



KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BAZI METAL ORGANİK KAFES (MOF) YAPILI BİLEŞİKLERİN
BOYA VE ANTİBİYOTİK GİDERİM VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Duygu YANARDAĞ KOLA
DOKTORA TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Duygu Yanardağ Kola tarafından hazırlanan “Bazı Metal Organik Kafes (MOF) Yapılı Bileşiklerin Boya ve Antibiyotik Giderim Verimliliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 21/10/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Danışman

Prof. Dr. Serpil EDEBALI
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Türkan ALTUN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Duygu Yanardağ Kola
Tarih:

ÖZET
DOKTORA TEZİ
BAZI METAL ORGANİK KAFES (MOF) YAPILI BİLEŞİKLERİN
BOYA VE ANTİBİYOTİK GİDERİM VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Duygu YANARDAĞ KOLA

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serpil EDEBALI

2024, 128 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Doç. Dr. Türkan ALTUN
Doç. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA

Bu çalışmada MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 metal-organik kafesleri (MOF) sentezlenmiş ve indigo karmin boyasının ve siprofloksasin antibiyotiklerinin giderimleri incelenmiştir. Üç farklı sentez parametresi kullanılarak her bir MOF'un indigo karmin ve siprofloksasin adsorpsiyon verimliliği araştırılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. XRD ve FTIR analizleri sentezlerin başarıyla gerçekleştiğini, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ise BET yüzey alanlarının sentez koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67'nin morfolojik özellikleri FESEM analizleri ile incelenmiş ve her bir MOF'un belirgin yapısal özellikleri gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, indigo karmin giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Kinetik analizler tüm MOF'ların indigo karmin adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu ve verilerin izoterm model çalışmalarında ise Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğunu ortaya koymuştur. İndigo karmin için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 için sırayla 156 mg g⁻¹, 357,1 mg g⁻¹ ve 370 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Siprofloksasin gideriminde ise MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 malzemeleri için yapılan kinetik model çalışmaları ile sözde ikinci derece kinetik modeline daha uygun olduğu bulunmuştur. İzoterm analizlerinde MIL-53(Al) ve ZIF-67 için elde edilen sonuçların Langmuir modeline, Co/Uio-66 için ise Freundlich modeline uyduğu saptanmıştır. Siprofloksasin için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 için sırayla 188,7 mg g⁻¹, 45,17 mg g⁻¹ ve 322,6 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

NaCl tuz konsantrasyonlarının etkisi her bir adsorpsiyon sürecinde izlenmiştir. Geri kullanılabilirlik çalışmaları yapılan MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 için sürdürülebilir bir adsorpsiyon performansı sundukları görülmüştür. Yüksek adsorpsiyon giderimine sahip olan MOF'ların aynı zamanda su ortamında bozunmaya karşı dirençli olmaları, bu malzemelerin endüstriyel boyalar ve antibiyotik kirleticilerinin gideriminde güçlü adaylar olduklarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Metal-organik kafes, adsorpsiyon, indigo karmin, siprofloksasin, MIL-53(Al), Co/Uio-66, ZIF-67.

ABSTRACT
PhD THESIS
INVESTIGATION OF THE DYE AND ANTIBIOTIC REMOVAL EFFICIENCY
OF SOME METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF) COMPOUNDS

Duygu YANARDAĞ KOLA

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Serpil EDEBALI

2024, 128 Pages

Jury
Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Assoc. Prof. Dr. Türkan ALTUN
Assoc. Prof. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA

In this study, MIL-53(Al), Co/UiO-66 and ZIF-67 metal-organic frameworks (MOFs) were synthesized, and their effectiveness in the removal of indigo carmine and ciprofloxacin was investigated. The adsorption efficiency of each MOF for indigo carmine and ciprofloxacin was studied under three different synthesis parameters, and the optimum conditions were determined. XRD and FTIR analyses confirmed the successful synthesis of each MOF, while N₂ adsorption-desorption measurements showed that the BET surface areas varied depending on the synthesis conditions. The morphological properties of MIL-53(Al), Co/UiO-66 and ZIF-67 were investigated by FESEM analysis, and the distinct structural features of each MOF were observed.

In adsorption studies, the optimum conditions for indigo carmine removal were determined. Kinetic model studies revealed that all MOFs fit the pseudo-second order kinetic model for indigo carmine adsorption and isotherm model studies showed that the Langmuir isotherm model provided the best fit for all MOFs. The maximum adsorption capacities for indigo carmine were calculated as 156 mg g⁻¹, 357.1 mg g⁻¹ and 370 mg g⁻¹ for MIL-53(Al), Co/UiO-66 and ZIF-67, respectively. In the removal of ciprofloxacin, the kinetic model studies of MIL-53(Al), Co/UiO-66 and ZIF-67 were found to better fit the pseudo-second order kinetic model. Isotherm model studies for ciprofloxacin showed that MIL-53(Al) and ZIF-67 fit the Langmuir model and Co/UiO-66 fit the Freundlich model. The maximum adsorption capacities for ciprofloxacin were calculated as 188.7 mg g⁻¹, 45.17 mg g⁻¹ and 322.6 mg g⁻¹ for MIL-53(Al), Co/UiO-66 and ZIF-67, respectively.

The effect of NaCl salt concentrations on each adsorption process was investigated. Reusability studies demonstrated that MIL-53(Al), Co/UiO-66, and ZIF-67 exhibited sustainable adsorption performance for both indigo carmine and ciprofloxacin. All three MOFs showed high adsorption efficiencies, making them strong candidates for the removal of indigo carmine dye and ciprofloxacin antibiotic pollutants. Additionally, they are water-resistant, making them advantages for wastewater treatment applications.

Keywords: Metal-organic frameworks, adsorption, indigo carmine, ciprofloxacin, MIL-53(Al), Co/UiO-66, ZIF-67.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması doktora sürecimde edindiğim bilgi birikimi ve araştırma deneyimlerinin bir ürünüdür. Tez çalışmalarım boyunca emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunmak isterim.

Öncelikle, tez danışmanım Prof. Dr. Serpil EDEBALI'ye doktora çalışmalarım boyunca bana her konuda sağladığı desteği için, tecrübesini paylaştığı için en derin teşekkürlerimi sunarım. Emekleri, fikirleri ve akademik hayatıma olan destekleri için sonsuz minnettarım.

Tez izleme komitesinde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Gülşin ARSLAN ve Doç. Dr. Türkan ALTUN'a bilgilerini ve yardımlarını esirgememelerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına katkıları olan, ortak çalışmalar yaptığım kıymetli iş arkadaşım Doç. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA'ya teşekkür ederim.

Doktora sürecim boyunca bana hep inanan ve beni hep destekleyen sevgili ailem Nigar YANARDAĞ, Naci YANARDAĞ, Derya ORKAN, ve Deniz KIRMIZIGÜL'e, çok sevdiğim yeğenlerim Duru KIRMIZIGÜL ve Irmak ORKAN'a, son olarak her konuda yanımda olan sevgili eşim Uğur KOLA'ya teşekkür ederim.

Duygu YANARDAĞ KOLA

KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIK SU ARITIMI.....	4
2.1. Adsorpsiyon	6
2.1.1. İzoterm modeller	9
2.1.1.1. Langmuir izotermi	9
2.1.1.2. Freundlich izotermi.....	10
2.1.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	11
2.1.1.4. Temkin izoterm model.....	12
2.1.2. Kinetik modeller	13
2.1.2.1. Sözde birinci dereceden (PFO) kinetik model.....	14
2.1.2.2. Sözde ikinci derece (PSO) kinetik model	14
2.1.2.3. İntrapartikül difüzyon kinetik model	15
2.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	16
2.1.4. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler	17
2.1.4.1. Adsorbentin yüzey alanı	17
2.1.4.2. Temas süresi	18
2.1.4.3. Adsorbatın çözünürlüğü	18
2.1.4.4. Moleküllerin gözenek boyutu	18
2.1.4.5. Çözelti pH'ı.....	19
2.1.4.6. Sıcaklık	20
2.1.5 Adsorbentler.....	20
3. METAL ORGANİK KAFESLER (MOF)	25
3.1. MOF'ların Tarihsel Gelişimi.....	27
3.2. MOF Sentez Yöntemleri	29
3.2.1. Solvotermal/hidrotermal sentez	29
3.2.2. Mekano-kimyasal sentez.....	30
3.2.3. Mikrodalga sentezi.....	31
3.2.3. Elektrokimyasal sentez	32
3.2.4. Sonokimyasal sentez	32
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	34

5. MATERYAL VE YÖNTEM	41
5.1. Kullanılan Kimyasallar	41
5.2. MIL-53(Al)'nin I.C. Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi	41
5.3. Co/UiO-66'nın I.C. Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi.....	43
5.4. ZIF-67'nin I.C. Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi	45
5.5. MIL-53(Al)'nin Sipprofloksasin Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi	47
5.6. Co/UiO-66'nın Sipprofloksasin Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi	49
5.7. ZIF-67'nin Sipprofloksasin Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi	50
5.8. MOF'ların Karakterizasyonu	51
5.8.1. XRD analizi	51
5.8.2. FTIR analizi	51
5.8.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	51
5.8.4. FESEM/EDS analizi	52
5.9. Adsorpsiyon Deneyleri.....	52
5.10. pH _{PZC} Belirlenmesi.....	52
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
6.1. I.C. Giderimi İçin Sentezlenen MIL-53(Al) Özellikleri	53
6.1.1. XRD analizi	53
6.1.2. FTIR analizi	54
6.1.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	55
6.1.4. FESEM/EDS analizi	55
6.2. I.C. Giderimi İçin Sentezlenen Co/UiO-66 Özellikleri.....	56
6.2.1. XRD analizi	56
6.2.2. FTIR analizi	57
6.2.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	58
6.2.4. FESEM/EDS analizi	59
6.3. I.C. Giderimi İçin Sentezlenen ZIF-67 Özellikleri	60
6.3.1. XRD analizi	60
6.3.2. FTIR analizi	61
6.3.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	62
6.3.4. FESEM/EDS analizi	64
6.4. Sipprofloksasin Giderimi İçin Sentezlenen MIL-53(Al) Özellikleri	65
6.4.1. XRD analizi	65
6.4.2. FTIR analizi	65
6.4.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	66
6.4.4. FESEM/EDS analizi	67
6.5. Sipprofloksasin Giderimi İçin Sentezlenen Co/UiO-66 Özellikleri.....	68
6.5.1. XRD analizi	68
6.5.2. FTIR analizi	69
6.5.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	70
6.5.4. FESEM/EDS analizi	71
6.6. Sipprofloksasin Giderimi İçin Sentezlenen ZIF-67 Özellikleri	72
6.6.1. XRD analizi	72
6.6.2. FTIR analizi	72

6.6.3. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü	73
6.6.4. FESEM/EDS analizi	74
6.7. MIL-53, Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin I.C. Boya Gideriminde Kullanılması	75
6.7.1. pH etkisi	75
6.7.2. Adsorbent miktarının etkisi.....	77
6.7.3. Temas süresi etkisi.....	78
6.7.4. Adsorpsiyon kinetik modeller.....	79
6.7.5. Başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon izoterm modelleri	83
6.7.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar	88
6.7.7. Tuz etkisi.....	91
6.7.8. Geri kullanılabilirlik çalışmaları	92
6.8. MIL-53, Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin Siprofloksasin Antibiyotiğinin Gideriminde Kullanılması	94
6.8.2. Adsorbent miktarının etkisi.....	96
6.8.3. Temas süresi etkisi.....	98
6.8.4. Adsorpsiyon kinetik modeller.....	99
6.8.5. Başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon izoterm modeller	102
6.8.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar	107
6.8.7. Tuz etkisi.....	109
6.8.8. Geri kullanılabilirlik çalışmaları	110
7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	112
KAYNAKLAR.....	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Q:	Adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
C:	Konsantrasyon (mg L^{-1})
V:	Hacim (L)
m:	Kütle (g)
T:	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
ΔS° :	Entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ΔH° :	Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔG° :	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

Kısaltmalar

BDC/ H_2 BDC:	Tereftalik asit, 1,4-benzendikarboksilik asit
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
CIP:	Siprofloksasin
CR:	Kongo kırmızısı
D-R:	Dubinin-Radushkevich
EDS:	Enerji dağılım spektrometresi
FESEM:	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
HMIM:	2-metilimidazol
I.C.:	İndigo karmin
MIL:	Lavoisier Enstitüsü malzemeleri
MB:	Metilen mavisi
MO:	Metil turuncu
MOF:	Metal organik kafes
MR:	Metil kırmızısı
MW:	Mikrodalga
PFO:	Sözde birinci derece
PSO:	Sözde ikinci derece
pH_{pzc} :	Yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri
SBU:	Metal kümeler
UiO:	Oslo Üniversitesi
XRD:	X-ışını kırınımı
ZIF:	Zeolitik imidazolat kafes

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyon süreci	6
Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olayının gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Adsorpsiyon kütle transferi	13
Şekil 2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	17
Şekil 2.5. Partiküllerin gözenek boyutları	21
Şekil 3.1. Metal organik kafes oluşumu	26
Şekil 3.2. Bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) MOF'ların farklı metal ve ligandlar ile oluşumları	27
Şekil 3.3. MOF'ların solvotermal sentezi.....	30
Şekil 5.1. Solvotermal sentez yöntemi	42
Şekil 5.2. Oda sıcaklığı sentez yöntemi.....	45
Şekil 6.1. MIL-53(Al)'nin a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri	53
Şekil 6.2. I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al)'nin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 6.3. MIL-53(Al)'nin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 6.4. I.C. boya adsorpsiyonu öncesi (a,c) ve sonrası (b,d) MIL-53(Al) FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e) ve sonrası (f) EDS elementel haritalamaya ait görüntüler.....	56
Şekil 6.5. Co/Uio-66'nın a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri.....	57
Şekil 6.6. I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra Co/Uio-66'nın FTIR spektrumu.....	58
Şekil 6.7. Co/Uio-66'nın N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 6.8. I.C. boya adsorpsiyonu öncesi (a,c) ve sonrası (b,d) Co/Uio-66'nın FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e) ve sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri.....	60
Şekil 6.9. ZIF-67'nin a) metal:ligand oranlarında, b) farklı çözücü miktarlarında ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri	61
Şekil 6.10. I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra ZIF-67'nin FTIR spektrumu.....	62
Şekil 6.11. ZIF-67'nin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 6.12. I.C. boya adsorpsiyonu öncesi (a,c) ve sonrası (b,d) ZIF-67'nin FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e) ve sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri.....	64

