

Article

Hydroxypropyl- β -cyclodextrine réticulée par vapeur Membranes nanofibreuses électrofilées pour une élimination ultra-rapide des colorants

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

Collège de chimie, Laboratoire clé d'État de chimie élémento-organique, Université de Nankai, Tianjin 300071, Chine *

Correspondance : chen Yong@nankai.edu.cn (YC) ; yuliu@nankai.edu.cn (YL)

Résumé : Les membranes de séparation traditionnelles utilisées pour l'élimination des colorants souffrent souvent d'un compromis entre l'efficacité de la séparation et la perméabilité à l'eau. Nous proposons ici une approche simple pour préparer des membranes de nanofibres à haut flux à base de cyclodextrine par électrofilage et processus de réticulation entraînés par la vapeur. L'application de vapeur de glutaraldéhyde pour réticuler les membranes électrofilées d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD)/alcool polyvinylique (PVA)/laponite peut construire des structures interconnectées et conduire à la formation d'une couche hiérarchique poreuse. De plus, l'incorporation de sel inorganique, laponite, peut modifier le processus de réticulation, ce qui donne lieu à des membranes présentant une hydrophilie améliorée et une morphologie nanofibreuse électrofilée hautement maintenue, ce qui contribue à un flux d'eau ultrarapide de $1,0 \times 10^5$ Lh⁻¹m⁻²bar⁻¹. En raison de l'effet synergique d'une forte interaction hôte-invité et d'une interaction électrostatique, les membranes présentent un rejet approprié des colorants anioniques avec une efficacité d'élimination élevée de > 99 % en peu de temps et permettent une séparation précise des colorants cationiques contre anioniques, accompagnée d'une recyclabilité appropriée. avec une efficacité de séparation > 97 % après au moins quatre séparations-régénérations. Les membranes préparées, dotées d'une efficacité de séparation remarquable et de propriétés de perméation ultrarapides, pourraient constituer un candidat prometteur pour les membranes hautes performances dans le traitement de l'eau.

Mots clés : cyclodextrine ; adsorption supramoléculaire ; électrofilage ; membranes nanofibreuses ; perméation ultrarapide



Citation : Xu, X. ; Zhang, Y. ; Chen, Y. ;

Liu, Y. Membranes nanofibreuses électrofilées d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine réticulées par vapeur pour une élimination ultra-rapide des colorants. *Chimie* 2024, 6, 506–516.

<https://doi.org/10.3390/chemistry6040029>

Reçu : 22 mai 2024

Révisé : 19 juin 2024

Accepté : 21 juin 2024

Publié : 25 juin 2024



Copyright : © 2024 par les auteurs.
Licencié MDPI, Bâle, Suisse.

Cet article est un article en libre accès distribué selon les termes et

conditions des Creative Commons
Licence d'attribution (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

De nombreux colorants organiques synthétiques utilisés dans les industries alimentaires, cosmétiques, du cuir et du textile sont mutagènes et cancérogènes [1,2]. Les écosystèmes aquatiques et la santé humaine sont sérieusement menacés par les rejets généralisés d'effluents de colorants liés à la montée rapide de l'industrialisation [3]. Il est très important de trouver des techniques efficaces d'élimination des colorants pour le traitement des eaux usées. De nombreuses tactiques, telles que l'oxydation chimique [4], la dégradation biologique [5] et l'adsorption [6,7], ont été étudiées en profondeur. Parmi celles-ci, la technologie de séparation par membrane suscite de plus en plus d'intérêt en raison de son prix abordable, de sa commodité et de son absence de pollution [8]. En conséquence, de grands efforts sont déployés pour créer des membranes hautes performances

présentant simultanément un fort rejet et un flux élevé [9,10]. La β -cyclodextrine (β -CD), peu coûteuse et durable, possède une cavité hydrophobe pour former des complexes d'inclusion stables avec certaines molécules organiques via des interactions hôte-invité et est largement utilisée dans l'adsorption de polluants (11–14). De plus, en utilisant le principal élément constitutif des membranes, la microporosité intrinsèque du β -CD peut permettre une séparation précise par exclusion de taille et servir de canal de transport d'eau supplémentaire (15, 16). Peinemann et coll. a développé une méthode avec des per-6-amino- β -CD au lieu de diamine réagissant avec le chlorure de téréphthaloyle pour former une couche de séparation à base de cyclodextrine par polymérisation interfaciale, qui a montré une perméabilité sélective de forme précise et une perméance à l'eau de 20 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹ [17]. Cependant, ces membranes réticulées à base de CD produites par des réactions traditionnelles de polymérisation interfaciale en solution sont encore trop denses pour permettre un transport rapide du solvant [18–

(a) Electrodeposition setup. A syringe pump is connected to a voltage source (V) and a beaker containing a solution of PAN/PEI, GA, and Laponite. A blue wavy line indicates the electric field. (b) Deposition of the HP-β-CD/PAN/PEI/PVA/GA/Laponite composite film onto a substrate. (c) Schematic of the composite film structure, showing the HP-β-CD/PAN/PEI/PVA/GA/Laponite composite film on a substrate, with a magnified view of the composite structure.

Legend: HP-β-CD (blue cube), PAN/PEI (yellow cloud), PVA (wavy line), GA (green line), Laponite (grey oval), Dye (yellow circle), Water (blue circle).

