




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Yerçekimi Güdümlü Yağ-su Ayırımı için Yeşil Polikaprolakton/Polihidroksibütirat Nanolifli Membranların Tek Basamaklı Üretimi

 Fatma Bayram Sariipek^{a,*},

^a Kimya Mühendisliği Bölümü, Doğa Bilimleri ve Mühendislik Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: fsariipek@ktun.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1099168

Öz

Endüstriyel organik çözücü emisyonlarının ve petrol sızıntılarının sık görülmesi ile yüksek verimli yağ-su ayırma malzemelerinin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Bu çalışmada, yağ-su ayırma için polikaprolakton/polihidroksibütirat (PCL/PHB) nanolifli matlar paslanmaz çelik elek yüzeyler üzerinde tek basamaklı elektroğirme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretildi. Elde edilen biyobazlı lifli matların yüzey morfolojisi Alan Emisyonlu Taramalı Elektron mikroskopisi (FE-SEM) ile analiz edildi. Ayrıca hazırlanan tüm örneklerinin kimyasal yapılarını açığa çıkarmak ve ıslanma özelliklerini incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Hazırlanan yeşil PCL/PHB nanolifli membranların ıslanabilirliği üzerine yapılan çalışmalar, membran yüzeylerinin mükemmel hidrofobik ve süperoleofilik özelliğe sahip olduklarını gösterdi. Ölçülen su temas açısı değerleri biyopolimer katkı oranlarına ve elek boyutuna bağlı olarak değişkenlik gösterdi. Paslanmaz çelik elekler üzerinde elde edilen PCL/PHB biyokompozit nanofiber matların maksimum su temas açısı değeri 144.8° olarak ölçülürken yağ temas açısı değeri ise sıfıra yakın olarak ölçüldü. Çelik elekler üzerinde elde edilen hidrofobik ve süperoleofilik PCL/PHB biyonanolifli membranlar doğrudan yerçekimi güdümlü yağ-su ayırımı için kullanıldı ve ekstra herhangi bir kuvvet veya kimyasal reaktif kullanmaksızın ağ boyutuna ve biyopolimer karışım oranlarına bağlı olarak en yüksek %97.4'lük yüksek bir ayırma verimliliği değeri gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: PCL, PHB, Elektroğirme tekniği, Hidrofobisite, Süper-oleofilisite, Yağ-su ayırımı

One Step Fabrication of Green Polycaprolactone/Polyhydroxybutyrate Nanofibrous Membranes for Gravity-driven Oil-water Separation

ABSTRACT

With the frequent occurrence of industrial organic solvent emissions and oil spills, the development of oil-water separation materials with high efficiency has gained great importance. In this study, polycaprolactone/polyhydroxybutyrate (PCL/PHB) nanofiber mats were successfully fabricated by single-step electrospinning on stainless steel mesh surfaces for oil-water separation. The surface morphology of the obtained biobased fiber mats was analyzed by Field Emission Scanning Electron microscopy (FE-SEM). In addition, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) and contact angle measurement device were used to reveal the chemical structures and to examine their wetting properties of all prepared samples. Studies on the wettability of the prepared green PCL/PHB nanofibrous membranes have shown that the membrane surfaces have excellent

hydrophobic and super-oleophilic properties. The measured water contact angle values varied depending on the biopolymer adding ratios and the mesh size. While the maximum water contact angle value of PCL/PHB biocomposite nanofiber mats obtained on stainless steel meshes was measured as 144.8°, the oil contact angle value was measured close to zero. Hydrophobic and superoleophilic PCL/PHB bionanofiber membranes obtained on stainless steel meshes were used directly for gravity driven oil-water separation and a high separation efficiency value of 97.4% was observed, depending on the mesh size and biopolymer adding ratios, without using any extra force or chemical reagents.

Keywords: PCL, PHB, Electrospinning technique, Hydrophobicite, Super-oleophilicite, Oil-water separation

I. GİRİŞ

Deniz taşımacılığı sırasında sık rastlanan kazara petrol sızıntıları, yağlı endüstriyel atık sular ve kirli okyanus suları ekolojik çevre ve insan sağlığı üzerinde uzun vadeli zararlı etkilere neden olmuştur [1-3]. Çökeltme tankları, adsorbe ediciler, santrifüjler, mekanik ayırıcılar, koagülasyon ve yüzdürme gibi yağ-su ayırma için geliştirilen yerçekimi esaslı mevcut yöntemler, düşük ayırma verimliliği, zayıf seçicilik, yüksek enerji tüketimi ve yavaş çalışma ile sınırlıdır [4-8]. Bu nedenle, verimli yağ-su ayırma için çevre dostu, seçici, uygulaması kolay ve ucuz bir yaklaşımın geliştirilmesi zaruri hale gelmiştir.

Doğadaki unsurların öykünmesi olarak tanımlanabilen biyomimetri, işlevsel malzemelerin tasarımında etkili bir yaklaşımdır. Islanabilen veya ıslanamayan yüzeyler açısından, sentetik malzemelerin geliştirilmesi için birçok model sunmaktadır. Örneğin, doğada süperhidrofobik yüzeylere sahip çeşitli bitki ve hayvanlar (nilüfer çiçeği, kelebek kanadı, su örümceği bacağı gibi) 150°den büyük su temas açıları ve 10°den daha az kayma açıları sergilemektedir ve bu yüzeylere ufak bir eğim verildiğinde su damlalarının yuvarlanarak yüzey üzerindeki kirliliklerin uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Bu gözlem birçok araştırmacıya biyo-ilhamlı süperhidrofobik yüzeyler geliştirme konusunda ilham kaynağı olmuştur [9, 10]. Son yıllarda nilüfer yaprağından esinlenen hem süperhidrofobik hem de süperoleofilik özelliklere sahip yüzeyler, yağlı karışımları ayırmak için alternatif bir yol sunmuştur [11, 12]. Yağlı bir karışımdaki yağın sudan ayrılması çoğunlukla bir arayüz olayı olduğundan, araştırmacılar yüzey işlevselleştirme yoluyla yüzeylerin ıslanabilirlik kontrolüne dayalı etkili ve basit ayırıcılar geliştirmeye çalışmaktadırlar [13, 14]. Prensipte olarak, bir yüzeyin ıslanabilirliği yüzey pürüzlülüğü ve yüzey kimyası ile ilişkilendirilmektedir [15]. Yüzey pürüzlülüğünün, akışkan ara yüzünün katı ile kesiştiği temas hattının dinamikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu da bilinmektedir [16]. Nilüfer yaprağı üzerine hegzadekan gibi düşük yüzey gerilimine ($\gamma_{lv} = 27.5$ mN/m) sahip bir sıvı dağıtıldığında lotus yaprağı boyunca $\sim 0^\circ$ lik bir temas açısıyla sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, katı bir yüzeyin yüzey gerilimi su ve yağ arasındaki bir değere sahip ise hem hidrofobik hem de oleofilik özellik gösterebilmektedir. Çoğunlukla süperhidrofobik yüzeyler oldukça pürüzlü yapılarından ötürü süperoleofilik özellik göstermektedir. Çünkü bu yüzeyler genel olarak yüzey enerjisi yağa benzer malzemeler içermektedir ve dolayısıyla sudan oldukça farklıdır. Yağın yağlı su karışımlarından seçici olarak uzaklaştırılmasını sağlamak için en basit yaklaşım, petrol ve su arasında bir yüzey enerjisine sahip bir malzemeden yapılmış delikli veya gözenekli bir membran malzemesi kullanmaktır. Yağ-su ayırma için literatürde birçok çalışma; tekstiller, metal elekler, süngerler ve filtre kağıtları gibi gözenekli malzemelerin süperhidrofobik ve/veya süperoleofilik yüzey modifikasyonlarına odaklanmıştır [17-20].

