

Artículo

Hidroxipropil- β -ciclodextrina reticulada impulsada por vapor Membranas nanofibras electrohiladas para eliminación de tinte ultrarrápida

Xinmiao Xu, Yi Zhang, Yong Chen * y Yu Liu *

Facultad de Química, Laboratorio Estatal Clave de Química Elemento-Orgánica, Universidad de Nankai, Tianjin

300071, China * Correspondencia: chen Yong@nankai.edu.cn (YC); yuliu@nankai.edu.cn (YL)

Resumen: Las membranas de separación tradicionales utilizadas para la eliminación de tintes a menudo sufren un equilibrio entre la eficiencia de separación y la permeabilidad al agua. En este documento, proponemos un enfoque sencillo para preparar membranas de nanofibras de alto flujo basadas en ciclodextrina mediante procesos de electrohilado y reticulación impulsados por vapor. La aplicación de vapor de glutaraldehído para reticular membranas electrohiladas de hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP- β -CD)/alcohol polivinílico (PVA)/laponita puede construir estructuras interconectadas y conducir a la formación de una capa jerárquica porosa. Además, la incorporación de una sal inorgánica, laponita, puede alterar el proceso de reticulación, lo que da como resultado membranas con hidrofiliencia mejorada y una morfología nanofibrosa electrohilada altamente mantenida, lo que contribuye a un flujo de agua ultrarrápido de $1,0 \times 10^5$ Lh⁻¹m⁻²bar⁻¹. Debido al efecto sinérgico de la fuerte interacción huésped-huésped y la interacción electrostática, las membranas exhiben un rechazo adecuado hacia los tintes aniónicos con una alta eficiencia de eliminación de >99% en un corto tiempo y logran una separación precisa de los tintes catiónicos frente a los aniónicos, acompañada de una reciclabilidad adecuada. con >97% de eficiencia de separación después de al menos cuatro separaciones-regeneraciones. Las membranas preparadas con una notable eficiencia de separación y propiedades de permeación ultrarrápida podrían ser un candidato prometedor para membranas de alto rendimiento en el tratamiento de agua.

Palabras clave: ciclodextrina; adsorción supramolecular; electrohilado; membranas nanofibras; permeación ultrarrápida



Cita: Xu, X.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Liu, Y. Membranas nanofibras electrohiladas de hidroxipropil- β -ciclodextrina reticuladas impulsadas por vapor para la eliminación ultrarrápida de tintes. *Química* 2024, 6, 506–516. <https://doi.org/10.3390/chemistry6040029>

Recibido: 22 de mayo de 2024

Revisado: 19 de junio de 2024

Aceptado: 21 de junio de 2024

Publicado: 25 de junio de 2024



Copyright: © 2024 por los autores.
Licenciario MDPI, Basilea, Suiza.

Este artículo es un artículo de acceso abierto.
distribuido bajo los términos y

condiciones de los Creative Commons
Licencia de atribución (CC BY)

(<https://creativecommons.org/licenses/by/reticuladas> basadas en CD producidas por reacciones de polimerización interfacial tradicionales en solución todavía son demasiado densas para permitir un transporte rápido de disolventes [18–21].

1. Introducción

Muchos colorantes orgánicos sintéticos utilizados en las industrias alimentaria, cosmética, del cuero y textil son mutagénicos y cancerígenos [1,2]. Los ecosistemas acuáticos y la salud humana están seriamente amenazados por la liberación generalizada de efluentes de tintes con el rápido aumento de la industrialización [3]. Es muy importante encontrar técnicas eficientes de eliminación de tintes para el tratamiento de aguas residuales. Se han estudiado exhaustivamente numerosas tácticas, como la oxidación química [4], la degradación biológica [5] y la adsorción [6,7]. Entre ellas, la tecnología de separación por membranas ha atraído cada vez más interés debido a su asequibilidad, conveniencia y falta de contaminación [8]. Como resultado, se hacen grandes esfuerzos para crear membranas de alto rendimiento que tengan simultáneamente un fuerte

rechazo y un alto flujo [9,10]. La β -ciclodextrina (β -CD), que es de bajo costo y sostenible, posee la cavidad hidrofóbica para formar complejos de inclusión estables con ciertas moléculas orgánicas a través de interacciones huésped-huésped y se aplica ampliamente en la adsorción de contaminantes [11–14]. Además, al emplear el componente principal de las membranas, la microporosidad intrínseca de la β -CD puede lograr una separación precisa mediante exclusión de tamaño y servir como un canal adicional de transporte de agua [15,16]. Peinemann et al. desarrolló un método con per-6-amino- β -CD en lugar de diamina que reacciona con cloruro de tereftaloilo para formar una capa de separación a base de ciclodextrina mediante polimerización interfacial, que mostró una permeabilidad selectiva de forma precisa y una permeancia al agua de 20 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹ [17]. Sin embargo, estas membranas

(a) Electrodeposition setup showing a syringe, a voltage source (V), and a substrate. (b) Deposition of PAN/PEI film. (c) Deposition of the composite film with Laponite, HP-β-CD, PVA, and GA. Legend: HP-β-CD (blue), PVA (wavy line), GA (green), Laponite (grey), Dye (yellow), Water (blue).

Figura 1. (a) Ilustración esquemática de preparación de membranas nanofibrosas HP- β -CD. Esquemático de la preparación de la membrana HP- β -CD. (b) Ilustración del proceso de reticulación y filtración de aguas residuales de CD-CNF (b) sin laponita y (c) con laponita.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. Poliacrilonitrilo (PAN, Mw promedio = 150 000), polietilenimina (PEI, Mw promedio = 45 000, solución acuosa al 50%), alcohol polivinílico (PVA, 99 % hidrolizado, grado de polimerización = 1700), hidroxipropil β -ciclodextrina (HP- β -CD, grado de sustitución promedio = 7, Mw = 1541,54), laponita, glutaraldehído (GA, solución acuosa al 25%) y proteína de suero bovino (BSA) se adquirieron de Macklin Reagent Co., Ltd. (Tianjin, China). La tropaeolina O, el índigo carmín, la carmoisina, el amarillo directo 12, el negro reactivo 5, el rojo básico 2, la rodamina B, el cristal violeta y la tioflavina T se adquirieron de Aladdin Reagent Company.