Şekil 6.13. MIL-53(Al)'nin a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri.....	65
Şekil 6.14. Siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al)'nin FTIR spektrumu.....	66
Şekil 6.15. MIL-53(Al)'nin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 6.16. Siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi (a,c), sonrası (b,d) MIL-53(Al)'nin FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e), sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri.....	68
Şekil 6.17. Co/UiO-66'nın a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri.....	69
Şekil 6.18. Siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra Co/UiO-66'nın FTIR spektrumu.....	70
Şekil 6.19. Co/UiO-66'nın N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	70
Şekil 6.20. Siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi (a,c), sonrası (b,d) Co/UiO-66'nın FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e), sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri.....	71
Şekil 6.21. Siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra ZIF-67'nin FTIR spektrumu	73
Şekil 6.22. Siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi (a,c), sonrası (b,d) ZIF-67'nin FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e), sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri.....	74
Şekil 6.23. MIL-53(Al) ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve MIL-53(Al) pH _{pzc} değeri (b).....	75
Şekil 6.24. Co/UiO-66 ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve Co/UiO-66 pH _{pzc} değeri (b).....	76
Şekil 6.25. ZIF-67 ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve ZIF-67'nin pH _{pzc} değeri (b)	76
Şekil 6.26. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi	78
Şekil 6.27. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin temas sürelerinin adsorpsiyon verimine etkisi	79
Şekil 6.28. MIL-53(Al) ile yapılan I.C. adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c).....	80

Şekil 6.29. Co/UiO-66 ile yapılan I.C. adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c).....	81
Şekil 6.30. ZIF-67 ile yapılan I.C. adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c).....	82
Şekil 6.31. MIL-53(Al) ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri.....	85
Şekil 6.32. Co/UiO-66 ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri.....	86
Şekil 6.33. ZIF-67 ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri.....	87
Şekil 6.34. MIL-53 (Al) ile I.C. giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b).....	89
Şekil 6.35. Co/UiO-66 ile I.C. giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b).....	90
Şekil 6.36. ZIF-67 ile I.C. giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)	90
Şekil 6.37. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin adsorpsiyon verimine tuz etkisi.....	91
Şekil 6.38. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin tekrar kullanılabilirlik çalışmaları	93
Şekil 6.39. MIL-53(Al) ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve MIL-53(Al) pH _{pzc} değeri (b)	94
Şekil 6.40. Siprofloksasinin farklı pH ortamlarındaki formları.....	95
Şekil 6.41. Co/UiO-66 ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve Co/UiO-66 pH _{pzc} değeri (b)	95
Şekil 6.42. ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve ZIF-67 pH _{pzc} değeri (b).....	96
Şekil 6.43. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbent miktarlarının siprofloksasin adsorpsiyon verimine etkisi.....	97

Şekil 6.44. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin temas sürelerinin adsorpsiyon verimine etkisi	98
Şekil 6.45. MIL-53(Al) ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)	99
Şekil 6.46. Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)	100
Şekil 6.47. ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)	101
Şekil 6.48. MIL-53(Al) ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri	103
Şekil 6.49. Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri	105
Şekil 6.50. ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri	106
Şekil 6.51. MIL-53 (Al) ile siprofloksasin giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)	107
Şekil 6.52. Co/UiO-66 ile siprofloksasin giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)	108
Şekil 6.53. ZIF-67 ile siprofloksasin giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)	108
Şekil 6.54. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin adsorpsiyon verimine tuz etkisi	110
Şekil 6.55. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin tekrar kullanılabilirlik çalışmaları	111

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Atık su arıtım metotlarının avantajları ve dezavantajları	4
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	8
Çizelge 5.1. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen MIL-53(Al) ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları	43
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen MIL-53(Al) ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları.....	43
Çizelge 5.3. Farklı sürelerde sentezlenen MIL-53(Al) ile I.C. boyasının adsorpsiyon sonuçları.....	43
Çizelge 5.4. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen Co/UiO-66 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları	44
Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Co/UiO-66 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları.....	44
Çizelge 5.6. Farklı sürelerde sentezlenen Co/UiO-66 ile I.C. boyasının adsorpsiyon sonuçları.....	45
Çizelge 5.7. Farklı metal:ligand oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları	46
Çizelge 5.8. Farklı metal:ligand:çözücü oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları	46
Çizelge 5.9. Farklı sentez sürelerinde sentezlenen ZIF-67 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları.....	47
Çizelge 5.10. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları	47
Çizelge 5.11. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları	48
Çizelge 5.12. Farklı sürelerde sentezlenen MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları	48
Çizelge 5.13. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen Co/UiO-66 ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları	49
Çizelge 5.14. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Co/UiO-66 ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları	49
Çizelge 5.15. Farklı sürelerde sentezlenen Co/UiO-66 ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları	50

Çizelge 5.16. Farklı metal:ligand oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyon sonuçları	50
Çizelge 5.17. Farklı metal:ligand:çözücü oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyon sonuçları	50
Çizelge 5.18. Farklı sentez sürelerinde sentezlenen ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyon sonuçları	51
Çizelge 6.1. I.C. için sentezlenen MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar	63
Çizelge 6.2. Siprofloksasin için sentezlenen MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar	73
Çizelge 6.3. I.C. gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait kinetik model çalışmalarının parametre sonuçları	83
Çizelge 6.4. I.C. gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait izoterm model çalışmalarının parametre sonuçları	88
Çizelge 6.5. I.C. gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait termodinamik çalışmalarının parametre sonuçları	91
Çizelge 6.6. Siprofloksasin gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait kinetik model çalışmalarının parametre sonuçları	102
Çizelge 6.7. Siprofloksasin gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait izoterm model çalışmalarının parametre sonuçları	104
Çizelge 6.8. Siprofloksasin gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait termodinamik çalışmalarının parametre sonuçları	109

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşme nedeniyle tatlı su kaynakları ve okyanuslar her geçen gün kirlenmektedir. Yaşamın sürdürülmesini sağlayan su, bu endüstriyel gelişmelerdeki toksik kimyasalların kullanılmasıyla kirlenmekte, sürekli artan nüfus artışı ile kaynakları tükenmektedir. Birçok endüstri, organik kimyasal atıklar, tekstil boyalarının yan ürünleri, petrokimyasallar, farmasötik atıklar, pestisitler ve plastikler gibi çeşitli tehlikeli kirleticiler üretmektedir ve bu kirlilikler endüstrilerin atık sularına karışmaktadır. Bu endüstriyel atık suların arıtılması son zamanlarda en büyük zorluklardan biri haline gelmiştir. Sulu ortamda bulunan kirleticilerin giderimini sağlayan farklı yöntemler mevcuttur. Bu yaklaşımların seçimi genellikle sistemin maliyetine, giderim oranlarına, kullanım kolaylığına, çevreye olan etkilerine ve risk durumu gibi faktörlere dayanmaktadır. Yöntemler arasında adsorpsiyon tekniği, operasyon ve tasarım süreçlerindeki basitliği, yüksek verim ve çok geniş adsorbent çeşitliliğinin olması nedeniyle ön plana çıkmakta ve atık sudan kirletici uzaklaştırmak için tercih edilmektedir (Demirbas, 2008).

Adsorpsiyon prosesi, atık sulardan kirletici giderimi için en etkili tekniklerden biridir. Çalışma koşullarının yanı sıra, adsorbentlerin özellikleri de adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon için kullanılan ideal bir adsorbent yüksek yüzey alanı, mükemmel adsorpsiyon kapasitesi, kolay erişilebilirlik, yüksek seçicilik ve yüksek geri dönüşüm gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca, adsorbentlerin yüzey özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu doğrulanmıştır. Bu nedenle, adsorbent özellikleri ve adsorpsiyon kapasitesi arasındaki etkileşimin derinlemesine anlaşılması büyük önem taşımaktadır (Wang ve ark., 2020). Özellikle, gözenekli malzemeler, adsorbent olarak atık su arıtımında önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemeler, gözenekli yapıları nedeniyle yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve bu da adsorpsiyonun gerçekleşmesi için geniş alanlar sağlar (Rouquerol ve ark., 2013).

Gözenekli malzemelerin hem adsorbent olarak hem de endüstri ve teknolojik alanlarda farklı uygulamalar için önemli bir etkisi olduğundan dolayı bilim insanları her zaman yüksek yüzey alanına sahip yeni gözenekli malzemelerin arayışında olmuşlardır. Bu arayışın sonuçlarından biri olarak 1990'ların başında, gözenekli polimerik koordinasyon ağları olarak da adlandırılan yeni bir malzeme ortaya çıkmıştır. Bu yeni sınıf metal organik kafes (MOF) olarak adlandırılmış ve bu malzemeler giderek artan bir

ilgi görerek akademik platformda arasında çok popüler bir araştırma alanı haline gelmiştir (Stock ve Biswas, 2012).

MOF'larda, inorganik yapı birimleri (metal iyonu veya daha sık olarak metal-okso kümeleri/metal-okso zincirleri) olarak adlandırılan metal kısımlar ile ligandlar veya bağlayıcılar (karboksilatlar, fosfonatlar, azolatlar vb. gibi koordinasyon fonksiyonel grupları taşıyan) olarak da adlandırılan organik yapı birimleri koordinasyon bağları yoluyla birbirlerine bağlanırlar. MOF'lar bir, iki ve üç boyutlu yapıya yol açan gözenekli kristal malzemeler ailesi olarak da bilinir (Del Angel ve ark., 2021).

Yapısal esneklik, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu ve işlevsel dayanıklılıkları nedeniyle MOF'lar büyüleyici bir malzeme sınıfı haline gelmiştir ve hem bilim insanlarına hem de mühendislere ilham vermiştir. Başlangıçtaki yapı birimlerinin seçimi, gözenek boyutu, yoğunluk ve özel yüzey alanı gibi bazı parametreleri değiştirmeyi mümkün kılar, bu da özel fizikokimyasal özelliklere sahip malzemeler üretmek için yeni yollar açar. MOF'lar diğer klasik gözenekli malzemelerle (örneğin aktif karbonlar, zeolitler, silikalar) karşılaştırıldığında, çok çeşitli katyonlar ve organik ligandlarla hem kimyasal hem de yapısal kontrol sağlayan belirli bir tasarım seviyesine izin verir (Cai ve ark., 2021).

En yaygın kullanılanlar arasında MOF-5, HKUST-1, MIL-53, ZIF ailesi, MIL-101 ve UiO-66 bulunmaktadır. MOF'lar yüksek gözeneklilik (%90'a kadar serbest hacim), muazzam iç yüzey alanları ($\sim 1000-10.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), geniş gözenek açıklığı ($\sim 10 \text{ nm}$ veya 100 Å) ve mükemmel su dayanıklılığı gibi çok çekici fizikokimyasal özellikler sergilemektedir (Viltres ve ark., 2022). MOF tabanlı malzemeler gaz depolama ve ayırma, sensörler, kataliz, biyokütle, fotovoltaiik hücreler, ilaç taşınımı ve çevresel sorunların çözümü gibi alanlarda kullanılmaktadır.

MOF ve MOF temelli yapılar su kirliliğine çözüm için son zamanlarda sıklıkla kullanılan bir malzeme sınıfı olmuştur. Bu gözenekli polimerler, organik kirleticileri uzaklaştırmak için adsorbent olarak kullanılmaktadır. MOF'lar önemli su kirleticilerinden olan boya ve antibiyotik giderimde kullanılmaya başlanmıştır. Boya kirleticilerden biri indigo karmin (I.C.) boyasıdır. Bu boya tekstil boyası olarak birçok endüstride büyük uygulamaları olan çok bilinen indigo disülfonat mavi boyasının suda çözünen bir türevidir.

Ayrıca I.C. farmasötik tabletlerde katkı maddesi ve şekerleme, yiyecek, içecek ve kozmetiklerde renklendirici olarak kullanılmaktadır. I.C. bir asit boyasıdır ve bu nedenle protein liflerini, yünü ve ipeği boyamak için kullanılır. Su ortamında, diğer kirleticilerden

farklı olarak, renk veren kirleticiler, özellikle benzen halkalı olanlar, düşük konsantrasyonlarda bile görünür olduğundan sudaki ışık geçirgenliğini azaltır, bu da su bitkilerinin fotosentezi üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir ve parçalanamaz (Harrache ve ark., 2019). I.C. oldukça toksik bir boya sınıfı olarak kabul edilir ve boyaya maruz kalmak insanlar için cilt ve göz tahrişine neden olabilir. Ayrıca kornea ve konjonktivada kalıcı hasar oluşturabilir. Boyanın tüketimi de ölümcül olabilir çünkü doğası gereği kanserojendir ve üreme, gelişme, nörotoksisite ve akut toksisiteye yol açabilir. Hipertansiyon, kardiyovasküler sistem ve solunum üzerinde hafif etkileri de bildirilmiştir (Barka ve ark., 2008).

Diğer bir su kirleticisi antibiyotiklerdir ve bu türün en büyük kirleticilerinden biri ise siprofloksasindir. Siprofloksasin, tercih edilen önde gelen florokinolonlar arasındadır ve aynı zamanda dünya çapında en yaygın kullanılan kemoterapötik antibiyotiktir. İlk olarak 1987 yılında piyasaya sürülmüş olup geniş spektrumlu bir antibiyotiktir ve özellikle antibiyotikler en yaygın kullanılan ilaç türüdür (Igwegbe ve ark., 2021). Siprofloksasinin, bakterilerin hücresel çoğalmasını önleyerek çalıştığı bir mekanizması vardır. Diğer antibiyotikler gibi siprofloksasin de vücutta tam olarak metabolize edilemez ve geri kalan kısmı doğrudan atılır. Sulu ortamdaki varlığı, insanlarda ciddi bakteriyel ilaç direncine yol açmıştır ve bu da insanlar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Serwecińska, 2020).

Diğer antibiyotikler gibi siprofloksasin de organizmaların vücudunda birikerek ciddi bir sağlık tehdidi oluşturabilir. Bu nedenle, çeşitli atık sulardaki yüksek seviyeli konsantrasyonları, stabiliteleri, bozunmaya karşı dirençleri ve potansiyel eko-toksisiteleri göz önünde bulundurulduğunda, siprofloksasinin etkili bir şekilde giderilmesi gerekmektedir.

Hem boya hem de antibiyotik gibi kirleticiler adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılabilmektedir. Son zamanlarda MOF'lar ile de yapılan adsorpsiyon çalışmaları mevcuttur. Bunun sebebi yukarıda da detaylı açıklandığı gibi MOF'ların sahip oldukları üstün özelliklerdir. Ayrıca çok çeşitli MOF'ların varlığı da önemli bir etken olmuştur. Son yıllarda adsorbent olarak kullanılmaya başlanan MOF'lar, literatürde her geçen yıl daha fazla yer almaya başlamış ve hem yeni hem de farklı MOF'lar sayesinde de gittikçe daha popüler hale gelmesi beklenmektedir.

2. ATIK SU ARITIMI

Tüm endüstriyel faaliyetler farklı nitelik ve miktarlarda atık su oluşturmaktadır. Atık su endüstriye ve onların süreçlerine bağlı olarak farklı kirleticiler içerebilmektedir. Atık su üreten başlıca sektörler arasında tekstil, ilaç üretimi, metal işleme, kimya imalatı, gıda üretimi yer alır. Üstelik bu sektörlerin atık sularında farklı bileşikler bulunmakta ve önemli miktarda atık su üretilmektedir. Endüstriyel atık sudaki kirleticilerin bazıları arasında, boyalar, organik bileşikler, farklı besinler, ağır metaller ve çeşitli toksik kimyasallar bulunur.

Her yıl milyonlarca insan suya bağlı hastalıklar nedeniyle hayatını kaybediyor (Olewi, 2020). Atık suların arıtılması çevre ve halk sağlığının korunması açısından önemlidir. Ayrıca su kıtlığı özellikle bazı ülkelerde giderek artan bir endişe kaynağıdır. Atık sudaki kirleticileri uzaklaştırarak, yeniden kullanılması ve suyun tasarrufu mümkündür.