Figure 1. (a) Illustration schématique de la préparation de membranes nanofibreuses HP- β -CD. Schématique illustration du procédé de réticulation et de filtration des eaux usées des CD-CNF (b) sans laponite et (c) avec de la laponite.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériaux

Tous les réactifs ont été utilisés sans autre purification. Polyacrylonitrile (PAN, Mw moyen = 150 000), polyéthylèneimine (PEI, Mw moyen = 45 000, solution aqueuse à 50 %), alcool polyvinylique (PVA, hydrolysé à 99 %, degré de polymérisation = 1 700), hydroxypropyl β -cyclodextrine (HP- β -CD, degré de substitution moyen = 7, Mw = 1 541,54), la laponite, le glutaraldéhyde (GA, solution aqueuse à 25 %) et la protéine sérique bovine (BSA) ont été achetés auprès de Macklin Reagent Co., Ltd. (Tianjin, Chine). La tropaeolin O, le carmin d'indigo, la carmoisine, le Direct Yellow 12, le Reactive Black 5, le Basic Red 2, la Rhodamine B, le Crystal Violet et la Thioflavine T ont été achetés auprès d'Aladdin Reagent Company.

2.2. Préparation de membranes nanofibreuses

Électrofilage : 9,6 % p/v de PAN et 2,4 % p/v de PEI ont été dissous dans du N, N-diméthylformamide (DMF) et agités pendant 6 h à 80 °C pour préparer une solution homogène. Un total de 8 mL de la solution a été chargé dans une seringue équipée d'un calibre 20 avec un débit de 4 mLh⁻¹.

et une haute tension (15 kV) a été appliquée. La distance entre la seringue et le collecteur recouvert d'une feuille d'aluminium (Al) était de 20 cm et la vitesse de rotation du collecteur cylindrique était de 125 tr/min. Un total de 1 g de HP- β -CD, 80 mg de PVA et différents poids de laponite, 0 mg, 10 mg, 20 mg et 30 mg, correspondant au rapport pondéral à HP- β -CD de 0, 1 %, 2 % et 3 % ont été dissous dans 2 ml d'eau déminéralisée et agités pendant une nuit, respectivement. Les solutions ci-dessus ont été transférées dans la seringue avec un calibre 23 et électrofilées directement sur la feuille d'aluminium recouverte de PAN/PEI. La tension a été fixée à 25 kV et le débit à 1 mL h⁻¹. En fonction de la proportion de laponite par rapport à HP- β -CD, les quatre types de membranes ont été désignés par CD/PVA/Lap0, CD/PVA/Lap1%, CD/PVA/Lap2% et CD/PVA/Lap3%.

Un total de 20 ml de solution de GA (solution aqueuse à 25 %) dans une boîte de Pétri ont été placés dans un dessiccateur sous vide, et les nanofibres électrofilées obtenues sur une feuille d'aluminium ont été recouvertes au-delà de la boîte de Pétri sans toucher la solution. Après avoir appliqué le vide pendant 24 h, les membranes ont été retirées de la feuille, lavées avec de l'eau déminéralisée pendant plusieurs minutes et séchées sous vide à 50 °C pendant une nuit. Les membranes réticulées étaient représentées par CD-CNF1 (CD/PVA/Lap0), CD-CNF2 (CD/PVA/Lap1 %), CD-CNF3 (CD/PVA/Lap2 %) et CD-CNF4 (CD/PVA/Lap3%).

2.3. Méthodes de caractérisation

Un microscope électronique à balayage à émission de champ (Merlin Compact, Oberkochen, Allemagne) a été utilisé pour acquérir les morphologies de surface des membranes nanofibreuses. Une fine couche d'or a été appliquée sur la couche pour augmenter la conductivité. La tension d'accélération était de 30 kV. Les diamètres moyens des fibres ont été mesurés avec le logiciel Image J 1.46 r. Un spectromètre IR à transformée de Fourier (Bruker Tensor II, Ettlingen, Allemagne) a été utilisé pour obtenir les spectres IR d'échantillons compris entre 4000 et 400 cm⁻¹ à température ambiante. La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée sur un instrument (Kratos Analytical Ltd.-Axis Ultra DLD, Manchester, Royaume-Uni) équipé d'une source de rayons X Al K α monochromatisée. Les données ont été analysées avec le logiciel CASA XPS (numéro de version Casa2319PR1-0). L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée sur un analyseur thermogravimétrique (NET- ZSCH, Selb, Allemagne) dans la plage de température de 25 à 800 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min avec du N₂ comme gaz de purge à un débit de 25 mL d'angle min⁻¹ (WCA) a été déterminé à . Le contact avec l'eau l'aide d'un goniomètre constitué d'un analyseur (Dataphysics OCA20, Filderstadt, Allemagne). La charge de surface des membranes a été évaluée par analyse du potentiel zêta à l'aide d'un instrument SurPASS 3 Electrokinetic Analyser.

2.4. Études de perméation de l'eau

La méthode gravimétrique par sorption d'eau a été utilisée pour évaluer la porosité totale des membranes préparées. Les membranes ont été découpées en morceaux de 10 mm x 10 mm. Le poids séché (W_d) a été pris, puis les membranes ont été trempées dans de l'eau DI pendant 24 h. Après

en épongeant légèrement la surface de la membrane avec du papier filtre pour éliminer l'eau, le poids des membranes humides (W_w) a été pris. Le pourcentage de teneur en eau des membranes a été calculé à l'aide de la formule

$$\text{Teneur en eau \%} = \times 100 \frac{W_w - W_d}{\text{sed}} \quad (1)$$

Après trempage dans de l'eau déminéralisée pendant 24 h, les membranes ont été découpées en carrés de 20 mm × 20 mm. Les membranes ont été prépressurisées pendant 10 min à 1 bar pour stabiliser le débit. De l'eau pure et des solvants organiques, notamment de l'alcool éthylique, de l'éther de pétrole et du dichlorométhane, ont été appliqués pour l'analyse des performances. Le débit de perméat (J) pour toutes les membranes préparées a été calculé à l'aide de l'équation (2).

$$J = t \frac{Q}{UNE} \quad (2)$$

où Q désigne le volume de soluté perméable (en L), t est le temps nécessaire à la perméation (en h) et A désigne la surface de filtration effective des membranes (en m²).

