 2 Physical properties of Acetone, DMAc and DMF solvents [26]

حلال	نقطه جوش	ویسکوزیته در درمای 25 °C	فاکتور فلوری-هاگینز	کشش سطحی
Solvent	Boiling Point (°C)	Viscosity (cP) at 25°C	Flory- Huggins parameter	Surface Tension (dyne $cm^{-1}$ )
استن Acetone	56.29	0.36	0.48	23.32
دی متیل استامید DMAc	164	2.14	0.28	32.43
دی متیل فرم آمید DMF	153	0.92	0.33	37.10

بسیار متفاوت است؛ به طوری که تفاوت چشمگیری در نقاط جوش این حلال‌ها و هم‌چنین کشش سطحی آن‌ها با یکدیگر وجود دارد. لذا برای رسیدن به یک نقطه جوش مناسب و هم‌چنین داشتن یک کشش سطحی متعادل که برای فرایند الکتروریسی ضروری است، از سیستم‌های دو تایی استن- دی متیل استامید و استن- دی متیل فرم آمید با نسبت‌های متفاوت (1:2 و 2:1) استفاده گردید و ریخت شناسی الیاف مورد بررسی قرار گرفت (شکل 2، c-f).

نتایج الکتروریسی سلولز استات در محلول‌های دو جزئی

نشان می‌دهد که در سیستم‌های دو تایی دی متیل استامید-

استن (1:2) و دی متیل فرم آلدنید - استن (1:2) الیاف کاملاً

مهره‌دار تشکیل می‌گردند (شکل 2، c و d). دلیل این موضوع

زیاد بودن کشش سطحی محلول بوده که موجب عدم تبخیر

حلال می‌گردد [33]. از سوی دیگر، با افزایش مقدار استن

در محلول‌های دو تایی استن- دی متیل استامید و استن-

دی متیل فرم آمید با نسبت (1:2) از مقدار مهره‌ها به طوری

### 3-2- جایگذاری سیکلودکسترین در شبکه الکتروریسی

شده سلولز استات با استفاده از سیستم دو تایی استن

#### - دی متیل فرم آمید

برای تعیین شرایط بهینه الکتروریسی (یخت شناسی و قطر

الیاف)، محلول‌های پلیمری مختلف از مخلوط پلیمرهای سلولز

استات و بتا سیکلودکسترین در دامنه غلظت (%w/v) 16 تا

انجام یک فرایند الکترورسی مطلوب است. رابطه میان غلظت محلول پلیمری در دامنه (w/v) 16 تا 22 و ویسکوزیته در شکل 4-b نشان داده شده است. رابطه مذکور از معادله S-Gompertz با  $R^2 = 0/92$  تبعیت می‌کند.

$$y = a e^{-e^{-k(x-x_0)}} \quad (3)$$

ضرایب ثابت معادله عبارت بودند از،  $a=2329/6$ ،  $X_0=16/74$  و  $K=0/5$ .

با افزایش غلظت محلول پلیمری از 16 تا 22 (w/v) و به دنبال آن، افزایش ویسکوزیته از 360 تا 2300 cP از تعداد مهره‌ها و الیاف ناقص به مقدار بسیار قابل توجهی کاسته شده؛ به طوری که در غلظت‌های بالا به ویژه 22٪ الیاف ایده آلی تشکیل می‌گردد (شکل 3). نانو الیاف با داشتن سطح مخصوص بالا (نسبت سطح به حجم بالا) و همچنین اندازه منافذ مناسب، از راندمان فیلتراسیون بالایی برخوردارند. در نانو الیاف رسیده شده در حلال استن: دی متیل فرم آمید (1:2) با افزایش غلظت از 16 به 22 درصد، اندازه منافذ از  $3/78$  به  $16/28 \mu\text{m}$  افزایش نشان داد که دلیل آن افزایش غلظت محلول پلیمری و در نتیجه افزایش قطر الیاف تشکیل شده می‌باشد (جدول 3).