Sudaki kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştırmak için farklı arıtım işlemleri vardır. En yaygın olan işlemler; solvent ekstraksiyonu, koagülasyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu ve elektrokimyasal teknolojiler, adsorpsiyon gibi çeşitli tekniklerdir. Bu yöntemlerin her birinin avantajları ve dezavantajları vardır ve bu karşılaştırma Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması, su kirliliği alanında büyük bir zorluktur. Kirleticilerin giderilmesi için mevcut çok sayıda teknik arasında, adsorbentler olarak adlandırılan katı maddelerin kullanıldığı adsorpsiyon basit, kullanışlı ve etkili bir işlemdir.

Çizelge 2.1. Atık su arıtım metotlarının avantajları ve dezavantajları (Peng ve Guo, 2020; Qasem ve ark., 2021; Liu ve ark., 2023)

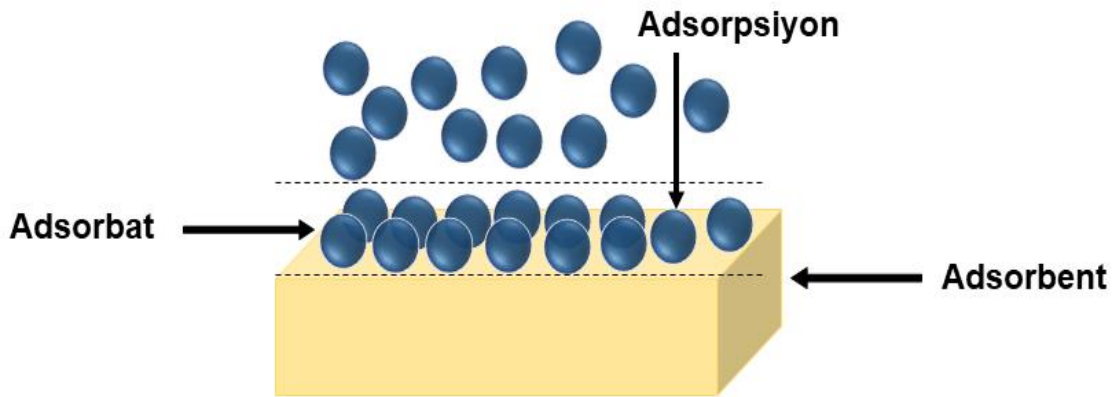
Arıtım metodu	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal çöktürme	• Uygun maliyet • Kimyasal oksijen ihtiyacında azalma • Etkili metal giderimi	• Oluşan çamur miktarının taşınması ve bertaraf edilmesi problemi • Konsantrasyonu az olan metal iyonlarının giderilmesinde etkisiz

		• Metaller kompleksleşmişse oksidasyon adımı gerektirmesi
Membran filtreleme	• Askıda katı maddeleri, patojenleri ve belirli çözünmüş kirleticileri gidermede yüksek verimlilik • Yeniden kullanıma uygun yüksek kaliteli arıtılmış su üretebilme • Modüler tasarım, esneklik ve ölçeklenebilirlik	• Yüksek enerji gereksinimleri • Sistemin maliyetli kullanımı • Sistemin yüksek kirlilik hızı • Sınırlı akış hızı
İyon değiştirici	• Yüksek geri dönüşüm • Verimli ve hızlı işlem • Sürekli ve kesikli akış için uygulanabilirlik	• Büyük hacimlerin büyük sütunlar gerektirmesi • Boncukların organik madde ve partiküllerle kirlenmesi (fizikokimyasal ön işlem gerektirir) • Atık su pH'ına duyarlı • Seçici reçineler, ticari kullanımla sınırlı
Biyolojik arıtım	• Biyobozunur organik maddelerin verimli uzaklaştırılması • Askıda katı madde giderimi • Büyük işletmelerde maliyetin uygunluğu ve çevre dostu oluşu	• Optimum düzeyde elverişli bir koşul veya ortam yaratma gereksinimi • Nispeten yavaş bir işlem • Biyolojik olarak parçalanamayan veya zehirli bileşiklerin ön arıtımını gerektirmesi • Mikrobiyolojik mekanizmaların karmaşıklığı

Adsorpsiyon	• Çok çeşitli kirletici maddelere uygulanabilir • Nispeten basit ve uygulaması kolaydır • Hızlı kinetik ile yüksek etkili adsorpsiyon süreci • Basit ekipman gereksinimi • Geniş ticari ürün yelpazesi	• Ticari aktif karbon gibi malzemelerin nispeten yüksek maliyeti • Çeşitli tipte adsorbentlerin gerekliliği • Rejenerasyonun pahalı oluşu ve adsorbentlerin kaybına neden olması
--------------------	--	--

2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, endüstriyel ölçekte bir ayırma, saflaştırma işlemi olarak önem kazanmış bir arıtma yöntemidir. Adsorpsiyon, kirleticilerin sıvı fazdan katı adsorbente aktarıldığı bir kütle transfer işlemidir. Adsorpsiyon teknolojisi bir yüzey olayıdır ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılır. Bu olay, adsorbent ile atık sudaki kirleticiler arasındaki kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimden kaynaklanır. Bu teknoloji, diğer yöntemlere kıyasla kolay, etkili, ölçeklenebilir, düşük kirlenme problemine sahip ve ucuz bir prosestir. Adsorpsiyon prosesi endüstriyel atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır.



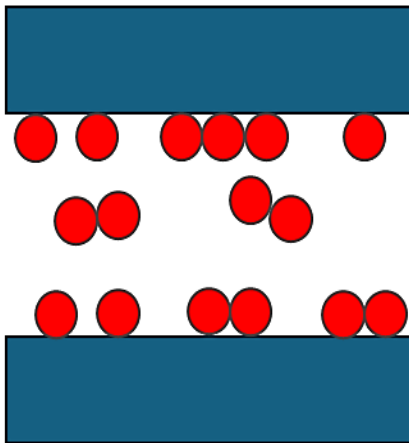
Şekil 2.1. Adsorpsiyon süreci

Adsorpsiyon yüzey olayı olduğundan, bir adsorbentin en önemli özelliği yüksek yüzey/hacim oranıdır. Bu nedenle, yüksek giderim verimi elde etmek için adsorbent seçimi çok önemlidir. Adsorpsiyon prosesi, adsorbat ile adsorbentin yüzeyi arasındaki moleküller arası etkileşimden kaynaklanır (Şekil 2.1). Adsorpsiyon teknolojisi, pestisitler ve farmasötikler, ağır metaller, renkler ve kokular dahil olmak üzere çok çeşitli

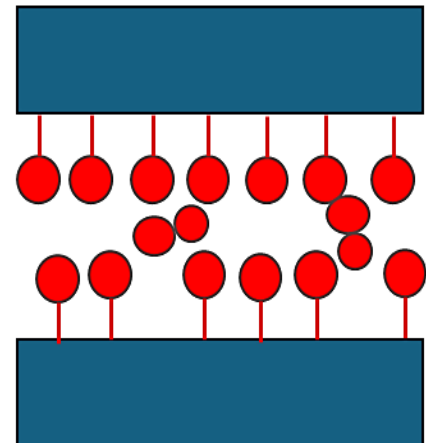
kirleticileri gidererek daha kaliteli su elde etmek için kullanılmaktadır (Büyüktiryaki ve ark., 2020). Farklı türde adsorbentler vardır ve en çok kullanılan adsorbentler aktif karbon, karbon nanotüpler, zeolitler, metal organik kafesler, kil kolloidleri, hidroksitler ve biyokütledir.

Su arıtımında adsorpsiyon her zaman sıvı faz ve bir katı adsorbent arasında olur, bu nedenle, etkileşim sıvı-katı arayüzü olarak kabul edilir. Adsorbentlerin yüzeyi ile adsorbat partikülleri arasında meydana gelen etkileşim türüne göre, adsorpsiyon süreci temel olarak iki ana gruba ayrılır: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon.

(a) Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon): Fiziksel adsorpsiyonda, hedef türlerin bağlanması ve birikmesi Van der Waals kuvvetleri gibi çekim kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyon, Van der Waals etkileşimlerinin neden olduğu zayıf bağlanma nedeniyle ters adsorpsiyon süreci olarak kabul edilen Van der Waals adsorpsiyonu olarak da bilinir. Desorpsiyon sürecini başlatmak için, sistem ısıtılarak veya sistemin basıncı serbest bırakılarak uyarılır. Düşük sıcaklıklardaki bir adsorpsiyon sistemi için fiziksel adsorpsiyon gerçekleşebilirken, yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi daha olasıdır ve NH_3 gibi adsorbatların oldukça polar olduğu durumlarda, her iki olay da aynı anda gerçekleşebilir. Ayrıca, seçici olması nedeniyle, kimyasal adsorpsiyon tek katmanlı bir şekilde gerçekleşir (Şekil 2.2).



Fiziksel adsorpsiyon



Kimyasal adsorpsiyon

Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olayının gösterimi

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals etkileşimlerini içermesine ek olarak bazen elektrostatik çekimleri de içerir. Van der Waals kuvvetleri her zaman mevcutken, elektrostatik kuvvetler sadece zeolitler veya metal-organik kafesler gibi nötr olmayan

veya iyonik yapılarda önemlidir (Mahmoodi ve ark., 2019; Mahmodi ve ark., 2020). Örneğin, su ve amonyak gibi küçük bipolar moleküllerin yüzey sorpsiyonu 1 kcal mol^{-1} 'e kadar önemli elektrostatik kuvvet katkısı yapar. Dolayısıyla, bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirilebilse de elektrostatik çekimin varlığı nedeniyle, yüksek ısı kimyasal adsorpsiyonun varlığını da doğrulamaktadır. Gözenekli adsorbentin prensibi genellikle aynıdır ve aynı faktörlere tabidir (Das ve Mandal, 2019). Fiziksel adsorpsiyon çoğu durumda tersine çevrilebilir ve adsorbent, çözücü değişimi gibi basit yöntemlerle veya sıcaklık salınımı gibi fiziksel işlemlerle geri kazanılabilir (Yamagiwa ve ark., 1997).

b) Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon): Adsorbent yüzeyinin fonksiyonel molekülleri ile adsorbat molekülleri arasında meydana gelen güçlü kimyasal reaksiyona dayanır, ardından elektronların değişimi veya paylaşımı, aralarında çok güçlü bir kimyasal bağ ile sonuçlanır (Khan ve ark., 2013; Yagub ve ark., 2014). Kovalent, iyonik ve hidrojen bağını içeren kimyasal reaksiyon, adsorbentin yüzeyinde meydana gelir ve Langmuir adsorpsiyonu olarak kabul edilir. Bu tür reaksiyonlar çok sağlamdır ve kemisorpsiyon mekanizması ile adsorbe edilen kirleticilerin desorpsiyonu gereklidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Králik, 2014; Kennedy ve ark., 2018)

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Kuvvet	Fiziksel (zayıf: van der Waals)	Kimyasal bağ kuvvetleri, kovalent bağ
Adsorpsiyon ısısı (Entalpi)	10-40 kJ/mol ~yoğunlaşma ısısı	40-400 kJ/mol ~reaksiyon ısısı
Tabaka sayısı	Çok katmanlı tabaka	Tek katmanlı tabaka
Adsorpsiyon hızı	Yüksek	Düşük sıcaklıkta yavaş, yüksek sıcaklıkta hızlı
Geri kazanım (desorpsiyon)	Kolay, tersinir	Kolay değil, tersinmez

Adsorpsiyon izotermi, adsorbatın denge konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarını gösterir.

Adsorpsiyon deneylerinde, belirli bir adsorbent kütlesi, belirli bir adsorbat konsantrasyonunda belirli bir hacimdeki çözelti ile dengeye ulaşır ve kütle dengesi Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2.1)$$

Burada C_0 ve C_e çözeltideki adsorbatın başlangıç ve denge konsantrasyonu, V çözelti hacmi ve m adsorbent kütlesi, Q_e ise denge adsorpsiyon miktarıdır. Doymuş çözeltide ölçülen maksimum Q_e , adsorbent çözünen madde için adsorpsiyon kapasitesidir.

2.1.1. İzoterm modeller

2.1.1.1. Langmuir izotermi

Başlangıçta aktif karbon üzerine gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilen Langmuir adsorpsiyon izotermi, geleneksel olarak farklı biyo-sorbentlerin performansını ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılmıştır (Langmuir, 1916). Formülasyonunda, bu ampirik model tek katmanlı adsorpsiyon olduğunu ve adsorpsiyonun sadece aynı ve eşdeğer olan, bitişik bölgelerde bile adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir yanıl etkileşim ve sterik engel bulunmayan sonlu (sabit) sayıda belirli lokalize bölgede meydana gelebildiğini varsayar (Vijayaraghavan ve ark., 2006). Langmuir izotermi, her molekülün sabit entalpiler ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğu (tüm bölgeler adsorbat için eşit afiniteye sahiptir) ve adsorbatın yüzey düzleminde yer değiştirmedeği homojen adsorpsiyonu ifade eder (Pérez-Marín ve ark., 2007).

Grafiksel olarak, bir molekül bir bölgeyi işgal ettiğinde, daha fazla adsorpsiyonun gerçekleşemeyeceği bir denge doygunluk noktası olan bir plato ile karakterize edilir. Ayrıca Langmuir teorisi, moleküller arası çekici kuvvetlerin hızla azalmasını mesafenin artmasıyla ilişkilendirmiştir. Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılmış matematiksel ifadesi Eşitlik 2.2'de gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.2)$$

Bu denklemdeki q_m (mg g^{-1}) ifadesi Langmuir modeli ile bulunan en yüksek adsorpsiyon kapasitesini ifade eder, K_L (L mg^{-1}) ise Langmuir izoterm sabitidir.

Burada, ayırma faktörü (R_L) olarak bilinen boyutsuz bir sabit şu şekilde gösterilebilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.3)$$

Bu bağlamda, düşük R_L değeri adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu yansıtmaktadır. Daha derin bir açıklamada, R_L değeri adsorpsiyon yapısının elverişsiz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), elverişli ($0 < R_L < 1$) veya tersinmez ($R_L = 0$) olduğunu gösterir.

Langmuir modelinin ortaya koyduğu mekanizmaları daha iyi anlamak için Langmuir modelinin varsayımlarını ve çıkarımlarını bilmek gerekir. Langmuir izotermine temel varsayımları şunlardır:

- (1) tek katmanlı adsorpsiyon gerçekleşir,
- (2) adsorpsiyon bölgelerinin dağılımı homojendir,
- (3) adsorpsiyon enerjisi sabittir ve
- (4) adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim ihmal edilebilir düzeydedir.

2.1.1.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyonu tanımlar. Bu ampirik model, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısı ve afinitelerinin homojen olmayan dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilir. Tarihsel olarak, belirli bir adsorbent kütlesi üzerindeki adsorbatın çözünen maddeye oranının farklı çözelti konsantrasyonlarında sabit olmadığını göstermiştir (Ahmaruzzaman, 2008). Buna göre, adsorbe edilen miktar tüm bölgelerdeki (her biri bağ enerjisine sahip) adsorpsiyonun toplamıdır ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorpsiyon enerjisi üstel olarak azalana kadar ilk olarak daha güçlü bağlanma bölgeleri işgal edilir.