2.2. Preparación de membranas nanofibrosas.

Electrohilado: se disolvieron 9,6% p/v de PAN y 2,4% p/v de PEI en N, N-dimetilformamida (DMF) y se agitaron durante 6 h a 80 °C para preparar una solución homogénea. Se cargó un total de 8 ml de la solución en una jeringa equipada con un calibre 20 con un caudal de 4 mlh⁻¹.

, y se aplicó un alto voltaje (15 kV). La distancia entre la jeringa y el colector recubierto con lámina de aluminio (Al) fue de 20 cm y la velocidad de rotación del colector cilíndrico fue de 125 rpm. Un total de 1 g de HP- β -CD, 80 mg de PVA y diferentes pesos de laponita, 0 mg, 10 mg, 20 mg y 30 mg, correspondientes a la relación en peso de HP- β -CD de 0, Se disolvieron 1%, 2% y 3% en 2 ml de agua desionizada y se agitaron durante la noche, respectivamente. Las soluciones anteriores se transfirieron a la jeringa con un calibre 23 y se electrohilieron directamente sobre la lámina de Al recubierta de PAN/PEI. El voltaje se fijó en 25 kV y el caudal fue de 1 ml h⁻¹. Dependiendo de la proporción de laponita a HP- β -CD, los cuatro tipos de membranas se denominaron CD/PVA/Lap0, CD/PVA/Lap1%, CD/PVA/Lap2% y CD/PVA/Lap3%.

Se colocaron un total de 20 ml de solución de GA (solución acuosa al 25%) en una placa de Petri en un desecador de vacío y las nanofibras electrohiladas obtenidas en lámina de Al se cubrieron más allá de la placa de Petri sin tocar la solución. Después de aplicar vacío durante 24 h, las membranas se retiraron del papel de aluminio, se lavaron con agua desionizada durante varios minutos y se secaron al vacío a 50 °C durante la noche. Las membranas reticuladas se representaron como CD-CNF1 (CD/PVA/Lap0), CD-CNF2 (CD/PVA/Lap1%), CD-CNF3 (CD/PVA/Lap2%) y CD-CNF4 (CD/PVA/Vuelta3%).

2.3. Métodos de caracterización

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (Merlin Compact, Oberkochen, Alemania) para adquirir las morfologías superficiales de las membranas nanofibrosas. Se aplicó una fina capa de oro a la capa para aumentar la conductividad. El voltaje de aceleración fue de 30 kV. Los diámetros promedio de las fibras se midieron con el software Image J 1.46 r.

Se utilizó un espectrómetro de IR por transformada de Fourier (Bruker Tensor II, Ettlingen, Alemania) para obtener los espectros de IR de muestras entre 4000 y 400 cm⁻¹ a temperatura ambiente.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo en un instrumento (Kratos Analytical Ltd.-Axis Ultra DLD, Manchester, Reino Unido) equipado con una fuente de rayos X monocromatizada Al K α . Los datos se analizaron con el software CASA XPS (número de versión Casa2319PR1-0).

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un analizador termogravimétrico (NET- ZSCH, Selb, Alemania) en el rango de temperatura de 25 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con N₂ como gas de purga a un caudal El ángulo de 25 ml min⁻¹ (WCA) se determinó utilizando un . El contacto con el agua goniómetro que consta de un analizador (Dataphysics OCA20, Filderstadt, Alemania). La carga superficial de las membranas se evaluó mediante análisis de potencial zeta utilizando un instrumento analizador electrocinético SurPASS 3.

2.4. Estudios de permeación de agua

Se utilizó el método gravimétrico de sorción de agua para evaluar la porosidad total de las membranas preparadas. Las membranas se cortaron en trozos de 10 mm x 10 mm. Se tomó el peso seco (W_d) y luego las membranas se empaparon en agua desionizada durante 24 h. Después

secando ligeramente la superficie de la membrana con papel de filtro para eliminar el agua, se tomó el peso de las membranas húmedas (W_w). El porcentaje de contenido de agua de las membranas se calculó mediante la fórmula

$$\text{Contenido de agua \%} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

Después de remojar en agua desionizada durante 24 h, las membranas se cortaron en cuadrados de 20 mm x 20 mm. Las membranas se presurizaron durante 10 minutos a 1 bar para estabilizar el caudal. Para el análisis de rendimiento se aplicaron agua pura y disolventes orgánicos, incluidos alcohol etílico, éter de petróleo y diclorometano. La tasa de flujo de permeado (J) para todas las membranas preparadas se calculó utilizando la ecuación (2).

$$J = \frac{q}{t \cdot A} \quad (2)$$

donde Q denota el volumen de soluto permeado (en L), t es el tiempo necesario durante la permeación (en h) y A denota el área de filtración efectiva de las membranas (en m^2).

2.5. Experimentos de filtración de tintes

Se realizaron una serie de experimentos de filtración con un núcleo de arena sin salida de un dispositivo de filtro de microdisolvente utilizando una bomba de vacío. Los cinco tipos de tintes aniónicos incluían índigo carmín, tropaeolina O, negro reactivo 5, amarillo directo 12 y carmoisina, y los cuatro tipos de tintes catiónicos incluían rojo básico 2, violeta cristal, rodamina B y tioflavina T. El área efectiva de membranas fue de 1,77 cm^2 . La concentración del tinte se fijó en 25 μM y el volumen de la solución de alimentación fue de 5 ml. La reciclabilidad de las membranas también se evaluó utilizando los cinco tipos de colorantes aniónicos anteriores (10 μM) y la solución de alimentación fue de 20 ml cada vez. Después de la filtración, las membranas se empaparon en una solución de NaOH de 1 mol/l, se hicieron oscilar durante 5 minutos y se enjuagaron con agua pura varias veces. Los ciclos de filtración/regeneración se repitieron cuatro veces.

