

## Grafen katkı polilaktik asit membranıyla vakum membran distilasyon ile bor giderimi

*Boron removal by vacuum membrane distillation with graphene doped polylactic acid membrane*

Filiz UĞUR NİGİZ\*, Betül KARAKOCA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 17000, Çanakkale

• Geliş tarihi / Received: 01.11.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 28.03.2023

### Öz

Desalinasyon ve bor giderimi için membran teknolojilerine son yıllarda ilgi duyulmaktadır. Günümüzde membran bazlı ayırma prosesleri, çevre dostu olmaları ve enerji/maliyet tüketimindeki verimlilikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Bu yeni teknolojilerden biri de membran distilasyondur. Henüz akademik seviyede olan araştırmalar sonucunda membran distilasyon gibi ileri teknoloji ile %99,99 üzeri saflaştırma ve giderim yapmak mümkündür. Bu çalışmada, biyobozunur polimerlerden olan saf ve grafen katkı polilaktik asit (PLA) membranlar üretilerek membran distilasyon tekniği ile sulardan bor giderimi yapılmıştır. Sıcaklığın, bor konsantrasyonunun, grafen oranının bor reddi ve su akışı değerlerine etkisi belirlenmiştir. Sonuç olarak tüm sıcaklıklarda ve tüm grafen katkı PLA membranlarla %99 üzeri bor retleri elde edilmiştir. Özellikle grafen katkısıyla akı değerleri 13 kg/m<sup>2</sup>.h olarak elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Bor giderimi, grafen, polilaktik asit (PLA) membran

### Abstract

Membrane technologies for desalination and boron removal have attracted interest in recent years. Today, membrane-based separation processes are preferred due to their environmental friendliness and efficiency in energy/cost consumption. One of these new technologies is membrane distillation. As a result of researches that are still at academic level, it is possible to purify and remove over 99.99% with advanced technology such as membrane distillation. In this study, pure and graphene-doped polylactic acid (PLA) membranes, which are biodegradable polymers, were produced and boron was removed from water by membrane distillation technique. The effects of temperature, boron concentration, graphene ratio on boron rejection and water flux values were determined. As a result, boron rejections above 99% were obtained at all temperatures and with all graphene-doped PLA membranes. The flux values were obtained as 13 kg/m<sup>2</sup>.h, especially with the graphene additive.

**Keywords:** Boron removal, graphene, polylactic acid (PLA) membrane

\* Filiz UĞUR NİGİZ; filiz.ugur@comu.edu.tr

## 1. Giriş

### 1. Introduction

Bor, birçok farklı kimyasal yapıda, kaynak suları, deniz suları, toprak gibi doğal kaynaklarda bulunan hem önemli bir mineral hem de önemli bir kirleticidir. Genellikle yerkürede düşük konsantrasyonlarda bulunan bor elementinin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu bor yatakları da mevcuttur. Yapılan çalışmalarda, doğrudan insani amaçlarla kullanılabilen tatlı sularda bor mineralinin 0.01-1.5 ppm, deniz sularında 4.5 ppm, yeraltı sularında ise 0.3-100 ppm olduğu belirtilmiştir (Tang vd. 2017).

Bor önemli bir bileşen olduğu için geri kazanılması oldukça önemlidir. Aynı zamanda önemli bir kirletici olan bor bileşen ve elementlerinin hem geri kazanılması hem de insani amaçlı kullanım sularından giderilmesi için kullanılan geleneksel ve yenilikçi yöntemler bulunmaktadır (Başkan vd. 2014). Bu yöntemlerden biri membran distilasyondur (MD). Yenilikçi bir yöntem olarak tanımlanan MD teknolojisi, ilk olarak Weyl tarafından 1967 yılında tuzlu suları saflaştırmak amacıyla kullanılmıştır ve 1.0 L/m<sup>2</sup>.saat gibi çok düşük akılar elde edilmiştir. Bu değer ters ozmos gibi tekniklerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. 20 yıl sonra, direk temaslı membran distilasyon (DCMD) ile tuzlu su ve farklı konsantrasyonlarda sulu şeker çözeltileri polipropilen (PP) ve poliviniliden florür (PVDF) membranları kullanılarak ayrıştırılmış, 2.5 L/m<sup>2</sup>.saat'ten daha düşük akı değerleri ve %99'a yakın bir tuzsuzlaştırma verimi sağlanmıştır (Aslan vd. 2016). Termal bir yöntem olan MD prosesinde itici güç buhar basıncıdır. Membran distilasyon yöntemi ile düşük sıcaklıklarda, yüksek iyon içeriğine sahip sular ayrılabilir. Hem termal hem de membran ayırma yöntemini birleştiren hibrid bir ayırma tekniği olması birçok avantaj sağlamaktadır. Termal temelli distilasyon gibi yöntemlerle kıyaslandığında daha düşük enerji tüketmesi oldukça büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu durumda hem işletme maliyeti düşmekte hem de tesis alanı daralmaktadır. Ters ozmos, mikro-ultrafiltrasyon teknikleri gibi membran yöntemleri ile kıyaslandığında ise membran kirliliği oluşumunun olmaması, yöntemi ön plana çıkarmıştır. Basınç farkıyla işletilen filtrasyon temelli membran proseslerinde yüksek işletim basıncı gerekirken, MD işleminde basınç ancak belli tekniklerinde vakum basıncı olarak kullanılmaktadır. Hem düşük işletme sıcaklığı, hem optimal proses koşulları, hem de membran kirliliklerinin olması yöntemi gelecek için umut verici hale getirmiştir (Khayet, 2011). MD sisteminin en önemli bileşeni membranın kendisidir. Literatürde ise PVDF temelli (Feng vd. 2022; Pan vd. 2022), politetrafloroetilen (PTFE) temelli (Adnan vd. 2012; Eryildiz vd. 2021), polipropilen (PP) temelli (Eryildiz vd. 2021) membranlar yapılmıştır. Membran distilasyonda kullanılan membranın hidrofobik ve gözenekli olması, gözenek içi ıslanma problemlerinin olmaması önemlidir. Bu membranlar faz inversiyon veya elektro eğirme tekniği ile üretilebilmektedirler. Benzer şekilde düzlemsel, spiral veya içi boş lif modülleri ile üretilen modüller de bulunmaktadır. Burada önemli olan besleme çözeltisindeki suyun buharlaşarak membran gözeneklerinden geçmesi ve daha düşük sıcaklıkta işletilen alt akımda elde edilmesidir.