Günümüzde Freundlich izotermi, heterojen sistemlerde özellikle organik bileşikler veya aktif karbon üzerindeki yüksek etkileşimli türler için yaygın olarak uygulanmaktadır. Doğrusallaştırılmış ifadesi Eşitlik 2.4'te verilmektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

K_F (mg g^{-1}) ifadesi adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ve bağlanma sabiti ile ilişkili Freundlich izoterm sabitidir. Eğim ($1/n$) 0 ile 1 arasında değişmekte olup adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri sıfıra yaklaştıkça daha heterojen hale gelir (Haghseresht ve Lu, 1998). $1/n$ sıfırdan büyük olduğunda ($0 < 1/n < 1$) adsorpsiyon uygundur, $1/n$, 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon süreci uygun değildir ve $1/n = 1$ olduğunda tersinmezdir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

2.1.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi, başlangıçta buharların mikro gözenekli katılar üzerine adsorpsiyonu için tasarlanmış ampirik bir modeldir. Genellikle adsorpsiyon mekanizmasını heterojen bir yüzey üzerine Gauss enerji dağılımı ile ifade etmek için uygulanır. Model genellikle yüksek çözünen madde aktivitelerine ve orta konsantrasyon aralığındaki verilere iyi uyum sağlamıştır (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020). D-R izotermine ait doğrusallaştırılmış matematiksel ifade Eşitlik 2.5'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.5)$$

q_m (mg g^{-1}) adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, k ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$) adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabiti ifade etmektedir. ε (J mol^{-1}) ise Polanyi potansiyelini gösterir ve Eşitlik 2.6'da gösterilmiştir.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.6)$$

R gaz sabitini, T (K) sıcaklığı, C_e (mg L⁻¹) adsorpsiyon sonrası dengedeki konsantrasyonu ifade etmektedir.

Yaklaşım genellikle fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için kullanılır ve bu adsorbat molekülü başına ortalama serbest enerji (E) değeri hesaplanarak yorumlanabilir. E değeri şu formül ile hesaplanır;

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (2.7)$$

Eğer E değeri 8 kJ mol⁻¹'den küçükse fiziksel adsorpsiyon, eğer 8-16 kJ mol⁻¹ arasında bir değer ise iyon değişimi, 16 kJ mol⁻¹ değerinden büyükse kimyasal adsorpsiyon olduğu yorumu yapılır.

2.1.1.4. Temkin izoterm modeli

Temkin modeli adsorpsiyonun çok katmanlı bir süreç olduğunu varsayar. Model, aşırı düşük ve büyük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu) logaritmik yerine doğrusal olarak azalacağını varsaymaktadır. Yang ve ark. (1993) Temkin izotermi için istatistiksel mekanik ifadeyi türetmiş ve türetilen denklemi Clapeyron-Clausius denkleminde yerine koyarak, adsorpsiyonun diferansiyel ısısının artan kapsam ile doğrusal olarak azaldığını doğrulamıştır (Yang, 1993).

Temkin denklemi gaz fazı dengesini tahmin etmek için mükemmeldir (aynı oryantasyona sahip sıkıca paketlenmiş bir yapıda organizasyon gerekli olmadığında), tersine sıvı faz adsorpsiyon izotermelerini içeren karmaşık adsorpsiyon sistemlerinin temsil edilmesi genellikle uygun değildir. Temkin izoterm modelinin matematiksel ifadesi Eşitlik 2.8'de verilmiştir.

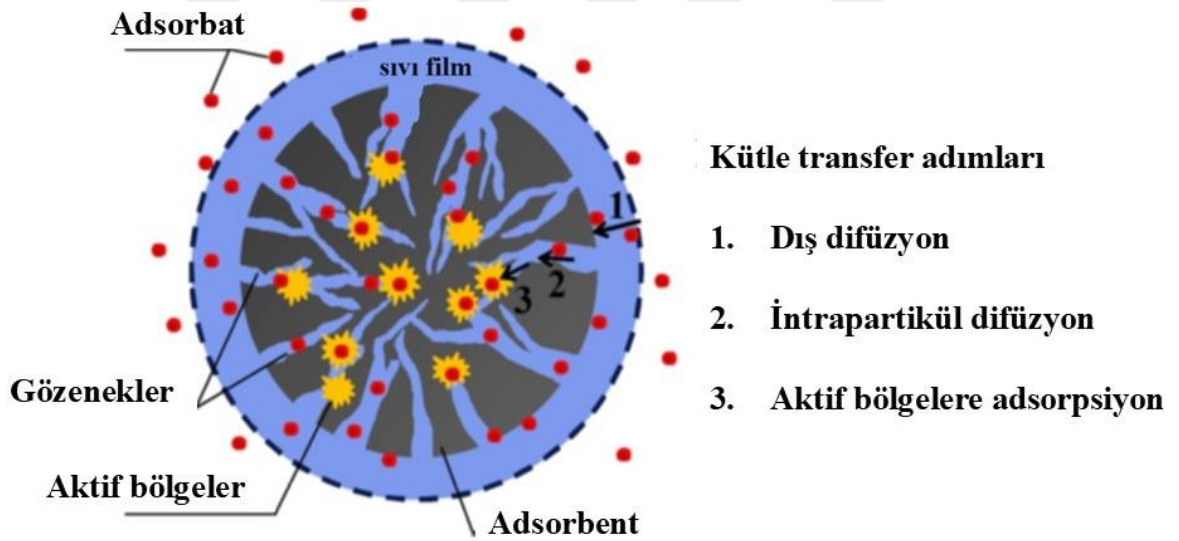
$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (2.8)$$

A (L g⁻¹) ve b (J mol⁻¹) Temkin izoterm sabitleridir.

2.1.2. Kinetik modeller

Adsorpsiyon kinetik çalışması, adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbentin performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlar. Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için çok önemlidir.

Adsorpsiyon mekanizması ve kütle transferi gibi potansiyel hız kontrol adımları, doğrusal olmayan regresyon metodolojisini takiben deneysel verileri incelemek için kinetik modeller ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon kütle transfer kinetiği, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi üç adım içerir. İlk adım dış difüzyondur. Bu adımda adsorbat, adsorbentin etrafındaki sıvı film boyunca transfer olur. Yığın çözelti ile adsorbentin yüzeyi arasındaki konsantrasyon farkı dış difüzyonun itici gücüdür. İkinci adım intrapartikül difüzyondur. İntrapartikül difüzyon, adsorbatın, adsorbent gözeneklerindeki difüzyonunu tanımlar. Üçüncü adım, adsorbatın adsorbentin aktif bölgelerine adsorpsiyonudur (Dotto ve ark., 2014).



Şekil 2.3. Adsorpsiyon kütle transferi (Wang ve Guo, 2020)

Adsorpsiyon kinetik sürecini tanımlamak için sözde birinci dereceden (PFO) model, sözde ikinci dereceden (PSO) model ve intrapartikül difüzyon kütle transfer modelleri gibi çeşitli adsorpsiyon kinetik modelleri geliştirilmiştir.

2.1.2.1. Sözde birinci dereceden kinetik model

Bu kinetik model, sıvı fazdan madde adsorpsiyonunu tanımlamak için en yaygın kullanılan hız denklemlerinden biridir. Sözde birinci dereceden kinetik modelin doğrusal formu şöyledir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla dengede ve herhangi bir t zamanında adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}) ve k_1 sözde birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (dk^{-1}). Denklemin integrali alındığında ($t=0$ ile $t=t$ ve $q=0$ ile $q=q_e$ sınır koşullarının uygulanmasından sonra) denklemin integrali alınmış formu q_e ve q_t 'nin dengede ve herhangi bir zamanda adsorbe edilen miktarı aşağıdaki denklem haline gelir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.10)$$

$\log(q_e - q_t)$ ifadesine karşı $\log q_e$ grafiğinin çizilmesi, eğim ve y-kesişim değerleri aracılığıyla birinci dereceden hız sabitinin (k_1) hesaplanmasını sağlar. Teorik q_e değerleri, ilgili grafiğin kesişiminden hesaplanır ve deneysel değerlerle karşılaştırılır. Düz bir $\log(q_e - q_t)$ 'e karşı t doğrusu, yukarıdaki denklemi deneysel verilere uydurmak için kullanılır ve bu kinetik modelin uygulanabilirliği için denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) bilinmelidir.

2.1.2.2. Sözde ikinci derece kinetik model

Sözde ikinci dereceden modelde, adsorpsiyon alanlarının doluluk oranının serbest alanların sayısının karesi ile orantılı olduğu varsayılır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Burada k_2 ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$). $t=0$ ile $t=t$ ve $q=0$ ile $q=q_e$ sınır koşulları için ikinci denklemin integrali alınabilir ve ikinci reaksiyon

hız sabitinin $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$ cinsinden olduğu doğrusal bir formda yeniden düzenlenebilir. Denklemin integralinin alınmasıyla Eşitlik 2.12 elde edilir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.12)$$

Bu eşitlik genellikle aşağıda verilen Eşitlik 2.13'teki haliyle kullanılır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.13)$$

Başlangıç adsorpsiyon hızı h ($mg\ g^{-1}\ dk^{-1}$) Eşitlik 2.14'teki gibi ifade edilir.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.14)$$

Deneysel verilerden elde edilen t cinsinden t/q_t noktaları çizilerek, elde edilen doğrunun eğiminden ve orijin kesişiminden hem sabit değerler hem de h belirlenebilir. Sözde ikinci dereceden denklem de katı fazın adsorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır.

Sözde birinci dereceden modelin aksine, tüm adsorpsiyon aralığı boyunca davranışı tahmin eder ve hız kontrol edici olarak bir adsorpsiyon mekanizması ile uyumludur. Sözde birinci dereceden model, deneysel verilerle korelasyon katsayısına dayalı olarak iyi bir uyum göstermesine rağmen, sözde ikinci dereceden kinetik model, kinetik mekanizmayı birinci dereceden kinetik modelden daha iyi tanımlamaktadır. İkinci dereceden kinetik modeller uygulanabilirse, t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği, q_e ve k_2 'nin grafiğinin eğiminden ve kesişiminden elde edilebileceği doğrusal bir ilişki vermelidir ve önceden herhangi bir parametreye sahip olmak gerekli değildir.

2.1.2.3. İntrapartikül difüzyon kinetik modeli

Gözenekli adsorbentler için, adsorbat moleküllerinin veya iyonlarının gözeneklere difüzyonunu açıklayan uygun bir kinetik modele ihtiyaç duyulduğundan gözenek içi difüzyonu süreci hakkında yorum yapabilmek için intrapartikül difüzyon modeli kullanılmaktadır. İntrapartikül difüzyon kinetik modeli, Weber ve Moris

tarafından basitleştirilmiş ve aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Weber Jr ve Morris, 1963).

$$q_t = k \cdot t^{0,5} + C \quad (2.15)$$

Denklemdaki k ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-0,5}$) parametresi difüzyon hız sabitini ifade ederken, q_t t zamandaki adsorpsiyon kapasitesini gösterir. C ise kesişimdir ve bu sınır tabakasının kalınlığına dair bilgi verir. Bu modeli kütle transfer mekanizmalarını analiz etmek için yaygın olarak kullanılır. q_t 'nin $t^{0,5}$ 'e karşı çizilen grafikte doğrunun orijinden geçtiği durumda intrapartikül difüzyonun tek hız kontrol eden adım olduğu varsayılır. Buna karşılık, çizim çoklu doğrusallık gösterirse bu da adsorpsiyon sürecine çok adımlı mekanizmaların etkili olduğunu gösterir (Hu ve ark., 2022).

2.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Reaksiyonların termodinamik incelemesi, maddenin hal değişkenlerine (basınç, sıcaklık, kimyasal bileşimler, vb.) bağlı olarak oluşan değişimleri inceler.

Ayrıca termodinamikte sadece sistemin kimyasal durumu incelenir ve makroskobik özelliklerin ve aktivasyon enerjisinin tahmini mümkün değildir. Gibbs serbest enerjisi, yüzey süreçlerinde basınç, sıcaklık ve mol sayısına ek olarak yüzeye bağlı olan termodinamik potansiyellerden biridir.

Termodinamik parametreler Eşitlik 2.16 ve 2.17 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (2.16)$$

Burada ΔS^o ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), ΔG^o (J mol^{-1}) ve ΔH^o (J mol^{-1}) sırasıyla entropi değişimini, Gibbs serbest enerji değişimini ve entalpi değişimini gösterir. R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) gaz sabiti ve T (K) sıcaklığı gösterir. K_c termodinamik denge sabitidir.

$\Delta H^o < 0$ adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir ve ΔH^o sistemine ısıdan kolayca hesaplanabilen adsorpsiyonun fiziksel kapasitesi, endotermik süreçleri ve tersinmezliği olumlu yönde etkiler. ΔG^o ve ΔH^o hesaplamaları kullanılarak, entropi değişimleri bu ilişkilerden elde edilir.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.17)$$

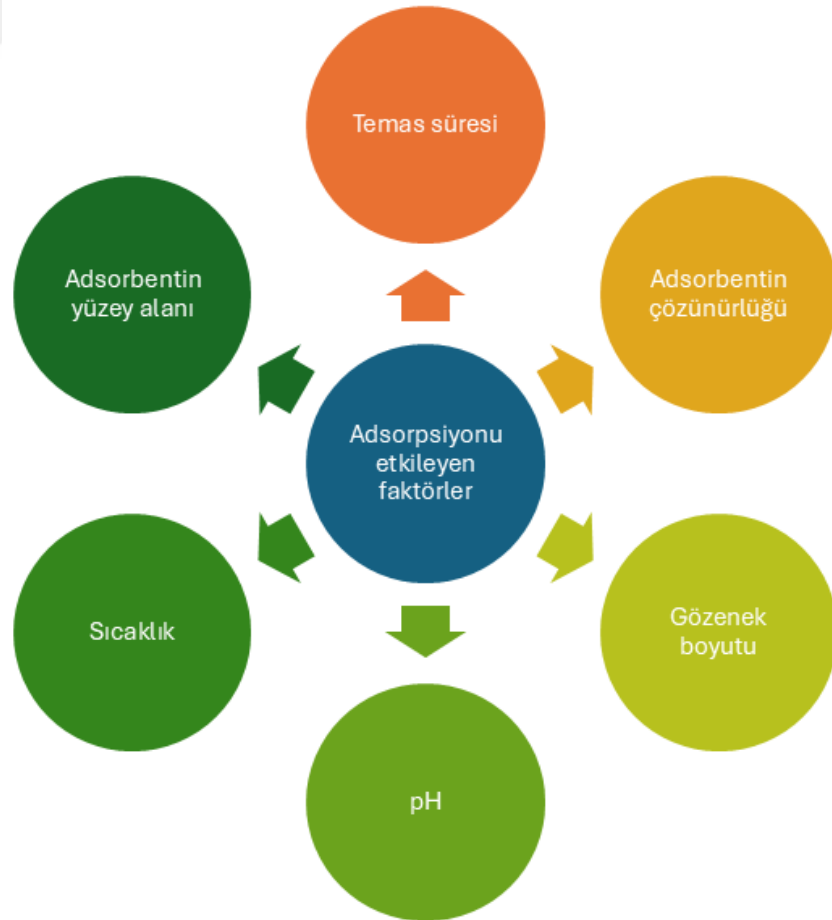
ΔG^0 'nin negatifliği adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu gösterir, pozitif ise sürecin kendiliğinden olmadığını ifade eder.