Se realizaron experimentos antiincrustantes utilizando una solución acuosa de BSA (500 ppm) como modelo de incrustación a 1 bar. Se aplicó un total de 40 ml de solución de alimentación de BSA de 500 ppm cada vez para lograr el flujo del permeado y las membranas se lavaron con agua desionizada durante un minuto. Los procesos se repitieron cuatro veces. El flujo de agua inicial se eligió como J_w y el flujo después de un ciclo se eligió como $J_{w,1}$. El flujo de agua después del lavado con agua pura se denotó como $J_{w,1}$. El rendimiento de todas las membranas se estudió durante 4 ciclos.

Utilizando las ecuaciones (3) y (4), los valores de flujo obtenidos se utilizaron para estimar el porcentaje de contaminación total (FT)% y el porcentaje de índice de recuperación (FRR)%.

$$PIE(\%) = \frac{J_w - J_0}{J_{w,1}} \times 100 \quad (3)$$

$$FRR(\%) = \frac{J_{w,1}}{J_{w,1}} \times 100 \quad (4)$$

3. Resultados

3.1. Caracterizaciones estructurales y morfológicas de los CD-CNF

Los espectros FTIR de las membranas CD/PVA/Lap0, CD-CNF1, CD-CNF2, CD-CNF3 y CD-CNF4 se presentan en la Figura 2a. La adsorción por vibración de estiramiento de Mg-OH de la laponita surgió a 655 cm^{-1} en membranas CD-CNF2, CD-CNF3 y CD-CNF4. Además, el pico característico de 2240 cm^{-1} de $-C\equiv N$ en la capa de sustrato apareció en CD-CNF2, CD-CNF3 y CD-CNF4, causado por el proceso de electrohilado que participa en la laponita, que creó defectos en la superficie. A excepción de CD/PVA/Lap0, apareció un nuevo pico a 2820 cm^{-1} en los CD-CNF pertenecientes a la vibración de estiramiento de CH en el enlace acetal, y la adsorción de estiramiento de OH a 3200-3600 cm^{-1} disminuyó, lo que indica que los grupos hidroxilo en HP- β -CD y PVA reaccionaron con grupos aldehído de GA. los picos

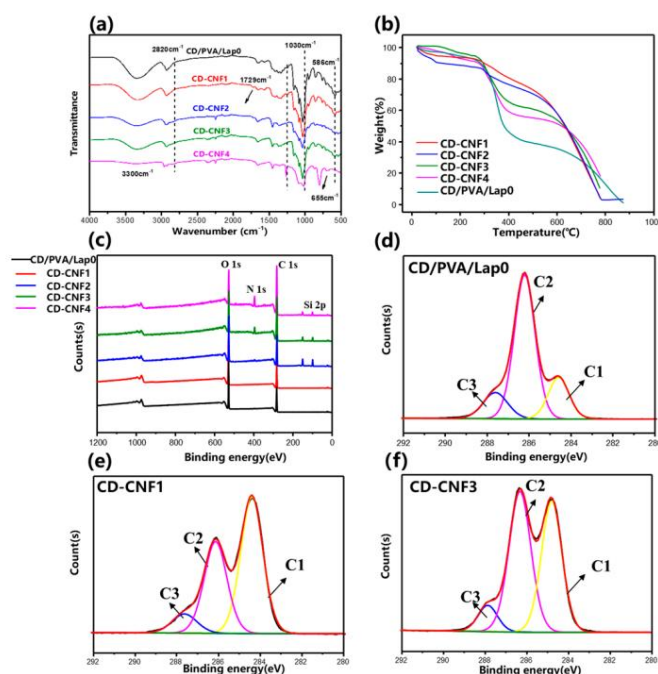


Figura 2: (a) espectros FTIR y (b) curvas TGA de CD/PVA/LapO y CD-CNF. (c) Escaneo amplio XPS espectro y espectros XPS de escaneo reducido a nivel de escaneo de C para (a) (b) membranas CD/PVA/LapO, (c) membranas CD/CNF, (d) membranas CNF/LapO y (e) membranas CNF/LapO. Los grupos funcionales de la membrana de CNF se identifican con los picos de C 1s con CC y CH para la CD, C-C, C-N, C=O para la CD/CNF y C-C, C=O para la CNF/LapO.

Para conocer mejor el proceso de reticulación, se aplicó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. Para conocer mejor el proceso de reticulación, se aplicó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. Los amplios resultados del escaneo de CD/PVA/Lap0 (Figura 2c) mostraron que en Se aplicó tropsopia. Los resultados de la exploración amplia de CD/PVA/Lap0 (Figura 2c) mostraron que en todas las membranas, los picos principales de C 1 y O 1 aparecieron a 285 eV y 532 eV. El elemento En todas las membranas, los picos principales de C 1 y O 1 aparecieron a 285 eV y 532 eV. El elemento se detectó a 150 eV y 99.7 eV en las membranas con la adición de laponita. Además, en CD-CNF3 y CD-CNF4, el pico de energía de unión a 400 eV asignado a noche. Además, en CD-CNF3 y CD-CNF4, surgió el pico de energía de unión a 400 eV asignado al elemento N del sustrato, lo que confirma la existencia de defectos superficiales. Al elemento N del sustrato emergió, confirmando la existencia de defectos superficiales en la capa HP-B-CD. Los espectros de nivel central XPS de C 1s deconvolucionados de CD/PVA/Lap0 en la capa HP-B-CD. Los espectros de nivel central XPS de C 1s deconvolucionados de CD/PVA/Lap0 y CD-CNF demostraron (Figura 2d-f; Figura S3a, b) que después de la reticulación, C1 (CC, Los CD-CNF demostraron (Figura 2d-f; Figura S3a, b) que después de la reticulación, C1 (CC, CH) la intensidad máxima aumentó y la intensidad máxima de C2 (CO) disminuyó en CD-CNF1. Con el la intensidad máxima aumentó y la intensidad máxima de C2 (CO) disminuyó en CD-CNF1. Con el aumento del contenido de laponita, la relación C1/C2 tendió a disminuir, lo que indica una menor Al aumentar el contenido de laponita, la relación de C1/C2 tendía a disminuir, indicando un menor grado de reticulación. grado de reticulación. La reticulación tuvo un impacto directo en la morfología de las membranas.

