

## GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Katkılı Polimerik Kompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

İlker AKIN<sup>1</sup>  Erhan ZOR<sup>2</sup>  Haluk BİNGÖL<sup>3</sup> 

<sup>1</sup> Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye, [ilker0997@gmail.com](mailto:ilker0997@gmail.com) (Sorumlu Yazar/ Corresponding Author)

<sup>2</sup> Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Konya, Türkiye, [zorerhan@gmail.com](mailto:zorerhan@gmail.com)

<sup>3</sup> Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, Konya, Türkiye, [halukbingol@gmail.com](mailto:halukbingol@gmail.com)

Makale Bilgileri	ÖZ
<p><b>Makale Geçmişi</b> Geliş: 12.06.2023 Kabul: 15.07.2023 Yayın: 31.12.2023 <b>Anahtar Kelimeler:</b> Arsenik, grafen oksit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, membran.</p>	<p>Son zamanlarda giderek artan tarımsal ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle sentetik organik/inorganik maddeler ve metaller gibi zararlı ve zehirli kirleticilerin su kaynaklarına salınması kamuoyunda giderek artan bir endişe yaratmaktadır. Bu zehirli ve zararlı maddelerden arsenik, bazı bölgelerde su kaynakları için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Arsenik zehirli, kanserojen ve her yerde bulunduğu için dünya çapında içme suyundan arseniğin giderimi önemlidir. Bu nedenle, içme suyundan arsenik giderimi için basit, daha az maliyetli ve çevre dostu tekniklerin geliştirilmesi gerekmektedir. Nanomalzemeler ile membranların güçlendirilmesi son zamanlarda yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca nano ölçekli inorganik katkı maddelerinin seçilip eklenmesiyle hazırlanan ince film nanokompozit hibrit malzemelerin kullanılması membran teknolojilerine yeni bir boyut kazandırmıştır. Bu çalışmada, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş grafen oksit (GO) katkı polisülfon çözeltisinin gözenekli destek malzemesi üzerine kaplanması ile yüksek geçirgenlik ve reddetme oranına sahip nanomalzeme destekli membranlar geliştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozit malzemeler ve membranlar taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışını fotoelektron spektrofotometresi (XPS) ve temas açısı (CA) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Membran performans çalışmaları saf su geçirgenliği ve arsenik reddi çalışmaları ile gerçekleştirilmiş ve hazırlanan PSf bazlı nanokompozit membranlarda farklı GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oranlarında dahil olmak üzere yüksek performans gözlemlenmiş ve %95 arsenik reddi oranına ulaşılmıştır.</p>

### Preparation and Characterization of GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Doped Polymeric Composite Membranes

Article Info	ABSTRACT
<p><b>Article History</b> Received: 12.06.2023 Accepted: 15.07.2023 Published: 31.12.2023 <b>Keywords:</b> Arsenic, graphene oxide, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, membrane.</p>	<p>The release of harmful and toxic pollutants such as synthetic organic/inorganic substances and metals into water resources due to increasing agricultural and industrial activities in recent times has been creating increasing public concern. Arsenic, one of these toxic and harmful substances, poses a significant threat to water resources in some regions. Removal of arsenic from drinking water is important worldwide because arsenic is toxic, carcinogenic and ubiquitous. Therefore, it is necessary to develop simple, less costly and environmentally friendly techniques for arsenic removal from drinking water. Strengthening membranes with nanomaterials has recently become a widely used method. In addition, the use of thin-film nanocomposite hybrid materials prepared by selecting and adding nano-scale inorganic additives has added a new dimension to membrane technology. In this study, nanomaterial supported membranes with high permeability and rejection rate were developed by coating the polysulfone solution modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the porous support sheet material. The prepared nanocomposite materials and membranes were characterized using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectrophotometer (XPS) and contact angle (CA) techniques. Membrane performance studies have been carried out with pure water permeability and arsenic rejection studies and prepared PSf-based including at different GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ratios in the nanocomposites membranes have been observed high performance and achieved 95% arsenic rejection rate.</p>

**Atf/Citation:** Akın, İ.; Zor, E. & Bingöl, H. (2023). GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katkı polimerik kompozit membranların hazırlanması ve karakterizasyonu, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(2), 38-52. <https://doi.org/10.47112/neufmbd.2023.8>



"This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). (CC BY-NC 4.0)"

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çevrede olan olumsuz gelişmelerden insanların çoğu bilgisiz ve habersizdir. Herşeyden önce çevre bilincinin insanoğlunda oluşması gerekmektedir. Çevre kirliliği denildiğinde insanlarda uyanan kavram sadece dışarda gözle gördüğümüz çöp, moloz atığı, pis su vb. görüntüleridir. Aslında bir bütün olarak düşünüldüğünde oluşan kavram karmaşası bilimsel değişmez kavramların yanlış öğrenilmesine neden olmaktadır. Kavram karmaşasını belirleyebilmek için ve ortadan kaldırmak için çok sayıda araştırma yapılmış ve yeni öğrenme yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır [1]. Bunların duyurulması, yayılması ve çevre korunmasının hakkında bilinçlendirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Genellikle bu yayılım çalışmaları TV, dergi, gazete vb. yöntemlerle sağlanmaktadır. Çevre ile ilgili dergileri takip edenlerin çevre okuryazarlığı, takip etmeyenlere göre anlamlı derecede yüksektir. Benzer şekilde, çevre ile ilgili yayını sosyal medya veya televizyon aracılığıyla takip edenlerin çevre okuryazarlığı düzeyi, izleyenlere göre anlamlı biçimde yüksek olduğu görülmektedir [2]. Son zamanlarda giderek artan tarımsal ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle sentetik organik/inorganik maddeler ve metaller gibi zararlı ve zehirli kirleticilerin su kaynaklarına salınması kamuoyunda giderek artan bir endişe yaratmaktadır. Bu zehirli ve zararlı maddelerden arsenik, bazı bölgelerde su kaynakları için önemli bir tehdit oluşturmaktadır [3,4]. Arsenik, hem volkanik emisyon, biyolojik aktivite gibi doğal kaynaklar hem de altın madenciliği, petrol arıtma, arsenikli herbisitler ve böcek ilaçları kullanımı gibi antropojenik kaynaklar yoluyla suya geçer [5]. Arsenik zehirli, kanserojen ve her yerde bulunduğundan dünya çapında içme suyundan arseniği çıkarmak önemlidir. İçme suyu yoluyla arsenik maruziyetinin başlıca sağlık sorunu, lenfatik, mesane, deri, akciğer ve karaciğer kanseri riskidir [6,7]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), arsenik içeren suların neden olduğu kanser hastalıkları nedeniyle, ülkelerin büyük bir bölümü için içme sularındaki maksimum arsenik seviyesini standart değer olarak 10 ppb olarak belirlemiştir [8]. Bu nedenle, içme suyundan arsenik giderimi için basit, daha az maliyetli ve çevre dostu tekniklerin geliştirilmesi çok arzu edilmektedir. Arseniğin içme suyundan uzaklaştırılması ve kontrolüne yönelik sıkı düzenlemeler ve su arıtma proseslerinin kısıtlamaları nedeniyle yeni teknolojiler aramak büyük ilgi görmektedir [9-11]. İçme suyundan arsenik gidermeye yönelik mevcut teknolojiler birlikte çöktürme, adsorpsiyon ve membran yöntemlerine dayanmaktadır. Son yıllarda aktif  $Al_2O_3$  [12],  $Fe_2O_3$  kaplı kum [13], iyon değiştirici reçine [14], doğal demir cevherleri [15], karbon bazlı adsorbanlar [16,17], ucuz ve kolay bulunabilen mineral malzemeler [18], biyosorbentler [19,20], işlevselleştirilmiş grafen nano-tabakalar [21],  $Fe_2O_3$ -grafen [22-23],  $Fe(OH)_3$ -GO [24],  $Fe_3O_4$ -GO [25] gibi grafen oksit(GO) bazlı malzemeler, UiO66/PANI gibi metal-organik yapılar [26], manyetik  $Fe_3O_4$ -rGO [27] ve  $Fe_3O_4$ - $MnO_2$ -rGO [28] nanokompozitleri sudan arsenik giderimi için adsorban olarak kullanılmaya çalışılmıştır. Birlikte çöktürme ve adsorpsiyon yöntemlerinin ana dezavantajları, aşırı kimyasal işlem gerektirmesi, yüksek işletme maliyeti ve daha da önemlisi, emici ve/veya çamurun işlenmesi ve ortamın yenilenmesi gerekliliğidir. Bu nedenle, sudaki arseniğin giderimi için mevcut yöntemler içerisinde, US EPA tarafından öngörülen içme suyunda düşük düzeyde arsenik miktarını elde etmek için membran bazlı yöntemler daha çok tercih edilen yöntemlerdir [29]. Membran bazlı sistemde prosesin düşük basınçta çalışması enerji tüketiminde avantaj sağlamaktadır. Ancak membran esaslı sistemin daha düşük basınçta çalıştırılmasındaki tek sorun, basıncın düşmesi sonucu reddin azalmasıdır. Nanoteknolojideki son gelişmeler sayesinde, karbon nanotüpler(CNT'ler) [30] ve GO [31] gibi karbon bazlı nanomalzemeleri membran yapısına [32,33]. Özellikle günümüzde membran araştırmalarında grafen ve grafen oksit yüksek mekanik dayanımı, kimyasal kararlılığı ve yüksek yüzey alanı nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Grafen oksit ve türevlerinin membranlarda kullanımı iki yönden incelenebilir. [34, 35]. Birincisi, grafen oksit doğrudan membran aktif ayırma katmanı olarak kullanılır [36-38] ve ikincisi, membran performansını geliştirmek için bir polimer karışımında GO ve/veya grafen oksit türevlerine katılır [39-42]. Bu çalışmanın amacı, sudan arsenatın atılması için bir PSf-GO@ $Fe_3O_4$  nanokompozit membranın hazırlanması ve karakterize edilmesidir. GO@ $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları, PSf matrisine hidrofilik bir ajan olarak uygulandı ve membranlar, faz ters çevirme polimerizasyon işlemi ile elde edildi. Üretilen membran yapıları ve özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), temas açısı (CA), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve gözeneklilik ölçümleri kullanılarak karakterizasyon analizleri gerçekleştirildi. Membranların performansı; saf su akışı ölçümü ve arsenat giderimi ile değerlendirildi.

**MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)***Materyal*

GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozit ve PSf-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranın hazırlanması ve deneyleri için kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edildi. Grafit tozu (<45 µm, ≥%99,99 eser metal bazında, ürün kodu: 496596), Polisülfon (Mw-35000, ürün kodu: 428302), DMF (analitik saflıkta ≥99.8%, ürün kodu: 319937), konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%99,999, ürün kodu: 339741), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (analitik saflıkta ≥85 %wt, ürün kodu: 438081), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%30, ürün kodu: H1009) ve KMnO<sub>4</sub> (analitik saflıkta %99, ürün kodu: 223468), Sigma-Aldrich Co., Almanya'dan satın alınmıştır. Arsenik standart çözeltisi (0,5 mol/L HNO<sub>3</sub> içinde H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>'dan hazırlanmış 1000 mg/l As içeren standard çözelti, ürün kodu: 119773), NaOH (palet görünümlü, ürün kodu: 106462) ve ultrasaf HCl (%30, ürün kodu: 100318) Merck Co.'dan (Darmstadt, Almanya) temin edildi. Tüm sulu çözeltilerin hazırlanışında ultra saf su kullanıldı.

*GO, GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozit ve PSf-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların hazırlanması*

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO'nun hazırlanması iki adımda gerçekleştirildi. İlk adımda, grafen oksit (GO), grafit tozundan modifiye edilmiş bir Hummers yöntemi [43] ile ilave bir preoksidasyon işlemi ile sentezlendi. Bu adım için 1,0 g grafit tozu, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (0,5 g), konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 mL), ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5 g) karışımında 80 °C'de 2 saat ve ortam koşullarında 22 süre karıştırılarak önceden oksitlendi. Karışım daha sonra ultra saf su ile seyreltildi, süzülme ve 50 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Daha sonra elde edilen, GO üretimi için KMnO<sub>4</sub> (6,0 g) dahil olmak üzere konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (120:12 mL) karışımı içinde değiştirilmiş yöntemle yeniden oksitlendi. İkinci adım olarak, literatürdeki [44,45] yöntemi takip edilerek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO kompoziti hazırlandı: Bu amaçla, 100 mL seyreltik sulu NaOH (pH 12) çözeltisine GO (40 mg) ilave edildi ve 3 saat sonike edildi. Daha sonra diyalizat nötr hale gelinceye kadar diyaliz işlemi uygulandı. Son olarak, 20 mL'ye yoğunlaştırıldı ve 50 mL'lik yuvarlak dipli bir şişeye aktarıldı. Şişe, 30 dakika boyunca N<sub>2</sub> ile temizlendi. Başka bir şişede, 5 mL'lik sulu bir FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (16,0 mg) ve FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (254,5 mg) solüsyonu yeni hazırlandı, 30 dakika N<sub>2</sub> ile temizlendi ve ardından GO dispersiyonu üzerine aktarıldı. Karışım, N<sub>2</sub> atmosferi altında gece boyunca karıştırıldı. Daha sonra N<sub>2</sub> altında 30 dakikada amonyak sulu solüsyonu (4 mL-7,5 M) damla damla ilave edildi. Karışım, 65 °C'de 1 saat karıştırıldı ve daha sonra ortam sıcaklığına kadar soğutuldu. Nihai santrifüjlendi (4000 rpm, 10 dakika) ve damıtılmış su ile nötr pH'a kadar iyice durulandı ve 50 °C'de vakumlu bir etüvde kurutuldu. PSf-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membran literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır [46]. PSf döküm çözeltisi, homojen polimer çözeltisi elde etmek için polimerin (%15, w/w) 300 rpm'de 24 saat karıştırılarak DMF içinde çözülmesiyle hazırlandı. Elde edilen polimer solüsyonu, önceden belirlenmiş miktarda (%0,1-2 w/w) DMF solventi içinde karıştırılmış GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilave edildi. Daha sonra çözelti, döküm çözeltisinde bir homojenleştirici yardımıyla homojen bir dispersiyon GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> elde etmek için 1 saat karıştırıldı. Dokunmamış kumaş desteği (Hollytex 3329) üzerinde GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren polisülfon tabakasını kaplamak için bir döndürerek kaplayıcı (Laurell Model WS-400A-6NPP/LITE) kullanıldı. Daha sonra destek, faz inversiyon polimerizasyonunu tamamlamak için oda sıcaklığında 5 dakika su banyosuna daldırıldı.

*PSf-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozit Membranların Karakterizasyonu*

Nanokompozit membranların karakterize edilmesi amacıyla SEM, AFM ve CA ölçümleri kullanılmıştır. Nanokompozit membranların yapıları ve morfolojileri bir SEM (EVO-LS 10, Carl Zeiss, Almanya) kullanılarak görüntülendi. AFM görüntüleri, bir Park XE7 cihazının dokunma modundan elde edildi. Ortalama pürüzlülük değerini (Ra) elde etmek için her bir zarın üç farklı bölgesinin AFM görüntüleri 10 µm x 10 µm'lik alanda görüntülendi. Hazırlanan nanokompozit membranların CA'sını ölçmek için sapsız damla yöntemi uygulanmıştır [42]. CA ölçümleri, her bir nanokompozit membran üzerindeki üç farklı lokasyonun ortalama değeri olarak elde edildi. Bir şırınga yardımıyla membran yüzeyine 5 µL'lik ultra saf su damlası yerleştirildi ve CA yatay ışın karşılaştırıcısı (KSV CAM 200) ile ölçüldü ve damlacığın büyütülmüş görüntüsü bir kamera ile kaydedildi. Bu görüntülerden hesaplama yazılımı ile statik temas açıları elde edildi.

## Membranların Pilot Sisteminde Performans Çalışması

Prozesstechnik GmbH'nin pilot sisteminin akış şeması Şekil 1'de gösterilmektedir. Pilot sistem, bir frekans transformatörü ile kontrol edilen bir diyafram kuvvet pompası, ısıtma/soğutma ceketli besleme tankı ve düz levha membranlar için membran muhafazasından oluşur.