2.1.4. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler

Adsorpsiyon sürecini etkileyen farklı faktörler Şekil 2.4'te verildiği gibidir. Detaylı olarak aşağıda bu etkiler açıklanmıştır.

2.1.4.1. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorbentin en önemli özelliği toplam yüzey alanıdır. Genellikle, adsorbentler ya küresel şekilli ya da düzensiz şekilli çok sayıda gözeneğe sahiptirler. Bununla birlikte, adsorbent partiküller ne kadar küçükse, dış yüzey o kadar yüksektir ve gözeneklilik de sıvı faz ile hızlı bir şekilde temas eder, daha sonra işlemin daha yüksek oranına ve daha fazla türün birikmesine yol açar (Juang ve ark., 2018; Samsudin ve ark., 2019).



Şekil 2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

2.1.4.2. Temas süresi

Adsorpsiyonu etkileyen diğer parametreler, çözelti ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimidir. Adsorpsiyon sürecinin kısa ve makul bir süre içinde tamamlanmasını sağlamak amacıyla denge etkileşimlerini korumak için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Adsorbent ve adsorbat yeterli bir zaman aralığında birbirleriyle temas halinde olursa, adsorbe edilen madde miktarı ile akışkandaki artık madde miktarı arasında bir denge kurulur. Çalışmalar, temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon miktarının belirli bir aralıkta arttığını ve çoğu durumda bundan sonra neredeyse sabit kaldığını göstermektedir. Sonuç olarak, başlangıçta adsorbat mevcut çok sayıda boş adsorpsiyon bölgesine bağlanır ama daha sonra adsorbat partikülleri adsorpsiyon bölgelerine adsorbe edildikçe, bu bölgelerin sayısı azalır (Kausar ve ark., 2018; de Farias Silva ve ark., 2020).

2.1.4.3. Adsorbatın çözünürlüğü

Çözünmeyen veya az çözünen su kirleticilerinin giderim işlemi, yüksek oranda çözünen maddelere göre çok daha kolay ve düşük maliyetlidir. Sonuç olarak, polar moleküllerin su moleküllerine yapışmak ve sulu ortamda kalmak için yüksek afinitesi, polar olmayan adsorbatlara kıyasla ayırma işlemlerini daha zor ve pahalı hale getirmektedir.

2.1.4.4. Moleküllerin gözenek boyutu

Molekülün geometrik şekli de adsorpsiyon sürecini etkileyen bir faktördür ve buna göre, büyük boyutlara sahip moleküller, aktif noktalara ulaşmak için adsorbent kanallarına yayılamayacak kadar büyük olabilir ve adsorpsiyon kapasitesini azaltabilir.

Gözenekli malzemeler kimyasal reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli malzemenin yüzey ve gözenek yapısı özellikleri ampirik gaz absorpsiyon verileri kullanılarak ölçülür. Bruner, Emmett ve Teller'in teorisi, bir malzemenin yüzey alanını ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüzey ölçümünün temel fikri, daha sonra BET teorisi kullanılarak çok katmanlı bir adsorpsiyon modeline dönüştürülen Langmuir tek katmanlı adsorpsiyon teorisine kadar uzanmaktadır. Günümüzde BET yöntemi, amorf ve kristalin malzemeler de dahil

olmak üzere gözenekli malzemelerin spesifik yüzey alanını belirlemek için kullanılmaktadır. Bir katı geçirimsiz ve tamamen kararlı ise, toplam yüzey alanı yaklaşık olarak belirlenebilir, ancak gözenekli yapılar söz konusu olduğunda, toplam yüzey alanının yanı sıra gözeneklilik miktarını belirlemek de zordur. Gözenekli numunelerin toplam alanını doğru bir şekilde ölçmek için en önemli yöntemlerden biri, gaz halindeki belirli moleküler türlerin yüzeylerinde emilmesine dayanan BET yöntemidir.

Çoğu katı maddenin yapısında gözeneklilik olarak bilinen boşluklar bulunur ve bunlar boyutlarına, türlerine ve şekillerine göre sınıflandırılır. Gözeneklilik değerlendirmesi için özgül yüzey alanı, hacim ve boşlukların boyutu olmak üzere üç parametre dikkate alınır. Spesifik yüzey alanı, gözenekli cismin toplam alanının kütlesine oranıdır ve gözeneklilik yüzdesi, boşlukların toplam hacminin cismin toplam hacmine oranıdır. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü sonucu elde edilen verilerden BET metodu kullanılarak yüzey alanı, Barrett-Joyner-Halende (BJH) metodu kullanılarak da gözenek boyutu ve hacmi hesaplanmaktadır (Sava Gallis ve ark., 2017).

2.1.4.5. Çözelti pH'ı

Çözücüde çözünen sistemin doğasına bağlı olarak, pH çok sayıda farklı yolla adsorbentler üzerindeki adsorbe edici türleri etkiler. pH, adsorbent yüzeyindeki yük dağılımını ve ayrıca adsorbat türleri ve iyonizasyon derecesini kontrol eden en önemli faktördür. Çözeltide bulunan farklı analit türlerinin kimyası üzerindeki etkisi vardır. Katı fazda yapılanabilen ve yüklenebilen analit türlerinin miktarını ve türünü etkiler. pH değeri sistemin dengesini etkileyebilir (Haghseresht ve ark., 2003; Romera ve ark., 2007). Çoğu adsorpsiyon çalışmasında, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) pH ile karşılaştırılır, pH_{PZC} adsorbent yüzeyinin pH'ı olarak düşünülebilir.

pH_{PZC} , adsorbentin katı yüzeyinde adsorbentlerin fonksiyonel kısımlarının protonasyonu ve deprotonasyonu ile belirlenen bir yüküdür. Genellikle pH'daki düşüş, adsorbentler üzerinde pozitif yük oluşumu ile orantılıdır, bu da daha sonra anyon giderimini iyileştirir, çoğu durumda karbon seviyesinin negatif yüklerinin nötralizasyonu sonucu adsorpsiyon miktarını artırır, böylece kullanılabilir karbon seviyesi artar ve asidik çözeltide, adsorpsiyon yüzeyi için protonlar ve metal iyonları arasında bir yarışmayı tetikleyen belirli noktalar aktive edilir. Daha yüksek pH değerleri adsorbent malzemenin yapısına zarar verebilir. Her sistemde, testler yapılarak en iyi pH koşulları belirlenmelidir.

Ayrıca pH, moleküllerin (örneğin zayıf bir asit veya baz) iyonizasyonunu doğrudan etkiler ve sonuç olarak adsorpsiyonu kontrol eder (Lyklema, 2005; Neves ve ark., 2020).

2.1.4.6. Sıcaklık

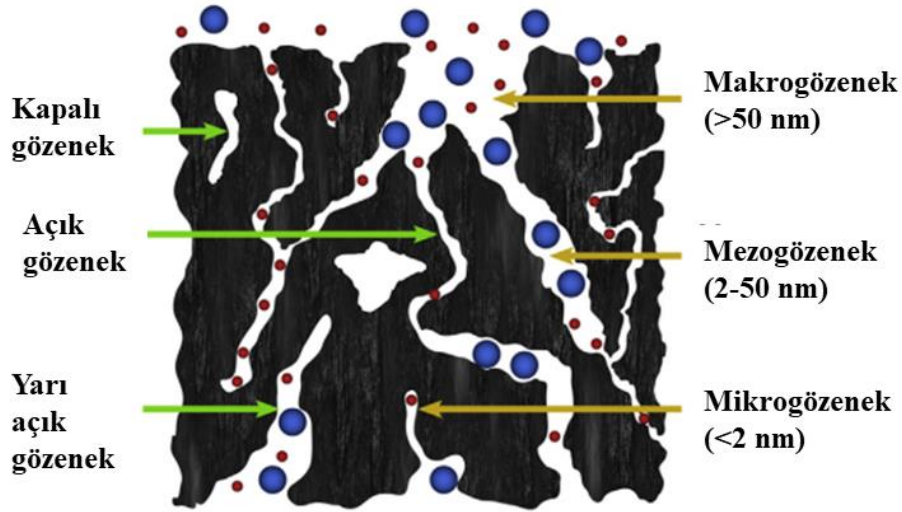
Sıcaklığın adsorbentin kapasitesi üzerindeki etkisi, kullanılan adsorbentin türüne ve deneysel koşullara bağlıdır. İşlemin doğasına bağlı olarak (endotermik veya ekzotermik), sıcaklık adsorpsiyon dengesini değiştirebilir. Adsorpsiyon entalpi değişimleri, küçük sıcaklıklarda adsorpsiyon süreçlerini değiştirmeyen kristalleşme reaksiyonlarına benzer. Çözünebilir maddelerin katılara emilimi üzerinde sıcaklığın etkisi gaz emiliminden daha azdır. Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi parametreleri, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için yararlı faktörlerdir. Serbest enerji değişiminin negatif değerleri (ΔG^0) adsorpsiyonun gelişigüzel doğasını temsil ederken, entalpi değişiminin pozitif değerleri (ΔH^0) adsorpsiyonun sürecinin endotermik doğasını gösterir (Budi ve ark., 2018; Chowdhury ve ark., 2018).

2.1.5 Adsorbentler

İyi bir adsorbentin sahip olması gereken en önemli özellik, yüksek yüzey alanı ile sonuçlanan gözenekli bir yapıdır. Buna ek olarak, adsorpsiyon dengesinin kurulması için geçen süre mümkün olduğunca az olmalıdır, böylece kirleticileri daha kısa sürede uzaklaştırmak için kullanılabilir. Bu nedenle, kirleticilerin giderilmesi için yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip ve hızlı adsorpsiyon kinetiği gösteren adsorbentler aranır. Adsorbentlerin performansı, sadece yüzey alanlarıyla değil, aynı zamanda sahip oldukları gözenek boyutlarıyla da yakından ilişkilidir. Gözenekler, genel olarak mikrogözenekler (2 nm'den küçük), mezogözenekler (2-50 nm) ve makrogözenekler (50 nm'den büyük) olarak sınıflandırılır. Şekil 2.5'te, bu farklı gözenek boyutları gösterilmiştir.

Adsorbentler için geleneksel ve geleneksel olmayan adsorbentler olarak sınıflandırma yapılır. Geleneksel olarak kullanılan adsorbentler içerisinde aktif karbon, alümina, silika, zeolitler ve reçineler yer almaktadır. Bu malzemeler maliyet, kapasite ve seçicilik arasında makul bir giderim sağlar ve bu da başarılarının anahtarı olmuştur. İşlenmemiş alümina, silika ve alüminosilikat zeolit malzemelerin çoğu hidrofildir ve organik çözücülerden su adsorbe etme kabiliyetine sahiptir. Geleneksel adsorbentler, atık su arıtımı için adsorpsiyon proseslerinde uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan

malzemelerdir. Bu malzemeler köklüdür, kolayca temin edilebilir ve genellikle yeni adsorbentlerle karşılaştırma için bir ölçüt görevi görür.



Şekil 2.5. Partiküllerin gözenek boyutları (Konni ve ark., 2021)

Aktif Karbon: Aktif karbon, atık su arıtımında en yaygın kullanılan adsorbentlerden biridir. Kömür, odun veya hindistan cevizi kabuğu gibi çeşitli karbonlu kaynaklardan elde edilir ve yüksek yüzey alanı ve mikro gözenekli yapısı ile karakterize edilir. Aktif karbon, organik bileşikler, boyalar, kokuya neden olan maddeler de dahil olmak üzere çok çeşitli kirleticileri etkili bir şekilde adsorbe edebilir. Aktif karbon bazlı adsorbentler, sağlam kimyasal kararlılıkları, düşük yoğunlukları, yapısal çeşitlilikleri ve saha ölçekli uygulamalara uygunlukları nedeniyle adsorpsiyon alanında yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu benzersiz özellikler genellikle iç gözenek morfolojilerinden, yüzey özelliklerinden, gözenekliliklerinden, gözenek hacimlerinden, kimyasal yapılarından ve aktivasyonları da dahil olmak üzere kaynak materyallerinden gelen fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır.

Silika: Silika, atık su arıtımı da dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde kurutucu ve adsorbent olarak yaygın şekilde kullanılan gözenekli bir malzemedir. Geniş yüzey alanına sahiptir ve oldukça gözeneklidir, bu da onu nemi ve belirli organik bileşiklerini adsorbe etmek için etkili kılar. Yüksek yüzey alanı, hızlı adsorpsiyon kinetiği ve asidik koşullar altında kimyasal kararlılığı nedeniyle silika, gözenekli matris yapısından dolayı adsorbent olarak kullanılmaktadır. Çeşitli organik molekülleri yüzeye immobilize etme yeteneğine sahip olan silika, Cr (IV) gibi ağır metalleri sudan gidermede adsorbent olarak kullanılmaktadır (Qiu ve ark., 2009).

Zeolitler: Zeolitler, farklı boşluk yapılarına sahip oldukça gözenekli alüminosilikatlardır. Yapıları, negatif yüklü bir kafese sahip üç boyutlu bir çerçeveden oluşur. Negatif yük, çözeltilerdeki belirli katyonlarla yer değiştirebilen katyonlar tarafından dengelenir. Zeolitler, 40'tan fazla doğal tür dahil olmak üzere çok çeşitli türlere sahiptir. Bununla birlikte, en bol bulunan ve üzerinde en sık çalışılan türü heulandit grubunun bir minerali olan klinoptilolittir. Klinoptilolit belirli kirleticiler için yüksek seçiciliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Yüksek katyon değişim kapasitesine ve seçici adsorpsiyon özelliklerine sahiptirler, bu da onları ağır metallerin, amonyağın ve organik bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılmasında etkili kılar (Sprynskyy ve ark., 2006; Qiu ve ark., 2009).

Killer: Kil, dünya yüzeyinde doğal olarak bulunan bir tür küçük parçacıktır. Temel olarak su, alümina, silika ve ayrılmış kayalardan oluşur. Kil ve kil kompozit malzemeler, sulu çözeltilerden ağır metal giderimi için yüksek verimli adsorbentler olarak kullanılmaktadır. Kil materyalleri ayrıca Na^+ , Ca^{2+} ve K^+ gibi değiştirilebilir katyonlar içerdiğinden etkili adsorbentlerdir. Kil minerallerinin çoğu negatif yüklüdür ve yüksek yüzey alanları ile yüksek katyon değişim kapasiteleri nedeniyle atık sulardan ağır metal katyonlarının giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kil ve kil kompozitleri tarafından ağır metal adsorpsiyonu, iyon değişimi, yüzey kompleksleşmesi ve ağır metal katyonlarının kil yüzeyine doğrudan bağlanması dahil olmak üzere bir dizi karmaşık adsorpsiyon mekanizmasından oluşur (Srinivasan, 2011; Gu ve ark., 2019).