El proceso de reticulación tuvo un impacto directo en la morfología de las membranas. Los resultados de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la morfología de la superficie de las capas de HP- β -CD antes y después del tratamiento con vapor de GA se presentan en la Figura S4. Con un elevado fracción de masa de laponita a HP- β -CD, el diámetro de las nanofibras electrohiladas aumentó

Figura 3. Efectos de la SEM sobre la morfología y la superficie de (a) CD-PVA/La(OH)₃ (b) CD-PVA/La(OH)₃ 2%, (c) CD- Figura 3. CNF1 y (d) membranas CD-CNF3. Las imágenes transversales de (e) CD-CNF1 y (f) CD-CNF3 (c) CD-CNF1 y (d) membranas de CD-CNF3. Las imágenes transversales de (e) CD-CNF1 y (f) CD- membranas.

3.2. Rendimiento de permeación de agua y rechazo de tinte de los CD-CNF

La hidrofobicidad también es un factor importante relacionado con la permeabilidad de la gaa. El agua hidrófila ángulo de contacto sustrato PAN/PEI y sustrato de PAN/PEI y las ciclopentritas (Figura 4a) de dextrinas. resultados mostraron que todas las membranas eran súper hidrófilas como el agua. Las gotas no podrían existir de manera constante en la superficie y se infiltrarían en las membranas. en segundos o menos. Se midió que el ángulo de contacto con el agua en los primeros 0,5 s fue de 104,3° para sustrato PAN/PEI, 69,1° para CD-CNF1, 63,1° para CD-CNF2, 45,1° para CD-CNF3 y 51,5° para CD-CNF4. La rugosidad de la superficie provocó la histéresis de la permeación, y

reticulado de los tres, exhibieron una tasa de rechazo positiva de entre (Figura S9) y (Figura S10). En la CD-CNF4, todas las membranas CD-CNF1, CD-CNF2 y CD-CNF3 mostraron un fuerte rechazo frente a una tasa de rechazo de alrededor del 80% hacia otros tintes, mientras que en CD-CNF3, mediado por sal de la estructura interconectada y la interacción electrostática realizaron un consumado cargada menos positivamente debido a la aglomeración de la arcilla. Las membranas CD-CNF1 y CD-CNF2 con menos interacción electrostática (menos laponita) exhibieron una moderada tasa de rechazo moderada de alrededor del 80% hacia otros tintes, mientras que en CD-CNF3, la reticulación mediada por sales cargada menos positivamente debido a la aglomeración de la arcilla. Las membranas CD-CNF1 y CD-CNF2 con menos interacción electrostática (menos laponita) exhibieron una tasa de rechazo moderada de alrededor del 80% hacia otros tintes, mientras que en CD-CNF3, la reticulación mediada por sales

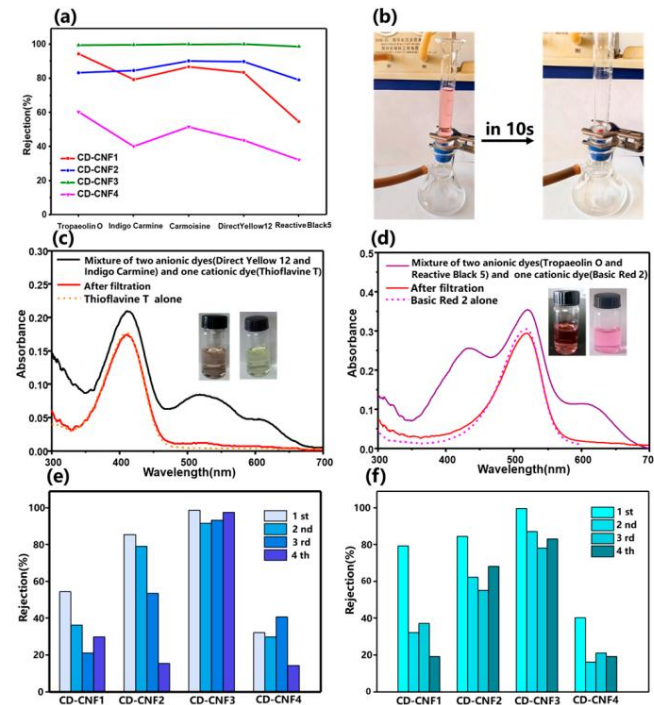


Figura 5. (a) Rechazo de CD-CNF hacia Tropaeolin O, Indigo Carmine, Carmoisine, Direct Yellow 12 y Reactive Black 5 (la concentración de colorantes se fijó en $2,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}); (b) equipo de filtración y fotografía de la solución de colorantes antes y después de la filtración; (c) espectro UV-Vis de la mezcla de Direct Yellow 12 (5×10^{-6} mol L^{-1}), indigo carmín (5×10^{-6} mol L^{-1}) y Thioflavina T (10^{-5} mol L^{-1}) antes y después de la filtración con CD-CNF3; (d) espectro UV-Vis de la mezcla de Negro Reactivo 5 (5×10^{-6} mol L^{-1}) y Rojo Básico 2 (5×10^{-6} mol L^{-1}) antes y después de la filtración con CD-CNF3; (e) rechazo de membranas de CD-CNF hacia Negro Reactivo 5 y Rojo Básico 2 en cuatro filtraciones/regeneraciones; (f) rechazo de membranas de CD-CNF hacia Negro Reactivo 5 y Rojo Básico 2 en cuatro filtraciones/regeneraciones.