**Şekil 1.** Membran arsa tesisinin akış diyagramı. (M2: membran muhafaza; B1: sıcaklık kontrollü besleme tankı; PI01 ve PI02: manometre; DP01: basınç göstergesi; LI01: besleme tankındaki seviye kontrol göstergesi; TI01: sıcaklık göstergesi, V1 ve V2: tahliye valfi; V3: basınç düzenleme valfi; V4: yaylı valfi)

Membranın su taşıma davranışını belirlemek için saf su akışı kontrol edilerek membran performansı incelenmiştir. Ayrıca membranlara arsenat (As giderimi çalışması uygulandı. 44 cm<sup>2</sup> açık alana sahip düz levha konfigürasyonlu membranlar incelenmiştir. Arsenat çözeltisi, hazırlanan H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> stok çözeltileri (1000 µg/L) istenen konsantrasyonlara seyreltilerek distile su içinde hazırlandı. Spesifik deneylerde, besleme suyunun bileşimi ve çalışma basıncı aşağıdaki gibi seçilmiştir:

Her deneyin başında besleme suyunun (2,5 L) pH'ı 0,1 M HCl ilave edilerek istenilen pH değerine ayarlanmış ve besleme suyu tankına yerleştirilmiştir. Pilot sistem, süzüntü geri dönüşüm modunda çalıştırıldı. Deneysel koşullar altında en az 2 saat koşullandırıldıktan sonra her deney için yeni bir membran kullanıldı ve ardından ölçüm dizisi başlatıldı. Her saat permeat örnekleri alınarak arsenik konsantrasyonları belirlendi. Her iki arsenatın giderimi denklem (1)'e göre hesaplandı.

$$\text{As reddi (\%)} = [1 - (C_p/C_f)]100 \quad (1)$$

Burada; C<sub>p</sub> ve C<sub>f</sub> sırasıyla permeat ve besleme solüsyonunun konsantrasyonudur.

#### Gözeneklilik ve Gözenek Boyutu

Gözeneklilik (ε), aşağıdaki denklem de(2)[47] belirtildiği gibi gravimetrik yöntemle belirlenmiştir.

$$\varepsilon = (\omega_1 - \omega_2) / A d_w \quad (2)$$

Burada; ω<sub>1</sub>: Membranın ıslak ağırlığı; ω<sub>2</sub>: Membranın kuru ağırlığı; A: Membranın aktif alanı; d<sub>w</sub>: Suyun

yoğunluğu; l:Membran kalınlığı. Tüm testler üç kez tekrarlandı ve ortalama değerler dikkate alındı.

Ayrıca membran ortalama gözenek yarıçapını (rm) belirlemek için saf su akışı ve gözeneklilik verilerine dayanan Guerout-Elford-Ferry denklemi (eq 3) kullanılmıştır [47,48].

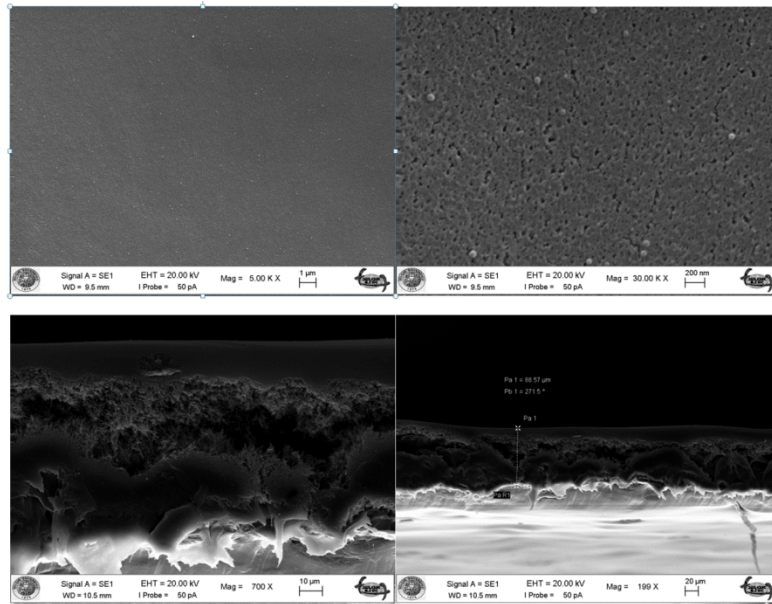
$$r_m = \sqrt{[(2,9 - 1,75\varepsilon)8\eta l Q]/(\varepsilon x A x \Delta P)}$$

Burada;  $\eta$ : su viskozitesi ( $8,9 \times 10^{-4}$  Pa s); Q: geçirgenlik oranı ( $m^3 s^{-1}$ ) ve  $\Delta P$ : işletme basıncıdır (1 MPa).

## BULGULAR (RESULTS)

### *PSf-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit Membranların Karakterizasyonu*

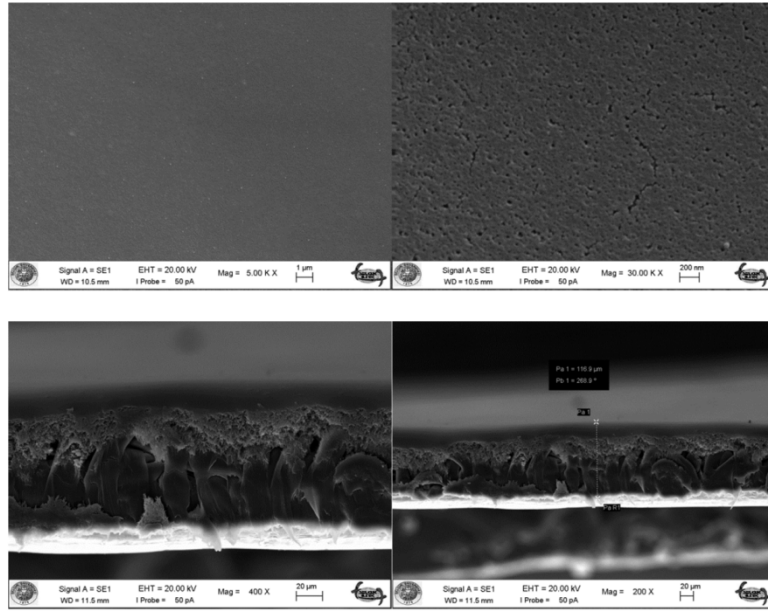
Elde edilen GO ve GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri ve polimer matriks içerisinde farklı oranlarda hazırlanan çözeltiler destek malzemesi olan Hollytex üzerine spin kaplayıcı ile kaplanmış ve membran karakterizasyon işlemleri SEM(membran kesit ve yüzey) ve AFM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2- Şekil 6'da farklı oranlarda hazırlanan (%0,2-2 GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren) PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların SEM görüntüleri verilmektedir. Alınan görüntülerde görüldüğü üzere farklı büyütme oranlarında yüzey ve kesit görüntüleri alınmıştır. Şekil 2'de boş PSf membranın pürüzsüz yüzeyi görülmekte ve yüzeyinde çok az miktarda polimer topaklaşması gözlenmektedir.



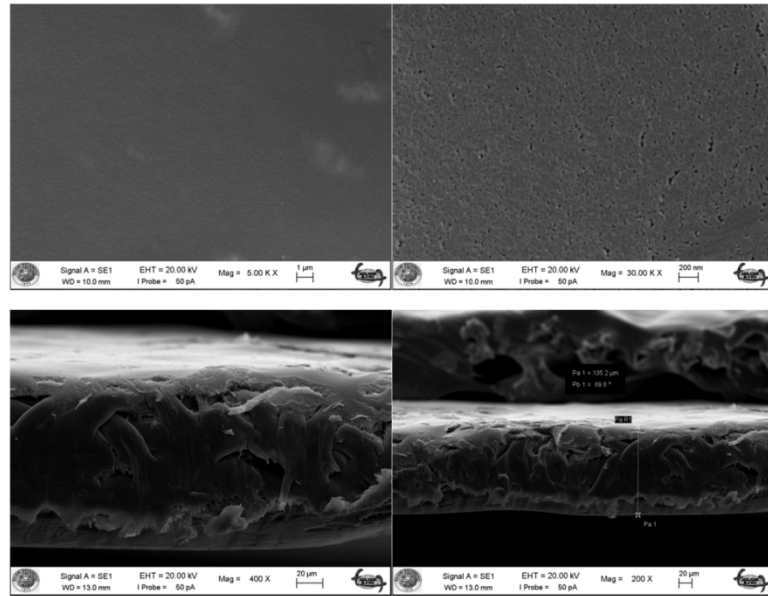
**Şekil 2.** Kör (Psf) membranın SEM görüntüleri

Şekil 3'te görüldüğü gibi, boş PSf membranının yüzeyine göre daha pürüzsüz bir yüzey ortaya çıkmaktadır. Literatürde de; TiO<sub>2</sub>, silika, ZnO, PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi karbon bazlı olmayan nanoparçacıklar ilavesi yüzeyde görülen polimer topaklaşmasının arttığı görülmüştür[34,49]. Ancak CNT gibi karbon bazlı hazırlanan membranlarda bu aglomerasyon ve agregasyon gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün polimer matriks içerisinde homojen bir şekilde karıştırılmasıyla elde edilen membranda da görülmüştür.