Gelişmiş bir arıtma ve ayırma yöntemi olan membran teknolojisi, sürekli çalışma kolaylığı, düşük enerji maliyeti, yüksek verimlilik ve çeşitli endüstriyel atık sulara uygulanabilirliği ile giderek daha fazla dikkat çekmiştir. Son yıllarda yağ-su ayırma çalışmaları için membranların hazırlanmasında poliviniliden florid (PVDF), polisülfon (PSF) ve polistiren (PS) gibi petrol esaslı polimerik malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır [21-23]. Ancak bu malzemeler kullanımdan sonra biyobozunurluk ve fotoliz yoluyla biyojeokimyasal döngüye girememekte ve bu yüzden ikincil bir kirlilik oluşturmaktadırlar. Ayrıca petrobazlı polimerik membranlar, su kaynakları ve su ekolojisi için zehirli ve yıkıcıdır. Üstelik günümüzde ham petrol fiyatlarının belirsizliği ve petrol kaynaklarının tükenmesinin yanı sıra petrol bazlı polimerlerin neden olduğu olumsuz çevresel etkileri büyük bir endişe kaynağı

olmaya devam etmektedir. Bu nedenle, uygun ve çevre dostu bir malzeme aramak araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. Bunun için membran üretiminde yenilikçi sürdürülebilir bir strateji, doğal koşullarda bozulabilen biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin kullanılmasıdır. Biyobozunur polimerler kolaylıkla ayrıştırılabildikleri için petrol bazlı polimerlere iyi birer alternatifirler. Biyobozunurluk ve biyoyuymulluk gibi olağanüstü özelliklere sahip PCL, en umut verici çevre dostu biyomalzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. PCL, mikro organizmalar tarafından ve ester bağlarının hidrolizi ile ikincil bir etki olmadan bozulabilir [24]. Bununla birlikte, hidrofobik doğası nedeniyle bozulma oranı yavaştır (2-3 yıl). PCL kolayca farklı polimerlerle karışımlar oluşturabilmekte ve çok çeşitli çözücülerde çözünebilmektedir [25]. Biyoyuymulluğun ve biyobozunurluğun sağladığı elverişli özellikleri nedeniyle, PCL'un içerisine silika nano parçacık gibi farklı katkı maddeleri yükleyerek veya başka bir polimer ile blendleri hazırlanarak yağ-su ayırma uygulamaları için kullanılabilir [26-28]. Ayrıca, PCL nanolifli membranlar havada hidrofobiklik ve su altında oleofilik özellik göstermektedir ki bu da yağ-su ayırma membranlarının hazırlanmasında kolaylık sağlar. Ayrıca PCL, UV ve kimyasal direnç dahil olmak üzere çok çeşitli ilginç özelliklere sahiptir [14]

Polihidroksialkanoat ailesinin en iyi karakterize edilmiş üyesi olan poli(hidroksibütirat) (PHB), en dikkat çekici biyobozunur polimerlerden biridir [29]. Biyoyuymulluğu, toksik olmayışı, mekanik dayanımı, nispeten yüksek erime noktası ve toksik yan ürünleri olmayan su ve karbondioksite tamamen ayrışması PHB'ı tıbbi, tarımsal ve endüstriyel alanlardaki uygulamalar için cazip bir kaynak haline getirmektedir [30]. PCL gibi hidrofobik doğaya sahip olan PHB sulu ortamdan yağın seçici sorpsiyonu için polilaktik asit (PLA) ile blendleri hazırlanarak elektroğirme yöntemi ile PHB/PLA nanolifli matları üretilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [31, 32].

Günümüzde yağ-su ayırımında kullanılmak üzere membran malzemelerin üretilmesi için çözelti dökme, daldırarak kaplama, sol-jel, sprej kaplama, elektrokimyasal biriktirme, kimyasal buhar biriktirme ve elektroğirme gibi birçok yöntemler kullanılmaktadır [33-39]. Bu yöntemler arasında, bir polimer işleme tekniği olan elektroğirme, basitliği, işlevsel çok yönlülüğu, maliyet etkinliği, yüksek esneklik ve mükemmel ayırma performansı gibi avantajlı özellikleri nedeniyle yağ-su ayırımı için membran malzemeleri üretiminde son yirmi yıldır büyük ilgi görmektedir [40]. Elektro-đirme ile, elektrikli bir sıvıdan yaklaşık 1 mm ila 10 nm arasında değişen çaplarda pürüzsüz sürekli lifler üretmek mümkündür. Elektroğirme yöntemi ile üretilen süperhidrofobik yüzeyler, nano ölçekli pürüzlü yüzey morfolojileri, yüksek gözenekli yapıları, mikron altı gözenek boyutları, geniş yüzey alanı/hacim oranı ve yüksek geçirgenlik gibi birçok avantaj sunmaktadır. Elektro-đirme ile poliviniliden florür, florlu benzoksazin, poli(metil metakrilat) kopolimer, polistiren/poliakrilonitril, poliüretan dahil olmak üzere çeşitli süperhidrofobik nano lifli membran hazırlanmıştır. Elektrospon membranlarda yüzey enerjisini azaltmak ve süperhidrofobikliği indüklemek için yüzey işlevselleştirme, inorganik nanopartiküllerle harmanlama ve koaksiyel elektroğirme gibi karmaşık stratejiler uyarlanmıştır. [41-46]. Ancak bu stratejilerin birçoğu, zararlı kimyasallar içeren karmaşık sentetik prosedürlere ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca yüksek maliyet ve düşük stabiliteleri ve zorlu çevre koşullarında zayıf seçicilikleri nedeniyle pratik uygulamalar için uygun değillerdir. Bu çalışmada, PHB'nin PCL ile basit bir harmanlama stratejisi, etkili yağ suyu ayırımı için bir süperhidrofobik membran imal etmek üzere uyarlanmıştır. Birçok biyolojik olarak parçalanabilen polimer arasında PCL, yüksek mekanik ve termal kararlılığı nedeniyle süperhidrofobik yağ-su ayırma membranları yapmak için daha iyi bir aday olarak düşünülebilir. Scaffaro ve ark. yağın sudan seçici olarak emilmesi için suda çözünen porojen maddeleri (NaCl ve poli[etilen glikol]) PCL'i harmanlayarak 3D gözenekli süngerimsi membran hazırlamışlardır [47]. Saf PCL nanofiber matların yetersiz süperhidrofobikliği nedeniyle araştırmacılar, membranların süperhidrofobikliğini geliştirmek için hidrofobik maddeleri PCL içerisine katkılادılar. Wang ve Chu, elektroğirme çözeltisine hidrofobik silika nanopartiküllerin eklenmesiyle PCL/poli(metil metakrilat) (PMMA) süperhidrofobik nanolifler üretti [48]. Başka bir çalışmada Reshmi ve ark. balmumu ve polikaprolaktondan yeni bir süperhidrofobik, süperoleofilik elektrospon nanolifli membran üretilmişler ve hazırlanan membranın yüksek ayırma verimliliği ve iyi geri dönüştürülebilirlik ile sudan yağı ayırabildiğini tespit etmişlerdir. Ağırlıkça %25 balmumu içeren hibrit membran, yaklaşık $153^{\circ} \pm 2$ su temas açısı ile süperhidrofobik-süperoleofilik özellik göstermiştir [28]. Örneğin, Wang ve ark., [49] yağ-su ayırımı için elektroğirme yöntemi ile çevre dostu hidrofobik-oleofilik kitosan/PCL nanolifli

membranlar hazırlamışlar ve elde ettikleri biyo-bazlı nanofiber membran oldukça yüksek verimlilik göstermiştir. Son yıllarda araştırmacılar tarafından yağ ve suyun ayırımı için hazırlanan bu yeşil nanolifli membranlar düşük maliyetleri, yüksek seçicilikleri, çevre dostu olmaları, basitçe ayırma işlemleri ve uzun süreli yeniden kullanılabilirlikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, etkili yağ-su ayırımı amacıyla elektroğirme tekniği ile çevre dostu hidrofobik-süperoleofilik membranların hazırlanmasını göstermektir. Burada, elektroğirme yöntemi ile paslanmaz çelik elekler üzerinde elde edilen PCL/PHB nanofiber matlar ilk kez yağ-su ayırımına uygulanmıştır. Toplayıcı olarak farklı elek boyutuna sahip paslanmaz çelik elekler kullanılmış ve elekler üzerinde elde edilen nanolifli matların morfolojisi, kimyasal yapısı ve ıslanma özellikleri incelenmiştir. PCL/PHB nanolifli matlar ile kaplı paslanmaz çelik elekler, verimli yağ-su ayırımı sağlayan hidrofobik-süperoleofilik hale gelmiştir. Hazırlanan yeşil hidrofobik-süperoleofilik PCL/PHB nanolifli membranlar, doğrudan yerçekimi güdümlü yağ-su ayırma için kullanılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

A. MALZEMELER VE CİHAZLAR

A.1. Kullanılan Malzemeler

Deneylerde altlık olarak kullanılan çeşitli gözenek boyutlarına (34, 61, 106 ve 283 μm) sahip paslanmaz çelik elekler Cromtel, Türkiye'den ticari olarak temin edilmiştir. Polikaprolakton granüller (PCL, $M_w = 45,000 \text{ g mol}^{-1}$), polihidroksibütirat granüller (PHB, $M_w = 500,000 \text{ g mol}^{-1}$), kloroform (CF, %99) dimetilformamid (DMF, %99.8), diklorometan (DCM, %99.8), aseton (Ac, %98) ve etil alkol (Eth, %96) Sigma-aldrich'den alınmıştır. Tüm kimyasallar analitik derecededir ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın alındığı gibi kullanılmıştır.