نتایج کلی بررسی ریخت شناسی ساختار کامپوزیتی بیانگر آن است که بهترین غلظت برای تولید نانو الیاف سلولز استات جایگذاری شده با مولکول‌های سیکلودکسترین در محلول دوتایی استن-دی متیل فرم آمید (1:2)، استفاده از غلظت‌های (w/v) 20 تا 22 می‌باشد، ولی با توجه به توزیع قطری (700 - 800 nm) و ریخت شناسی الیاف (شکل 3) غلظت 20٪ جهت الکترورسی سیکلودکسترین و سلولز استات در محلول دوتایی استن-دی متیل فرم آمید (1:2) با شرایط ریسندگی ولتاژ (25 kV)، دبی جریان (1/5 mL/h) و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده (150 mm) پیشنهاد می‌گردد.

### 3-3- اثبات جایگیری مولکول‌های سیکلودکسترین در شبکه‌های پلیمری سلولز استات

جهت بررسی و اثبات جایگیری سیکلودکسترین در ساختار نانوالیاف سلولز استات، از مطالعه کاهش شدت رنگ فنل فتالین پس از عبور از الیاف تولید شده استفاده گردید. شکل (5) نمودار

تهیه گردید (جدول 3). غلظت بتا سیکلودکسترین برای کلیه محلول‌های پلیمری ثابت و برابر (w/v) 2 در نظر گرفته شد. شرایط الکترورسی با توجه به غلظت پلیمرها جهت تولید نانوالیاف برابر ولتاژ 25 kV، دبی جریان 1/5 mL/h و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده در نظر گرفته شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از نمونه‌ها جهت بررسی ریخت شناسی الیاف سلولز استات-سیکلودکسترین در محلول استن-دی متیل فرم آمید و توزیع قطری آن‌ها در شکل (3) نشان شده است. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت از 16 به 22٪ قطر الیاف از  $578/21 \pm 50 \text{ nm}$  به حدود  $1 \mu\text{m}$  افزایش یافته است. در غلظت 12٪ به علت پایین بودن ویسکوزیته (198 cP) و در غلظت 24٪ به علت ایجاد ویسکوزیته بالا (2748 cP) که حالتی شبه ژل در نمونه ایجاد کرده بود و به تبع آن مخروط تیلور تشکیل نمی‌شود، ریسیدن محلول پلیمری به هیچ عنوان ممکن نبود. در غلظت (w/v) 16 وجود مهره‌های به نسبت بزرگ پیوسته در سطح عکس‌های الکترونی کاملاً مشخص بود؛ ولی با افزایش غلظت از 16 تا 22 (w/v) از تعداد مهره‌ها کاسته شده و الیاف کاملاً بی‌نقصی در غلظت‌های بالاتر تشکیل گردید (شکل 3). مبنای الکترورسی، استفاده از نیروی کششی میدان الکتریکی بین قطره معلق محلول یا مذاب در نوک سوزن و صفحه جمع کننده است. زمانی که شدت میدان الکتریکی بر کشش سطحی محلول پلیمری غلبه پیدا می‌کند، جریان جت گونه‌ای از سطح قطره خارج شده و به سمت صفحه هدف حرکت می‌کند و الیاف به صورت لایه‌ای بی بافت شکل می‌گیرند. تعداد گره خوردگی زنجیره‌های پلیمری یکی از فاکتورهای مهمی می‌باشد که ناحیه بین جت پایدار و جت ناپایدار را به عبارت دیگر ناحیه بین تشکیل الیاف بدون نقص و مهره‌دار را تعیین می‌نماید [1، 34].