Polimer matriks içerisindeki GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miktarının artması ile yüzeydeki pürüzlülük azalmaktadır fakat kesit görüntülerinden de görüldüğü gibi polimer matriks içerisinde kalınlığın arttığı ve ağ yapısının azaldığı görülmektedir. Şekil 5'te polimer matriks içerisine bol miktarda GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilave edilerek elde edilen nanokompozit membranda topaklanmanın ortadan kalktığı ve başlangıçtaki makro boşlukların oluştuğu ve membran kalınlığının tekrar azalmaya başladığı görülmektedir. Bu durumun olası açıklaması, GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün

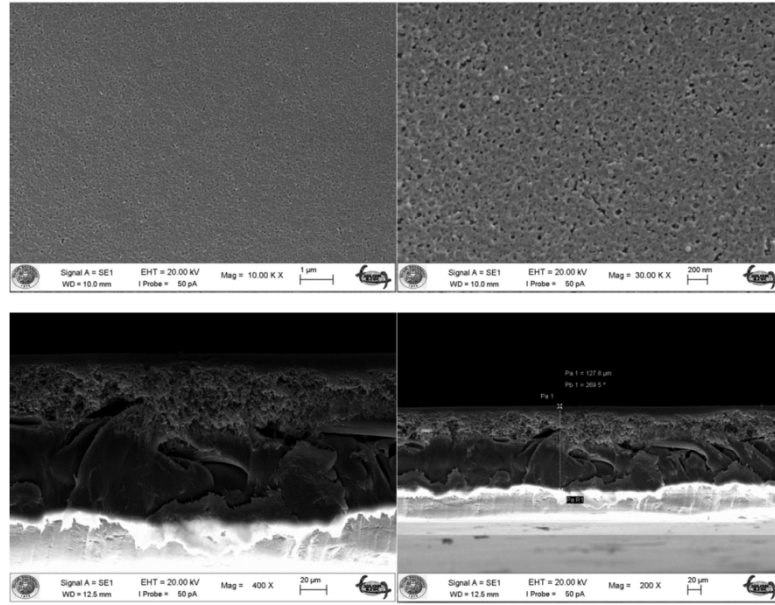


**Şekil 3.** %0,2 PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> membranının SEM görüntüleri

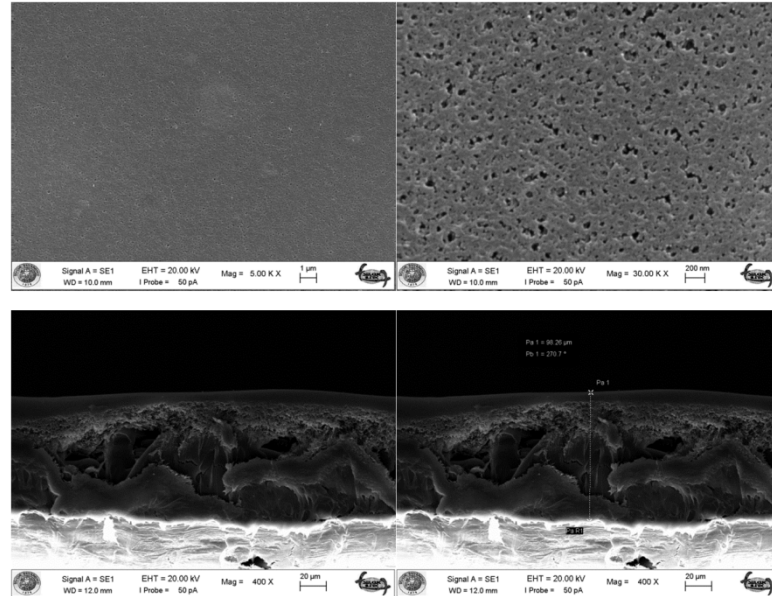


**Şekil 4.** %0,5 PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> membranının SEM görüntüleri

doğal hidrofilik doğasının temeli olarak verilebilir ve ayrıca bu gözenek boyutundaki değişiklik, faz ters çevirme polimerizasyonu sırasında çözücü ve çözücü olmayanın hızlı yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Ayrıca Şekil 6.'da görüldüğü gibi polimer matrisi içerisindeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikül içeriğini arttırmaya devam ettiğimizde membran yüzeyindeki porozitenin arttığı ve membran kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir.



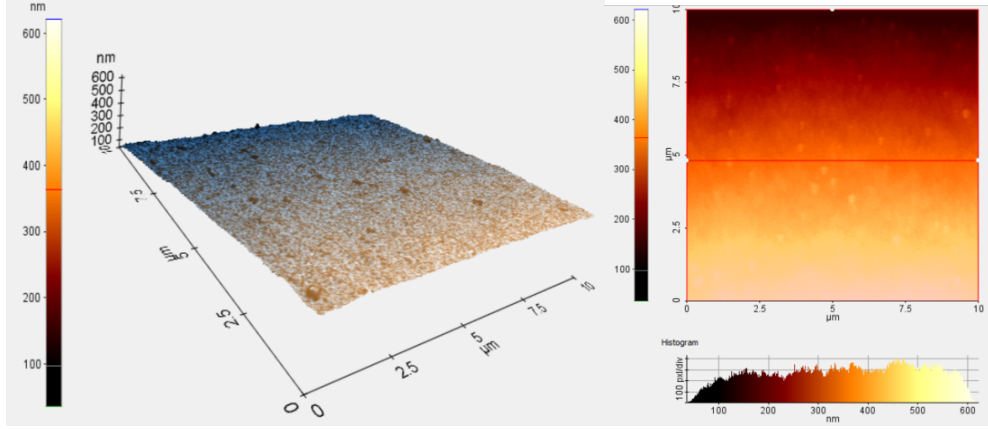
Şekil 5. %1 PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> membranın SEM görüntüleri



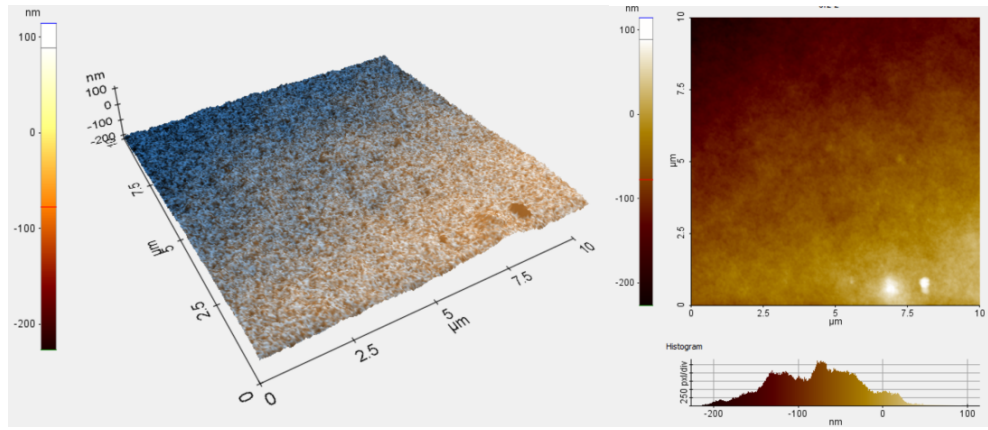
Şekil 6. %2 PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> membranın SEM görüntüleri

Şekil 7 - Şekil 11'de, farklı oranlarda boş PSf ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren PSf/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların XE7 (Park Systems) AFM ile 2D ve 3D görüntülemeyle yüzey topolojisi alınmıştır. AFM görüntülerine bakıldığında membranların yüzeylerinin pürüzlü olduğunu görülmektedir. AFM görüntülerinden elde edilen sonuçlarda yüzey pürüzlülüğü %1 GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeriğine kadar artmaktadır. Ancak %1 ve %2 GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren nanokompozit membranlarda yüzey pürüzlülüğü azalır. Benzer sonuçlar, Akın ve ark. (2014)[49] tarafından yapılan PSf-rGO/PANI kompozit membran çalışmasında, GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün hidrofilik karakterinden dolayı faz ters çevirme polimerizasyonu sırasında solvent molekülleri ile çözücü dışındaki yapılar arasındaki sürekli yer değiştirmeden dolayı olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde farklı bir yaklaşımla pürüzlülük değerlendirmesinde inceleyecek olursak, dış minesi üzerinde farklı dış macunları ile yapılan pürüzlülük ölçümlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Benzer içerikli dış macunu yapısına katılan silika oranlarında ki değişiklik dış minesi üzerindeki ölçülen pürüzlülük değerlerini değiştirdiği görülmüştür. Material ne olursa olsun belirli bir doygunluktan sonra her ne kadar katılan madde mikratını artırırsakda pürüzlülük değerlerinde aşırı bir değişiklik gerçekleşmiyor[50]. Pürüzlülük değerleri nanopartikül içeren PSf esaslı kompozit membranların (Ra) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere polimer matristeki hidrofilik karakter artıkaç