Polimerik Reçineler: Polistiren-divinilbenzen ve poliakrilik reçineler gibi sentetik polimerik reçineler, su arıtma proseslerinde adsorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu reçineler seçici adsorpsiyon özelliklerine sahiptir ve ağır metaller, organik bileşikler ve besinler dahil olmak üzere belirli kirleticiler için uyarlanabilir.

Bu geleneksel adsorbentler, verimleri, kullanılabilirlikleri ve maliyet etkinlikleri nedeniyle atık su arıtımında kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve kullanılmıştır. Bununla birlikte, devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, performanslarını iyileştirmeyi ve daha verimli atık su arıtma süreçleri için gelişmiş adsorpsiyon özelliklerine sahip yeni malzemeleri keşfetmeyi amaçlamaktadır.

Son yıllarda, çeşitli geleneksel olmayan adsorbentler, toksik kirleticileri gidermek için pahalı adsorbent malzemelerin potansiyel ekonomik alternatifleri olarak büyük ilgi görmektedir. Geleneksel olmayan adsorbentler, atık su arıtımı için adsorpsiyon

işlemlerinde geleneksel olarak kullanılmayan ancak bu amaç için umut verici özellikler gösteren malzemeleri ifade eder. Bu malzemeler genellikle kendilerini adsorpsiyon uygulamaları için uygun kılan benzersiz özelliklere sahiptir. Geleneksel olmayan adsorbentlere bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Tarımsal atıklar: Pirinç kabuğu, talaş, şeker kamışı küspesi ve hindistan cevizi kabuğu gibi tarımsal yan ürünler, bol miktarda bulunmaları, düşük maliyetleri ve ağır metaller ve organik bileşikler de dahil olmak üzere çeşitli kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle adsorbent olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Talaş, odun endüstrisinin bol miktarda bulunan bir yan ürünüdür ve pişirme yakıtı ya da ambalaj malzemesi olarak kullanılır. Farklı mekanizmalar yoluyla boyaları bağlamak için yararlı olabilecek polifenolik gruplara sahip çeşitli organik bileşikler (lignin, selüloz ve hemiselüloz) içerir. Bu maddenin sudan boya gibi kirleticilerin giderimindeki etkisi kanıtlanmış ve bu madde sıkça kullanılan bir adsorbent olmuştur (Baouab ve ark., 2001).

Endüstriyel yan ürünler: Uçucu kül, cüruf ve kullanılmış kahve telvesi gibi bazı endüstriyel yan ürünler, atık su arıtımında adsorbent olma potansiyelleri açısından araştırılmıştır. Bu malzemeler genellikle gözenekli yapıları ve yüzey kimyaları nedeniyle iyi adsorpsiyon özellikleri sergilerler. Adsorbent olarak etkinliği gösterilen endüstriyel yan ürünlerden biri olan uçucu kül yanma süreçlerinde büyük miktarlarda ortaya çıkan bir atık malzemedir (Al-Hamadani ve ark., 2017). Ağır metaller gibi bazı tehlikeli maddeler içerebilmesine rağmen, birçok ülkede endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyokömür: Biyokömür, kontrollü koşullar altında biyokütlenin pirolizinden üretilen karbon açısından zengin bir malzemedir. Oldukça gözenekli bir yapıya ve yüksek bir yüzey alanına sahiptir, bu da onu ağır metaller, organik kirleticiler ve atık sudan gelen besinler gibi kirleticilerin adsorbe edilmesinde etkili kılar.

Biyosorbentler: Biyosorbentler, biyokütle (mantar, bakteri, yosun), kitin/kitosan ve diğer polisakkaritler ve türevleri gibi doğal kaynaklardan elde edilen geleneksel olmayan adsorbentler kategorisindedir. Bol bulunma, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve düşük maliyet gibi çeşitli avantajlar sunarlar. Biyolojik materyallerin kullanımıyla sulu çözeltilerden kirleticilerin biriktirilmesi ve konsantre edilmesi biyosorpsiyon olarak

adlandırılır. Bu yapılar kirleticileri konsantre etmek ve çözeltilerden uzaklaştırmak için şelatlayıcı ve kompleksleştirici sorbentler olarak kullanılır. Biyosorbentler genellikle geleneksel iyon değiştirici reçinelerden ve ticari aktif karbonlardan çok daha seçicidir ve kirletici konsantrasyonunu ppb seviyelerine düşürebilir. Biyosorpsiyon yeni bir yaklaşımdır, rekabetçi, etkili ve ucuzdur (Guibal, 2004; Hlihor ve Gavrilesu, 2009).

Nanomalzemeler: Nanopartiküller ve nanokompozitler dahil olmak üzere nanomalzemeler, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir yüzey kimyası ve gelişmiş reaktivite gibi benzersiz özellikleri ile atık su arıtımı için umut verici adsorbentler haline gelmiştir. Örnekler arasında grafen oksit, karbon nanotüpler, Fe_3O_4 , MnO_2 ve manyetik nanopartiküller bulunmaktadır. Farklı karbon bazlı nanomalzemeler, bol miktarda bulunmaları, hazırlanma kolaylığı, yüksek yüzey alanı ve gözeneklilikleri, kararlı yapıları ve yüksek sorpsiyon kapasiteleri nedeniyle son yıllarda ağır metal ve boya giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Metal Organik kafesler (MOF): Bu geleneksel olmayan malzemeler arasında MOF'lar, benzersiz özellikleri nedeniyle son yıllarda tartışmasız fazlasıyla araştırmacıların ilgisini çeken bir grup olmuştur.

3. METAL ORGANİK KAFESLER (MOF)

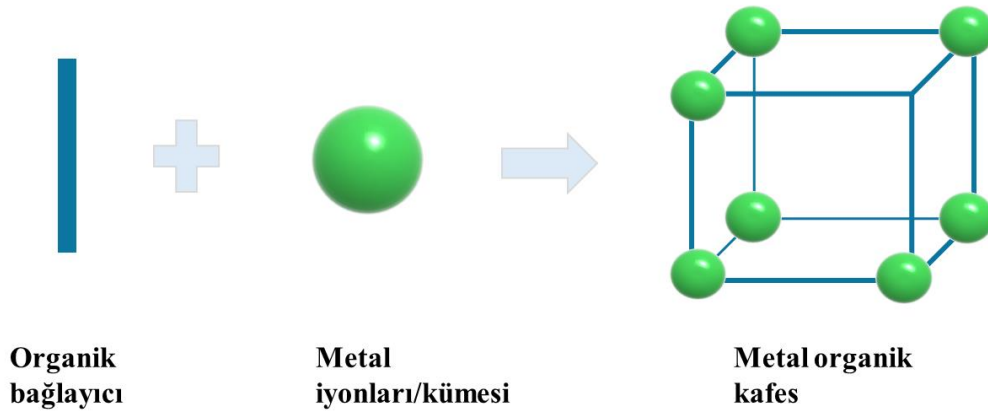
Gözenekli malzemeler uzun süredir bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Bu malzemeler, konuk moleküllerin seçici olarak adsorbe edilebildiği ve bazen kimyasal olarak dönüştürülebildiği boş alan bölgeleri içerir. Gözenekli malzemeler genellikle düzenli (kristal) katılardır. Gözenekli malzemeler, klasik inorganik zeolitlerden moleküler organik ve hibrit kafes katılara kadar uzanan büyüleyici bir dizi farklı kimyayı kapsar. Mikro gözenekli ve mezogözenekli yapıları ile, çevre ıslahı, heterojen kataliz, tıp ve enerji üretimi gibi farklı uygulamalar için yaygın pratik kullanım alanları bulunmaktadır.

Zeolitler veya aktif karbonlar gibi ticari olarak yerleşmiş malzemelerin geliştirilmesi büyük bir zorluktur, çünkü bunlar uzun yıllar boyunca, birçok işlevi yerine getirmek üzere optimize edilmişlerdir. Ucuz ham maddelerle verimli üretim altyapısına sahip olan tamamen inorganik malzemeler, zeolitler gibi, ekonomik olarak cazip hale gelmektedir. Bununla birlikte, uzun zamandır ticari olarak bulunan malzemeler her uygulama için istenen çözümü sağlayamamaktadır. Bunun gibi yeni gözenekli malzemeleri keşfetmek için birçok motivasyon vardır.

Metal-organik kafesler (MOF'lar) son yıllarda üzerinde en çok çalışılan malzemelerden biridir. MOF'lar, üç boyutlu bir yapı oluşturmak için bir araya gelen metal kümelerin veya merkezlerin (SBU), benzen dikarboksilik asit (BDC) gibi organik ligand moleküllerin kovalent bağ ile birleşmesiyle oluşan umut verici bir kristal hibrit malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 3.1). Bu malzeme yüksek gözenekliliği ve $6.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar ulaşabilen muazzam iç yüzey alanları ile bilinmektedir (Mehek ve ark., 2021). Bileşenleri, milyonlarca farklı yapıya yol açan çeşitli organik ve inorganik blok kombinasyonlarına izin verir. MOF'lar, birçok malzeme bilimcisi için sonsuz bir talebi temsil eden belirli özelliklere ve uygulamalara sahip topolojik ve büyüleyici yapıları nedeniyle büyük ilgi görmüştür.

Metal bileşenlerin çeşitliliği tek değerli katyonlardan (K^+ , Ag^+ , Cu^+ ...), iki değerli katyonlara (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} ,...), üç değerli katyonlara (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Y^{3+} ...) ve dört değerlikli katyonlara (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} ...) kadar çeşitlilik gösterirken, ligandlar tipik olarak karboksilatlar, fosfonatlar veya N içeren azolat ligandlar olan; imidazolatlar, pirazolatlar, triazolatlar, tetrazolatlar ve hatta pentazolatlardır (Mehek ve ark., 2021). Modüler bir sentetik yaklaşımla, bu temel yapı

birimleri ayarlanabilir bir oran ve dağılımla kafese dahil edilebilir, bu da mikrodan mezo bölgeye kadar değişen gözenek boyutlarına sahip MOF'lara yol açar.



Şekil 3.1. Metal organik kafes oluşumu

MOF'lar, koordinasyon polimerlerinin bir alt sınıfıdır. MOF'lar, sıcaklık ve basınç gibi dış uyaranlara bağlı olarak yapısal değişikliklere duyarlı dinamik sistemlerdir ve kristal olmayabilirler.

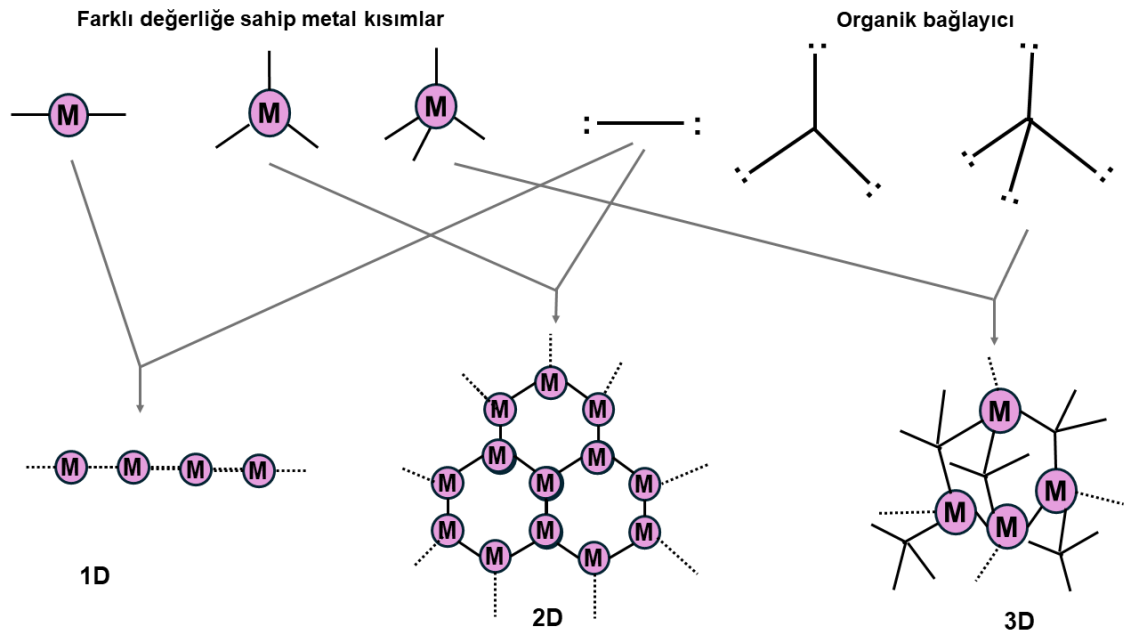
Geometrilere, oktahedronlar (6 nokta), trigonal prizmalar (5 nokta), kare çarklar (4 nokta) ve üçgenler (3 nokta) dahil olmak üzere farklı yapılarla olabilir. Farklı bir kompleks metal iyonu ile bağlantılı köprü ligandları ditopik, tritopik, tetratopik ve multitopik organik ligandlar olabilir (Yusuf ve ark., 2022). Genişletilmiş polimerik veya oligomerik yapılar, belirli SBU metal düğümlerinin ve organik ligandların kullanımından kaynaklanabilir (Şekil 3.2).

MOF'lardaki açık kafesler, bu di-, tri-, tetra- azot içeren ligandların inşası ve katyonik kafeslerin bir araya getirilmesi ile sentezlenebilir. Karboksilatlar gibi ligandların dahil edilmesiyle, SBU'lar olarak da adlandırılan M-O-C küme oluşumu nedeniyle kafes daha sağlam ve sert hale gelebilir. Bu kümeler, yüksek gözenekliliğe sahip genişletilmiş kafesler oluşmasına imkan veren SBU'ların önemini göstermektedir. Gözenek boyutu, organik ligandların boyutunu değiştirerek ayarlanabilir (Yusuf ve ark., 2022).

SBU'ların polinükleer karakteri, MOF yapılarının kafesi içinde sert, güçlü bir yapı birimine sahip olmasına izin verir. Bir MOF içine birden fazla inorganik metal SBU ve birden fazla organik ligand dahil edilebilir, bunlara heterojen MOF'lar denir. Bu SBU alt birimleri, gözenekli bir malzemenin topolojisini belirlemek için kritik olarak kabul edilir.

MOF'ların yapılarının ve özelliklerinin her uygulamanın ihtiyaçlarına göre ayarlanabilmesi için gözeneklerin boyutunu ve şeklini, ağ topolojisini ve yüzey alanlarını

ayarlamak mümkün hale gelmiştir. Metal düğümler ve organik ligandlar arasındaki koordinasyon bağları, kristal mühendisliği ile öngörülebilir bir yapının oluşmasını sağlar. Kristal mühendisliği ilkeleri açısından istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni MOF'ların tasarlanmış sentezi, üç boyutlu düzenleme içindeki moleküler ve/veya moleküller arası etkileşimlerin anlaşılmasını gerektirir (Raptopoulou, 2021). Genel olarak, MOF'lar inorganik zeolitler, mezogözenekli silika ve gözenekli karbon gibi diğer gözenekli malzemelerin sahip olmadığı modifiye edilebilir özelliklere sahiptir.