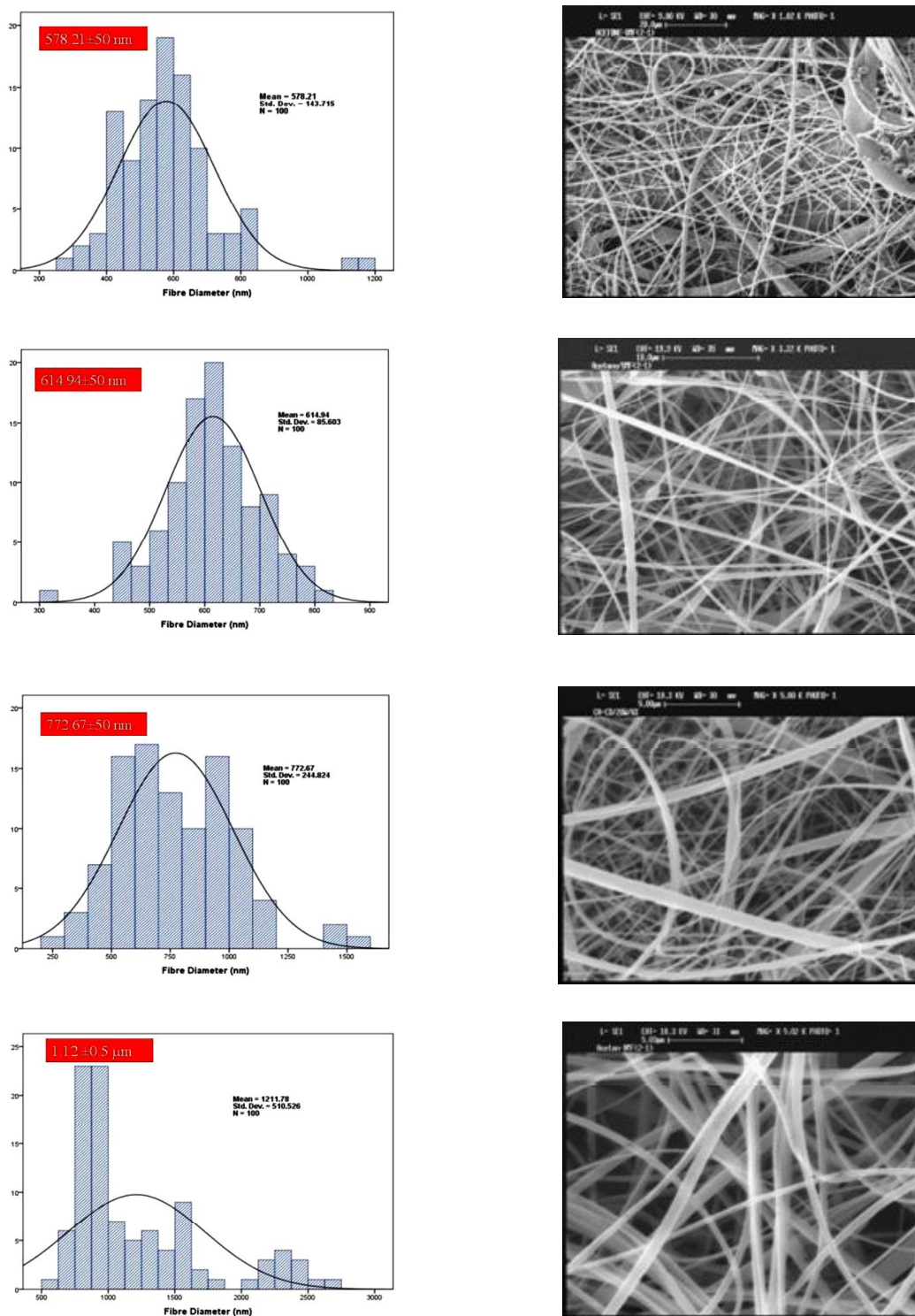
منحنی ویسکوزیته-درجه برش (شکل 4-a) نشان می‌دهد رفتار محلول‌های پلیمری در سیستم حلال دوتایی استن-دی متیل فرم آمید، غیرنیوتنی بوده و با افزایش درجه برش از گرانیروی آن‌ها کاسته می‌شود. به عبارت دیگر، رفتار یک سیال شبه پلاستیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، ویسکوزیته یکی از مهم‌ترین پارامترها در



جدول (۳) ویژگی‌های ریخت شناسی ساختار کامپوزیتی سلولز استات- سیکلوهکسترین در سیستم حلال دوانی استن : دی متیل فرم آمید با نسبت (۸:۱)