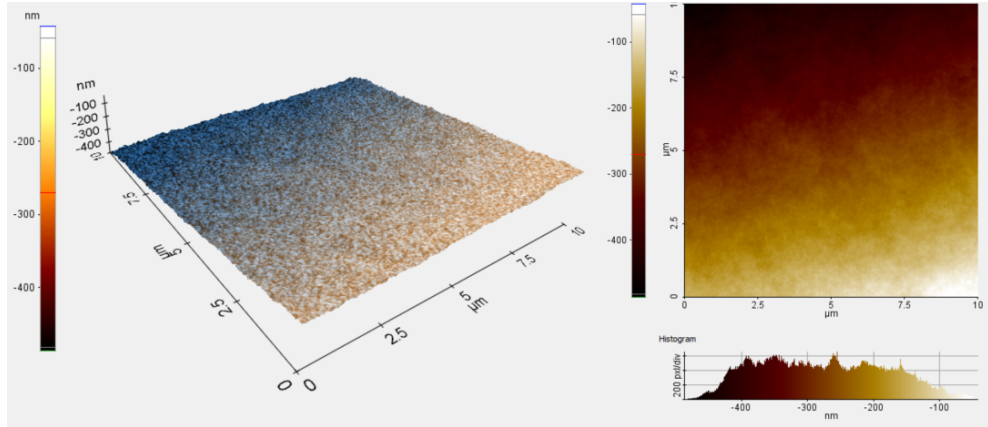
yüzey pürüzlülüğü azalmakta, aglomerasyon hızı azalmakta ve daha homojen yüzeyler elde edilmektedir[48,51].



Şekil 7. Sırasıyla PSf zarının üç ve iki boyutlu AFM görüntüleri

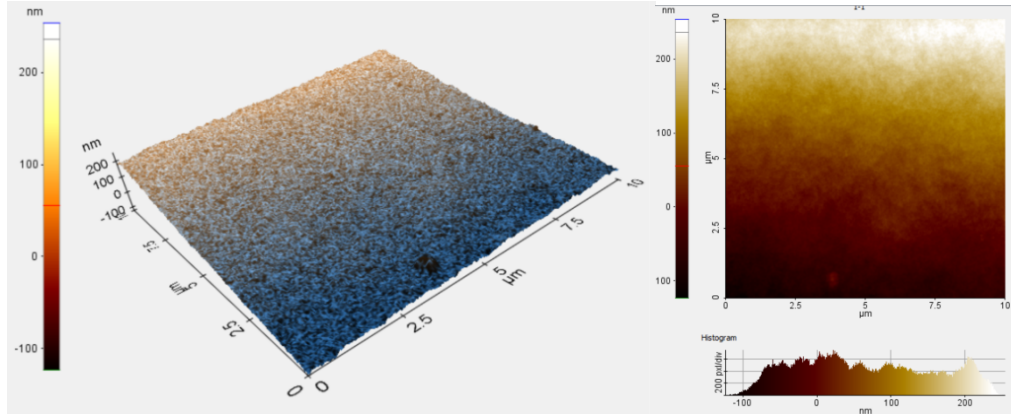


Şekil 8. %0,2 PSf/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranın sırasıyla üç ve iki boyutlu AFM görüntüleri

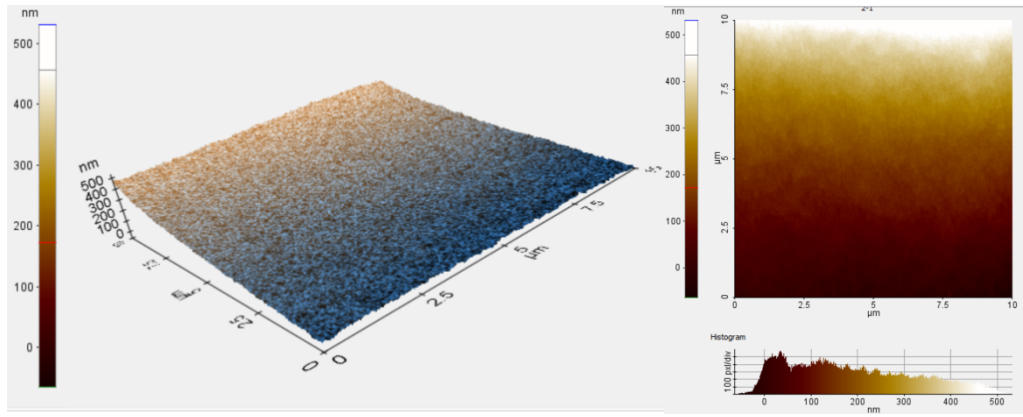


Şekil 9. %0,5 PSf/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranın sırasıyla üç ve iki boyutlu AFM görüntüleri





Şekil 10. %1 PSf/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranın sırasıyla üç ve iki boyutlu AFM görüntüleri



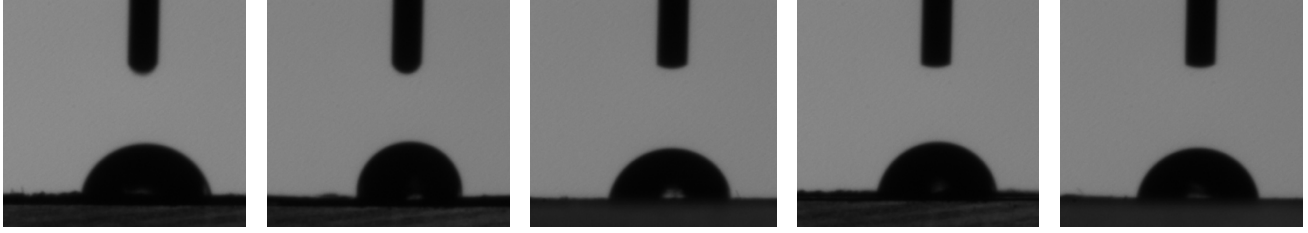
Şekil 11. %2 PSf/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranın sırasıyla üç ve iki boyutlu AFM görüntüleri

**Tablo 1.** PSf kompozit membranların pürüzlülük değerleri

Membrane	Roughness value (Ra), nm	Literature
PSf	5,07	Bu çalışma
PSf-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%0,2)	18,56	Bu çalışma
PSf-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%0,5)	21,52	Bu çalışma
PSf-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%1)	10,95	Bu çalışma
PSf-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%2)	5,09	Bu çalışma
PSf /ZnO (%1)	47,86	Moradihamedani ve ark. (2014)
PSf/TiO <sub>2</sub>	92,83	Hamid ve ark. (2011)
PSf/GO-SiO <sub>2</sub>	4,0	Wu ve ark. (2014)
PSf-rGO	69,37	Akın ve ark. (2014)
PSf	3,28	Akın ve ark. (2014)
PSf /ZnO	16,19	Akın ve ark. (2015)
PSf /m-ZnO	4,34	Akın ve ark. (2015)

Hazırlanan PSf bazlı kompozit membran yüzeylerinin hidrofiliğini araştırmak için membranların yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır [51]. Şekil 12'de görüldüğü gibi temas açısı görüntüleri verilmiştir. Membran yüzeylerinin temas açısı ölçümleri farklı noktalardan 3 tekrar ile gerçekleştirilip ortalama değerleri Tablo 2'de verilmiştir. PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membran miktarı arttıkça hidrofilik yapıdan dolayı temas açısında azalma gözlenmiştir. Temas açısı değerinin düşük olması ise membrana eklenen malzemenin hidrofilik karakterde olmasından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan kompozit membranlar arasında %2 PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> membran hidrofilik karakteri en yüksek olan membrandır. Bu sayede su geçirgenliğinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca membrane hazırlarken kullanılan polimer çözeltilisine katılan hidrofilik malzemeler ile hazırlanan membranların gözenekliliği artmakta, bu sayede su geçirgenliği artmakta ve gözenek boyutunda artışa neden olmaktadır. Hidrofilik karaktere sahip malzemelerin membran yapısındaki bu değişikliklerin

çözücü ile malzeme arasındaki yer değiştirme geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [52,53]. Yani membran yüzeyindeki hidrofilitedeki artış; faz ters çevirme polimerizasyonu sırasında, hidrofilik malzemeler, arayüzün enerjisini azaltmak için membran/su arayüzünde kendiliğinden yer değiştirmektedir [49].