Además, la alta tasa de eliminación de los colorantes aniónicos por las membranas de CD-CNF se atribuye a las propiedades de rechazo hacia los colorantes aniónicos (Figura 5f). En otras palabras, las membranas de CD-CNF se utilizaron para la separación de colorantes aniónicos y cationicos, lo que demuestra la capacidad de separación de las membranas de CD-CNF. Se probó utilizando mezclas de tintes, incluidos los tintes aniónicos y cationicos, y un tinte de colorante. Las membranas mostraron un excelente rechazo para los colorantes aniónicos (Direct Yellow 12 y Indigo Carmine) y dejaron casi todo el tinte cationico (Thioflavina T) en el filtrado (Figura 5c). Se obtuvieron resultados similares con otros tipos de tintes mixtos de Negro Reactivo 5, Tropaeolin O y Rojo Básico 2 (Figura 5d). El CD-CNF3 también mostró una separación rápida, como se muestra en el video, que no puede ser mostrado en la solución de tinte de mezcla de tinte de la membrana en 8 s (Video S2). Las membranas después de la filtración del tinte podrían simplemente lavarse con solución de NaOH y reutilizarse. Después de cuatro ciclos de filtración/regeneración (Figura 5e,f), las membranas aún exhibieron un rechazo del 97,4% hacia el Negro Reactivo 5. Más aún, la membrana CD-CNF3 también presentó un rechazo adecuado para otros tres tintes aniónicos en cuatro ciclos de filtración/regeneración (Figura S12), con un rechazo del 98% hacia Tropaeolin O después de cuatro ciclos de filtración, lo que demuestra la reciclabilidad universal de las membranas para la filtración de colorantes aniónicos.

3.3. Las propiedades antiincrustantes de los CD-CNF

Las membranas de separación comerciales con hidrofobicidad inherente frecuentemente experimentan incrustaciones de biomacromoléculas [34]. Sin embargo, la hidrofilia superficial de nuestro reportado membranas aumentó significativamente. Se estudió cómo el volumen de solución de BSA afectó la penetración de la membrana utilizando BSA como biomacromolécula modelo contaminante.

membranas de separación comerciales con hidrofobicidad inherente experimentan con frecuencia incrustaciones de biomacromoléculas [34]. Sin embargo, la hidrofilia superficial de las membranas informadas aumentó significativamente. Se estudió cómo el volumen de solución de BSA afectaba la penetración de la membrana utilizando BSA como biomacromolécula contaminante modelo. Con el aumento de la hidrofiliidad, las membranas de CD-CNF3 y CD-CNF4 se volvieron tangentes. Con el aumento de la hidrofiliidad, las membranas CD-CNF3 y CD-CNF4 fueron contaminadas con una menor proporción de ensuciamiento total (Figura 6a), y la membrana CD-CNF3 mostró una recuperación de flujo adecuada y que el flujo de agua normalizado permaneció en 88% (FRR) después de tres ciclos de flujo (Figura 6b). Según la morfología de la superficie de los CD-CNF, algunas para CD-CNF1 (Figura 6b), la laponita (Figura 6c) el contaminante macromolecular se apila firmemente sin laponita (Figura 6c) en la superficie. Sin embargo, solo había unas pocas fibras adheridas al contaminante en la superficie de la cara de CD-CNF3 (Figura 6d) porque la BSA tiene baja compatibilidad con las membranas hidrofílicas (Figura 6d) porque la BSA tiene baja compatibilidad con las membranas hidrofílicas y se eliminaba fácilmente de la superficie de la membrana. Los resultados anteriores se eliminaron fácilmente de la superficie de la membrana. Los resultados anteriores confirmaron que el CD-CNF3 tenía capacidades antiincrustantes adecuadas. Las membranas CD-CNF3 tenían capacidades antiincrustantes adecuadas.

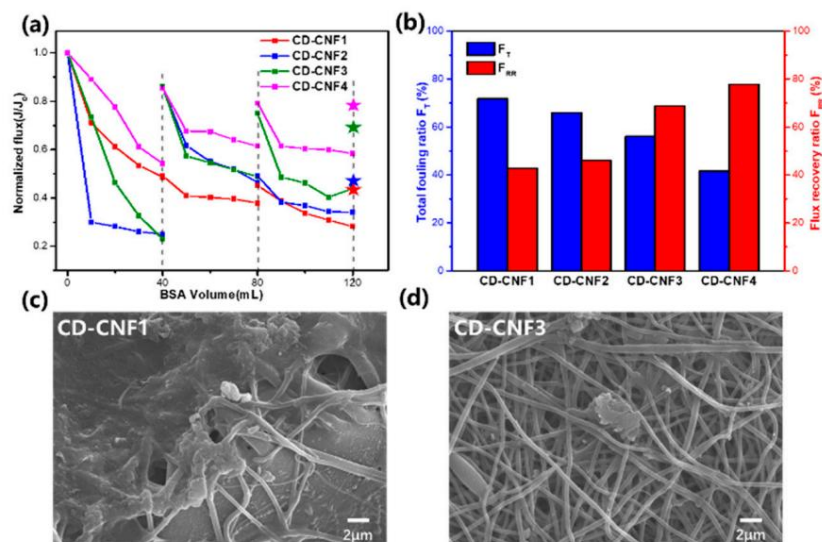


Figura 6. (a) Flujo normalizado de CD-CNF que cambia con el tratamiento de diferentes volúmenes de BSA (500 ppm), la laponita se apila en la superficie de las membranas. (b) Agua pura; (b) FT (total fouling ratio) y FRR (índice de recuperación de flujo) de CD-CNF en tres ciclos. Las imágenes SEM de finales de (c) membranas CD-CNF1 y (d) CD-CNF3 después del tratamiento con solución BSA y lavado con agua.