2.5. Expériences de filtration de colorants

Une série d'expériences de filtration ont été réalisées avec un noyau de sable sans issue d'un dispositif de filtre à micro-solvant utilisant une pompe à vide. Les cinq types de colorants anioniques impliquaient l'Indigo Carmine, le Tropaeolin O, le Reactive Black 5, le Direct Yellow 12 et la Carmoisine, et les quatre types de colorants cationiques comprenaient le Basic Red 2, le Crystal Violet, la Rhodamine B et la Thioflavine T. La zone efficace de les membranes était de 1,77 cm². La

concentration du colorant a été fixée à 25 µM et le volume de la solution d'alimentation était de 5 ml.

La recyclabilité des membranes a également été évaluée en utilisant les cinq types de colorants anioniques ci-dessus (10 µM), et la solution d'alimentation était de 20 ml à chaque fois. Après filtration, les membranes ont été trempées dans une solution de NaOH à 1 mol/L, oscillées pendant 5 min et rincées à l'eau. Les cycles de filtration/régénération ont été répétés quatre fois.

Des expériences antislurage ont été réalisées en utilisant une solution aqueuse de BSA (500 ppm) comme modèle d'encrassement à 1 bar. Un total de 40 ml de solution d'alimentation BSA à 500 ppm a été appliqué à chaque fois pour atteindre le flux de perméat, et les membranes ont été lavées avec de l'eau déminéralisée pendant une minute. Les processus ont été répétés quatre fois. Le flux d'eau initial a été choisi comme J_w et le flux après un cycle a été choisi comme J_0 . Le flux d'eau après lavage à l'eau pure a été noté $J_{w,1}$. Les performances de toutes les membranes ont été étudiées pendant 4 cycles.

À l'aide des équations (3) et (4), les valeurs de flux obtenues ont été utilisées pour estimer le pourcentage d'encrassement total (FT) % et le pourcentage de taux de récupération (FRR) %.

$$PI(\%) = \frac{J_w - J_0}{J_w} \times 100 \quad (3)$$

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

3. Résultats

3.1. Caractérisations structurales et morphologiques des CD-CNF Les

spectres FTIR des membranes CD/PVA/Lap0, CD-CNF1, CD-CNF2, CD-CNF3 et CD-CNF4 sont présentés à la figure 2a. L'adsorption par vibration d'étirement du Mg-OH de la laponite a émergé à 655 cm⁻¹ dans les membranes CD-CNF2, CD-CNF3 et CD-CNF4. De plus, le pic caractéristique de 2240 cm⁻¹ de -C≡N dans la couche de substrat est apparu dans CD-CNF2, CD-CNF3 et CD-CNF4, provoqué par le processus d'électrofilage participant à la laponite, qui a créé des défauts de surface. À l'exception de CD/PVA/Lap0, un nouveau pic à 2 820 cm⁻¹ est apparu dans les CD-CNF appartenant à la vibration d'étirement du CH dans la liaison acétal, et l'adsorption par étirement de OH à 3 200–3 600 cm⁻¹ a diminué, indiquant que le Les groupes hydroxyle dans HP-β-CD et PVA ont réagi avec les groupes aldéhyde de GA. Les sommets

(a) FTIR spectra of CD-CNF1, CD-CNF2, CD-CNF3, and CD-CNF4. The x-axis is Wavenumber (cm⁻¹) from 4000 to 500. The y-axis is Transmittance. Key peaks are labeled: 2820 cm⁻¹ (CD/PVA/Lap0), 1030 cm⁻¹, 986 cm⁻¹, 1729 cm⁻¹ (CD-CNF1), 1729 cm⁻¹ (CD-CNF2), 1729 cm⁻¹ (CD-CNF3), 1729 cm⁻¹ (CD-CNF4), 3300 cm⁻¹, and 686 cm⁻¹.

(b) TGA curves showing Weight(%) versus Temperature(°C) from 0 to 1000. The legend includes CD-CNF1, CD-CNF2, CD-CNF3, CD-CNF4, and CD/PVA/Lap0.

(c) XPS spectra showing Counts(s) versus Binding energy(eV) from 1200 to 0. The legend includes CD/PVA/Lap0, CD-CNF1, CD-CNF2, CD-CNF3, and CD-CNF4. Peaks are labeled O 1s, N 1s, C 1s, and Si 2p.

(d) XPS spectrum of CD/PVA/Lap0 showing Counts(s) versus Binding energy(eV) from 292 to 280. Peaks are labeled C1, C2, and C3.

(e) XPS spectrum of CD-CNF1 showing Counts(s) versus Binding energy(eV) from 292 to 280. Peaks are labeled C1, C2, and C3.

(f) XPS spectrum of CD-CNF3 showing Counts(s) versus Binding energy(eV) from 292 to 280. Peaks are labeled C1, C2, and C3.