A.2. Kullanılan Cihazlar

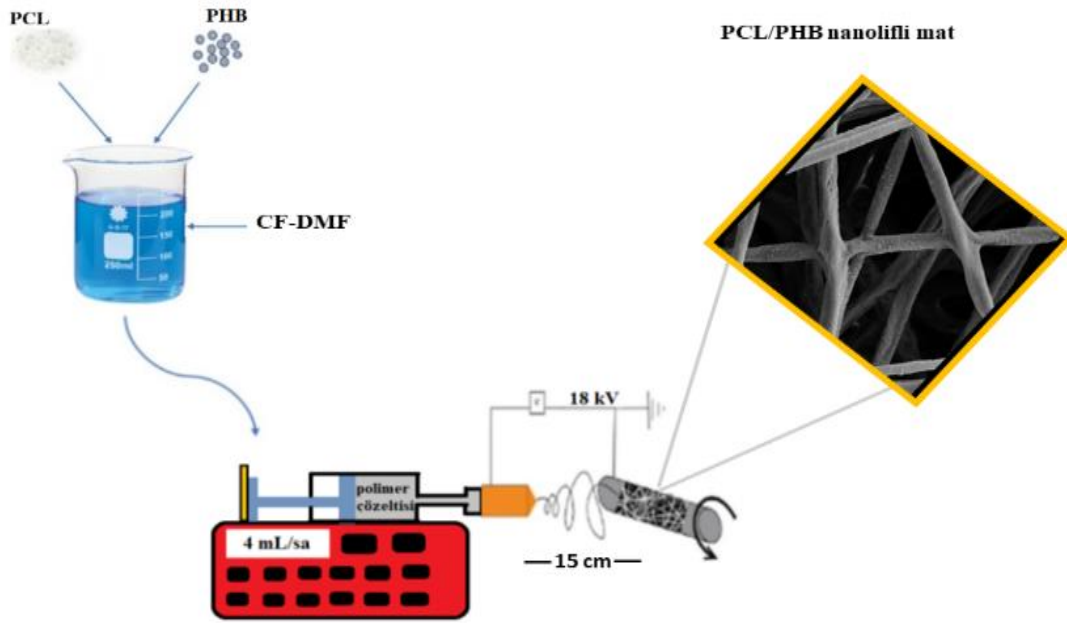
Elektroğirme prosesi, Inovenso marka bir elektroğirme makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanolifli matların kimyasal yapısı Fourier Transform Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR; Thermo Scientific – Nicolet iS20) ile tespit edilmiştir. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM; Zeiss GeminiSEM 500) kullanılarak membranların yüzey morfolojileri değerlendirilmiştir. Nanofiber membranların su temas açısı (WCA) ve yağ temas açısı (OCA), oda sıcaklığında bir temas açısı gonyometresi (Kruss Easy Drop) ile ölçülmüştür. 4 μL hacimli saf su ($\text{pH}=7.0$) ve dizel yağı damlacıkları, temas açısı ölçümleri için nanofiber kaplı eleklerle damlatılmıştır.

B. DENEYSEL YÖNTEM

B.1. Elektroğirme Yöntemi ile PCL/PHB Nanolifli Membranların Hazırlanması

İlk olarak, farklı gözenek boyutlarına sahip paslanmaz çelik elekler kare şeklinde (4 cm \times 4 cm) kesilmiştir. Daha sonra, elekler sterilizasyon için arka arkaya aseton, mutlak etanol ve damıtılmış su ile 30 dk boyunca ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Ardından elekler, sterilizasyon sonrasında kalabilecek çözücülerini tamamen uzaklaştırmak için 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de bir etüvde 30 dk süreyle tutulmuştur. Saf PCL, saf PHB, saf PHB ile birlikte PCL/PHB (50/50), PCL₃-PHB₁ (75/25) ve PCL₁/PHB₃ (25/75) eğirme solüsyonları her bir bileşenin ağırlığı ayarlanarak CF-DMF (V/V, 8:1) ikili çözücüsü içerisinde elde edilmiştir. Elektroğirilmiş PCL lifli mat üretmek için saf PCL granülleri, 22.5 mL'lik bir CF ve DMF (V/V, 8:1) karışımı içinde çözündürülmüş ve hazırlanan %17'lik (w/v) PCL/(CF-DMF) solüsyonu homojen bir karışım elde etmek için ortam sıcaklığında 18 sa sürekli olarak karıştırılmıştır. Farklı PBH içeriklerine sahip PCL/PHB kompozit nanolifli matlar hazırlamak için, belirtilen ağırlıkça oranlarda PCL ve PHB granülleri CF-DMF (22,5 mL) çözücüsü içerisinde çözündürülmüş ve tam çözünme için 2

sa 60 °C'de mekanik olarak karıştırılmıştır. Son olarak PHB lifli matlar hazırlamak için saf PHB granülleri 22.5 mL'lik bir CF-DMF (V/V, 8:1) karışımı içinde çözündürülmüş ve hazırlanan %5'lik (w/v) PHB/(CF-DMF) eğirme solüsyonu 2 sa 60 °C'de homojen bir karışım elde etmek için sürekli karıştırılmıştır. Elektroegirme işleminden önce tüm eğirme solüsyonları oda sıcaklığında 1 sa daha stabilize etmek için manyetik olarak karıştırılmıştır. Her bir çalışma solüsyonu 20-G iğne takılı 10 ml'lik bir plastik şırıngaya yüklenmiş ve ardından elektroegirme işlemi, bir dizi optimum parametrede gerçekleştirilmiştir: Akış hızı: 4 ml/saat; sağlanan yüksek voltaj: 18 kV; iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe: 15 cm; sıcaklık (T): 35 °C; ve bağıl nem (RH): %40. Elde edilen matlar, dönen bir tamburun etrafına sarılmış bir alüminyum folyo ve paslanmaz çelik elek altlıklar üzerinde toplanmıştır. Üretilen nanolifler daha sonra çözücü kalıntılarını çıkarmak için gece boyunca 37 °C'de bir vakumlu fırında kurutulmuştur. PCL, PHB, PCL/PHB nanolifli matların üretim prosesinin şematik gösterimi Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. PCL/PHB nanokompozit lifli matların üretim prosesinin şematik sunumu.

B.2. Yağ-su Ayırma Prosesi

Yağ-su ayırma verimliliği, literatürde bildirildiği gibi basit bir kurulum kullanılarak ölçüldü [50]. PCL/PHB nanofiber membranların yağ/su ayırma performansı, yağ/su karışımı ayrılarak incelendi. Bunun için, eşit miktarlarda yağ ve suyun karışımı çalkalandıktan sonra, nanolif kaplı paslanmaz çelik eleklerin üzerine döküldü. Elek yüzeyinden yağ (dizel) doğrudan geçerken suyun yuvarlanmasına izin vermek için elekler 45°'lik bir açıyla eğilendirildi ve ayrı iki kaptan toplanan yağ ve suyun miktarı kaydedildi. Su ve yağ karışımının ayrılmasını görsel olarak gözlemlemek için su mavi renkte gıda boyası ile renklendirilerek kullanılmıştır. Yağ-su ayırma verimliliği, eğilendirilmiş nanofiber kaplı elekler kullanılarak ayrı beherlerde toplanan sıvıların ağırlıklarından hesaplanmıştır. Bunun için ayırma öncesi ve sonrası yağ ağırlığı tartıldı ve Eş. 1'e göre ayırma verimi E hesaplandı.