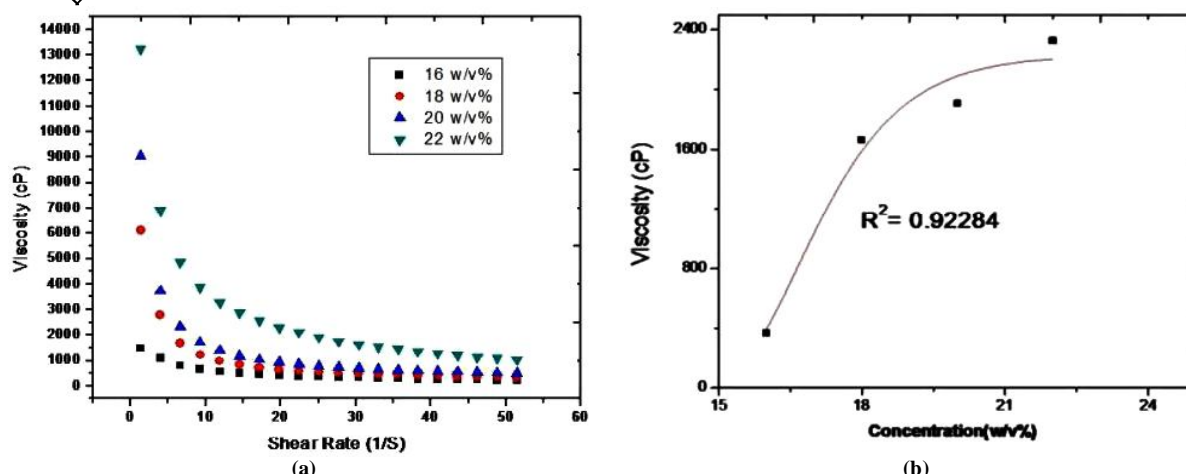
Table 3 Fibre morphology of CA-CD webs produced from binary mixed solvent system of Acetone :DMF (2:1)

شماره نمونه Sample No.	غلظت محلول الکتروریسی سلولز استات و سیکلوهکسترین Concentration of CA- CD electrospinning solution (%w/v)	قطر نانوالیاف Fibre diameter (nm)	ویسکوزیته محلول پلیمری Polymer solution viscosity (cP)	تخلخل Porosity (%)	اندازه منافذ Pore size (µm)	مشاهدات ریخت شناسی ساختار کامپوزیتی سلولز استات-سیکلوهکسترین Morphological observation of CA- CD web structure
1	12	-	198	-	-	عدم تشکیل نانوالیاف به علت کافی نبودن ویسکوزیته محلول پلیمری
2	16	578.21	367	62.94	3.78	الیاف + مهره
3	18	614.91	1664	60.59	4.12	الیاف + مهره‌های کوچک
4	20	772.67	1907	59.05	5.92	الیاف
5	22	1120	2329	57.52	16.28	الیاف
6	24	-	2748	-	-	عدم تشکیل نانوالیاف به علت تشکیل ژل



شکل (3) ریخت شناسی و توزیع قطری الیاف تولید شده سلولز استات - سیکلودکسترین در محلول‌های دو تایی استن-دی متیل فرم آمید (1:2) در غلظت‌های (w/v) 16 تا 22

Fig. 3 SEM micrographs and fibre diameter distributions of CA-CD webs produced from binary mixed solvent system of Acetone :DMF (2:1) at polymer concentrations 16-22 (%w/v).



شکل (4) (a) تغییرات ویسکوزیته در برابر درجه برش برای محلول‌های پلیمری در سیستم دوتایی استن-دی متیل فرم آمید (1:2)، (b) ارتباط بین غلظت و ویسکوزیته و منحنی ویسکوزیته

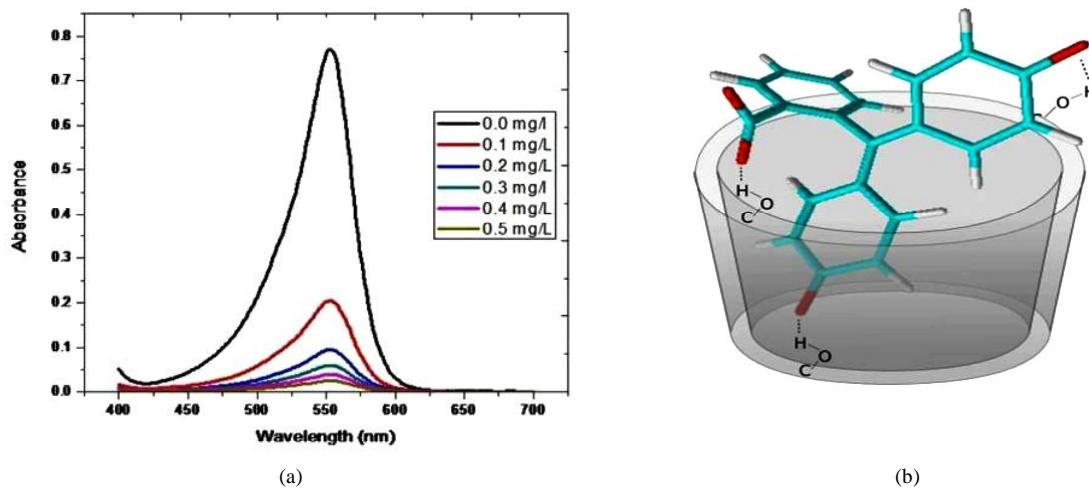
Fig. 4 (a) Viscosity changes of polymer solutions produced from the binary solvent system of Acetone:DMF (2:1) vs. shear rate, (b) Concentration vs. viscosity graph of CA polymer solutions.