4. Discusión

4. Discusión En

En resumen, las membranas de nanofibras reticuladas compuestas de HP- β -CD, PVA y la laponita se prepararon con éxito mediante electrohilado y reticulación impulsada por vapor de GA. La membrana CD-CNF3 (membrana de PVA/HP- β -CD/reticulada) impulsada por vapor de GA poseía un proceso de extracción de los tintes aniónicos con una gran efectividad. La capacidad de rechazo de la membrana CD-CNF3 para los tintes aniónicos con una permeabilidad al agua ultrarrápida de 10.047 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. La cavidad intrínseca de la ciclodextrina y la estructura nanofibrosa pro- las membranas con abundantes canales de transporte de agua, logrando en conjunto una ultrarrápida separación de aguas residuales de tintes. Debido a la combinación de adsorción supramolecular, la membrana CD-CNF3 exhibió una notable tasa de rechazo de más del 99% frente a varios colorantes aniónicos y de colorantes catiónicos y aniónicos. Además, la super hidrofiliidad de la membrana CD-CNF3 de separación de alta eficiencia exhibió una notable tasa de rechazo de más del 99% contra varios tintes aniónicos y la superficie contribuyó a las propiedades antiincrustantes adecuadas, lo que llevó a una mejor separación de tintes aniónicos y aniónicos. Además, la super hidrofiliidad. Además, las membranas con capacidad de separación ultrarrápida son de bajo costo y fáciles de preparar, lo que tiene un gran potencial de aplicación en el tratamiento de aguas residuales con tintes.

Materiales complementarios: la siguiente información de respaldo se puede descargar en <https://www.mdpi.com/article/10.3390/chemistry6040029/s1>.

Figura S1: espectros FTIR de membranas de sustrato; Figura S2: SEM de membranas de sustrato; Figura S3: Espectros XPS desconvolucionados a nivel central de C 1 para membranas CD-CNF2 y CD-CNF4, respectivamente; Figura S4: Resultados SEM y diámetro de nanofibras distribución de CD-CNF; Figura S5: Imágenes transversales de CD-CNF; Figura S6: Los resultados del SEM de las membranas después de remojarlas en agua; Figura S7: El contenido de agua de las membranas de CD-CNF; Figura S8: Fotografías de membranas preparadas después de la filtración; Figura S9: Espectro UV-Vis de tintes aniónicos después de la filtración de CD-CNF; Figura S10: El potencial zeta de superficie de los CD-CNF a pH 7;

Figura S11: Espectro UV-Vis de colorantes catiónicos después de la filtración de CD-CNF; Figura S12: El rechazo de membranas CD-CNF para tres tintes en cuatro ciclos de filtración/regeneración; Tabla S1: Permeancias de CD-CNF para tres tipos de disolventes orgánicos; Video S1: El proceso de filtración de la solución de carmoisina mediante membrana CD-CNF3; Video S2: La separación de tintes mixtos mediante membrana CD-CNF3.

Contribuciones de los autores: Conceptualización, XX e YC; metodología, XX e YZ; validación, XX; análisis formal, XX e YZ; investigación, XX; recursos, XX; curación de datos, XX; escritura— preparación del borrador original, XX; redacción: revisión y edición, XX, YC y YL; administración de proyectos, YC y YL; adquisición de financiación, YC Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito.

Financiamiento: Esta investigación fue financiada por la Fundación Nacional de Ciencias Naturales de China (subvención n.º 22131008), el Laboratorio Haihe de Transformación Química Sostenible y los Fondos de Investigación Fundamental para las Universidades Centrales (Universidad de Nankai).

Declaración de disponibilidad de datos: Los datos presentados en este estudio están disponibles previa solicitud al autor correspondiente.