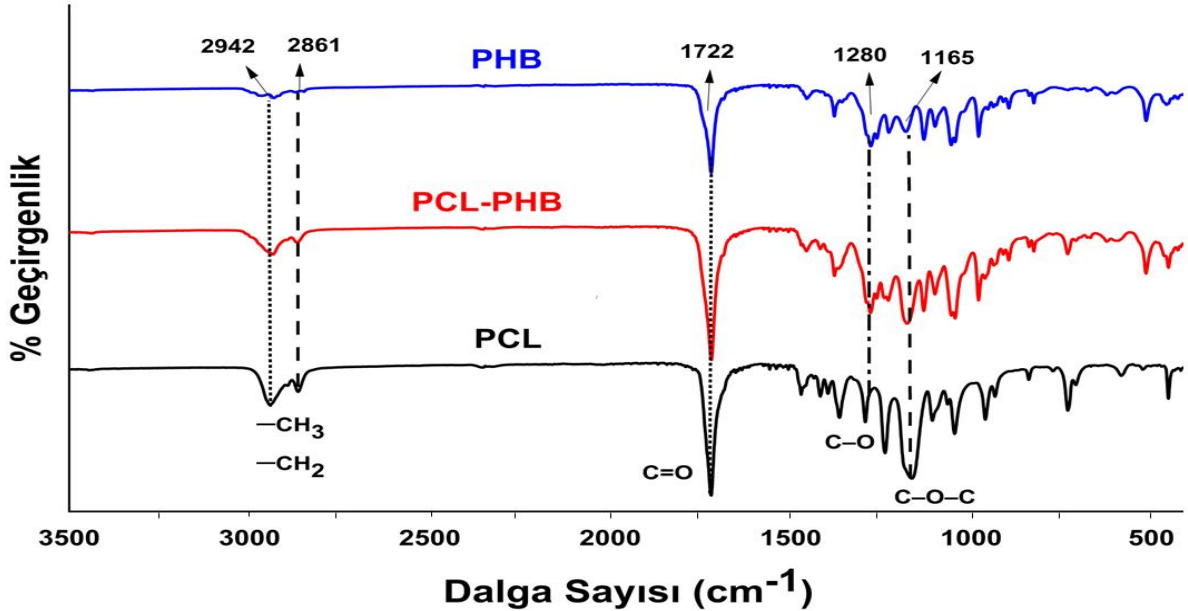
$$E = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

Burada M_0 ve M_1 , ayırmadan önce ve sonra yağın ağırlığını temsil etmektedir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. ÜRETİLEN NANOLİFLERİN KİMYASAL YAPISI VE MORFOLOJİSİ

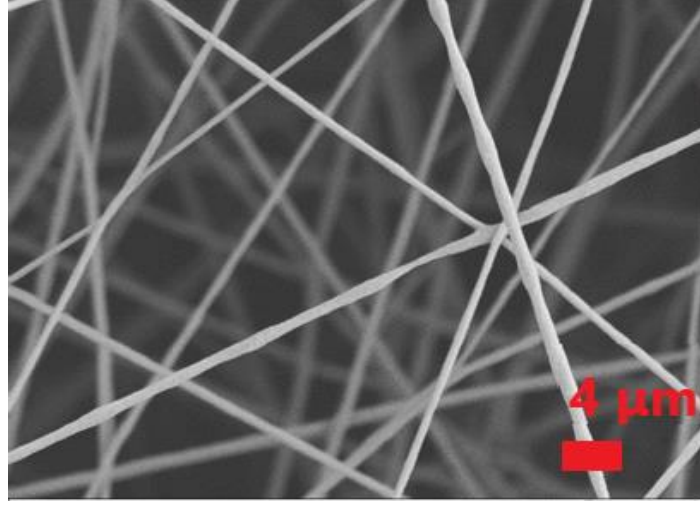
Elde edilen nanolifli matların kimyasal yapısı FTIR spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 2’de PCL, PHB ve PCL/PHB nanolifli matların FTIR spektrumları verilmiştir. PCL matların spektrumunda 1724 cm^{-1} ’de C=O germe titreşimleri; 1473 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} ve 1367 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_2$ bükme titreşimleri; 1241 cm^{-1} ve 1163 cm^{-1} ’de C–O–C germe titreşimleri; ve 1106 cm^{-1} ve 1045 cm^{-1} ’de C–O germe titreşimleri görüldü [51]. PHB matlarına ait FTIR spektrumu ise aşağıdaki karakteristik bantları gösterdi: 1720 cm^{-1} ’de (C=O germe titreşimleri); 1456 cm^{-1} (asimetrik $-\text{CH}_3$); 1379 cm^{-1} (simetrik $-\text{CH}_3$); 1276 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} ve 1180 cm^{-1} (C–O–C germe); 1261 cm^{-1} (C–O–C germe); 1055 cm^{-1} (C–O germe); ve 1043 cm^{-1} (C– CH_3 esneme) [52]. PCL ve PHB’ın FTIR spektrumları incelendiğinde PHB ve PCL’un kimyasal benzerliği nedeniyle PHB ve PCL bantları net bir şekilde ayırt edilememektedir. PCL₃/PHB₁ (75:25)’e ait FTIR spektrumunda hem PHB hem de PCL’a ait karakteristik bantlar gözlemlendi. 1722 cm^{-1} ’de gözlenen karakteristik tepe noktası PCL ve PHB’da bulunan karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerine atfedilirken, $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ’deki bant CH_3 , simetrik CH_2 ve asimetrik CH_2 gerilme titreşimleri ile ilişkilidir [53, 54]; 1280 cm^{-1} ve 1165 cm^{-1} ’de bulunan pikler ise C–O ve C–O–C gerilme titreşimlerine atfedilir [55, 56]. Sonuçlar, hazırlanan matların hem PHB hem de PCL liflerinden oluştuğunu gösterdi.



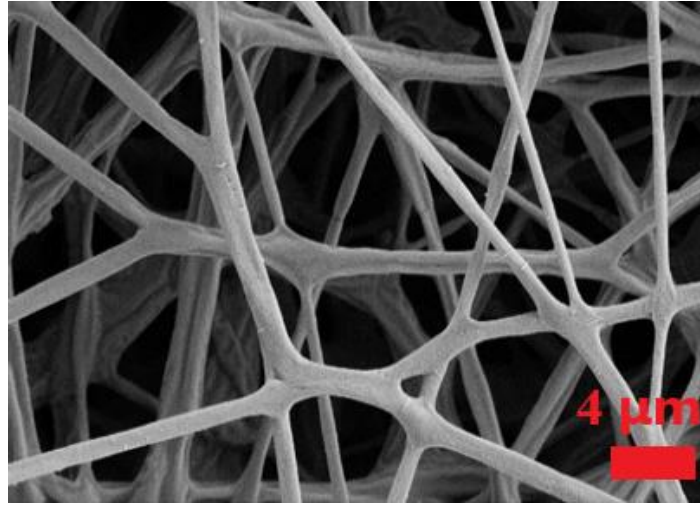
Şekil 2. PCL, PHB VE PCL/PHB nanolifli matların FTIR spektrumları.