Membran distilasyon tekniğinin farklı kombinasyonları mevcuttur. Bunlardan biri de vakumlu membran distilasyondur. Vakumlu membran distilasyon sisteminde saflaştırılacak su membran ile temas halindedir ve alt akımda uygulanan vakum basıncı sayesinde diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta göreceli olarak daha yüksek akılar elde edilebilmektedir. Özellikle uçucu olmayan, su içinde çözünen maddeler için (deniz suyundaki tuzlar gibi) daha fazla tuz reddi elde etmek mümkündür (Abu-Zeid vd. 2015).

Bu çalışmada, gözenekli polilaktik asit (PLA) membran hazırlanarak vakum membran distilasyon tekniği ile bor giderimi yapılmıştır. PLA hem doğal hem de petrokimyasal temelli üretilebilen oldukça popüler bir polimer malzemesidir. Son yıllarda, ambalaj, yara örtüsü, membran, makine parçası gibi birbirinden oldukça farklı alanlarda kullanılabilirliğini de kanıtlamıştır. Ayrıca 3D yazıcı teknolojisinin gelişmesi ile birlikte de kullanım alanını genişletmiştir. PLA membran malzemesi olarak, organik-organik ayırimda, organik-su ayırimında kullanılmaktadır. Ancak daha önce membran distilasyonda kullanıldığı çalışmalara çok fazla rastlanmamıştır. Çalışma kapsamında PLA membrana grafen nano-tabaka eklenerek, engebeli yolların, ayırım performansının, bor seçiciliğinin artırılması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve metot

### 2. Material and method

Polilaktik asit (PLA), Nature Works'ün (2003D) Türkiye distribütöründen, N, N-dimetilformamid asit (>%99 saflıkta DMF), kloroform ve metanol (>%99 saflıkta) Merck Türkiye firmasından satın alınmıştır. Grafen nanotabaka 750 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir ve Merck Türkiye firmasından temin edilmiştir.

## 2.1. PLA-grafen membranlarının hazırlanması

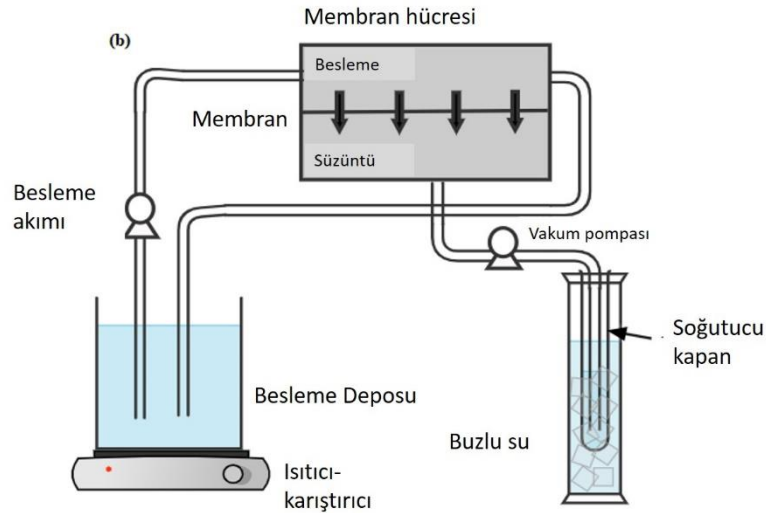
### 2.1. Preperation of PLA-graphene membranes