#### 4- نتیجه گیری

جایگذاری مولکول‌های حفره‌دار سیکلودکسترین در ساختار نانوالیاف سلولز استات، شرایط مناسبی را جهت ارتقای کارایی فرایندهای غذایی از جمله فیلتراسیون و ریزپوشانی فراهم می‌کند. انتخاب حلال مناسب از جمله مهم‌ترین فاکتورها در دستیابی به یک فرایند الکتروریسی مناسب و بی‌نقص است. در این بررسی، تولید نانوالیاف حاوی سیکلودکسترین با استفاده از سیستم‌های حلال تک جزئی و دو جزئی استن، دی متیل فرم آمید و دی متیل استامید ارزیابی شد. تولید ساختار مذکور، با استفاده از روش الکتروریسی و سیستم حلال استن-دی متیل فرم آمید (1:2)، تحت غلظت 20 (w/v) محلول سلولز استات و 2 (w/v) سیکلودکسترین، ولتاژ (25 kV)، دبی جریان (1/5 mL/h) و فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده (150 mm) به ایجاد ساختاری بی‌نقص، بدون مهره و میانگین قطر  $750 \pm 50$  nm منتهی شد. رفتار رئولوژیکی محلول تهیه شده از حلال استن-دی متیل فرم آمید (1:2) رفتاری غیرنیوتنی از نوع شبه پلاستیک و تابعیت ویسکوزیته از غلظت محلول با استفاده از مدل گومپرتز قابل مدل‌سازی بود. بررسی میزان جذب محلول فنل فتالئین عبوری از ساختار ایجاد شده، جایگیری مولکول‌های سیکلودکسترین در ساختمان نانوالیاف را به خوبی اثبات نمود.

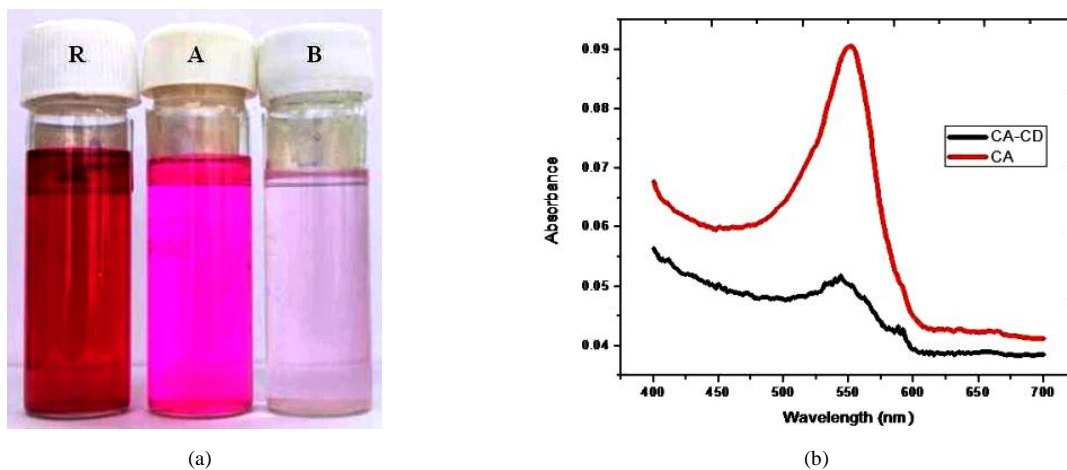
طیف جذبی محلول قلیایی فنل فتالئین در غلظت‌های مختلف محلول آبی سیکلودکسترین را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر آن است که مقدار جذب رنگی فنل فتالئین با افزایش سیکلودکسترین نسبت معکوس داشته، به طوری که از قدرت رنگی آن به میزان قابل توجهی کاسته می‌شود؛ به عبارت دیگر با جایگذاری سطوح مختلف سیکلودکسترین در ساختار نانوالیاف سلولز استات، میزان جذب نسبت به نمونه بدون سیکلودکسترین، از 0/769 به‌طور مرتب کاهش نشان داد (شکل 5-a).