Elde edilen nanolifli matların yüzey morfolojisi ve liflerin çap dağılımı FE-SEM ile gözlemlenmiş ve Şekil 3’de gösterilmiştir. Tüm nanolifler boncuk oluşumu olmaksızın sürekli tekdüze nano yapılar gösterdi ve doğaları gereği PCL ve PHB’ın hidrofobik yapılarından kaynaklanan pürüzlü yapıları açıkça gözlemlendi. PCL ve PHB nanoliflerinin ortalama lif çapları sırasıyla $3.6 \pm 1.6\ \mu\text{m}$ ve $4.4 \pm 1.2\ \mu\text{m}$ olduğu belirlendi. Bu fark, liflerin uzatma gerilmesini artıran PHB’a kıyasla PCL

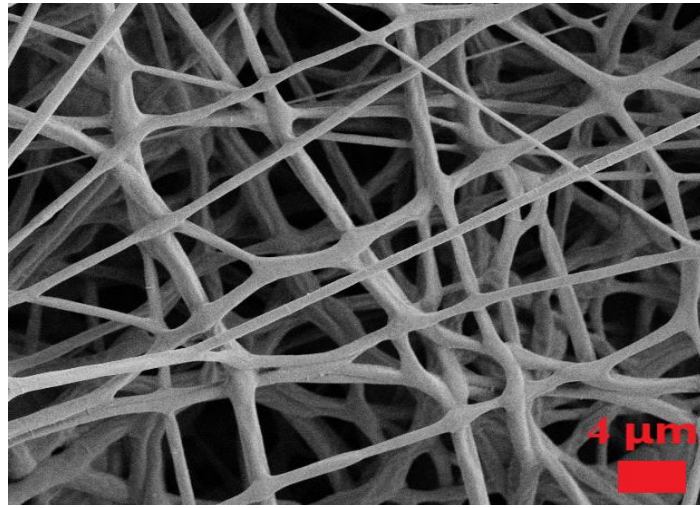
çözeltilsinin daha düşük viskozitesi ve daha yüksek iletkenliği ile açıklanabilir. PCL/PHB nanoliflerin ortalama lif çapları incelendiğinde ise $4.2 \pm 1.2 \mu\text{m}$ ile PCL nanolifleri ile kıyaslandığında artış olduğu görüldü. PHB'ın eklenmesi elektroğirme çözeltilsinin viskozitesini artırabileceğinden lif çaplarını artırmış olabilir. Çözelti viskozitesi, fiber çapını etkileyen en önemli elektroğirme parametrelerinden biridir. Daha yüksek viskoziteye sahip bir çözelti daha büyük bir lif çapına neden olurken, daha düşük viskoziteye sahip bir çözelti daha küçük lif çapına sahip lifler oluşturma eğilimindedir ve fazlası boncuk oluşumuna dahi neden olabilmektedir. Burada, polimerin moleküler ağırlığının etkisinin ince liflerin üretiminde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [57]. Aslında, PCL'un (45 kDa) moleküler ağırlığı PHB'dan (500 kDa) belirgin şekilde daha düşüktür. Ayrıca, PHB'ın moleküler ağırlığı PCL'den daha viskoz bir çözeltilye yol açtığından, polimerik PHB jetinin uzatma akışına karşı daha yüksek bir direnci, PCL membranlarına göre daha yüksek ortalama lif çapına sahip liflerin başarısını belirlemektedir. PHB'ın ortalama lif çapına çok yakın olan PCL/PHB karışımlarının içerikleri ele alındığında PHB özelliklerinden çok daha fazla etkilendiği görüldü.



(a)



(b)

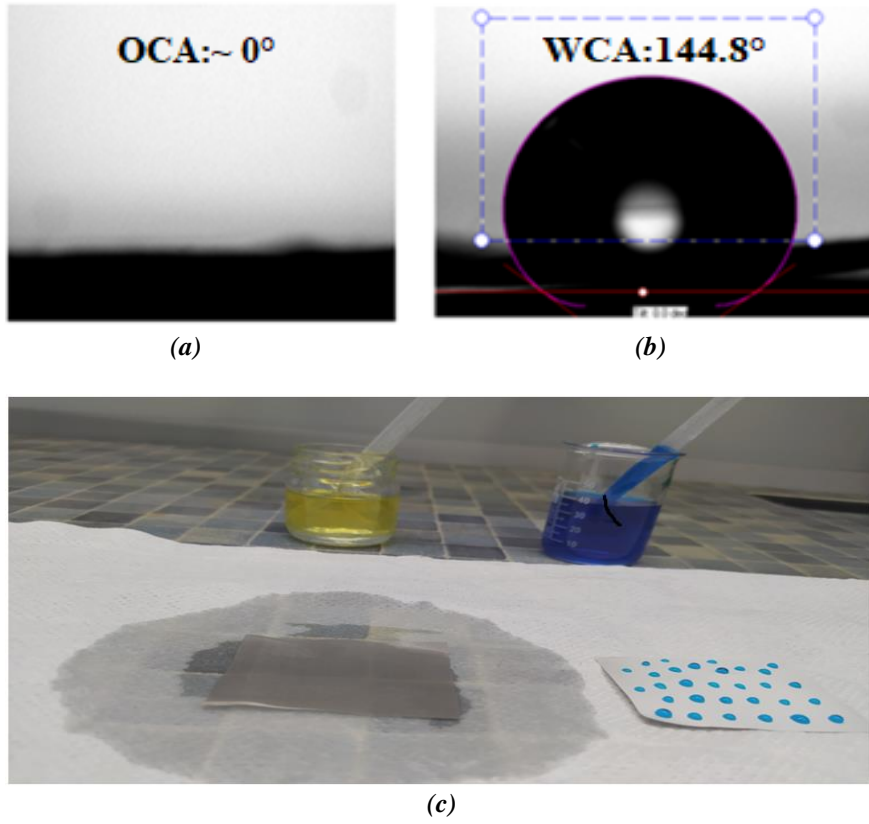


(c)

Şekil 3. (a) PCL, (b) PHB ve (c) PCL₁/PHB₃ nanolipli matların FE-SEM görüntüleri .

B. HAZIRLANAN PCL/PHB NANOLİFLİ MEMBRANLARIN ISLANMA ÖZELLİKLERİ

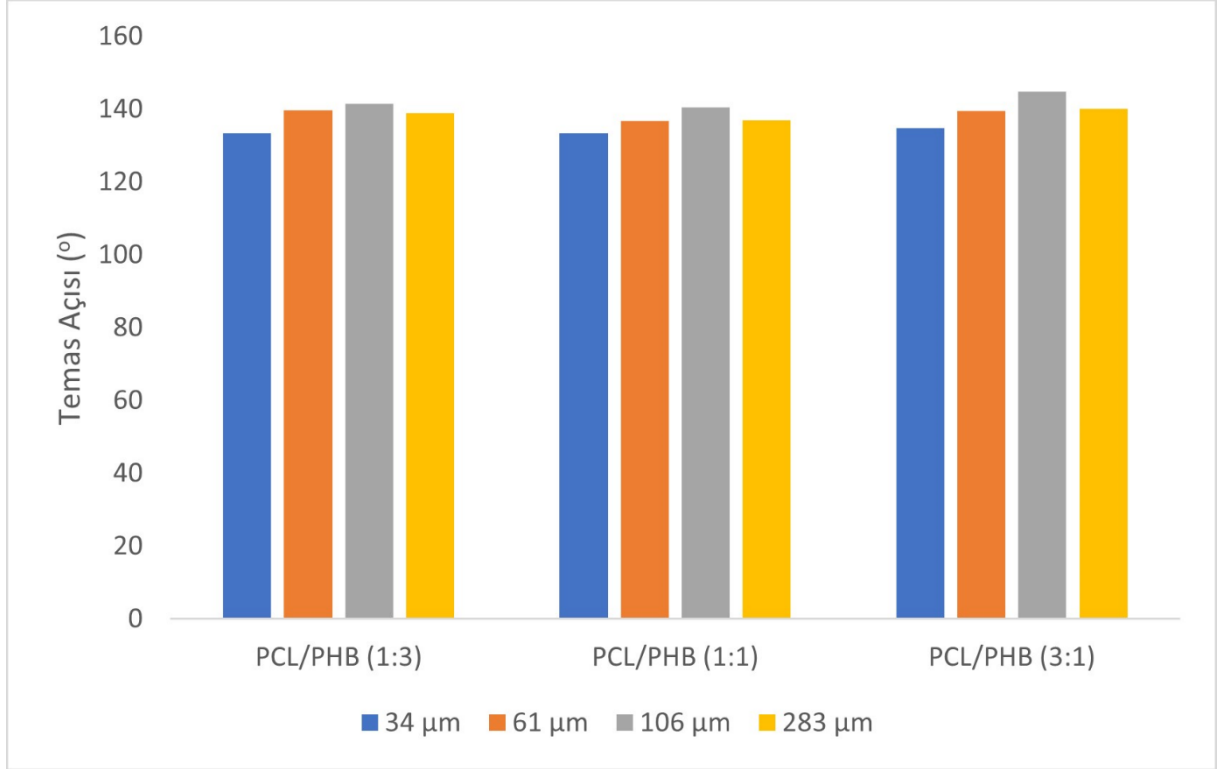
Eleklerin örgü yapıları ve doğal pürüzlülükleri ile PCL/PHB nanolif kaplama sonrası elde edilen hidrofobik yüzeyin neden olduğu kombinasyon, son kompozit yapıyı ideal bir su itici membran haline getirmiştir. Orijinal paslanmaz çelik elekler hidrofilik ve oleofilik yapıya sahipti ve bu yüzden elekler su ve yağ tarafından kolayca ve hızla ıslatıldı. Ayrıca, her iki sıvı da kaplamasız ağlardan herhangi bir engel olmadan geçebildi. Öte yandan, PCL/PHB nanolifli mat kaplı elekler suya ve yağa karşı farklı ıslatma davranışları sergiledi. PCL₃/PHB₁ nanolif kaplı paslanmaz çelik elek (106 µm gözenek boyutu) yüzeyindeki yağ ve su temas açıları sırasıyla ~ 0° ve 144.8° olarak ölçüldü. Şekil 4'de nanolif kaplı eleklerin yağ ve su temas açılarının hem görüntüleri hem de fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 4. Paslanmaz çelik elek üzerinde elektroöğrilmüş PCL/PHB nanolifli matların (a) yağ temas açısı (~0°);(b) su temas açısı (144.8°) ve (c) PCL/PHB nanolif kaplı elek üzerinde dizel yağ (sol) ve su (sağ) damlalarının görüntüsü