PLA-grafen membranlar faz değişimi tekniği ile hazırlanmıştır. Öncelikle kütlece %10 PLA içeren, hacimce de %90 kloroform %10 DMF içeren polimer çözeltisi 50 °C sıcaklıkta tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Aynı yerde polimer kütlece göre %1-5 oranındaki grafen, 5 ml DMF'de çözülmüş ve homojenizatör ile 10 dk karıştırılarak dağılımı sağlanmıştır. Ardından kütlece %10 PLA içeren PLA-DMF-kloroform çözeltisine eklenerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmış, karışım cam yüzeye dökülmüş ve 1 saat oda koşullarında bekletilmiştir. Bu aşamada membranların gözenekli bir şekilde elde edilmesi için (faz değişiminin temeli), kendi çözücüsü olmayan bir çözücü içine daldırılarak, içindeki çözücünün bu çözücü ile yer değişimi gerçekleşmesi gerekmektedir. Çalışma kapsamında, DMF-kloroform ile hazırlanan ve oda koşullarında 1 saat bekletilen membranların oda koşullarında bir su banyosuna daldırılarak gözenek oluşumu sağlanmıştır. Su banyosunda iki dakika bekletilen membranlar alınarak, cam yüzeyden kolayca sıyrılmıştır. Bu işlem aynı zamanda bir yıkama işlemidir. Hazırlanan gözenekli membranlar oda sıcaklığında kurutulmuş ve testler yapılabilecek kadar filtre kağıdı içinde muhafaza edilerek bekletilmiştir.

## 2.2. Membran distilasyon testi

### 2.2. Membran distillation

Membranın üst bölümüne farklı konsantrasyonlarda bor-su karışımı pompa ile beslenmiştir. Membranın vakum bölgesinin basıncı ise 30 mbar olarak sabitlenmiştir. Soğuk kaplarda bulunan buzlu su ile buharlaşan su alt akımdan saf su olarak elde edilmiştir. Sirkülasyon ile geri döngülü çalışan sistemde besleme akış hızı 100 mL/dk sabit hız olarak belirlenmiştir. Vakumlu membran distilasyon sistemi Şekil 1'de verilmiştir.



**Şekil 1.** Vakum membran distilasyon sistemi  
**Figure 1.** Vacuum membrane distillation test unit

Elde edilen suyun hem kütlesi tartılarak akı değeri hesaplanmış hem de Carmine metoduna göre bor konsantrasyonu ölçülerek bor reddi hesaplanmıştır. Carmine metodu için 75 mL sülfürik asit ve bir paket boron reaktif kiti (BoroVer, Hach Türkiye) bir balon içinde çözünene kadar karıştırılmış ve ikiye bölünmüştür. İlk balona kör numune için 2 mL saf su, diğer balona da analiz edilecek numune eklenerek karıştırılmış ve 605 nm dalga boyunda Shimadzu 1280 spektrofotometre cihazı kullanılarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Ardından, Lambert Beer yasasına göre konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

Akı ( $J$ )( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) değeri membrandan birim zamanda ( $t$ , h) geçen sıvı miktarını ( $M$ , kg) göstermekte ve Denklem 1'deki gibi hesaplanmaktadır. Buradaki  $A$  ( $\text{m}^2$ ) membranın alanını temsil etmektedir.

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (1)$$

Süzüntü bölümündeki ( $C_p$ ) ve besleme bölümündeki ( $C_f$ ) bor konsantrasyonundan bor reddi ( $R$ ) hesaplanmıştır (Denklem 2).

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} * 100 \quad (2)$$

Membranların kesit morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (QUANTA 400F Alan Emisyonu) kullanılarak incelenmiştir. Deney çeşitli büyütmelerde 30 kV'da Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