Afin d'acquies un aperçu du processus de réticulation, la spectroscopie photoélectronique à rayons X a été appliquée. Afin d'acquies un aperçu du processus de réticulation, la spectroscopie photoélectronique à rayons X a été appliquée. Les résultats de l'analyse large de CD/PVA/Lap0 (Figure 2c) ont montré que dans la tropsopie a été appliquée. Les résultats d'analyse large de CD/PVA/Lap0 (Figure 2c) ont montré que dans toutes les membranes, les principaux pics de C 1 et O 1 apparaissaient à 285 eV et 532 eV. L'élément Si a été détecté à 150 eV et 99,7 eV sur les membranes avec ajout de laponite. De plus, dans CD-CNF3 et CD-CNF4, le pic d'énergie de liaison à 400 eV attribué à l'élément N du substrat est apparu, confirmant l'existence de défauts de surface. A l'élément N du substrat ont émergé, confirmant l'existence de défauts de surface dans la couche HP-3-CD. Les spectres deconvolués de niveau de base C 1s XPS de CD/PVA/Lap0 PVA / Lap0 et CD-CNF ont démontré (Figure 2d – f; Figure S3a, b) qu'après réticulation, C1 (CC, Les CD-CNF ont démontré (Figure 2d – f; Figure S3a, b) qu'après réticulation, C1 (CC, CH) L'intensité maximale de CH) a augmenté et l'intensité maximale de C2 (CO) a diminué dans CD-CNF1. Avec le l'intensité maximale a augmenté et l'intensité maximale de C2 (CO) a diminué dans CD-CNF1. Avec la teneur croissante en laponite, le rapport C1/C2 avait tendance à diminuer, indiquant une diminution de la teneur en laponite. En augmentant la teneur en laponite, le rapport C1/C2 avait tendance à diminuer, indiquant un degré de réticulation plus faible. Le processus de réticulation a un impact direct sur la morphologie des membranes.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) de la morphologie de surface des couches HP- β -CD avant et après le traitement à la vapeur GA sont présentés à la figure S4. Avec une hauteur élevée fraction massique de laponite en HP- β -CD, le diamètre des nanofibres électrofilées a augmenté

Les résultats de microscopie électronique à balayage (MEB) de la morphologie de surface des couches HP- β -CD avant et après le traitement à la vapeur de GA sont présentés à la figure S4. Avec une fraction massique élevée, 51

3.2. Performances de perméation d'eau et de rejet de colorant des CD-UNF

les gouttelettes ne pourraient pas exister de manière stable à la surface et s'infiltreraient dans les membranes en quelques secondes ou moins. L'angle de contact avec l'eau au cours des premières 0,5 s a été mesuré à 104,3° pour le substrat PAN/PEI, 69,1° pour CD-CNF1, 63,1° pour CD-CNF2, 45,1° pour CD-CNF3 et 51,5° pour CD-CNF4. La rugosité de la surface a provoqué l'hystérésis de la perméation, et

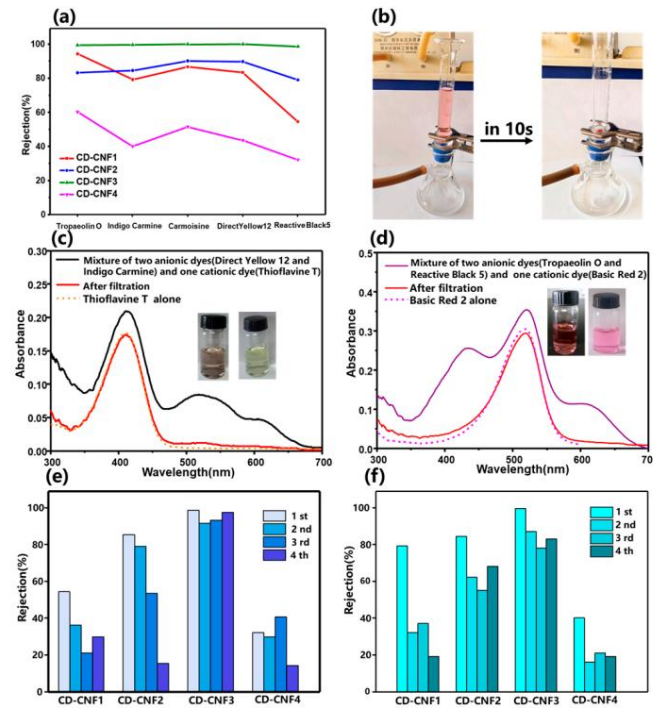


Figure 5. (a) Rejet des CD-CNF vers les solutions Tropaeolin O, Indigo Carmine, Carmoisine, Direct Yellow 12 et Reactive Black 5 (la concentration de colorants a été fixée à $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (b) matériel de filtration et photographie de Carmoisine (10^{-5} mol L⁻¹) avant et après filtration; UV-Vis du mélange de Direct Yellow 12 (5×10^{-6} mol L⁻¹) et de Thioflavine T (10^{-5} mol L⁻¹) avant et après filtration sur film CD-CNF3; (c) spectre UV-Vis du film; (d) spectre UV-Vis d'une solution de thioflavine T pure à 10^{-5} mol L⁻¹; (e) spectre UV-Vis du mélange de Reactive Black 5 (5×10^{-6} mol L⁻¹) et Basic Red 2 (5×10^{-6} mol L⁻¹) avant et après filtration sur film CD-CNF3; (f) spectre UV-Vis du mélange de Reactive Black 5 (5×10^{-6} mol L⁻¹) et Basic Red 2 (5×10^{-6} mol L⁻¹) avant et après filtration sur film CD-CNF3. (a) Rejet des CD-CNF vers les solutions Tropaeolin O, Indigo Carmine, Carmoisine, Direct Yellow 12 et Reactive Black 5 (la concentration de colorants a été fixée à $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (b) matériel de filtration et photographie de Carmoisine (10^{-5} mol L⁻¹) avant et après filtration; UV-Vis du mélange de Direct Yellow 12 (5×10^{-6} mol L⁻¹) et de Thioflavine T (10^{-5} mol L⁻¹) avant et après filtration sur film CD-CNF3; (c) spectre UV-Vis du film; (d) spectre UV-Vis d'une solution de thioflavine T pure à 10^{-5} mol L⁻¹; (e) spectre UV-Vis du mélange de Reactive Black 5 (5×10^{-6} mol L⁻¹) et Basic Red 2 (5×10^{-6} mol L⁻¹) avant et après filtration sur film CD-CNF3; (f) spectre UV-Vis du mélange de Reactive Black 5 (5×10^{-6} mol L⁻¹) et Basic Red 2 (5×10^{-6} mol L⁻¹) avant et après filtration sur film CD-CNF3.