PCL/PHB nanolifli membranların ıslatma özellikleri üzerine polimer katkı oranı ve elek gözenek çaplarının nihai yapısının etkileri ayrıntılı olarak incelendi. Polimer katkı oranı ve elek gözenek çaplarına göre su temas açısı (WCA) değerlerindeki değişiklikler Şekil 5'de verilmiştir. Tüm yüzeylerin 130°den büyük WCA değerleri ile yüksek oranda hidrofobik olduğu gözlemlendi. Nanolifli membran yüzeylerinin ıslanma davranışları incelendiğinde, WCA değerlerinin polimer katkı oranlarından ziyade elek gözenek boyutlarından daha çok etkilendiği görüldü. PCL₃/PHB₁ (75:25) nanolifli membranlar için, artan elek gözenek boyutları ile WCA değerlerinde bir artış vardır. 106 µm'lik gözenek boyutuna sahip elek için en yüksek WCA değerleri elde edildi ve bu elek yüzeyindeki PCL₃/PHB₁ nanolifli mat, 144.8°'lik WCA değerine sahip mükemmel hidrofobik bir yüzeyin oluşmasına neden oldu. PCL/PHB

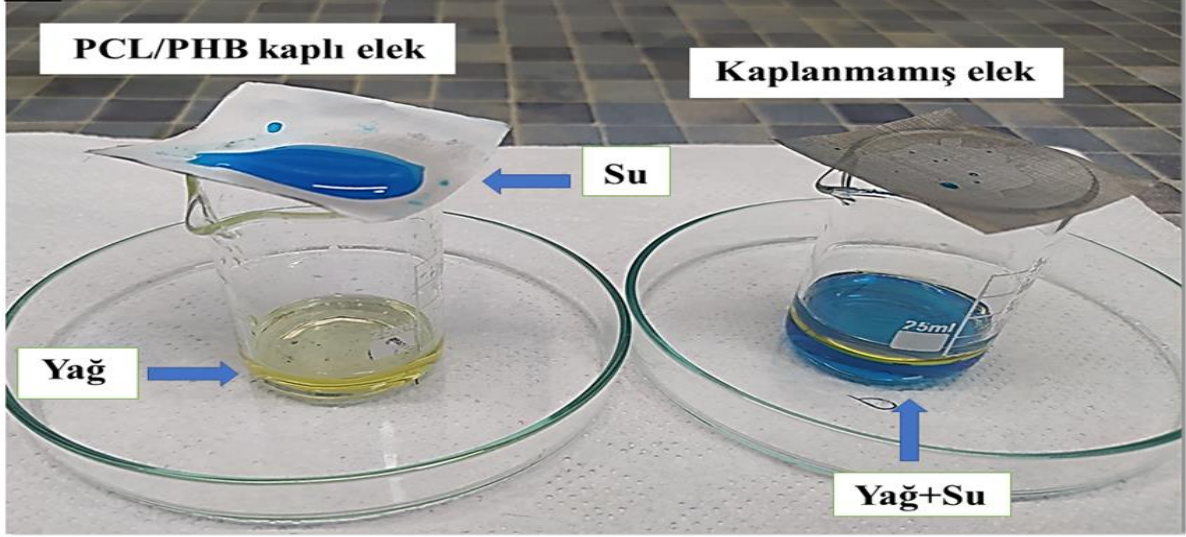
nanolif kaplı tüm elek yüzeylerinin 0°'lik yağ temas açılarıyla süperoleofilik davranış sergilediği gözlemlendi.



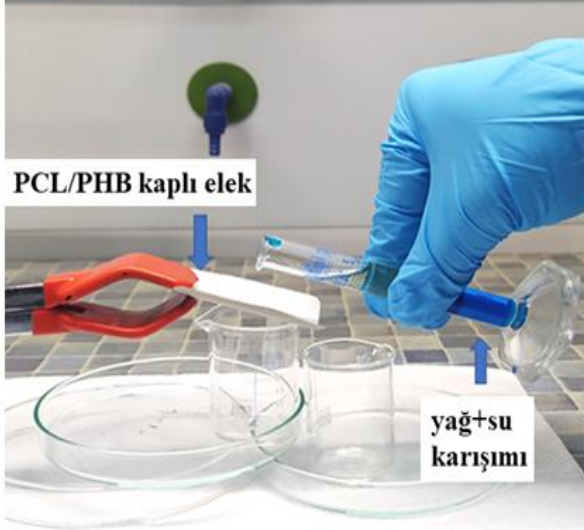
Şekil 5. Ticari eleğin gözenek çapları ile çeşitli karışım içeriklerine sahip PCL/PHB nanolifli membranın su temas açıları arasındaki ilişki.