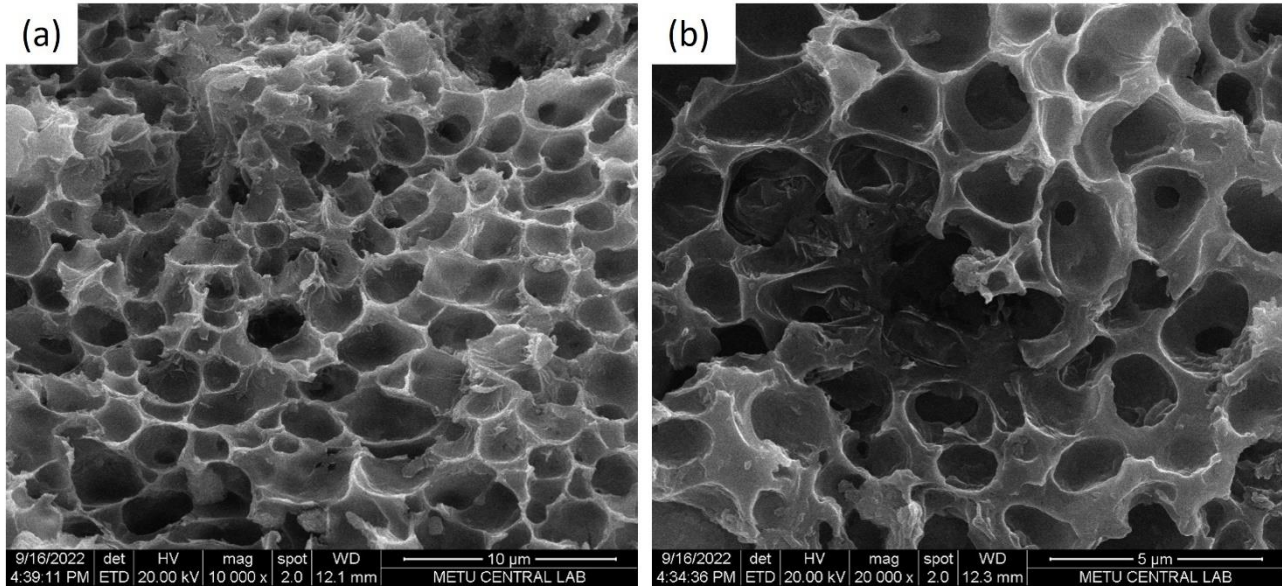
### 3. Bulgular ve tartışma

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Membran karakterizasyonu

##### 3.1 Membrane characterization

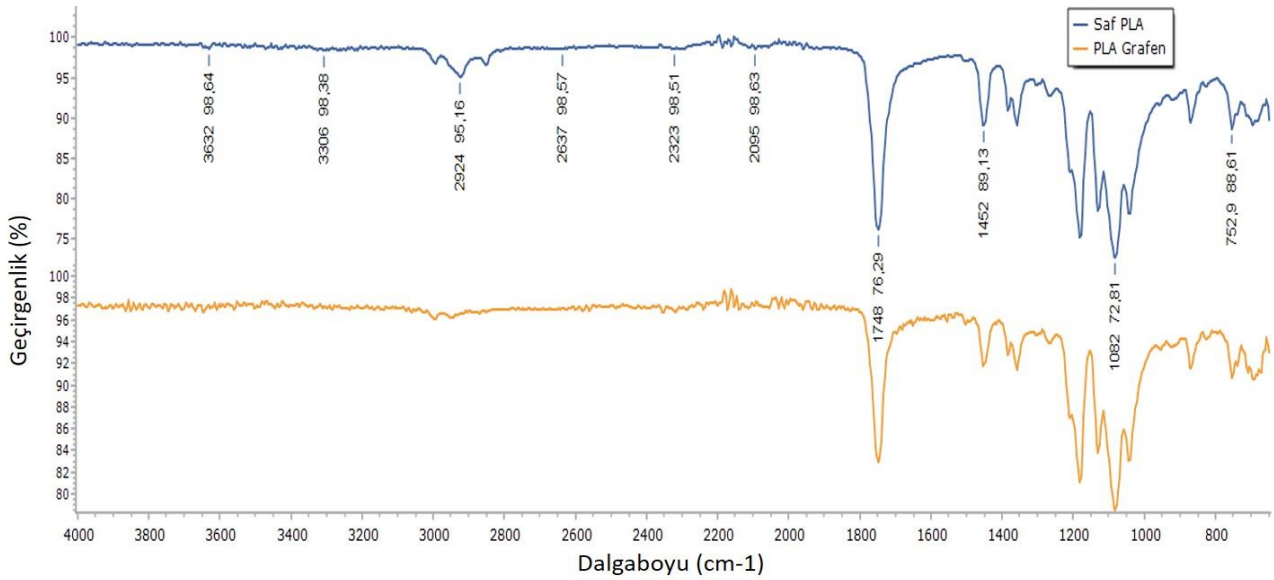
Şekil 2'de %3 grafen katkıli membranın SEM analizleri görülmektedir. Grafen yapıları nano boyutta ve çok iyi dağıldığı için gözlemek mümkün olmasa da gözeneklerin homojen dağılımı ve boyutlarını görmek mümkündür.



Şekil 2. Kompozit membranların SEM görüntüsü x10000(a) ve x20000 (b)

Figure 2. SEM micrographs of composite membranes x10000(a) and x20000 (b)

Şekil 3'de grafen katkıli ve katkısız membranların fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları yer almaktadır. Membranlarda  $\text{CH}_3$  bağındaki simetrik ve asimetrik titreşimler  $2924 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2880 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülmektedir. Bunlar PLA polimerinin karakteristik pikleridir ancak %4 oranında eklenen grafen katkısıyla bunların titreşim yoğunluğunda bir miktar azalma görülmüştür.  $1750 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen titreşim ise yine PLA membranda karakteristik bağ olan  $\text{C}=\text{O}$  titreşimine bağlıdır ve katkı malzemeleri çoğunlukla bu bölgeler ile etkileşime girmektedir. Grafen katkısı ile bu bölgedeki pikte belirgin bir azalma vardır.  $\text{CH}$  gruplarının gerilme titreşim pikleri ise  $1450 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1385 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