De plus, en raison de l'interaction de répulsion électrostatique, les membranes ont montré une propriété de rejet élevée vers les colorants anioniques (Figure S12). En fait, les membranes peuvent séparer les colorants anioniques et les colorants cationiques. La séparation de Direct Yellow 12 et Reactive Black 5 a été testée à l'aide de membranes de colorants anioniques et de colorants cationiques. Les membranes ont présenté un excellent rejet de deux colorants anioniques (Direct Yellow 12, Reactive Black 5) et un bon rejet de colorants cationiques (Indigo Carmine, Basic Red 2) dans le fil-fil-tau (Figure 5a). Des résultats similaires ont été obtenus avec différents types de colorants anioniques (Reactive Black 5, Tropaeolin O, Basic Red 2) (Figure 5b). Le CD-CNF3 a également montré une séparation rapide, comme le montre la vidéo, que la solution de mélange de colorants anioniques pouvait traverser la membrane en 10 s (Vidéo S2). Les membranes après filtration du colorant pourraient être simplement lavées avec une solution de NaOH et réutilisées. Après quatre cycles de filtration/régénération (Figure 5e, f), les membranes présentaient toujours un rejet de 97,4 % envers le Reactive Black 5. De plus, la membrane CD-CNF3 présentait un rejet approprié pour trois autres colorants anioniques au cours de quatre cycles de filtration/régénération (Figure S12), avec un rejet de 98 % vers Tropaeolin O après quatre cycles de filtration, démontrant la recyclabilité universelle des membranes pour la filtration des colorants anioniques.

3.3. Les propriétés antisalissure des CD-CNF

Les membranes de séparation commerciales présentant une hydrophobie inhérente subissent fréquemment un encrassement des biomacromolécules [34]. Cependant, l'hydrophilie de surface de notre rapport membranes a été considérablement augmentée. Il a été étudié comment le volume de solution BSA affecté la pénétration de la membrane en utilisant la BSA comme modèle de pollution par les biomacromolécules.

membranes de séparation commerciales présentant une hydrophobicité inhérente subissent fréquemment un encrassement des biomacromolécules [34]. Cependant, l'hydrophilie de surface de nos membranes rapportées était significativement augmentée. Il a été étudié comment le volume de solution de BSA affectait la pénétration de la membrane en utilisant la BSA comme polluant biomacromoléculaire modèle. Avec l'augmentation de l'hydrophilie, les membranes CD-CNF3 et CD-CNF4 étaient importantes. Avec l'augmentation de l'hydrophilie, les membranes moins contaminées avec un taux d'encrassement total inférieur (Figure 6a), et le CD-CNF3 sans contamination avec un taux d'encrassement total inférieur (Figure 6a), et la membrane CD-CNF3 la bruta a montré une récupération de flux appropriée car le flux d'eau normalisée est resté à 68 % après trois cycles (Figure 6b). Selon la morphologie de surface des CD-CNF3, les images SEM des membranes CD-CNF3 sans laponite (Figure 6c) et le polluant macromoléculaire est étroitement empoilé sur la surface à la surface. Cependant, il n'y avait que quelques fibres attachées au polluant à la surface du CD-CNF3. face du CD-CNF3 (Figure 6d) car la BSA a une faible compatibilité avec l'hydrophile (Figure 6d) car la BSA a une faible compatibilité avec les membranes hydrophiles et facilement effacés de la surface de la membrane. Les résultats ci-dessus ont été ont confirmé que les membranes CD-CNF3 avaient des capacités antislissure appropriées. Les membranes CD-CNF3 avaient des capacités antislissure appropriées.

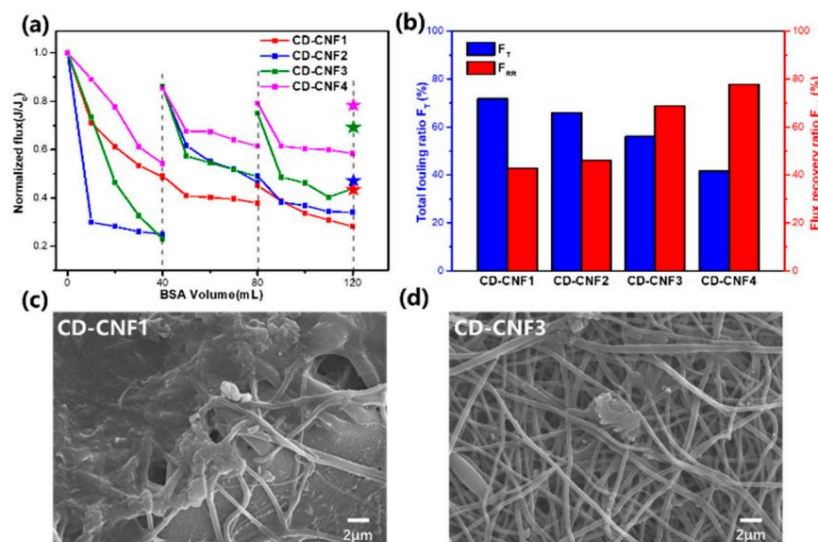


Figure 6. (a) Flux normalisé de CD-CNF évoluant avec le traitement de différents volumes de BSA (500 ppm), dans lequel les lignes pointillées indiquent les points de mesure de la membrane de référence (eau pure) ; (b) FT (total fouling ratio) et FRR (flux recovery ratio) de CD-CNF3 et CD-CNF4 ; (c) Images SEM des membranes finales de membranes CD-CNF1 et (d) CD-CNF3 après immersion dans la solution BSA et lavage à l'eau.