Şekil 3.2. Bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) MOF'ların farklı metal ve ligandlar ile oluşumları

3.1. MOF'ların Tarihsel Gelişimi

Tomic (1965) ilk olarak günümüzde MOF olarak adlandırılan metal-organik polimerlere veya supramoleküler yapılara sahip malzemeleri tanıtmıştır (Tomic, 1965); ancak "MOF" terimi 1995 yılında Yaghi ve arkadaşları tarafından yaygınlaştırılmıştır (Yaghi ve ark., 1995). MOF sentezinin temel amacı, organik ligandları ayrıştırmadan benzersiz inorganik yapı taşları üreten bir sentez koşulu elde etmektir ve MOF'ların modern sentez teknolojileri ile, geniş iç yüzey alanlarına sahip gözenekli malzemeleri oluşturmaktır. MOF'ların sürekli gelişmesiyle birlikte hazırlama süreci de sürekli güncellenmektedir. Metal iyonu/kümesi ve organik ligand kombinasyonu değiştirilerek çok sayıda MOF malzemesi elde edilebilir. Ayrıca, organik ligandların modifiye edilmesi

veya çeşitli fonksiyonlara sahip organik fonksiyonel grupların aşılınması, istenen yüzey alanını ve özel yapıyı elde etmek için başka bir yöntemdir.

Yaghi'nin grubu ilk kez, 1,3,5-Benzentrikarboksilik asit (BTC) ve Co ile sentezlenen iki boyutlu ve kararlı bir yapı olan MOF adlı sinerjik bir kompozit sunmuştur (Yaghi ve ark., 1995). Bundan sonra, MOF-1, MOF-2 ve buna dayalı olarak yapılan diğer MOF türleri şaşırtıcı bir hızla gelişmiştir. 1999 yılında Yaghi'nin grubu tereftalik asit (1,4-BDC) ve Zn metalinden oluşan MOF sentezleyerek üç boyutlu yapıya sahip MOF-5'i elde etmiştir ve MOF malzemelerinin kristal mikro gözenekten kristal mezo gözeneğe dönüşümünü gerçekleştirmiştir (Li ve ark., 1999). Bu çalışma MOF araştırma sürecinin dönüm noktası olarak kabul edilmiştir. Lavoisier Enstitüsü Malzemeleri (MIL) serisi özellikle Fransa'daki Ferey'in grubu tarafından bir araya getirilen devasa gözenek ve spesifik yüzey alanlarıyla ünlü malzemelerdir. MIL-53'ün 2002'deki keşfi en temsili MIL olarak kabul edilmiştir ve solvotermal/hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır (Serre ve ark., 2002). Yapısı sonsuz uzatılabilir zincirler ve tereftalik asit (H_2BDC) çapraz bağlanması ile oluşturulmuştur.

Yaghi'nin ekibi tarafından 2006 yılında sentezlenen ikinci yeni MOF serisi zeolitik imidazolat kafes (ZIF'ler) olarak adlandırılan grup olmuştur. Burada, ZIF'deki tüm tetrahedral atomlar geçiş metalleriydi ve tüm köprü atomları imidazolat (IM) birimleriydi (Park ve ark., 2006). ZIF, sadece MOF'ların ve zeolitin özelliklerini birleştirmekle kalmayıp aynı zamanda mükemmel yüksek termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu için sonraki iki yıl içinde hızla zenginleştirilmiş ve geliştirilmiştir.

Oslo Üniversitesi (UiO), Lillerud'un ekibi tarafından sentezlenen, zirkonyum (Zr) bazlı MOF bu sınıfın yeni ve önemli bir üyesi olmuştur. 2008 yılında rapor edilen UiO-66, en klasik UiO temsili malzemelerinden olmuştur. UiO-66, güçlü asit ve güçlü alkali koşullarında termal kararlılığı ve yapısal bütünlüğü nedeniyle o zamanın en kararlı MOF malzemeleri olarak tanımlanmıştır (Cavka ve ark., 2008).

Sonuç olarak, Cu^{2+} , Zr^{4+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} gibi farklı metal iyonlarının farklı koordinasyon geometrileri ile karboksilik asit bileşikleri ve azot içeren heterosiklik bileşikler gibi farklı organik ligandlarla birleştirilmesiyle farklı yapılara, gözenek boyutuna ve gözenek kanallarının özelliklerine sahip sınırsız sayıda MOF sentezlenmiştir ve sentezlenmeye devam edilmektedir. Şimdiye kadar, çeşitli bileşimlere ve işlevlere sahip MOF'ların sayısı 20 000'i aşmıştır.

3.2. MOF Sentez Yöntemleri

Çeşitli uygulamalar için MOF üretiminin temel amacı, organik ligand bozulmadan farklı inorganik yapı taşları ile sonuçlanacak optimum sentez koşullarını belirlemektir, aynı zamanda kristalleşme kinetiği ise istenen fazın çekirdeklenmesine ve büyümesine izin verecek şekilde uygun olmalıdır.

MOF'ların sentezi, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, kullanılan çözücü, metal iyonlarının ve organik ligandların doğası, metal kısmın boyutu ve yapısal özellikleri, karşı iyonların varlığı ve çekirdeklenme ve kristal büyümesine yol açması gereken kristalleşmenin kinetiği ile ilgili birçok faktör tarafından belirlenir. Çoğu durumda, MOF'ların sentezi, ligand ve metal tuzu çözeltilerinin karıştırılmasıyla sıvı fazda gerçekleştirilir. Çözücünün seçimi reaktivitesine, çözünürlüğüne ve redoks potansiyeline dayanır. Çözücü ayrıca her bir reaksiyon için termodinamik ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Bazı durumlarda, tek kristal büyümesinde zorluklarla karşılaşılmasına rağmen katı hal sentetik yöntemleri kullanılır. Reaksiyon çözeltilisinin yavaş buharlaştırılması MOF kristallerini büyütmek için çok sık kullanılmıştır.

Çoğu durumda, MOF'lar yüksek sıcaklık ve basınçta solvo(hidro)termal koşullar altında sentezlenir. Bu, MOF'ların hazırlanması için 'klasik' yöntemdir. Solvothermal reaksiyonlar kapalı kaplarda otojen basınçta çözücünün kaynama noktasının üzerinde gerçekleşirken, solvothermal olmayan reaksiyonlar oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasının altında gerçekleşir.

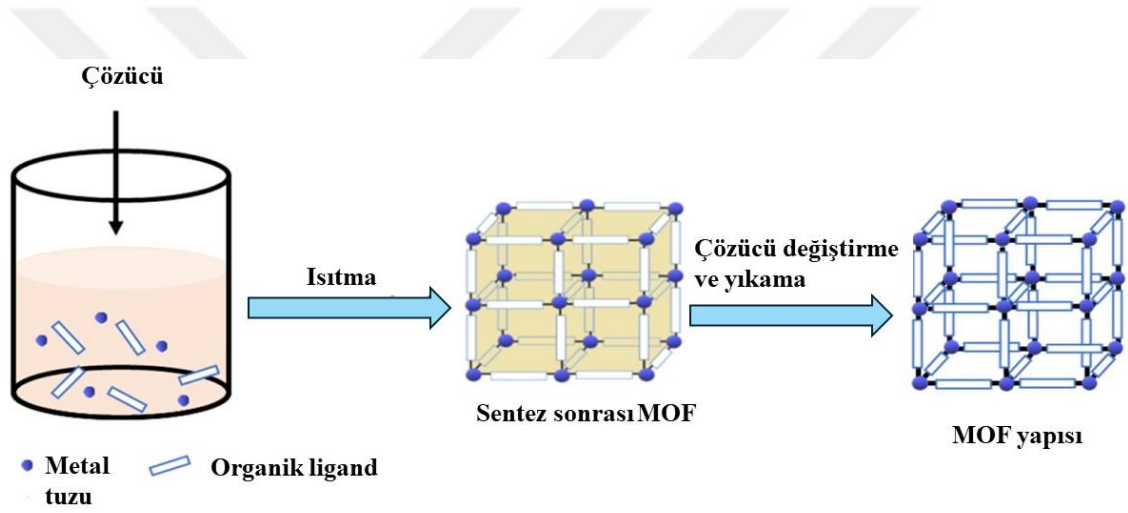
Son yıllarda mekanokimyasal, elektrokimyasal, mikrodalga ve sono-kimyasal yöntemler gibi diğer alternatif sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler düşük maliyetlidir, daha hızlıdır ve daha temiz ürünler verir.

3.2.1. Solvothermal/hidrotermal sentez

Solvothermal reaksiyonlar otojen basınç altında çözücünün kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlar olup, oda sıcaklığının altında ve ortam basıncı aralığında gerçekleşen süreçler ise solvothermal olmayan reaksiyonlar olarak bilinmektedir (Şekil 3.3). Bu tür bir yöntemde, çözücü içindeki metal tuzu ve organik ligand karışımı teflon kaplı bir kapta tutulur ve daha sonra 50-230°C aralığındaki bir sıcaklıkta ısıtılır. Bu yöntemde genellikle asetonitril, aseton, dietil formamid, dimetil

formamid, etil alkol, metil alkol, su veya bunların karışımları gibi polar çözücüler kullanılır. Bu işlemde kullanılan çözücü su ise, bunun bir hidrotermal yöntem olarak bilindiğini belirtmek gerekir. Bu yöntem aynı zamanda doğrudan çökeltme reaksiyonu olarak da bilinir. Burada, reaksiyon sıcaklığının ürünün morfolojisini etkilediği ve kinetik olarak inert iyonlar kullanıldığında sıcaklıktaki bir artışın bağ oluşumunu kolaylaştırabileceği dikkat çekmektedir.

Bu yöntem, hızlı reaksiyon kinetiği nedeniyle yüksek kristallik, küçük boyut dağılımı ve yüksek faz saflığına sahip homojen MOF partikülleri üretebilme avantajlarına sahiptir. MOF geliştirmede öncü olan Yaghi grubu, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'nun N,N'-dietilformamid (DEF) çözeltisini ve BDC'nin asit formunu kapalı bir kapta ısıtarak (85 ~ 105°C) %90 verimle kristal MOF-5 sentezlemiştir (Eddaoudi ve ark., 2002).



Şekil 3.3. MOF'ların solvotermal sentezi (Kumar ve ark., 2020)

Solvotermal sentezin önemli avantajları olmasına rağmen, çevre üzerinde tehlikeli etkileri olan çözücülerin kullanımı, pahalı paslanmaz çelik otoklavların ve Teflon reaktörlerin kullanımı, sınırlı seri üretim olanakları ve ürün temizlemedeki zorluklar gibi çeşitli dezavantajları vardır.

3.2.2. Mekano-kimyasal sentez

Mekano-kimyasal sentez yöntemi, çeşitli özellikleri nedeniyle geleneksel olmayan bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Öncelikle bu yöntem, kimyasal dönüşümün eşlik ettiği mekanik etki yoluyla molekül içi bağların parçalanmasını içerir. Yöntem, oda sıcaklığında bilyalı değirmen vasıtasıyla veya elle öğütülerek gerçekleştirilir ve çözücüsüz koşullar altında gerçekleşme kabiliyeti nedeniyle doğa dostu olarak kabul

edilir. Bu yöntem, yeşil kimyanın 12 ilkesinden 1 ilkesine, yani daha az tehlikeli kimyasal kullanılarak sentez yapmaya uymaktadır. Ayrıca, burada 10-60 dakika içinde yüksek kantitatif verim de elde edilmektedir. Böylece, yöntemin avantajlı bir teknik olduğu kanıtlanmıştır.

ZIF'ler (Beldon ve ark., 2010), MOF-5 (Prochowicz ve ark., 2015), MIL-100 (Pilloni ve ark., 2015), MOF-74 (Julien ve ark., 2016), HKUST-1 ve UiO-66 (Užarević ve ark., 2016) dahil olmak üzere çeşitli tipik MOF'ların mekano-kimyasal sentezleri gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yaklaşımlarla hazırlananlarla karşılaştırılabilir spesifik yüzey alanlarına sahip yüksek kaliteli MOF'lar, bilyalı öğütme ile kantitatif verimlerde üretilebilmiştir (Beamish-Cook ve ark., 2021).

Mekanokimyasal reaksiyonların altında yatan mekanizmaların anlaşılması hala sınırlıdır. Reaksiyon kinetiği veya sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisi gibi reaktivitenin temel yönleri büyük ölçüde keşfedilmemiştir (Beamish-Cook ve ark., 2021).

3.2.3. Mikrodalga sentezi

Bu yöntemde, reaksiyonu gerçekleştirmek için enerji kaynağı gereklidir ve bu mikrodalga radyasyonu (MW) ile elde edilir. Mikrodalga fırınlar, reaksiyon sırasında sıcaklık ve basıncı düzenler, bu da kolayca izlenebilir ve böylece reaksiyon koşullarının çok hassas bir şekilde kontrol edilmesi mümkün olur (Li ve ark., 2019). Bu yöntem kullanılarak çok sayıda MOF oluşturulmuştur. MW destekli yöntemle MOF sentezinin amacı, kristalleşmeyi hızlandırmak ve ürünün saflığını iyileştirmektir. Ayrıca polimorfların yanı sıra nano ölçekli ürünleri sentezlemek için de kullanılmaktadır. MW destekli sentezin temeli, hareketli elektrik yükünün elektromanyetik dalgalarla etkileşimidir (Klinowski ve ark., 2011).

Yük, polar çözücü molekülleri veya iyonları üzerinde bulunur. Bu süreçte, uygun çözücü sisteminde oluşturulan substrat karışımı, mikrodalga ünitesine yerleştirilmeden önce Teflon kaba taşınır ve ardından belirli bir sıcaklıkta yeterli süre ısıtılır. Çözeltide bulunan polar moleküller elektromanyetik alanda kendilerini hizalama eğilimindedir; böylece moleküllerin yönü kalıcı olarak değiştirilir. Ayrıca, uygun frekans uygulandığında, kinetik enerjinin ve sistemin sıcaklığının artmasına bağlı olarak moleküler çarpışmalar meydana gelir.

Radyasyon ve polar moleküller arasındaki bu tür doğrudan etkileşim nedeniyle, bu yöntem çok dinamik bir ısıtma yöntemi gösterir. MW destekli sentezin MOF'ların

sentezi için kullanılan geleneksel elektrikli ısıtmadan daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir (Taylor-Pashow ve ark., 2009).

MOF'ların MW destekli sentezinin geliştirilmesindeki etkileyici ilerlemeye rağmen, MW alanındaki reaktör mühendisliği eksikliği, MW tekniğinin MOF üretimine uygulanmasını hala engellemektedir. Çoğu çalışma, MW reaktörleri içindeki güç yoğunluğu dağılımını ve yerel aşırı ısınmayı dikkate almadan reaktant çözeltisi için ısı kaynağı olarak MW'leri kullanmıştır. Bununla birlikte, rezonans güç dağılımının bir sonucu olarak MW ışınlaması altında reaktantların yığın sıvısında yerel aşırı ısınma bölgeleri (sıcak noktalar) oluşur, ve konveksiyon sıcaklığı sıvının tüm hacmi boyunca eşitleyememesi bu yöntemin bir dezavantajdır (Cherbański ve Rudniak, 2013).