Conflictos de intereses: Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

Referencias

- Lin, J.; Si, W.; Xie, M.; Seo, DH; Luo, J.; Wan, Y.; Van der Bruggen, B. Impactos ambientales y remediación de aguas residuales que contienen colorantes. *Nat. Rev. Medio Ambiente Tierra*. 2023, 4, 785–803. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Shanker, U.; Rani, M.; Jassal, V. Degradación de tintes orgánicos peligrosos en agua por nanomateriales. *Reinar. Química. Letón*. 2017, 15, 623–642. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posylniak, A. Tintes orgánicos sintéticos como contaminantes del medio acuático y sus implicaciones para ecosistemas: una revisión. *Ciencia. Medio ambiente total*. 2020, 717, 137222. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Samuchiwal, S.; Naaz, F.; Kumar, P.; Ahammad, SZ; Malik, A. Evaluación del ciclo de vida de la tecnología de reactores anaeróbicos-aeróbicos secuenciales basados en microbios desarrollada in situ para el tratamiento de efluentes textiles. *Reinar. Res.* 2023, 234, 116545. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Giannakis, S. Una revisión de los conceptos, avances recientes y aplicaciones específicas del proceso (foto) Fenton, más allá del tratamiento de agua/aguas residuales: funcionalización de superficies, tratamiento de biomasa, lucha contra el cáncer y otros usos médicos. *Aplica. Catalán. B Entorno*. 2019, 248, 309–319. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Yan, J.; Huang, Y.; Miao, YE; Tjiu, WW; Liu, T. Membranas de poli(alcohol vinílico/ácido poliácrico) electrohiladas recubiertas de polidopamina como adsorbentes de tinte eficientes con buena reciclabilidad. *J. Hazard. Mater.* 2015, 283, 730–739. [\[CrossRef\]](#)
- Leudjo Taka, A.; Fosso-Kankeu, E.; Pillay, K.; Yangkou Mbianda, X. Nanopartículas metálicas decoradas con nanotubos de carbono fosforilados/nanoesponjas de ciclodextrina para la adsorción de tricloroetileno y tinte rojo Congo de aguas residuales. *J. Medio Ambiente. Química. Ing.* 2020, 8, 103602. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Sarkar, P.; Modak, S.; Karan, S. Nanopelículas de poliamida ultraselectivas y altamente permeables para nanofiltración iónica y molecular. *Adv. Función. Madre*. 2021, 31, 2007054. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Zhang, L.; Guan, H.; Zhang, N.; Jiang, B.; Sol, Y.; Yang, N. Una membrana NF suelta mediante injerto de nanopartículas de TiO₂-HMDI en Sustrato PES/β-CD para separación de tintes/sal. *Sep. Purif. Tecnología*. 2019, 218, 8–19. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Karki, S.; Gohain, MB; Yadav, D.; Thakare, NR; Pawar, RR; Hazarika, S.; Ingole, PG Construcción de canales de transporte rápido de agua dentro de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en nanoláminas mesoporosas 2D. *Desalación* 2023, 547, 116222. [\[CrossRef\]](#)
- Xu, W.; Chen, Y.; Xu, W.; Wu, X.; Liu, Y. Polímero reticulante poroso autolimpiante orientado al electrohilado para tintes eficientes Eliminación. *Adv. Madre. Interfaces* 2020, 7, 2001050. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, W.; Zheng, Z.; Lin, L.; Zhang, X.; Bae, M.; Lee, J.; Xie, J.; Diao, G.; Soy, H.-J.; Piao, Y.; et al. Síntesis ultrarrápida de estructura orgánica metálica de ciclodextrina incrustada en grafeno para absorción selectiva supramolecular y rendimiento de supercondensador. *Adv. Ciencia*. 2023, 10, 2304062. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Zhang, S.; Zhou, J.; Li, H. Membrana de nanocanales empaquetada con marco orgánico covalente quiral para enantioseparación. *Angélica. Química. En t. Ed.* 2022, 61, e202204012. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Zhang, S.; Boussouar, I.; Li, H. Detección selectiva y transporte en nanocanales biónicos basados en la química macrocíclica huésped-huésped. *Mentón. Química. Letón*. 2021, 32, 642–648. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Jiang, Z.; Dong, R.; Evans, AM; Biere, N.; Ebrahim, MA; Li, S.; Anselmetti, D.; Dichtel, WR; Livingston, AG Poros de macrociclo alineados en películas ultrafinas para un tamizado molecular preciso. *Naturaleza* 2022, 609, 58–64. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Alsaibee, A.; Smith, BJ; Xiao, L.; Ling, Y.; Helbling, DE; Dichtel, WR Eliminación rápida de microcontaminantes orgánicos del agua mediante un polímero poroso de β-ciclodextrina. *Naturaleza* 2016, 529, 190–194. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Huang, T.; Puspasari, T.; Nunes, SP; Peinemann, K.-V. Membranas de ciclodextrina ultrafinas de capas 2D para nanofiltración de disolventes orgánicos de alto rendimiento. *Adv. Función. Madre*. 2020, 30, 1906797. [\[Referencia cruzada\]](#)
- Zhu, B.; Shao, R.; Li, N.; Min, C.; Liu, S.; Xu, Z.; Qian, X.; Wang, L. Progreso de las membranas a base de ciclodextrina en el tratamiento del agua: estructura especial en forma de cuenco 3D para lograr una excelente separación. *Química. Ing. J.* 2022, 449, 137013. [\[Referencia cruzada\]](#)