4. Discussion

4. Discussion En

résumé, les membranes de nanofibres réticulées composées de HP-β-CD, PVA et laponite ont été préparées avec succès par électrofilage et réticulation par vapeur GA. Les membranes de nanofibres réticulées composées de HP-β-CD, PVA et laponite (CD-CNF3) possédait un rejet exceptionnel pour les colorants anioniques et cationiques (de 99 % à 100 %). Le processus de réticulation par vapeur GA a permis la séparation des eaux usées de colorants. En raison de la combinaison de l'adsorption supramoléculaire de HP-β-CD et l'interaction électrostatique reconstituée par la laponite, la membrane CD-CNF3 a présenté un taux de rejet remarquable de plus de 99 % contre plusieurs colorants anioniques et cationiques. De plus, la super hydrophilie de la surface a contribué à une meilleure séparation de recyclage à haute efficacité des colorants cationiques et anioniques. De plus, les membranes dotées d'une capacité de séparation ultrarapide sont peu coûteuses et faciles à préparer, qui ont un grand potentiel d'application dans le traitement des eaux usées par colorant.

Documents supplémentaires : Les informations complémentaires suivantes peuvent être téléchargées sur [https : //www.mdpi.com/article/10.3390/chemistry6040029/s1](https://www.mdpi.com/article/10.3390/chemistry6040029/s1), Figure S1 : Spectres FTIR des membranes de substrat ;

Figure S2 : SEM des membranes de substrat ; Figure S3 : Spectres XPS déconvolués au niveau de base C 1 pour les membranes CD-CNF2 et CD-CNF4, respectivement ; Figure S4 : Résultats SEM et diamètre des nanofibres distribution de CD-CNF ; Figure S5 : Images transversales de CD-CNF ; Figure S6 : Les résultats du SEM des membranes après trempage dans l'eau ; Figure S7 : La teneur en eau des membranes CD-CNF ; Figure S8 : Photographies de membranes préparées après filtration ; Figure S9 : Spectre UV-Vis de colorants anioniques après filtration des CD-CNF ; Figure S10 : Le potentiel zéta de surface des CD-CNF à pH 7 ;

Figure S11 : Spectre UV-Vis de colorants cationiques après filtration des CD-CNF ; Figure S12 : Rejet des membranes CD-CNF pour trois colorants en quatre cycles de filtration/régénération ; Tableau S1 : Perméances des CD-CNF pour trois types de solvants organiques ; Vidéo S1 : Le processus de filtration de la solution de Carmoisine par membrane CD-CNF3 ; Vidéo S2 : La séparation des colorants mixtes par membrane CD-CNF3.

Contributions des auteurs : Conceptualisation, XX et YC ; méthodologie, XX et YZ ; validation, XX ; analyse formelle, XX et YZ ; enquête, XX ; ressources, XX ; conservation des données, XX ; rédaction – préparation du projet original, XX ; rédaction – révision et édition, XX, YC et YL ; administration du projet, YC et YL ; acquisition de financement, YC Tous les auteurs ont lu et accepté la version publiée du manuscrit.

Financement : Cette recherche a été financée par la Fondation nationale des sciences naturelles de Chine (subvention n° 22131008), le Laboratoire Haihe de transformation chimique durable et les Fonds de recherche fondamentale des universités centrales (Université de Nankai).

Déclaration de disponibilité des données : Les données présentées dans cette étude sont disponibles sur demande auprès de l'auteur correspondant.

Conflits d'intérêts : Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêts.