شکل‌گیری کمپلکس در نتیجه شکل‌دهندگی سیکلودکسترین‌ها و گروه‌های عاملی آن‌ها است (شکل 5-b). نیروهای محرکی که در تشکیل کمپلکس سیکلودکسترین با فنل فتالئین نقش مؤثری دارند شامل پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی می‌باشند (شکل 5-b) [35]. در شکل (6)، مقایسه تغییرات رنگی حاصل از اضافه نمودن محلول قلیایی فنل فتالئین به محلول‌های آبی حاصل از شستشوی فیلترهای سلولز استات فاقد سیکلودکسترین (A) و سلولز استات حاوی سیکلودکسترین (B) و هم‌چنین محلول شاهد فنل فتالئین دارای رنگ قرمز از غوانی (R) نشان داده شده است. کم‌رنگ شدن شدید نمونه B نسبت به نمونه A (کاهش 96٪ جذب تحت تأثیر افزودن 0/5 mg/L سیکلودکسترین نسبت به نمونه فاقد آن) بیانگر وجود سیکلودکسترین در محلول آبی فیلتر شده می‌باشد که این موضوع توسط طیف جذبی گرفته شده از نمونه‌ها نیز تایید گردید (شکل 6-b).



شکل (5) (a) طیف جذب محلول قلیایی فنل فتالئین در محلول آبی سیکلودکسترین، (b) دیاگرام شماتیک از پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های سیکلودکسترین و فنل فتالئین

Fig. 5 (a) The absorption spectrum of alkaline solution of phenolphthalein in aqueous solutions of CD , (b) Schematic diagram of the hydrogen bonds between the CD molecule and the phenolphthalein dianion.



شکل (6) (a) مقایسه تغییرات رنگی حاصل از اضافه نمودن محلول قلیایی فنل فتالئین به محلول‌های آبی حاصل از شستشوی فیلترهای سلولز استات (A) و سلولز استات حاوی سیکلودکسترین (B) - محلول قلیایی فنل فتالئین با رنگ قرمز از غوانی (R)، (b) نمودار طیف جذب برای شناسایی سیکلودکسترین

Fig. 6 (a) Comparison of colour changes (Decolourization) resulted from the addition of alkaline solution of phenolphthalein to the washed aqueous solutions of CA (A) & CA-CD (B) - Phenolphthalein solution with a red-purple colour (R), (b) Showing the UV-Vis graph for detection of CD.

## منابع

[2] Ghorani, B., Russell, S.J., Goswami, P. (2013). Controlled Morphology and Mechanical Characterisation of Electrospun Cellulose Acetate Fibre Webs. *Int. Polym. Sci.*, 1-12.

[1] Ghorani, B., Tucker, N. (2015). Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocoll.*, 51, 227-240.