19. Villalobos, L.F.; Huang, T.; Peinemann, K.-V. Películas de ciclodextrina con transporte rápido de disolventes y permeabilidad selectiva de forma. *Adv. Madre.* 2017, 29, 1606641. [\[Referencia cruzada\]](#)
20. Él, Y.; Miao, J.; Jiang, Z.; Tu, K.; Yang, H.; Chen, S.; Zhang, L.; Zhang, R. Mejora de la propiedad antiincrustante y el flujo de permeado de una membrana de nanofiltración compuesta de fibra hueca utilizando β -ciclodextrina. *Ciencia. Rep.* 2019, 9, 12435. [\[CrossRef\]](#)
21. Mao, H.; Zhang, H.; Li, Y.; Xue, Y.; Pei, F.; Wang, J.; Liu, J. Propiedades sintonizables de permeación de solventes de membranas nanocompuestas de película delgada mediante la construcción de vías duales utilizando ciclodextrinas para nanofiltración de solventes orgánicos. *Sostenimiento ACS. Química. Ing.* 2015, 3, 1925–1933. [\[Referencia cruzada\]](#)
22. Gozali Balkanloo, P.; Mahmoudian, M.; Hosseinzadeh, M.T. Un estudio comparativo entre MMT-Fe₃O₄/PES, MMT-HBE/PES, y membranas de matriz mixta activadas con ácido MMT/PES. *Química. Ing. J.* 2020, 396, 125188. [\[Referencia cruzada\]](#)
23. Wu, H.; Liu, Y.; Mao, L.; Jiang, C.; Ang, J.; Lu, X. Membrana de ultrafiltración de polisulfona dopada con nanohíbrido TiO₂-PDA para Autolimpieza y autoprotección simultáneas. *J. Miembro. Ciencia.* 2017, 532, 20–29. [\[Referencia cruzada\]](#)
24. Shen, L.; Cheng, R.; Yi, M.; Hung, W.S.-S.; Japip, S.; Tian, L.; Zhang, X.; Jiang, S.; Li, S.; Wang, Y. Membranas a base de poliamida con homogeneidad estructural para tamizado molecular ultrarrápido. *Nat. Comunitario.* 2022, 13, 500. [\[Referencia cruzada\]](#)
25. Zhao, Q.; Liu, Y. Polímeros mesoporosos reticulados con macrociclo para la separación ultrarrápida de tintes orgánicos. *Química. Comunitario.* 2018, 54, 7362–7365. [\[Referencia cruzada\]](#)
26. Xu, W.; Li, G.; Qu, H.; Mac.; Zhang, H.; Cheng, J.; Li, H. La eliminación específica del ácido perfluorooctanoico basada en pilar [5] areno- Membrana de nanocanales repleta de polímeros. *ACS Nano* 2023, 17, 19305–19312. [\[Referencia cruzada\]](#)
27. Xu, W.; Chen, Y.; Liu, Y. Transferencia direccional de agua Membranas porosas nanofibrosas Janus para filtración de partículas y adsorción de compuestos orgánicos volátiles. Aplicación ACS. *Madre. Interfaces* 2021, 13, 3109–3118. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Zhang, W.; Chai, H.; Diao, G. Membrana nanofibrosa altamente porosa funcionalizada con ciclodextrina mediante grabado ácido. *Surf de coloides. A Físicoquímica. Ing. Áspid.* 2019, 582, 123907. [\[Referencia cruzada\]](#)
29. Celebioglu, A.; Uyar, T. Electrohilado de nanofibras de sistemas no poliméricos: nanofibras libres de polímeros a partir de ciclodextrina derivados. *Nanoescala* 2012, 4, 621–631. [\[Referencia cruzada\]](#)
30. Zhao, R.; Wang, Y.; Li, X.; Sol, B.; Wang, C. Síntesis de membranas de nanofibras electrohiladas a base de beta-ciclodextrina para una adsorción y separación altamente eficientes de azul de metileno. Aplicación ACS. *Madre. Interfaces* 2015, 7, 26649–26657. [\[Referencia cruzada\]](#)
31. Li, R.; Dou, J.; Jiang, Q.; Li, J.; Xie, Z.; Liang, J.; Ren, X. Preparación y actividad antimicrobiana del derivado de β -ciclodextrina. copolímeros/nanofibras de acetato de celulosa. *Química. Ing. J.* 2014, 248, 264–272. [\[Referencia cruzada\]](#)
32. Tang, Y.J.; Shen, B.J.; Huang, B.-Q.; Zhan, Z.-M.; Xu, Z.-L. Membranas de nanofiltración compuestas de película delgada de alta permselectividad con microestructura 3D fabricadas mediante la incorporación de beta ciclodextrina. *Sep. Purif. Tecnología.* 2019, 227, 115718. [\[Referencia cruzada\]](#)
33. Shang, S.; Chiu, K.-L.; Jiang, S. Síntesis de ecoadsorbente de alcohol polivinílico / ciclodextrina inmovilizado y su aplicación para el Eliminación de ibuprofeno de aguas residuales farmacéuticas. *J. Aplica. Polímero. Ciencia.* 2017, 134, 44861. [\[Referencia cruzada\]](#)
34. Ahmad, J.; Wen, X.; Li, F.; Wang, B. Nuevas membranas triangulares modificadas con nanopartículas de plata para mejorar el antiincrustante actuación. *RSC Avanzado.* 2019, 9, 6733–6744. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Wang, Q.; Ju, J.; Bronceado, Y.; Hao, L.; Puede.; Wu, Y.; Zhang, H.; Xia, Y.; Sui, K. Síntesis controlada de membranas de nanofibras electrohiladas de alginato de sodio para la adsorción y separación en múltiples ocasiones de azul de metileno. *Carbohidrato. Polímero.* 2019, 205, 125–134. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Tian, H.; Yuan, L.; Wang, J.; Wu, H.; Wang, H.; Xiang, A.; Ashok, B.; Rajulu, A.V. Electrohilado de alcohol polivinílico en nanofibras reticuladas: un enfoque para fabricar adsorbentes funcionales para metales pesados. *J. Peligro. Madre.* 2019, 378, 120751. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Yadav, D.; Karki, S.; Gohain, M.B.; Ingole, P.G. Desarrollo de un proceso de eliminación de microcontaminantes utilizando membranas nanocompuestas de película delgada preparadas mediante un nuevo método ecológico de polimerización interfacial en fase de vapor. *Química. Ing. J.* 2023, 472, 144940. [\[Referencia cruzada\]](#)
38. Grupoposo, M.; Iorio, F.; Turco, G.; Marsich, E.; Porrelli, D. Apósitos para heridas electrohilados con ácido hialurónico y quitosano modificado con lactosa : aspectos críticos de reticulación y estabilidad. *Carbohidrato. Polímero.* 2022, 288, 119375. [\[Referencia cruzada\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Prasannan, A.; Udamsin, J.; Tsai, H.-C.; Wang, C.-F.; Lai, J.-Y. Membranas superoleóforas submarinas robustas con multicapas de carragenano/laponita de inspiración biológica para la eliminación eficaz de emulsiones, iones metálicos y colorantes orgánicos de las aguas residuales. *Química. Ing. J.* 2020, 391, 123585. [\[Referencia cruzada\]](#)
40. Yang, X.; Lin, L.; Liu, Z.; Yang, J.; Cheng, Q.; Mamá, W.; Xu, M.; Tang, F.; Wang, Q.; Li, X.; et al. Preparación de membranas de poliimida resistentes a disolventes para la separación eficiente de tintes y sales mediante una estrategia de "impulsión interna". *Sep. Purif. Tecnología.* 2024, 332, 125843. [\[Referencia cruzada\]](#)

Descargo de responsabilidad/Nota del editor: Las declaraciones, opiniones y datos contenidos en todas las publicaciones son únicamente de los autores y contribuyentes individuales y no de MDPI ni de los editores. MDPI y/o los editores renuncian a toda responsabilidad por cualquier daño a personas o propiedad que resulte de cualquier idea, método, instrucción o producto mencionado en el contenido.