Les références

- Lin, J. ; Ouy, W. ; Xie, M. ; SEO, DH ; Luo, J. ; Wan, Y. ; Van der Bruggen, B. Impacts environnementaux et assainissement des eaux usées contenant des colorants . Nat. Rév. Earth Environ. 2023, 4, 785-803. [\[Référence croisée\]](#)
- Shanker, U. ; Rani, M. ; Jassal, V. Dégradation des colorants organiques dangereux dans l'eau par les nanomatériaux. Environ. Chimique. Lett. 2017, 15, 623-642. [\[Référence croisée\]](#)
- Tkaczyk, A. ; Mitrowska, K. ; Posyniak, A. Colorants organiques synthétiques en tant que contaminants du milieu aquatique et leurs implications pour les écosystèmes : une revue. Sci. Environ. Total. 2020, 717, 137222. [\[Réf. croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
- Samuchiwal, S. ; Naaz, F. ; Kumar, P. ; Ahmad, SZ ; Malik, A. Évaluation du cycle de vie de la technologie de réacteur anaérobie-aérobie séquentiel à base microbienne développée sur site pour le traitement des effluents textiles. Environ. Rés. 2023, 234, 116545. [\[Réf. croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
- Giannakis, S. Une revue des concepts, des avancées récentes et des applications de niche du (photo) procédé Fenton, au-delà du traitement de l'eau/des eaux usées : fonctionnalisation de surface, traitement de la biomasse, lutte contre le cancer et autres utilisations médicales. Appl. Catal. B Environ. 2019, 248, 309-319. [\[Référence croisée\]](#)
- Yan, J. ; Huang, Y. ; Miao, oui ; Tjiu, WW ; Liu, T. Membranes poly(alcool vinylique/acide polyacrylique) électrofilées recouvertes de polydopamine comme adsorbant de colorant efficace avec une bonne recyclabilité. J. Hazard. Mater. 2015, 283, 730-739. [\[CrossRef\]](#)
- Leudjo Taka, A. ; Fosso-Kankeu, E. ; Pillay, K. ; Yangkou Mbianda, X. Nanoparticules métalliques décorées de nanotubes de carbone phosphorylés/nanoéponge de cyclodextrine pour l'adsorption de trichloréthylène et de colorant rouge Congo à partir des eaux usées. J. Environ. Chimique. Ing. 2020, 8, 103602. [\[Réf. croisée\]](#)
- Sarkar, P. ; Modak, S. ; Karan, S. Nanofilms de polyamide ultrasélectifs et hautement perméables pour la nanofiltration ionique et moléculaire. Av. Fonct. Maître. 2021, 31, 2007054. [\[Réf. croisée\]](#)
- Zhang, L. ; Guan, H. ; Zhang, N. ; Jiang, B. ; Soleil, Y. ; Yang, N. Une membrane NF lâche en greffant des nanoparticules TiO₂-HMDI sur Substrat PES/β-CD pour la séparation colorant/sel. Sept. Purif. Technologie. 2019, 218, 8-19. [\[Référence croisée\]](#)
- Karki, S. ; Gohain, MB ; Yadav, D. ; Thakare, NR ; Pawar, RR ; Hazarika, S. ; Ingole, PG Construction de canaux de transport rapide de l'eau au sein de membranes nanocomposites à couches minces basées sur des nanofeuilles mésoporeuses 2D. Dessalement 2023, 547, 116222. [\[CrossRef\]](#)
- Xu, W. ; Chen, Y. ; Xu, W. ; Wu, X. ; Liu, Y. Polymère de réticulation poreux autonettoyant orienté électrofilage pour des colorants efficaces Suppression. Av. Maître. Interfaces 2020, 7, 2001050. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, W. ; Zheng, Z. ; Lin, L. ; Zhang, X. ; Bae, M. ; Lee, J. ; Xie, J. ; Diao, G. ; Je suis, H.-J. ; Piao, Y. ; et coll. Synthèse ultrarapide de la structure cyclodextrine-métal-organique intégrée au graphène pour l'absorption sélective supramoléculaire et les performances des supercondensateurs. Av. Sci. 2023, 10, 2304062. [\[CrossRef\]](#) [\[Pub Med\]](#)
- Zhang, S. ; Zhou, J. ; Li, H. Membrane de nanocanaux remplie de cadre organique covalent chiral pour l'énantioséparation. Angew. Chimique. Int. Éd. 2022, 61, e202204012. [\[Référence croisée\]](#)
- Zhang, S. ; Boussouar, I. ; Li, H. Détection sélective et transport dans un nanocanal bionique basé sur la chimie macrocyclique hôte-invité. Menton. Chimique. Lett. 2021, 32, 642-648. [\[Référence croisée\]](#)
- Jiang, Z. ; Dong, R. ; Evans, AM ; Bière, N. ; Ebrahim, MA ; Li, S. ; Anselmetti, D. ; Dichtel, WR ; Livingston, AG Pores macrocycliques alignés dans des films ultrafins pour un tamisage moléculaire précis. Nature 2022, 609, 58-64. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
- Alsaiee, A. ; Smith, BJ ; Xiao, L. ; Ling, Y. ; Helbling, DE ; Dichtel, WR Élimination rapide des micropolluants organiques de l'eau par un polymère poreux de β-cyclodextrine. Nature 2016, 529, 190-194. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
- Huang, T. ; Puspasari, T. ; Nunes, SP ; Peinemann, K.-V. Membranes de cyclodextrine ultra fines à couches 2D pour une nanofiltration de solvants organiques haute performance. Av. Fonct. Maître. 2020, 30, 1906797. [\[Réf. croisée\]](#)
- Zhu, B. ; Shao, R. ; Li, N. ; Min, C. ; Liu, S. ; Xu, Z. ; Qian, X. ; Wang, L. Progrès des membranes à base de cyclodextrine dans le traitement de l'eau : structure spéciale en forme de bol 3D pour obtenir une excellente séparation. Chimique. Ing. J. 2022, 449, 137013. [\[CrossRef\]](#)