C. YAĞ-SU AYIRMA

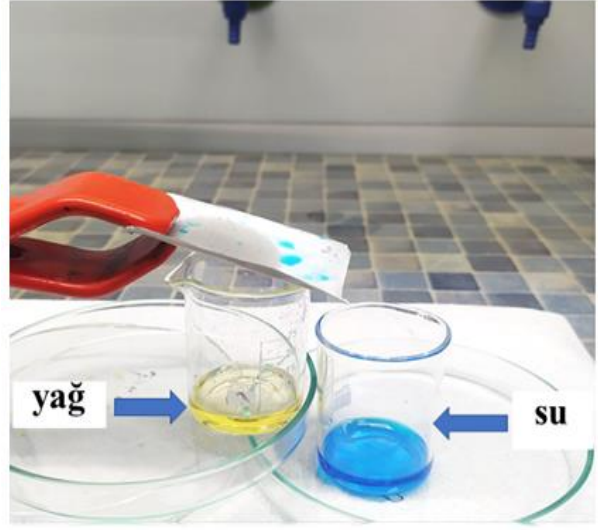
Yağ-su karışımının ayrılması, ekstra bir kuvvet veya kimyasal reaktif kullanılmaksızın basit bir düzenek kurulumu (Şek. 6) ile gerçekleştirildi. Kaplanmamış ve PCL/PHB nanolifli mat kaplı elekler, beherlerin üzerine yerleştirildi ve ardından üzerine çalkalanmış yağ-su karışımı döküldü. Kaplanmamış ticari elekler yağ-su karışımını herhangi bir ayırma olmadan hızlıca geçirirken; PCL/PHB nanolifli mat kaplı elekler yağ bileşenini geçirirken, su membran yüzeyinde asılı kaldı (Şek. 6(a)). Daha sonra elekler 45°'lik bir açıyla eğilendirildi ve çalkalanmış yağ-su karışımını PCL/PHB nanolifli membranların üzerine dökmek suretiyle ayırma işlemi gerçekleştirildi. Burada membran yüzeyinden yuvarlanmak suretiyle ayrılmış suyun bitişik bir kabin içine doğru akmasına izin vermek için kaplı eleklerin eğimi gereklidir ve burada ayırma için tek itici güç yerçekimidir. Sonuç olarak toplanan suda görünür bir yağ gözlenmedi (Şek. 6(b) ve 6(c)). Böylece, basit bir düzenek kurulumu ile yağ-su karışımının ayrılması, ekstra bir kuvvet veya kimyasal reaktif kullanılmaksızın sadece sıvıların ağırlıkları kullanılarak etkili bir şekilde gerçekleştirildi. PCL/PHB nanolifli membranların (PCL₁/PHB₃ nanolifli mat kaplı 106 µm'lik gözenek çapına sahip elek) ayırma verimliliği % 97.4 gibi yüksek bir oranda hesaplandı.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. Yağ-su ayırımının gösterimi: (a) kaplanmamış ve PCL/PHB nanolifli mat kaplı elekler üzerine dökülen çalkalanmış yağ-su karışımı ve (b), (c) sürekli ayırma için 45° eğilendirilmiş PCL/PHB nanolifli mat kaplı elek üzerine çalkalanmış yağ-su karışımının dökülmesi.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada hidrofobik ve süperoleofilik membranlar, çevre dostu biyobozunur polimerlerin elektroçirilmesi ile paslanmaz çelik elekler üzerine başarıyla üretildi. Hazırlanan yeşil PCL/PHB nanolifli membranların ıslanabilirliği üzerine yapılan çalışmalar, membran yüzeylerinin mükemmel hidrofobik ve süperoleofilik özelliğe sahip olduklarını gösterdi. Ölçülen WCA değerlerinin biyopolimer katkı oranlarına ve elek boyutuna bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Nanolifli membran yüzeylerinin WCA değerlerindeki gözlenen değişimler, polimer katkı oranlarından ziyade elek gözenek boyutlarının etkisinin daha önemli olduğunu gösterdi. PCL₃/PHB₁ (75:25) nanolifli membranlar için, artan elek gözenek boyutları ile WCA değerlerinde bir artış belirlendi ve 106 µm gözenek boyutuna sahip elek için en yüksek WCA değeri gözlemlendi. Paslanmaz çelik elekler üzerinde PCL/PHB nanofiber matların üretimi sonrası elde edilen maksimum su temas açısı değeri 144.8°, yağ temas açısı değeri ise sifira yakın olarak

ölçüldü. Elektroğirme ile modifiye edilmiş elek yüzeyleri, dizel yağını sudan çok yüksek ayırma verimliliğiyle (%97.4) ayıran bir membran görevi gördü. Sonuç olarak bu tür çevre dostu biyo polimerlerin nanolifleri ile modifiye edilmiş eleklerin, çeşitli alanlarda yağ-su ayırma uygulaması için umut verici bir membran materyali olduğu öngörüldü.

TEŞEKKÜR: Bu çalışmada Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Uygulama Merkezi alt yapısı kullanılmıştır.

V. KAYNAKLAR

- [1] I. B. Ivshina et al., "Oil spill problems and sustainable response strategies through new technologies," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 17, no. 7, pp. 1201-1219, 2015.
- [2] F. Li, Z. Wang, S. Huang, Y. Pan, and X. Zhao, "Flexible, durable, and unconditioned superoleophobic/superhydrophilic surfaces for controllable transport and oil–water separation," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 20, p. 1706867, 2018.
- [3] R. H. Kollarigowda, S. Abraham, and C. D. Montemagno, "Antifouling cellulose hybrid biomembrane for effective oil/water separation," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 35, pp. 29812-29819, 2017.
- [4] W. Kang et al., "A novel robust adsorbent for efficient oil/water separation: Magnetic carbon nanospheres/graphene composite aerogel," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 392, p. 122499, 2020.
- [5] A. Cambiella, J. Benito, C. Pazos, and J. Coca, "Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, no. 1, pp. 69-76, 2006.
- [6] J. Song et al., "Barrel-shaped oil skimmer designed for collection of oil from spills," *Advanced materials interfaces*, vol. 2, no. 15, p. 1500350, 2015.
- [7] A. R. Siddiqui, R. Maurya, and K. Balani, "Superhydrophobic self-floating carbon nanofiber coating for efficient gravity-directed oil/water separation," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 6, pp. 2936-2946, 2017.
- [8] C. Rattanapan, A. Sawain, T. Suksaroj, and C. Suksaroj, "Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes," *Desalination*, vol. 280, no. 1-3, pp. 370-377, 2011.
- [9] Y. Liu and C.-H. Choi, "Condensation-induced wetting state and contact angle hysteresis on superhydrophobic lotus leaves," *Colloid and Polymer Science*, vol. 291, no. 2, pp. 437-445, 2013.
- [10] Y. Sun and Z. Guo, "Recent advances of bioinspired functional materials with specific wettability: from nature and beyond nature," *Nanoscale Horizons*, vol. 4, no. 1, pp. 52-76, 2019.
- [11] S. M. S. Shahabadi and J. A. Brant, "Bio-inspired superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for non-aqueous solvent and oil separation from water," *Separation and Purification Technology*, vol. 210, pp. 587-599, 2019.
- [12] J. Liu et al., "Superhydrophilic and underwater superoleophobic modified chitosan-coated mesh for oil/water separation," *Surface and coatings technology*, vol. 307, pp. 171-176, 2016.

- [13] G. J. Dunderdale, M. W. England, T. Sato, C. Urata, and A. Hozumi, "Programmable oil/water separation meshes: water or oil selectivity using contact angle hysteresis," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 301, no. 9, pp. 1032-1036, 2016.
- [14] R. Zhao et al., "Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as potential wound dressings," *International journal of biological macromolecules*, vol. 68, pp. 92-97, 2014.
- [15] L. Feng et al., "Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial," *Advanced materials*, vol. 14, no. 24, pp. 1857-1860, 2002.
- [16] A. M. Karim, J. P. Rothstein, and H. P. Kavehpour, "Experimental study of dynamic contact angles on rough hydrophobic surfaces," *Journal of colloid and interface science*, vol. 513, pp. 658-665, 2018.
- [17] C. Jiang et al., "Robust fabrication of superhydrophobic and photocatalytic self-cleaning cotton textiles for oil–water separation via thiol-ene click reaction," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 9, pp. 7369-7382, 2019.
- [18] H. Kang, Y. Sun, Y. Li, W. Qin, and X. Wu, "Mechanically robust fish-scale microstructured TiO₂-coated stainless steel mesh by atomic layer deposition for oil–water separation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 48, pp. 21088-21096, 2020.
- [19] S. Han, Q. Song, X. Feng, J. Wang, X. Zhang, and Y. Zhang, "Flame-Retardant Silanized Boron Nitride Nanosheet-Infused Superhydrophobic Sponges for Oil/Water Separation," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 11, pp. 11809-11819, 2021.
- [20] F. Z. Pour, H. Karimi, and V. M. Avargani, "Preparation of a superhydrophobic and superoleophilic polyester textile by chemical vapor deposition of dichlorodimethylsilane for Water–Oil separation," *Polyhedron*, vol. 159, pp. 54-63, 2019.
- [21] Y. Yang, Y. Li, L. Cao, Y. Wang, L. Li, and W. Li, "Electrospun PVDF-SiO₂ nanofibrous membranes with enhanced surface roughness for oil-water coalescence separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 269, p. 118726, 2021.
- [22] M. Obaid, E. Yang, D.-H. Kang, M.-H. Yoon, and I. S. Kim, "Underwater superoleophobic modified polysulfone electrospun membrane with efficient antifouling for ultrafast gravitational oil-water separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 200, pp. 284-293, 2018.
- [23] S. M. Moatmed, M. H. Khedr, S. El-Dek, H.-Y. Kim, and A. G. El-Deen, "Highly efficient and reusable superhydrophobic/superoleophilic polystyrene@ Fe₃O₄ nanofiber membrane for high-performance oil/water separation," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 6, p. 103508, 2019.
- [24] L. Wang, M. Abedalwafa, F. Wang, and C. Li, "Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: a review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 123-140, 2013.
- [25] A. Heimowska, M. Morawska, and A. Bocho-Janiszewska, "Biodegradation of poly (ε-caprolactone) in natural water environments," *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 19, no. 1, pp. 120-126, 2017.
- [26] F. B. Semiromi, A. Nejaei, and M. Shojaee, "Effect of methanol concentration on the morphology and wettability of electrospun nanofibrous membranes based on polycaprolactone for oil-water separation," *Fibers and Polymers*, vol. 20, no. 12, pp. 2453-2460, 2019.