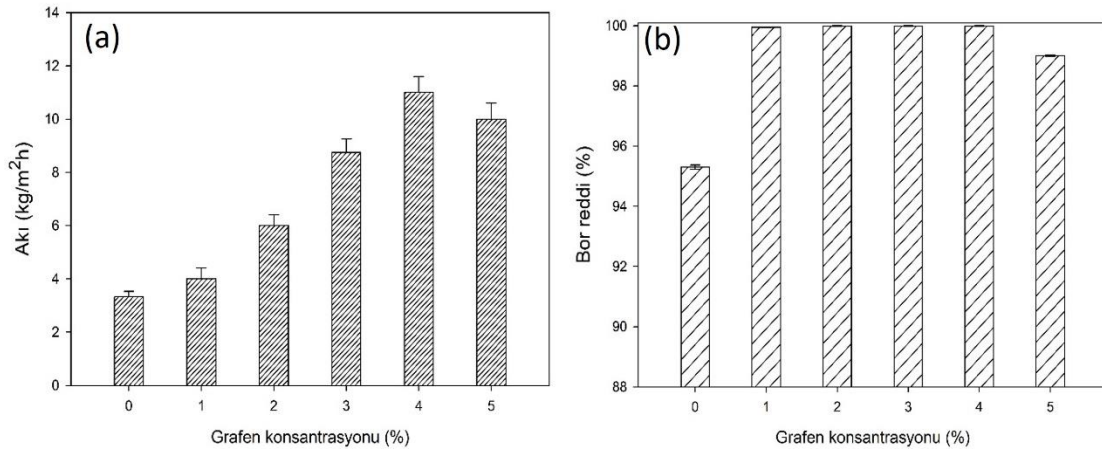


**Şekil 3.** Grafen katkılı ve katkısız PLA membranların FTIR analizi  
**Figure 3.** FTIR analysis of graphene filled and unfilled membranes

### 3.2. Bor giderim sonuçları

#### 3.2 Boron removal results

İlk olarak hazırlanan katkısız ve grafen katkılı PLA membranlar ile aynı koşullarda (50°C sıcaklık ve 10 ppm bor konsantrasyonu ile) membran distilasyonu yapılmıştır. MD’de kullanılan PLA membrandaki grafen oranının akıya etkisi Şekil 4a’da verilmiştir. En düşük akı sonuçları katkısız PLA membranda hesaplanmıştır. Membrandaki grafen oranına bağlı olarak akı değerlerinde artış görülmüştür. Membranlar arasında en yüksek akı değeri %4 grafen katkılı PLA membranda hesaplanmıştır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Woo vd. 2016; Grasso vd. 2020; Seraj vd. 2022). Eklenen grafen, membranın hidrofobitesini artırır ve bu membranın ıslanma problemini yok ederek buharın süzüntüye daha verimli geçmesini sağlar. Membran yapılarında bulunan grafenin difüzyon seçiciliğini arttırdığı görülmüştür (Sun vd. 2022). Fakat %5 grafen katkılı PLA membranlarda akıda bir miktar azalma görülmüştür. Literatürde de benzer durumlar görülmüştür (Leaper vd. 2018; Ozbey-Unal vd. 2020). Bunun nedeni, aglomerasyon dolayısıyla yapının difüzyon seçiciliğini azaltması olarak açıklanmaktadır. %4 grafen katkılı PLA membran ile akı yaklaşık 11.2 kg/m<sup>2</sup>h olarak hesaplanmıştır.

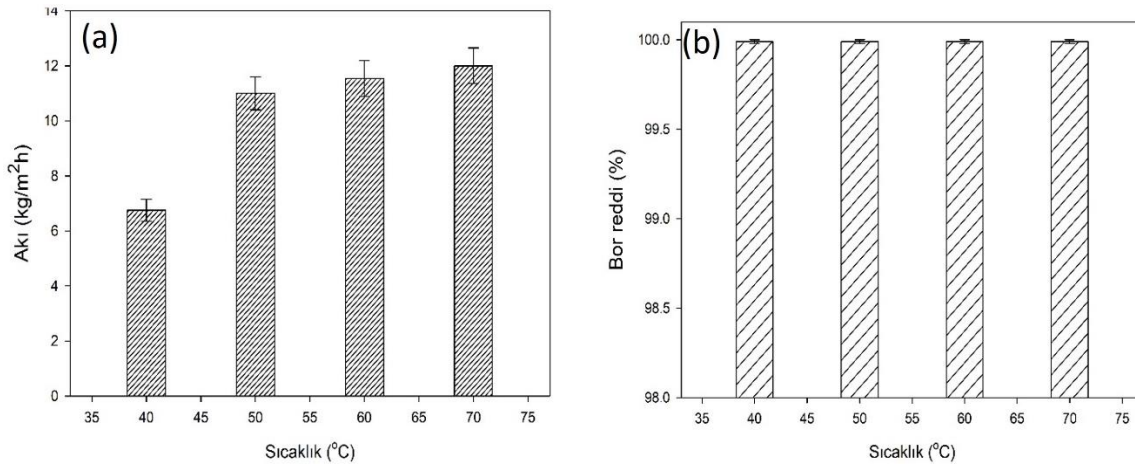


**Şekil 4.** Grafen miktarının akı (a) ve bor reddine (b) etkisi  
**Figure 4.** Effect of graphene concentration on flux (a) and boron removal(b)