19. Villalobos, LF ; Huang, T. ; Peinemann, K.-V. Films de cyclodextrine avec transport rapide de solvant et perméabilité sélective de forme. *Av. Maître*. 2017, 29, 1606641. [[Réf. croisée](#)]
20. Lui, Y. ; Miao, J. ; Jiang, Z. ; Tu, K. ; Yang, H. ; Chen, S. ; Zhang, L. ; Zhang, R. Amélioration de la propriété antislissure et du flux de perméat de la membrane de nanofiltration composite à fibres creuses à l'aide de la β -cyclodextrine. *Sci. Rapport* 2019, 9, 12435. [[CrossRef](#)]
21. Mao, H. ; Zhang, H. ; Li, Y. ; Xue, Y. ; Pei, F. ; Wang, J. ; Liu, J. Propriétés de perméation des solvants réglables de la membrane nanocomposite à couche mince en construisant des voies doubles à l'aide de cyclodextrines pour la nanofiltration de solvants organiques. *ACS Maintenir. Chimique. Ing.* 2015, 3, 1925-1933. [[Référence croisée](#)]
22. Gozali Balkanloo, P. ; Mahmoudian, M. ; Hosseinzadeh, MT Une étude comparative entre MMT-Fe₃O₄/PES, MMT-HBE/PES, et membranes à matrice mixte MMT-acide activé/PES. *Chimique. Ing. J.* 2020, 396, 125188. [[CrossRef](#)]
23. Wu, H. ; Liu, Y. ; Mao, L. ; Jiang, C. ; Ang, J. ; Lu, X. Dopage d'une membrane d'ultrafiltration en polysulfone avec un nanohybride TiO₂-PDA pour autonettoyage et autoprotection simultanés. *J.Membre. Sci.* 2017, 532, 20-29. [[Référence croisée](#)]
24. Shen, L. ; Cheng, R. ; Yi, M. ; Hung, WS ; Japip, S. ; Tian, L. ; Zhang, X. ; Jiang, S. ; Li, S. ; Wang, Y. Membranes à base de polyamide avec homogénéité structurale pour un tamisage moléculaire ultrarapide. *Nat. Commun.* 2022, 13, 500. [[CrossRef](#)]
25. Zhao, Q. ; Liu, Y. Polymères mésoporeux réticulés par macrocycle pour une séparation ultrarapide des colorants organiques. *Chimique. Commun.* 2018, 54, 7362-7365. [[Référence croisée](#)]
26. Xu, W. ; Li, G. ; Qu, H. ; Mac, ; Zhang, H. ; Cheng, J. ; Li, H. L'élimination spécifique de l'acide perfluorooctanoïque à base de pilier [5] arène-Membrane nanocanal remplie de polymère. *ACS Nano* 2023, 17, 19305-19312. [[Référence croisée](#)]
27. Xu, W. ; Chen, Y. ; Liu, Y. Membranes poreuses nanofibreuses Janus à transfert d'eau directionnel pour la filtration des particules et l'adsorption de composés organiques volatils. *Application ACS. Maître. Interfaces* 2021, 13, 3109-3118. [[Référence croisée](#)] [[Pub Med](#)]
28. Zhang, W. ; Chai, H. ; Diao, G. Membrane nanofibreuse fonctionnalisée par cyclodextrine hautement poreuse par gravure acide. *Surf sur les colloïdes. UN Physicochimie. Ing. Aspic.* 2019, 582, 123907. [[Référence croisée](#)]
29. Celebioglu, A. ; Uyar, T. Électrofilage de nanofibres à partir de systèmes non polymères : nanofibres sans polymères issues de cyclodextrine dérivés. *À l'échelle nanométrique* 2012, 4, 621-631. [[Référence croisée](#)]
30. Zhao, R. ; Wang, Y. ; Li, X. ; Soleil, B. ; Wang, C. Synthèse de membranes de nanofibres électrofilées à base de β -cyclodextrine pour une adsorption et une séparation très efficaces du bleu de méthylène. *Application ACS. Maître. Interfaces* 2015, 7, 26649-26657. [[Référence croisée](#)]
31. Li, R. ; Dou, J. ; Jiang, Q. ; Li, J. ; Xie, Z. ; Liang, J. ; Ren, X. Préparation et activité antimicrobienne du dérivé de β -cyclodextrine copolymères/nanofibres d'acétate de cellulose. *Chimique. Ing. J.* 2014, 248, 264-272. [[Référence croisée](#)]
32. Tang, Y.-J. ; Shen, B.-J. ; Huang, B.-Q. ; Zhan, Z.-M. ; Xu, Z.-L. Membranes de nanofiltration composites à couche mince à haute perméabilité avec microstructure 3D fabriquées par incorporation de β -cyclodextrine. *Sept. Purif. Technologie.* 2019, 227, 115718. [[Réf. croisée](#)]
33. Shang, S. ; Chiu, KL ; Jiang, S. Synthèse d'éco-adsorbant alcool polyvinyle/cyclodextrine immobilisé et son application pour le élimination de l'ibuprofène des eaux usées pharmaceutiques. *J.Appl. Polyme. Sci.* 2017, 134, 44861. [[Réf. croisée](#)]
34. Ahmad, J. ; Wen, X. ; Li, F. ; Wang, B. Nouvelles membranes modifiées par des nanoparticules d'argent triangulaires pour un antifouling amélioré performance. *RSC Adv.* 2019, 9, 6733-6744. [[Référence croisée](#)] [[Pub Med](#)]
35. Wang, Q. ; Ju, J. ; Tan, Y. ; Hao, L. ; Peut. ; Wu, Y. ; Zhang, H. ; Xia, Y. ; Sui, K. Synthèse contrôlée de membranes de nanofibres électrofilées d'alginate de sodium pour l'adsorption et la séparation multi-occasions du bleu de méthylène. *Glucides. Polyme.* 2019, 205, 125-134. [[Référence croisée](#)] [[Pub Med](#)]
36. Tian, H. ; Yuan, L. ; Wang, J. ; Wu, H. ; Wang, H. ; Xiang, A. ; Ashok, B. ; Rajulu, AV Électrofilage d'alcool polyvinyle en nanofibres réticulées : une approche pour fabriquer un adsorbant fonctionnel pour les métaux lourds. *J. Hazard. Maître.* 2019, 378, 120751. [[Référence croisée](#)] [[Pub Med](#)]
37. Yadav, D. ; Karki, S. ; Gohain, MB ; Ingole, PG Développement d'un procédé d'élimination des micropolluants à l'aide de membranes nanocomposites à couches minces préparées par une nouvelle méthode verte de polymérisation interfaciale en phase vapeur. *Chimique. Ing. J.* 2023, 472, 144940. [[CrossRef](#)]
38. Gruppuso, M. ; Iorio, F. ; Turco, G. ; Marsich, E. ; Porrelli, D. Pansements électrofilés à base d'acide hyaluronique et de chitosane modifié au lactose - Points critiques de réticulation et de stabilité. *Glucides. Polyme.* 2022, 288, 119375. [[Réf. croisée](#)] [[Pub Med](#)]
39. Prasannan, A. ; Oudomsine, J. ; Tsai, H.-C. ; Wang, C.-F. ; Lai, J.-Y. Membranes superoléophobes sous-marines robustes avec multicouches de carraghénane/laponite bio-inspirées pour l'élimination efficace des émulsions, des ions métalliques et des colorants organiques des eaux usées. *Chimique. Ing. J.* 2020, 391, 123585. [[CrossRef](#)]
40. Yang, X. ; Lin, L. ; Liu, Z. ; Yang, J. ; Cheng, Q. ; Maman, W. ; Xu, M. ; Tang, F. ; Wang, Q. ; Li, X. ; et coll. Préparation de membranes en polyimide résistantes aux solvants pour une séparation efficace des colorants et des sels via une stratégie de « entraînement interne ». *Sept. Purif. Technologie.* 2024, 332, 125843. [[Réf. croisée](#)]

Avis de non-responsabilité/Note de l'éditeur : Les déclarations, opinions et données contenues dans toutes les publications sont uniquement celles du ou des auteurs et contributeurs individuels et non de MDPI et/ou du ou des éditeurs. MDPI et/ou le(s) éditeur(s) déclinent toute responsabilité pour tout préjudice corporel ou matériel résultant des idées, méthodes, instructions ou produits mentionnés dans le contenu.