- [27] H. N. Doan et al., "Environmentally Friendly Chitosan-Modified Polycaprolactone Nanofiber/Nanonet Membrane for Controllable Oil/Water Separation," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 3891-3901, 2021.
- [28] C. Reshmi, S. P. Sundaran, A. Juraij, and S. Athiyanathil, "Fabrication of superhydrophobic polycaprolactone/beeswax electrospun membranes for high-efficiency oil/water separation," *RSC advances*, vol. 7, no. 4, pp. 2092-2102, 2017.
- [29] M. Lopar, I. V. Špoljarić, A. Atlić, M. Koller, G. Braunegg, and P. Horvat, "Five-step continuous production of PHB analyzed by elementary flux, modes, yield space analysis and high structured metabolic model," *Biochemical engineering journal*, vol. 79, pp. 57-70, 2013.
- [30] F. Bayram Saripek, Y. Gündoğdu, and H.Ş. Kılıç, "Fabrication of eco-friendly superhydrophobic and superoleophilic PHB-SiO₂ bionanofiber membrane for gravity-driven oil/water separation." *J Appl Polym Sci*, vol. 140, no. e53437, p. 1-10, 2023.
- [31] A. Iordanskii et al., "New Fibrillar Composites Based on Biodegradable Poly (3-hydroxybutyrate) and Polylactide Polyesters with High Selective Absorption of Oil from Water Medium," in *Doklady Physical Chemistry*, 2019, vol. 487, no. 2: Springer, pp. 106-108.
- [32] J. C. C. Yeo et al., "Highly washable and reusable green nanofibrous sorbent with superoleophilicity, biodegradability, and mechanical robustness," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 2, no. 11, pp. 4825-4835, 2020.
- [33] L. Zhong, H. Tao, and X. Gong, "Superhydrophobic Poly (l-lactic acid) Membranes with Fish-Scale Hierarchical Microstructures and Their Potential Application in Oil–Water Separation," *Langmuir*, vol. 37, no. 22, pp. 6765-6775, 2021.
- [34] C. Cao and J. Cheng, "Fabrication of superhydrophobic copper stearate@ Fe₃O₄ coating on stainless steel meshes by dip-coating for oil/water separation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 349, pp. 296-302, 2018.
- [35] A. Xie et al., "One-step facile fabrication of sustainable cellulose membrane with superhydrophobicity via a sol-gel strategy for efficient oil/water separation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 361, pp. 19-26, 2019.
- [36] Q.-Y. Cheng, M.-C. Liu, Y.-D. Li, J. Zhu, A.-K. Du, and J.-B. Zeng, "Biobased superhydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spray-coating for efficient oil/water separation," *Polymer Testing*, vol. 66, pp. 41-47, 2018.
- [37] W. Tang et al., "One step electrochemical fabricating of the biomimetic graphene skins with superhydrophobicity and superoleophilicity for highly efficient oil-water separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 236, p. 116293, 2020.
- [38] F. Bayram, E. S. Mercan, and M. Karaman, "One-step fabrication of superhydrophobic-superoleophilic membrane by initiated chemical vapor deposition method for oil–water separation," *Colloid and Polymer Science*, vol. 299, no. 9, pp. 1469-1477, 2021.
- [39] G. Zhang, P. Wang, X. Zhang, C. Xiang, and L. Li, "The preparation of PCL/MSO/SiO₂ hierarchical superhydrophobic mats for oil-water separation by one-step method," *European Polymer Journal*, vol. 116, pp. 386-393, 2019.

- [40] R. Su, S. Li, W. Wu, C. Song, G. Liu, and Y. Yu, "Recent progress in electrospun nanofibrous membranes for oil/water separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 256, p. 117790, 2021.
- [41] Y. Nie et al., "One-step modification of electrospun PVDF nanofiber membranes for effective separation of oil–water emulsion," *New Journal of Chemistry*, vol. 46, no. 10, pp. 4734-4745, 2022.
- [42] M. Huang et al., "Gravity driven separation of emulsified oil–water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 45, pp. 14071-14074, 2013.
- [43] J.-J. Li, L.-T. Zhu, and Z.-H. Luo, "Electrospun fibrous membrane with enhanced switchable oil/water wettability for oily water separation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 287, pp. 474-481, 2016.
- [44] Y. Guo, D. Tang, E. Zhao, Z. Yu, H. Lv, and X. Li, "Controlled synthesis of amphiphilic graft copolymer for superhydrophobic electrospun fibres with effective surface fluorine enrichment: the role of electric field and solvent," *RSC advances*, vol. 5, no. 101, pp. 82789-82799, 2015.
- [45] M. W. Lee, S. An, S. S. Latthe, C. Lee, S. Hong, and S. S. Yoon, "Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 10597-10604, 2013.
- [46] L. Wu, L. Li, B. Li, J. Zhang, and A. Wang, "Magnetic, durable, and superhydrophobic polyurethane@ Fe₃O₄@ SiO₂@ fluoropolymer sponges for selective oil absorption and oil/water separation," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 4936-4946, 2015.
- [47] R. Scaffaro et al., "Polycaprolactone-based scaffold for oil-selective sorption and improvement of bacteria activity for bioremediation of polluted water: Porous PCL system obtained by leaching melt mixed PCL/PEG/NaCl composites: Oil uptake performance and bioremediation efficiency," *European Polymer Journal*, vol. 91, pp. 260-273, 2017.
- [48] J. Wang and L. Chu, "Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process," *Biotechnology advances*, vol. 34, no. 6, pp. 1103-1112, 2016.
- [49] D. Wang, Q. Lu, M. Wei, and E. Guo, "Electrospinning of flux-enhanced chitosan–poly (lactic acid) nanofiber mats as a versatile platform for oil–water separation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 6, p. 45830, 2018.
- [50] P. Brown, O. Atkinson, and J. Badyal, "Ultrafast oleophobic–hydrophilic switching surfaces for antifogging, self-cleaning, and oil–water separation," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 10, pp. 7504-7511, 2014.
- [51] F. Bayram Saripek, F. Sevgi, and S. Dursun, "Preparation of poly(ϵ -caprolactone) nanofibrous mats incorporating graphene oxide-silver nanoparticle hybrid composite by electrospinning method for potential antibacterial applications." *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol 653, no.129969, pp. 1-12, 2022.
- [52] T. Furukawa et al., "Structure, dispersibility, and crystallinity of poly (hydroxybutyrate)/poly (L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry," *Macromolecules*, vol. 38, no. 15, pp. 6445-6454, 2005.
- [53] L. Wei, N. M. Stark, and A. G. McDonald, "Interfacial improvements in biocomposites based on poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastics reinforced and grafted with α -cellulose fibers," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 10, pp. 4800-4814, 2015.

- [54] F. Bayram Sariipek, İ. Özyaytekin, and F. Erci, "Effect of ultrasound treatment on bacteriostatic activity of piezoelectric PHB-TiO₂ hybrid biodegradable scaffolds prepared by electrospinning technique." *J Appl Polym Sci*, vol.140, no. e53437, pp. 1-12, 2023.
- [55] H. S. Barud et al., "Bacterial cellulose/poly (3-hydroxybutyrate) composite membranes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 3, pp. 1279-1284, 2011.
- [56] D. Garcia-Garcia, J. Lopez-Martinez, R. Balart, E. Strömberg, and R. Moriana, "Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ϵ -caprolactone)(PHB/PCL) thermoplastic blend," *European Polymer Journal*, vol. 104, pp. 10-18, 2018.
- [57] V. Nagarajan, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Sustainable green composites: Value addition to agricultural residues and perennial grasses," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, no. 3, pp. 325-333, 2013.