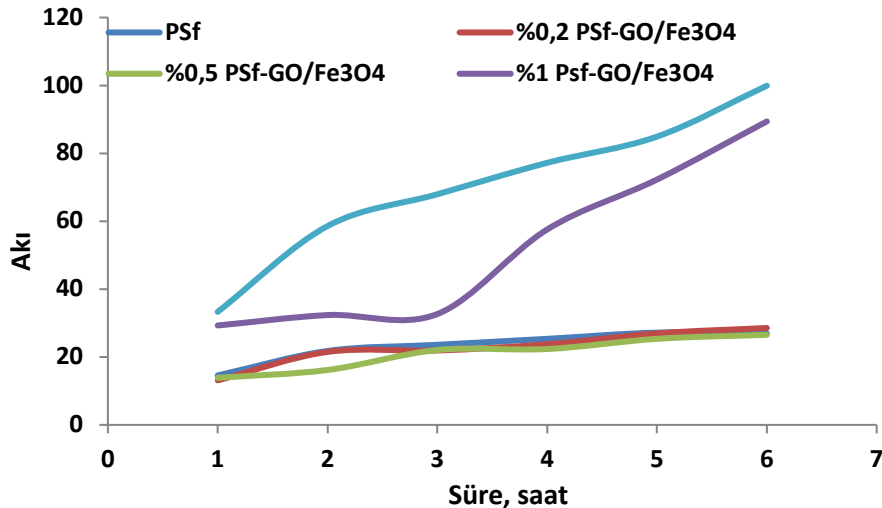
Şekil 12. Sırasıyla PSf tabanlı nanokompozit membranların temas açısı görüntüleri; PSf membrane ve sırasıyla; %0,2-0,5-1-2 PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Tablo 2. PSf bazlı kompozit membranların temas açısı ölçümleri

Kompozit Membran	Temas Açısı
PSf	75,8±1°
%0,2 PSf-GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90,5±2°
%0,5 PSf-GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	81±1°
%1 PSf-GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	77,8±2°
%2 PSf-GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	72,4±1°

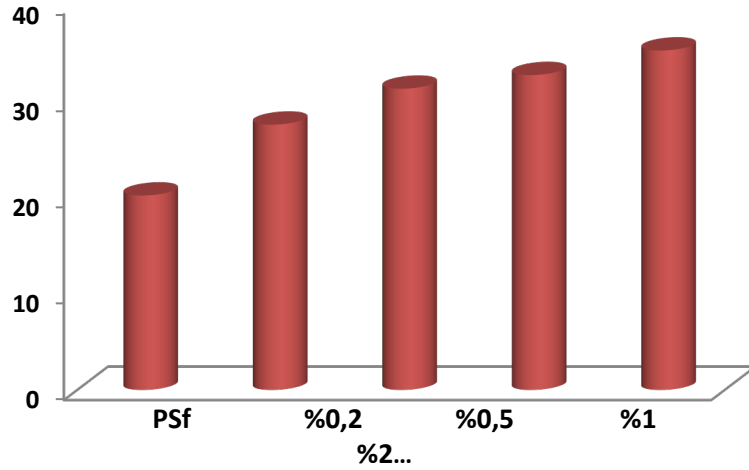
#### PSf-GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozit Membranların Performans Çalışması

Sentezlenen GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları kullanılarak farklı oranlarda hazırlanan PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların performanslarını incelemek için akı ve arsenik giderme çalışmaları yapılmıştır. Saf su geçirgenlik deneme sonuçları Şekil 13'te verilmiştir. Polimer matrise eklenen GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile membranda su moleküllerinin geçişini kolaylaştıran daha fazla hidrofilik bölgelerin olduğu gözlenmiştir. Daha önce de belirttiğimiz gibi, saf su akışındaki bu farkın, polimer matrisine GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ekleyerek zaradaki makro boşlukların yapısını değiştirdiği gözükmemektedir. Wu ve ark. (2014) [54], PSf çözeltisine SiO<sub>2</sub>-GO ilavesinin zarın hidrofilikliğini iyileştirdiğini, zar ve su molekülleri arasındaki etkileşimi iyileştirdiğini ve buna bağlı olarak saf su akışının artırdığını belirtmişlerdir. Bu durum GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilavesi ile de literatür ile uyumlu bulunmuştur. Membranın saf su akışı, GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilavesiyle önemli ölçüde arttı. Ayrıca faz inversiyon polimerizasyonu sırasında yüzeyde ve içte makro boşluk oluşumunun GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilavesiyle arttığı gözlemlendi. Artan bu makro boşluklar, saf su akışında gözlenen artıştan da sorumludur.



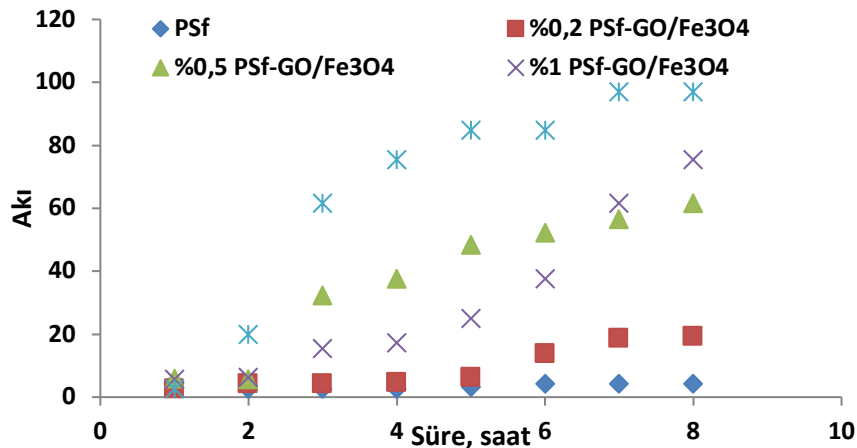
Şekil 13. Farklı oranlarda PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların saf su akışına zamanın etkisi

Hazırlanan PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların farklı oranlarda gözeneklilik oranlarına sahiptir. GO'nin hidrofilik etkisi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları, faz ters çevirme polimerizasyonu sırasında solvent ve solvent olmayan değişimini artırır. Bunun sonucunda membran yüzeyinde daha fazla gözenekliliğe neden olurken su akısını da artırır. GO bazlı malzemelerin modifikasyonu sonucu yapıdaki hidrofilik grup artışı gözenekliliğin artmasına neden olmaktadır. Yapılan bir başka çalışmada PES membran yapısına katılan TiO<sub>2</sub> kaplı çok duvarlı karbon nanotüp sayesinde de benzer sonuçlar gözlemlenmiş ve ayrıca hidrofilik grupların fazlalığının poroziteyi farklı oranlarda arttırdığı tespit edilmiştir [47, 55]. Farklı oranlarda hazırlanan PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların gözeneklilik oranları Şekil 14'te verilmiştir.

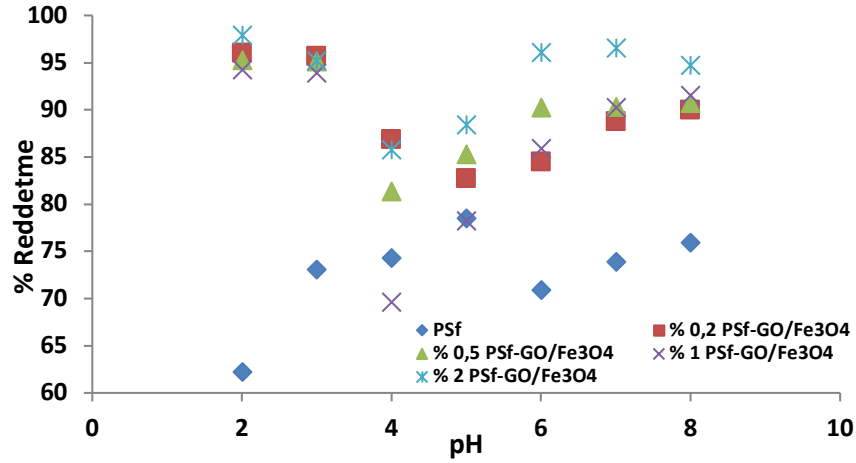


Şekil 14. Farklı oranlarda PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların gözenekliliği

Hazırlanan PSf-GO'nun geçirgenlik çalışmalarına önemli bir parametre olan pH'nın etkisini incelemek için stok çözeltisinin pH'sı HCl ve NaOH ile 2-9 aralığına ayarlanarak deneyler yapılmıştır. Farklı oranlarda Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranlar. Daha sonra her pH testi için hem filtrattan hem de yemden 1'er saat arayla 5'er mL numune alındı. Basınç 10 bar, stok çözelti konsantrasyonu 100 ppb (µg/L)'dir. Şekil 15-16'da elde edilen sonuçlar verilmiştir ve akı, artan GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikül miktarı ile doğru orantılı olarak artmıştır. SEM yüzey ve kesit görüntülerinde görüldüğü gibi eklenen nanopartikül miktarı arttıkça membran yapısında oluşan makro boşluklar (mesh yapı) artmış, zamanla doğru orantılı olarak akış hızında artış gözlenmiştir. Arsenik reddi oranı tüm membranlarda pH:4 civarında azalmıştır. Bunun nedeni arsenatın form değiştirmiş olması ve GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile arsenatın etkileşiminin azalmasıdır. GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miktarı arttıkça reddetme oranı da arttı. Elde edilen kompozit membranlarda ortalama %95 oranında arsenik reddi gözlenmiştir.