Şekil 4b’de ise grafen katkısının bor reddi sonuçlarına etkisi görülmektedir. Buna göre %1 katkıda bile %99.99 bor reddi elde edilmiştir ki saf PLA da bu değer %95.7’dir. Yalnızca %5 grafen katkısında bu oranın düştüğü

görülmüştür. Her ne kadar değer saf PLA'dan yüksek olsa da, grafenlerin aglomerasyonu, birbirlerinin etkilerini azaltmaları nedeniyle polimer-grafen arası nano boşlukların oluştuğu ve burada borun da sürüklendiği düşünülebilir.

Şekil 5a'da %4 grafen katkılı PLA membranların kullanıldığı membran distilasyon ile sıcaklığa bağlı akı değerleri verilmiştir. En yüksek akı sonuçlarını 70°C sıcaklıkta hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça taraflar arası itici güç arttığı için akının artması beklenen bir sonuçtur. Sıcaklık arttıkça akının artmasının nedenlerinden biri de Antoine denkleminde göre artan buhar basıncı ile açıklanmıştır (Ünügül & Nigiz, 2022). Besleme kısmında sıcaklık arttıkça buhar basıncı da artmıştır ve çıkış kısmındaki basınç sabit olduğu için membranın iki tarafında basınç farkı oluşmuştur (Liang vd. 2015). Buna bağlı olarak da su akışı artmıştır. Literatürde membran distilasyon ile bor giderimi hakkında birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda membran distilasyon ile bor giderimde sıcaklık arttıkça akının da arttığı görülmüştür (Alkudhiri vd. 2020; Hou vd. 2013; Ozbey-Unal vd. 2018).

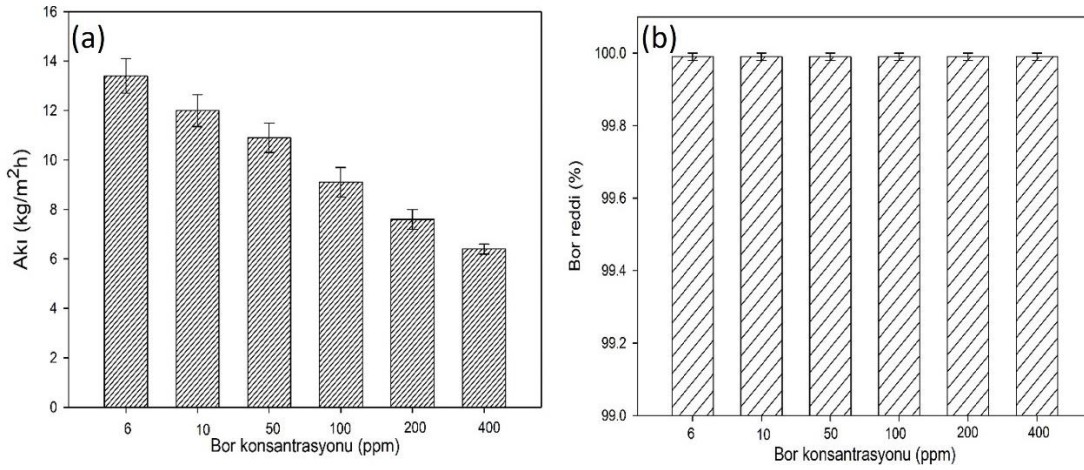


**Şekil 5.** Sıcaklığın akı (a) ve bor reddine (b) etkisi

**Figure 5.** Effect of temperature on flux (a) and boron removal (b)

Akı artışının bir diğer nedeni ise polimerin yapısal hareketliliğinin sıcaklıkla artmasıdır. Polimerlerin zincir hareketlerinin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda arttığı bilinmektedir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı ise 59 °C civarındadır. Dolayısıyla bu sıcaklık üzerinde, zincir hareketliliğinin arttığı, polimerlerin serbest hacimlerinin arttığı, dolayısıyla bu serbest hacimlerden geçen madde miktarının artarak akı değerinin arttığı kabul edilebilir. Polimerdeki yapısal hareketliliğe bağlı bu akı artışı çoğunlukla seçimsiz olan bor gibi maddelerin geçişine de olanak tanıyarak bor redlerini düşürür. Bu durum diğer filtrasyon işlemlerine göre MD'de daha az görülür çünkü bu teknikte membran içinden sıvı değil buhar geçmektedir. Bor buharlaşmadığı için süzüntü kısmına geçmesi beklenmez. Ancak bazı durumlarda, özellikle camsı geçiş sıcaklığının üstünde membranın serbest hacmi çok büyükse veya gözenekleri çok büyükse, buharla sürüklenen az miktarda bor süzüntü kısmına geçebilir. Ancak grafen katkısı Şekil 5b'de görüldüğü gibi bor reddini azaltmamış, değerler %99.99'da sabit kalmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak aynı membranlarda sıcaklık artsa da bor reddi sonuçlarında bir değişiklik görülmemektedir. Membran distilasyonda kullanılan membranlar gözenekli yapıda olsa da bor reddi sonuçlarını etkilememiştir. Bunun muhtemel nedeni, grafenin membran içindeki engebeli yolları artırarak difüzyon seçiciliğini arttırmasıdır. Bu sonuca göre grafen katkısı, akı ve bor reddi arasındaki artış-azalış ilişkisini düzeltmiş, akıyı arttırırken bor reddinin azalmasına neden olmamıştır.