- ers with electrospinning. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 42(20), 3721-3726.
- [13] Mendes, A. C., Stephansen, K., Chronakis, I. S. (2017). Electrospinning of food proteins and polysaccharides. *Food Hydrocoll.*, 68, 53-68.
- [14] Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochem.*, 39, 1033-1046.
- [15] Crini, G. (2014). Review: A History of Cyclodextrins. *Chem. Rev.*, 114, 10940-10975.
- [16] Fischer, S., Thümmel, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., Fischer, K. (2008). Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromol Symp.*, 262(1), 89-96.
- [17] Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. (2004). Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles. *Macromol Rapid Commun.*, 25(18), 1632-1637.
- [18] Tungprapa, S., Jangchud, I., Supaphol, P. (2007). Release characteristics of four model drugs from drug-loaded electrospun cellulose acetate fiber mats. *Polym.*, 48(17), 5030-5041.
- [19] Taepaiboon, P., Rungsardthong, U., Supaphol, P. (2007). Vitamin-loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 67(2), 387-397.
- [20] Suwantong, O., Opanasopit, P., Ruktanonchai, U., Supaphol, P. (2007). Electrospun cellulose acetate fiber mats containing curcumin and release characteristic of the herbal substance. *Polym.*, 48(26), 7546-7557.
- [21] Wongsasulak, S., Patapeejumruswong, M., Weiss, J., Supaphol, P., Yoovidhya, T. (2010). Electrospinning of food-grade nanofibers from cellulose acetate and egg albumen blends. *J. Food Eng.*, 98(3), 370-376.
- [22] Ghorani, B., Tucker, N., Yoshikawa, M. (2015). Approaches for the assembly of molecularly imprinted [3] Ramakrishna, S. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers, 4<sup>th</sup> ed., World Scientific Publishing Co, Singapore, pp 1-396.
- [4] Anu Bhushani, J., Anandharamakrishnan, C. (2014). Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends Food Sci. Tech.*, 38(1), 21-33.
- [5] Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J. Appl. Phys.*, 87(9), 4531-4547.
- [6] Yarin, A., Koombhongse, S., Reneker, D. (2001). Bending instability in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.*, 89(5), 3018-3026.
- [7] Tan, S.H., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polym.*, 46(16), 6128-6134.
- [8] Koombhongse, S., Liu, W., Reneker, D.H. (2001). Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 39(21), 2598-2606.
- [9] Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polym.*, 40(16), 4585-4592.
- [10] Theron, S.A., Zussman, E., Yarin, A.L. (2004). Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polym.*, 45(6), 2017-2030.
- [11] Wannatong, L., Sirivat, A., Supaphol, P. (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polym. Int.*, 53(11), 1851-1859.
- [12] Yang, Q., Li, Z., Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C., Wei, Y. (2004). Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofib-

- [32] Han, S. O., Youk, J. H., Min, K. D., Kang, Y. O., Park, W. H. (2008). Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter. *Mater. Lett.*, 62(4-5), 759-762.
- [33] Tungprapa, S., Puangparn, T., Weerasombut, M., Jangchud, I., Fakum, P., Semongkhon, S., Supaphol, P. (2007). Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter. *Cellulose.*, 14(6), 563-575.
- [34] Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., Wnek, G. E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polym.*, 46(10), 3372-3384.
- [35] Kuwabara, T., Takamura, M., Matsushita, A., Ikeda, H., Nakamura, A., Ueno, A., Toda, F. (1998). Phenolphthalein-Modified  $\beta$ -Cyclodextrin as a Molecule-Responsive Colorless-to-Color Change Indicator. *J. Org. Chem.*, 63(24), 8729-8735.
- electrospun nanofibre membranes and consequent use in selected target recognition. *Food Res. Int.*, 78, 448-464.
- [23] Miri, M. A., Movaffagh, J., Najafi, M. B. H., Najafi, M. N., Ghorani, B., Koocheki, A. (2016). Optimization of electrospinning process of zein using central composite design. *Fiber. Polym.*, 17(5), 769-777.
- [24] Zhou, W., He, J., Cui, S., Gao, W. (2011). Studies of Electrospun Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes. *The open Mater. Sci. J.*, 51-55.
- [25] Torres-Giner, S., Gimenez, E., & Lagaron, J. M. (2008). Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. *Food Hydrocoll.*, 22(4), 601-614.
- [26] Ghorani, B. (2012). Production and properties of electrospun webs for therapeutic applications. PhD thesis, University of Leeds, UK.
- [27] Ghasemi-Mobarakeh, L., Semnani, D., Morshed, M. (2007). A novel method for porosity measurement of various surface layers of nanofibers mat using image analysis for tissue engineering applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106(4), 2536-2542.
- [28] Eichhorn, S. J., Sampson, W. W. (2010). Relationships between specific surface area and pore size in electrospun polymer fibre networks. *J. R. Soc. Interface.*, 7(45), 641-649.
- [29] Uyar, T., Havelund, R., Nur, Y., Hacaloglu, J., Besenbacher, F., Kingshott, P. (2009). Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers. *J. Membr. Sci.*, 332(1-2), 129-137.
- [30] [http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido\\_cy/cyen/exp/06\\_cy\\_phenol.htm](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/cyen/exp/06_cy_phenol.htm) 20/08/2011.
- [31] Liu, H., Hsieh, Y.-L. (2002). Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 40(18), 2119-2129.