Şekil 15. Farklı oranlarda PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların arsenik giderimindeki akı değişimi (pH: 2-9, As konsantrasyonu: 100 ppb, Basınç: 10 bar sbt.)



**Şekil 16.** Farklı oranlarda PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların % reddetme miktarı (pH: 2-8, As konsantrasyonu: 100 ppb, Basınç: 10 bar sbt.)

### TARTIŞMA VE SONUÇLAR (DISCUSSION AND CONCLUSIONS)

Farklı oranlarda Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş grafen oksit (GO) katkı polisülfon kompozit membran hollytex3329 destek maddesi üzerine kaplanması ile yüksek geçirgenlik ve reddetme oranına sahip nanomalzeme destekli membranlar geliştirilmiştir. Hazırlanan kompozit membranlar SEM, AFM ve temas açısı teknikleri kullanılarak başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir. AFM ile 2D ve 3D görüntülemeyle yüzey topolojisi alınmış ve membran yüzey pürüzlülüğünde artış izlenmiştir. Ancak %1 ve %2 GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren nanokompozit membranlarda yüzey pürüzlülüğü azalma tespit edilmiştir. Yapıdaki GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün hidrofilik karakterinden dolayı faz ters çevirme polimerizasyonu sırasında solvent molekülleri ile çözücü dışındaki yapılar arasındaki sürekli yer değiştirmeden dolayı olduğu düşünülmektedir. Tablo 1.' de görüleceği üzere polimer matristeki hidrofilik karakter arttıkça yüzey pürüzlülüğü azalmakta, aglomerasyon hızı azalmakta ve daha homojen yüzeyler elde edildiğinde SEM görüntülerinde görülmektedir. Yüzey temas açısı ölçümleri değerlendirildiğinde yapıdaki malzeme oranı arttıkça membranların hidrofilik karakteri de dolayısıyla saf su akı değerlerindeki artışı gözlemlenmiştir. Hazırlanan PSf ve PSf-GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit membranların gözeneklilik oranlarında artan bir değişim gözlenmektedir. GO'nin hidrofilik etkisi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları, faz ters çevirme polimerizasyonu sırasında solvent ve solvent olmayan değişimini artırır. Bunun sonucunda membran yüzeyinde daha fazla gözenekliliğe neden olurken su akısını da artış gözlemlenmiştir. Membran performans çalışmaları saf su geçirgenliği ve arsenik giderimi çalışmaları ile gerçekleştirilmiş ve hazırlanan membranlarda yüksek performans gözlemlenmiş ve %95 arsenik giderimi oranına ulaşılmıştır ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen 10 µg/L sınır değerinin altına düştüğü gözlemlenmiştir. Literatürde GO ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin arsenik üzerindeki etkileri aşikar olmakla birlikte elde edilen kompozit membranlar kolay uygulanabilirliği, tekrarlanabilirliği, yüksek arsenik giderim oranına sahip olması gibi avantajları sayesinde literatüre yeni bir membran olarak katkı sağlayacağı ve su arıtımında kullanılan sistemlere kolaylıkla uygulanabileceği gözlemlenmiştir.

### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No:141710001) ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No: 16401085) Koordinatörlüklerine kısmi finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

**KAYNAKÇA (REFERENCES)**

- [1] N. Yaşa, N. Koçak, N., Asit - Baz Konusunda Karşılaşılan Kavram Yanılgıları: Bir İçerik Analizi, *Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi (AKEF) Dergisi*. 4(1) (2022), 1-23. doi:10.38151/akef.2021.1
- [2] S. Akçay, H. Şengül, H., A Study on Environmental Literacy of Middle School Students. *Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi (AKEF) Dergisi*. 5(1) (2023), 139-169 doi:10.38151/akef.2023.48
- [3] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011), 493–504. doi:10.1016/j.ccej.2011.01.103
- [4] C.K. Jain, I. Ali, Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Research*. 34 (2000), 4304–4312. doi:10.1016/s0043-1354(00)00182-2
- [5] M.F. Hossain, Arsenic contamination in Bangladesh – an overview, *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 113 (2016), 1–16. doi:10.1016/j.agee.2005.08.034
- [6] M.C. Shih, An overview of arsenic removal by pressuredrivenmembrane processes. *Desalination*. 172(1) (2005), 85-97. doi:10.2478/acs-2018-0016
- [7] D. Mohan, Jr. C.U. Pittman, Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water, *Journal of Hazardous Materials*. 142 (2007), 1-53. doi:10.1016/j.desal.2011.01.038
- [8] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*. 17(5) (2002), 517-68. doi:10.1016/s0883-2927(02)00018-5
- [9] H. Saitua, R. Gil, A.P. Padilla, Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater, *Desalination*. 274 (2011), 1–6. doi:10.1016/j.desal.2011.02.044
- [10] S. Addo Ntim, S. Mitra, Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube– zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, *Journal of Colloid and Interface Science*. 375 (2012), 154–9. doi:10.1016/j.jcis.2012.01.063
- [11] R. Ebrahimi, A. Maleki, B. Shahmoradi, H. Daraei, A.H. Mahvi, A.H. Barati, Elimination of arsenic contamination from water using chemically modified wheat straw, *Desalination and Water Treatment*. 51(2013), 2306–16. doi:10.1080/19443994.2012.734675
- [12] T.S. Singh, K.K. Pant, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology*. 36 (2) (2004), 139–147. doi: 10.1016/s1383-5866(03)00209-0
- [13] V.K. Gupta, V.K. Saini, N. Jain, Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand, *Journal of Colloid and Interface Science*. 288 (1) (2005), 55–60. doi: 10.1016/j.jcis.2005.02.054
- [14] K. Vaaramaa, J. Lehto, Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination* 155 (2) (2003), 157–170. doi: 10.1016/s0011-9164(03)00293-5
- [15] W. Zhang, P. Singh, E. Paling, S. Delides, Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, *Minerals Engineering*. 17 (2004), 517–524. doi: 10.1016/j.mineng.2003.11.020
- [16] J. Pattanayak, K. Mondal, S. Mathew, S.B. Lalvani, A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents, *Carbon*. 38 (2000), 589–596. doi:10.1016/s0008-6223(99)00144-x
- [17] B. Daus, B. Wennrich, H. Weiss, Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study, *Water Research*. 38 (2004), 2948–2954. doi: 10.1016/j.watres.2004.04.003
- [18] M.P. Elizalde-Gonzalez, J. Mattusch, W.D. Einicke, R. Wennrich, Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chemical Engineering Journal*. 81 (2001), 187–195. doi: 10.1016/s1385-8947(00)00201-1
- [19] K.N. Ghimire, K. Inoue, H. Yamaguchi, K. Makino, T. Miyajima, Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste, *Water Research*. 37(2004), 4945–4953. doi: 10.1016/j.watres.2003.08.029
- [20] M.X. Loukidou, K.A. Matis, A.I. Zouboulis, M. Liakopoulou-Kyriakidou, Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass, *Water Research*. 37 (2003), 4544–4552. doi: 10.1016/s0043-1354(03)00415-9
- [21] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal

- from drinking water, *Desalination*. 282 (2011), 39-45. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.010
- [22] H.Y. Koo, H.J. Lee, H.A. Go, Y.B. Lee, T.S. Bae, J.K. Kim, W.S. Choi, Graphene-based multifunctional iron oxide nanosheets with tunable properties, *Chemistry Europe Journal*. 17 (2011), 1214-1219. doi: 10.1002/chem.201002252
- [23] L. Li, G. Zhou, Z. Weng, X.Y. Shan, F. Li, H.M. Cheng, Monolithic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene hybrid for highly efficient lithium storage and arsenic removal, *Carbon*. 67 (2014), 500-507. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.022
- [24] K. Zhang, V. Dwivedi, C. Chi, J. Wu, Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water, *Journal of Hazardous Materials*. 182 (2010), 162-168. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.010
- [25] G. Sheng, Y. Li, X. Yang, X. Ren, S. Yang, J. Hu, X. Wang, Efficient removal of arsenate by versatile magnetic graphene oxide composites, *RSC Advanced*. 2 (2014), 12400-12407. doi:10.1039/c2ra21623j
- [26] Y. Gu, D. Yu, Y. Zhou, Z. Guo, X. Liang, Facile synthesis of UiO-66/PAN adsorptive membrane for effective arsenic removal, *Materials Today Sustainability*.(2023), 100354. doi:10.1016/j.mtsust.2023.100354
- [27] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J.W. Lee, I.C. Hwang, K.S. Kim, Water dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal, *ACS Nano*. 4 (2010), 3979-3986. doi:10.1021/nn1008897
- [28] X. Luo, C. Wang, S. Luo, R. Dong, X. Tu, G. Zeng, Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphite oxide-MnO<sub>2</sub> nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*. 187 (2012), 45-52. doi:10.1016/j.cej.2012.01.073
- [29] M.C. Shih, An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes, *Desalination*. 172 (2005), 85-97 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031>
- [30] W. Duan, A. Dudchenko, E. Mende, C. Flyer, X. Zhu, D. Jassby, Electrochemical Mineral Scale Prevention and Removal on Electrically Conducting Carbon Nanotube-Polyamide Reverse Osmosis Membranes. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 16 (2014),1300-1308. doi: 10.1039/c3em00635b.
- [31] J.G. Gai, X.L. Gong, W.W. Wang, X. Zhang, W.L. Kang, An Ultrafast Water Transport Forward Osmosis Membrane: Porous Graphene, *Journal of Materials Chemistry A*. 2(2014), 4023-4028. doi:10.1039/c3ta14256f
- [32] J.R. Ellerie, O.G. Apul, T. Karanfil, D.A. Ladner, Comparing Graphene, Carbon Nanotubes, and Superfine Powdered Activated Carbon as Adsorptive Coating Materials for Microfiltration Membranes, *Journal of Hazardous Materials*. 261 (2013), 91-98. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.009
- [33] R. Das, M.E. Ali, S.B.A. Hamid, S. Ramakrishna, Z.A. Chowdhury, Carbon Nanotube Membranes for Water Purification: A Bright Future in Water Desalination, *Desalination*. 336 (2014), 97-109. doi:10.1016/j.desal.2013.12.026
- [34] S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of A Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *Journal of Membrane Science*. 453 (2014), 292-301. doi:10.1016/j.memsci.2013.10.070
- [35] F. Jin, W. Lv, C. Zhang, Z. Li, R. Su, W. Qi, Q.H. Yang, Z. He, High-Performance Ultrafiltration Membranes Based on Polyethersulfone-Graphene Oxide Composites, *RSC Advanced*. 3 (2013), 21394-21397. doi:10.1039/c3ra42908c
- [36] K. Sint, B. Wang, P. Kral, Selective Ion Pass Age Through Functionalized Graphene Nanopores, *Journal of the American Chemical Society*. 130 (2008), 16448-16449. doi:10.1021/ja804409f
- [37] Y. Han, Z. Xu, C. Gao, Ultra Thin Graphene Nano Filtration Membrane for Water Purification. *Advanced Functional Materials*. 23 (2013), 3693- 3700. doi:10.1002/adfm.201202601
- [38] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes, *ACS Nano*. 7 (2013), 428-437. doi:10.1021/nn304471w
- [39] Y. Heo, H. Im, J. Kim, The Effect of Sulfonated Graphene Oxide on Sulfonated Poly (Etheretherketone) Membrane for Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*. 425(426) (2013), 11-22. doi:10.1023/A:1026336524991

- [40] Y. Zhao, Z. Xu, M. Shan, C. Min, B. Zhou, Y. Li, B. Li, L. Liu, X. Qian, Effect of Graphite Oxide and Multi-Walled Carbon Nano Tubes on the Micro Structure and Performance of PVDF Membranes, *Separation and Purification Technology*. 103 (2013), 78–83. doi:10.1016/j.seppur.2012.10.012
- [41] I. Akin, M. Ersoz, Preparation and characterization of CTA/m-ZnO composite membrane for transport of Rhodamine B. *Desalination and Water Treatment*. 57(7) (2016), 3037-3047. doi:10.1080/19443994.2014.980327
- [42] S.T. Hwang, K. Kammermeyer, Membranes in Separations, Techniques of Chemistry; Wiley-Interscience: New York (1975).
- [43] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*. 4 (2010), 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368
- [44] P. Liu, W. Zhong, X. Wu, J. Qiu, Facile synergetic dispersion approach for magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide/polystyrene tri-component nanocomposite via radical bulk polymerization, *Chemical Engineering Journal*. 219 (2013), 10–18. doi:10.1016/j.cej.2012.12.062
- [45] X.Y. Yang, X.Y. Zhang, Y.F. Ma, Y. Huang, Y.S. Wang, Y.S., Chen, Superparamagnetic grapheme oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers, *Journal of Materials Chemistry*. 19 (2009), 2710–2714. DOI:10.1039/B821416F
- [46] G. Arslan, A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Facilitated Transport of Cr(VI) Through a Novel Activated Composite Membrane Containing Cyanex 923 as a Carrier, *Journal of Membrane Science*. 337 (2009), 224–231. doi:10.1016/j.memsci.2009.03.049
- [47] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, B. Astinchap, Novel Antibifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membrane Fabricated from Embedding TiO<sub>2</sub> Coated Multi Walled Carbon Nanotubes, *Separation and Purification Technology*. 90 (2012), 69-82. doi:10.1016/j.seppur.2012.02.014
- [48] N.A.A. Hamid, A.F. Ismail, T. Matsuura, A.W. Zularisam, W.J. Lau, E. Yuliwati, M.S. Abdullah, Morphological and Separation Performance Study of Polysulfone/Titanium Dioxide (PSF/TiO<sub>2</sub>) Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Desalination*. 273 (2011), 85-92. doi:10.1016/j.desal.2010.12.052
- [49] I. Akin, E. Zor, H. Bingol, M. Ersoz, Green synthesis of reduced graphene oxide/polyaniline composite and its application for salt rejection by polysulfone-based composite membranes, *Journal of Physical Chemistry B*. 118 (21) (2014), 5707–5716. doi:10.1021/jp5025894
- [50] A. Sarialioğlu Güngör, M.E. Örcün, N. Dönmez, Farklı beyazlatıcı dış macunlarının minenin renk değişimi ve yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkilerinin in vitro olarak değerlendirilmesi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Diş Hekimliği Dergisi*. 5 (2023), 25-34. doi:10.51122/neudentj.2023.55
- [51] C.M. Wu, T.W. Xu, W.H. Yang, Fundamental Studies of a New Hybrid (Inorganic–Organic) Positively Charged Membrane: Membrane Preparation and Characterizations, *Journal of Membrane Science*. 216 (2003), 269–278. doi:10.1016/s0376-7388(03)00082-6
- [52] E. Celik, L. Liu, H. Choi, Protein Fouling Behavior of Carbon Nanotube/Polyethersulfone Composite Membranes During Water Filtration, *Water Research*, 45 (2011), 5287–5294. doi:10.1016/j.watres.2011.07.036
- [53] R. Wu, Y. Tan, Y. Meng, Y. Zhang, Y.X. Huang, PVDF/MAF-4 composite membrane for high flux and scaling-resistant membrane distillation, *Desalination*, 540 (2022), 116013. doi:10.1016/j.desal.2022.116013
- [54] H. Wu, B. Tang, P. Wu, Development of Novel SiO<sub>2</sub>–GO Nanohybrid/Polysulfone Membrane with Enhanced Performance. *Journal of Membrane Science*. 451 (2014), 94–102. doi:10.1016/j.memsci.2013.09.018
- [55] N. Kong, C. Chen, Q. Zeng, B. Li, L. Shen, H. Lin, Enriching Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MoS<sub>2</sub> composites in surface layer to fabricate polyethersulfone (PES) composite membrane: The improved performance and mechanisms, *Separation and Purification Technology*. 302(1) (2022), 122178. doi:10.1016/j.seppur.2022.122178