Şekil 5a ve 5b'de membran distilasyon ile %4 grafen katkılı PLA membranlar kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek bor reddi ve akı değerlerini veren sıcaklığın 70°C'de olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak %4 grafen katkılı PLA membranlar ile belirlenen sıcaklıkta (70°C'de), bor konsantrasyon değiştirilerek en yüksek akı ve bor reddi sonuçlarına bakılmıştır. Şekil 6'da bor konsantrasyonlarına göre akı değerleri verilmiştir.



**Şekil 6.** Bor konsantrasyonunun akı (a) ve bor reddine (b) etkisi  
**Figure 6.** Effect of boron content on flux (a) and boron removal (b)

Grafikte en yüksek akı değerlerinin düşük bor konsantrasyonda hesaplandığı görülmektedir. Besleme çözeltisi içinde bor oranı arttıkça su akışı azalmıştır. Akının azalışı birkaç nedenden kaynaklı olabilir. Bunlardan biri, su içerisinde artan bor miktarının buhar basıncını ve suyun aktivitesini düşürmesidir (Wang vd. 2016). Böylece membranın iki yüzü arasındaki basınç farkı azaldığı için akı azalmıştır. İkinci olarak bu durum Fick yasası ile açıklanabilir. Buna göre, akı değeri, difüzyon katsayısının konsantrasyon gradyanıyla çarpımına eşittir. Yani konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılıdır. Sıcaklığın ve difüzyon hızının da sabit kabul edildiği sabit kalınlıkta membran kullanıldığı bir sistemde akı değeri konsantrasyon farkına bağlıdır (Basile vd. 2015). Membranın besleme kısmında bor konsantrasyonunun artması, su için itici gücü azaltır, dolayısıyla akı azalmış olur.

Membran distilasyon proseslerinde bor reddi sonuçlarının hepsi %99,99 olarak hesaplanmıştır. Bu grafikte besleme çözeltisinde bor konsantrasyonu artsa da bor reddini etkilemediği görülmüştür. Alkudhiri vd. (2020) membran distilasyon için farklı bor konsantrasyonlarında bor reddi sonuçlarına bakılmıştır ve bor konsantrasyonu değişse de bor reddi sonuçlarında %99,4'ün üstünde değerler elde edilmiştir.

#### 4. Sonuçlar

##### 4. Conclusions

Bu çalışmada, saf ve grafen katkılı polilaktik asit (PLA) membranlar üretilerek membran distilasyon tekniği ile sulardan bor giderimi yapılmıştır. Sıcaklığın, bor konsantrasyonunun, grafen oranının bor reddi ve su akışı değerlerine etkisi belirlenmiştir. Sonuç olarak tüm sıcaklıklarda ve tüm grafen katkılı PLA membranlarla %99 üzeri bor retleri elde edilmiştir. Özellikle grafen katkısıyla akı değerleri 13 kg/m<sup>2</sup>.h olarak elde edilmiştir. Grafen katkısız membranda bor reddi değeri %95.7 iken %1 grafen katıldığı durumda bile giderim %99.99 olarak elde edilmiştir. 50 °C sıcaklık 10 ppm bor konsantrasyonunda en yüksek akı değeri %4 grafen katkılı PLA membran ile 11.2 kg/m<sup>2</sup>.h olarak elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça akı değerleri bir miktar artmış ancak bor redleri %99 üzerinde sabit kalmıştır. Beslemede bor konsantrasyonu arttıkça akı değerleri düşmüş ancak bor redleri çok fazla değişmemiştir.

#### Teşekkür

##### Acknowledgement

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından FHD-2022-3900 numaralı projeler ile maddi olarak desteklenmiştir. Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkür ederim.

#### Yazar katkısı

##### Author contribution

Filiz Uğur Nigiz: Makale yazılması, sonuç yorumlama, deneysel planlama  
 Betül Karakoca: Deneylerin yapılması, veri alınması, makale yazılması

**Etik beyanı***Declaration of ethical code*

“Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir

**Çıkar çatışması beyanı***Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder

**Kaynaklar***References*

- Abu-Zeid, M. A. E. R., Zhang, Y., Dong, H., Zhang, L., Chen, H. L., & Hou, L. (2015). A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. *Desalination*, 356, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.033>.
- Adnan, S., Hoang, M., Wang, H., & Xie, Z. (2012). Commercial PTFE membranes for membrane distillation application: Effect of microstructure and support material. *Desalination*, 284, 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.015>.
- Alkhudhiri, A., Bin Darwish, N., Hakami, M. W., Abdullah, A., Alsadun, A., & Abu Homod, H. (2020). Boron removal by membrane distillation: A comparison study. *Membranes*, 10(10), 263. <https://doi.org/10.3390/membranes10100263>.
- Aslan M. (2016). *Membran teknolojileri* (1.Baskı), Türkiye Çevre Koruma Vakfı.
- Basile, A., Figoli, A., & Khayet, M. (2015). *Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation: principles and applications* (1. Ed.), Elsevier.
- Başkan, M. B., & Atalay, N. (2014). İçme ve sulama sularında bor kirliliği ve bor giderme yöntemleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(3), 78-84. <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.47955>.
- Eryildiz, B., Ozbey-Unal, B., Gezmis-Yavuz, E., Koseoglu-Imer, D. Y., Keskinler, B., & Koyuncu, I. (2021). Flux-enhanced reduced graphene oxide (rGO)/PVDF nanofibrous membrane distillation membranes for the removal of boron from geothermal water. *Separation and Purification Technology*, 274, 119058. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119058>.
- Feng, H., Li, H., Li, M., & Zhang, X. (2022). Construction of omniphobic PVDF membranes for membrane distillation: Investigating the role of dimension, morphology, and coating technology of silica nanoparticles. *Desalination*, 525, 115498. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115498>.
- Grasso, G., Galiano, F., Yoo, M. J., Mancuso, R., Park, H. B., Gabriele, B., Figoli, A. & Drioli, E. (2020). Development of graphene-PVDF composite membranes for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 604, 118017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118017>.
- Hou, D., Dai, G., Wang, J., Fan, H., Luan, Z., & Fu, C. (2013). Boron removal and desalination from seawater by PVDF flat-sheet membrane through direct contact membrane distillation. *Desalination*, 326, 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.07.023>.
- Khayet, M. (2011). Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164(1-2), 56-88. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>.
- Leaper, S., Abdel-Karim, A., Faki, B., Luque-Alled, J. M., Alberto, M., Vijayaraghavan, A., Holmes, S.M., Szekely, G., Badawy, M.I., Shokri, N., & Gorgojo, P. (2018). Flux-enhanced PVDF mixed matrix membranes incorporating APTS-functionalized graphene oxide for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 554, 309-323. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.013>.
- Liang, B., Zhan, W., Qi, G., Lin, S., Nan, Q., Liu, Y., Cao, B., & Pan, K. (2015). High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(9), 5140-5147. <https://doi.org/10.1039/C4TA06573E>.



- Ozbey-Unal, B., Gezmiş-Yavuz, E., Eryildiz, B., Koseoglu-Imer, D. Y., Keskinler, B., & Koyuncu, I. (2020). Boron removal from geothermal water by nanofiber-based membrane distillation membranes with significantly improved surface hydrophobicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104113. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104113>.
- Ozbey-Unal, B., Imer, D. Y., Keskinler, B., & Koyuncu, I. (2018). Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation. *Desalination*, 433, 141-150. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.033>.
- Pan, J., Zhang, F., Wang, Z., Sun, S. P., Cui, Z., Jin, W., Bamaga, O., Abulhair, H., Albeirutty, M., & Drioli, E. (2022). Enhanced anti-wetting and anti-fouling properties of composite PFPE/PVDF membrane in vacuum membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 282, 120084. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120084>.
- Seraj, S., Mohammadi, T., & Tofighy, M. A. (2022). Graphene-based membranes for membrane distillation applications: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107974. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107974>.
- Sun, N., Li, J., Ren, J., Xu, Z., Sun, H., Du, Z., Zhao, H., Ettelatie, R., & Cheng, F. (2022). Insights into the enhanced flux of graphene oxide composite membrane in direct contact membrane distillation: The different role at evaporation and condensation interfaces. *Water Research*, 212, 118091. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118091>.
- Tang, Y. P., Luo, L., Thong, Z., & Chung, T. S. (2017). Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. *Journal of Membrane Science*, 541, 434-446. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.015>.
- Ünügül, T., & Nigiz, F. U. (2022). Evaluation of halloysite nanotube-loaded chitosan-based nanocomposite membranes for water desalination by pervaporation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(2), 34. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05505-z>.
- Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. (2016). Desalination by pervaporation: A review. *Desalination*, 387, 46-60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.036>.
- Woo, Y. C., Tijing, L. D., Shim, W. G., Choi, J. S., Kim, S. H., He, T., Drioli, E., & Shon, H. K. (2016). Water desalination using graphene-enhanced electrospun nanofiber membrane via air gap membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 520, 99-110. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.049>.