3.2.3. Elektrokimyasal sentez

Genellikle endüstriyel ölçekte MOF tozları bu yöntemle sentezlenir. BASF'deki araştırmacılar MOF'ları ilk kez elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir (Mueller ve ark., 2011). Organik ligand olarak H_3BTC ve H_2BDC ile katot olarak Mg, Co, Cu ve Zn kullanarak birkaç MOF sentezlemişlerdir. Burada, metal tuzları yerine, metal iyonları (anodik çözünme yoluyla sürekli olarak sağlanan) iletken tuz içeren reaksiyon ortamında çözünmüş organik ligandlarla reaksiyona girmektedir. Katot üzerinde metal birikimi polar protik çözücüler kullanılarak önlenabilir ancak bu süreçte hidrojen gazı açığa çıkar. İyonik sıvılar içeren MOF'lar da bu yolla sentezlenmiştir (Joseph ve ark., 2021).

Elektrokimyasal yöntemler, geleneksel yöntemlere göre hafif reaksiyon koşulları, basit çalışma ve basit temizleme işlemleri gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bu arada, metal iyonları anodik oksidasyon ile yerinde üretilebilir, bu da nitratlar (metal tuzlarından) gibi sorunlu anyonların kullanımını önler (Yang ve ark., 2015). HKUST-1 metal iyon kaynağı olarak metal tuzları kullanılmadan bakır bir ağ üzerinde elektrokimyasal olarak ince katmanları sentezlenmiştir (Van Assche ve ark., 2012). Bu ve bunun gibi birçok çalışmada, MOF'ların elektrokimyasal olarak sentezlenmesi bildirilmiştir.

3.2.4. Sonokimyasal sentez

Sonokimyasal sentez, ultrason kaynaklı kavitasyona, yani kimyasal reaksiyonları indüklemek için kabarcıkların oluşmasına, büyümesine ve çökmesine dayanır (Xu ve ark., 2013). Bu teknikte, reaksiyon karışımı 20 kHz ila 10 MHz arasında yüksek enerjili

ultrason radyasyonu altında tutulur. Bu yöntemin MOF sentezi için hızlı ve çevre dostu olduğu düşünülmektedir. Bu yöntemi kullanmanın temel amacı, farklı, hızlı, enerji tasarruflu ve oda sıcaklığında uygulanabilir bir prosedür geliştirmektir. Kullanılan ultrason radyasyonunun dalga boyu moleküllerden çok daha yüksek olmasına rağmen, moleküllerin ve ultrason radyasyonunun doğrudan arayüzü nedeniyle meydana gelen herhangi bir kimyasal reaksiyon yoktur. Ancak düşük basınç koşulları altında, bu radyasyonlar sıvılarla etkileşime girerek, kullanılan çözücülerin buhar basıncının altında bir basınç düşüşü nedeniyle küçük kabarcıklar/boşluklar oluşmasına neden olur. Çözünen buharın bir kabarcığın hacmine difüzyonu nedeniyle, alternatif bir basınç korunur ve bu alternatif basıncın etkisi altında, kabarcık büyür ve maksimum boyutuna ulaşır, bu da oldukça kararsız ve çalkantılı hale gelir (Vaitsis ve ark., 2020). Bu süreçte, son derece yüksek basınç (~1.000 bar) ve yüksek sıcaklık (~5.000 K) ile yüksek enerji açığa çıkar.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

MOF malzemelerinin sentezlenmesi tarihsel olarak çok eskiye dayanmamaktadır. Bu malzemelerin farklı alanlardaki uygulama alanları araştırılmış ve sudan kirletici gidermek için adsorbent olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Sudan boya adsorpsiyonu için yapılan ilk çalışma Hague ve ark. (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan sonra günümüze kadar yapılan MOF ile boya giderim çalışmalarının bazıları aşağıda özetlenmektedir.

Hague ve ark. (2010), MIL-101 (Cr) ve MIL-53 (Cr) sentezlemişler ve bu malzemelerin zararlı bir anyonik boya olan metil turuncusu (MO) boyasının adsorpsiyon giderim performanslarını incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında MIL-101'in daha yüksek kapasitesinin olduğunu bulmuşlardır. Kinetik model çalışmaları sonucunda sözde ikinci derece modele daha uygun olduğunu, termodinamik çalışmalar ile de MO boyasının MIL-101 ile yapılan gideriminin kendiliğinden olduğunu kanıtlamışlardır.

Lin ve ark. (2014), bakır-benzentrikarboksilat ile oluşturulan bir MOF kullanılarak sulu çözeltiden metilen mavisinin (MB) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. HKUST-1 olarak da bilinen Cu-BTC sentezi gerçekleştirmişler ve kinetik, izoterm modeller ve termodinamik parametreleri analiz etmişlerdir. DeneySEL izoterm verileri Langmuir izoterminin MB adsorpsiyonu için daha iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Termodinamik parametreler Gibbs serbest enerji fonksiyonu ile hesaplanmış ve adsorpsiyon sürecinin gelişigüzel ve ekzotermik olduğunu doğrulamışlardır. Cu-BTC adsorbentinin etanol ile yıkandıktan sonra kolayca geri kazanımının mümkün olduğunu bildirmişlerdir. Lin ve ark. yaptıkları çalışmalarında, Cu-BTC malzemelerinin MB boyası içeren atık su arıtımı için potansiyel bir adsorbent olduğunu göstermişlerdir.

Lv ve ark. (2015), çalışmalarında yeni bir Zr(IV)-bazlı MOF'u (BUT-30) solvotermal olarak sentezlemişler ve boya adsorpsiyonları için kullanılabilirliğini araştırmışlardır. BUT-30 için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanını $3940,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğunu bulmuşlardır. BUT-30 kullanarak metanolden 13 farklı boyanın adsorpsiyonunu test etmişlerdir. BUT-30'un sadece rodamin B gibi katyonik boyalara karşı adsorpsiyon yeteneği gösterdiği, asit fuksin gibi anyonik boyalara karşı göstermediğini bulmuşlardır. Ayrıca, belirgin şekilde farklı UV adsorpsiyonlarına sahip iki farklı boya olan anyonik tartrazin ve katyonik metil viyole, BUT-30 tarafından metanolden adsorpsiyonunu

gerçekleştirmek için kullanmışlardır. Sonuçlarında, metil viyolenin neredeyse tamamen adsorbe edildiğini, tartrazinin ise değişmeden kaldığını ortaya koymuşlardır.

Roushani ve ark. (2016), TMU-16 ve TMU-16-NH₂ olarak bilinen iki izoretiküler nanogözenekli Zn(II)-MOF kullanarak, anyonik boyaların giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyonun izotermi, termodinamik ve kinetik parametrelerini incelemişler ve ayrıca boya adsorpsiyonu üzerinde etkili faktörlerin optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Termodinamik ve kinetik sonuçlar, iki MOF üzerindeki adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve sözde ikinci dereceden olduğunu ve TMU-16-NH₂'nin, boyalar ve amin grupları arasında hidrojen bağı oluşturmaması nedeniyle TMU-16'ya göre daha yüksek giderim verimi gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon mekanizmasını elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleri ile açıklamışlardır. Araştırmacılar TMU-16 ve TMU-16-NH₂ için yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yapılarının kararlılığı nedeniyle, kirlenmiş sudaki zararlı boyaları gidermek için adsorbent olarak kullanılabilirliğini kanıtlamışlardır.

Qui ve ark. (2017), asetik asit ile muamele edilmiş UiO-66 sentezleyerek anyonik ve katyonik boyaların adsorpsiyon ile giderim performanslarını incelemişlerdir. Elde edilen asetik asitle muamele edilmiş UiO-66'nın daha düzenli oktahedral yapıya ve 892-1090 m² g⁻¹ yüzey alanlarına sahip olduğunu görmüşlerdir. Anyonik boyalar (MO ve Kongo kırmızısı (CR)) ve katyonik boyaların (MB ve rodamin B (RhB)) UiO-66'nın üzerinde seçici boya adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Asitle muamele edilen UiO-66'nın, MO ve MB adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 84,8 ve 13,2 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Bununla birlikte, asit olmadan hazırlanan UiO-66 hem anyonik boya MO (70,4 mg g⁻¹) hem de katyonik boya MB (67,5 mg g⁻¹) için benzer adsorpsiyon sonuçları gösterdiğini bulmuşlardır. Adsorpsiyon mekanizması, asitle muamele edilmiş UiO-66'nın zeta potansiyelini test ederek incelemişlerdir ve daha pozitif zeta potansiyeline sahip UiO-66'nın anyonik boyaların adsorpsiyonu için daha verimli olduğunu belirtmişlerdir.

Ghosh ve ark. (2020), kalay metal-organik kafesi [Sn(II)-BDC MOF], çevreye zarar vermeyen koşullarda hidrotermal sentez ile sentezlemişlerdir. Malzeme, Kongo kırmızısı (CR), Eriokrom siyah T (EBT), Eosin sarısı (EY) gibi toksik anyonik boyaların sulu çözeltiden tercihlili ve etkili bir şekilde uzaklaştırılması için test etmişlerdir. Adsorpsiyonun, ikinci dereceden kinetik model ile daha iyi uyumlu olduğunu, sürecin ağırlıklı olarak kemisorpsiyon olduğunu göstermişlerdir. Üç anyonik boya (CR, EBT ve EY) için maksimum adsorpsiyon kapasitesini (q_m) sırasıyla 95,2 mg g⁻¹, 125 mg g⁻¹ ve

208,3 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, üç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra adsorpsiyon verimliliğinin halen %86'sının korunduğunu ve sentezlenen malzemenin yeniden kullanılabilirliğini göstermişlerdir.

Al Sharabati ve Sabouni (2020), katyonik boya olan Malahit Yeşili (MG) ve anyonik boya olan MO'nun MIL-53(Al) üzerine adsorpsiyon sürecini çeşitli deneysel parametreler kullanarak incelemişlerdir. Deneysel sonuçlarında, MIL-53(Al)'nin her iki boya türüne de %95'in üzerinde yüksek giderim verimliliği ile hızlı bir şekilde bağlanabildiğini ortaya koymuşlardır. Hem tek hem de ikili boya sistemlerinde kullanılan tüm modeller arasında sözde ikinci dereceden modelin her iki boya için de en iyi uyuma sahip olduğunu göstermişlerdir. İzoterm verilerinin her iki boya için de Freundlich izotermi ile iyi bir uyum içinde olduğunu bulmuşlardır. Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropideki değişim üzerine termodinamik çalışmalar gerçekleştirmişler ve her iki boya türü için malzemelerin yeniden kullanılabilirliğine de bakılmış ve adsorpsiyon kapasitesinde neredeyse hiç azalma olmadan dört döngü adsorpsiyon-desorpsiyon için kullanılabilirliğini göstermişlerdir.

Nazir ve ark. (2022), yeni bir bimetalik (ZIF-8@ZIF-67) zeolitik imidazolat kafesi (ZIF) oda sıcaklığında sentezlemişlerdir. Tek metalik MOF'larla (ZIF-67 ve ZIF-8) karşılaştırdıklarında, ZIF-8@ZIF-67'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştiğini bulmuşlardır. Buna göre, ZIF-8@ZIF-67'yi potansiyel olarak rodamin B'nin sudan uzaklaştırılması için analiz etmişler ve elde ettikleri sonuçları da tek metalli MOF'ların (ZIF-67 ve ZIF-8) verimliliği ile karşılaştırmışlar. İzoterm sonuçlarının Langmuir modele uyduğunu bulmuşlardır. Ortalama serbest enerji (E) değerlerini ZIF-67, ZIF-8 ve ZIF-8@ZIF-67 için sırasıyla 0,551, 0,576 ve 0,532 kJ mol⁻¹ olarak hesaplamışlar ve adsorpsiyon sürecinde kemisorpsiyonun baskın olduğunu ortaya koymuşlardır. Langmuir modeli ile öngörülen q_{max} (143,26 mg g⁻¹), ZIF-8 (56,40 mg g⁻¹) ve ZIF-67 (81,63 mg g⁻¹) ile karşılaştırıldığında bu değer nispeten daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, bimetalik MOF'ların yeniden kullanılabilirliğini dört rejenerasyon döngüsü için test etmişler ve sonuçlarında verimliliğin sadece %8 ±1 azaldığını görmüşlerdir.

Ahmadijokani ve ark. (2020), UiO-66 kullanarak tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan metil kırmızısı (MR), MO, MG ve MB içeren dört kirletici boyanın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorbentin su, kloroform ve dimetilformamid (DMF) içindeki yapısal kararlılığı, kimyasal kararlılıklarını anlamak için bir yıl süreyle incelenmiştir. UiO-66 kristal yapısının su ve kloroformda değişmeden kaldığını, DMF'de UiO-66'nın XRD desenlerinde sadece küçük bir değişiklik gösterdiğini bulmuşlardır.

UiO-66'nın anyonik MR (384 mg g^{-1}) ve MO (454 mg g^{-1}) boyaarı için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini, özellikle düşük pH değerlerinde katyonik MG (133 mg g^{-1}) ve MB (370 mg g^{-1}) boyalarından biraz daha yüksek bulmuşlardır. Adsorpsiyon sonuçları sözde ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Ayrıca MR, MO ve MB adsorpsiyon izotermi Langmuir modeliyle eşleşirken, MG izotermi Freundlich modeliyle uyumlu bulunmuştur.

Delpiano ve ark. (2021), demir bazlı bir MOF (Fe-BTC) kullanarak, alizarin red S (ARS) ve MG boyaarının sudan uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Çalışılan boyaar ve Fe-BTC ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları neticesinde optimum verimi pH 4'te elde etmişlerdir. Bu pH değerinde ve 298 K sıcaklıkta, sözde ikinci dereceden kinetik modele uyan adsorpsiyonda ARS ve MG için sırasıyla k değerlerini $4,29 \times 10^{-3}$ ve $3,98 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyon Langmuir modeline uyum göstermiş ve K_L değerlerini 80 mg g^{-1} (ARS) ve 177 mg g^{-1} (MG), maksimum adsorpsiyon kapasitelerini ise $9,30 \times 10^3 \text{ L mg}^{-1}$ (ARS) ve $51,56 \times 10^3 \text{ L mg}^{-1}$ (MG) olarak hesaplamışlardır.

Boya adsorpsiyonu için MOF kullanarak yapılan bazı çalışmalar yukarıda özetlendiği gibidir. MOF'lar sudan boya dışında başka kirleticileri gidermek için de kullanılmıştır. Bu kirleticilerden biri de antibiyotiklerdir. Özellikle son yıllarda sudan antibiyotik gidermede MOF'lar adsorbent olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Bayazit ve ark. (2017), MIL-101'i hidrotermal yöntemle hazırlamışlar ve Fe_3O_4 ile birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak manyetik özellik kazandırmışlardır. Sipprofloksasinin MIL-101/ Fe_3O_4 tarafından uzaklaştırılmasını etkileyebilecek farklı adsorpsiyon değişkenlerinin yanı sıra adsorbent miktarı, başlangıç sipprofloksasin konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve temas süresinin etkisini araştırmışlardır. Doğrusal olmayan Langmuir ve Freundlich izotermi deneyisel verilere uygulamışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasite değerinin 298 K'de $63,28 \text{ mg g}^{-1}$ ve 313 K'de $22,93 \text{ mg g}^{-1}$ olduğunu ve artan çözelti sıcaklığının adsorpsiyon verimini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir, bu da adsorpsiyonun ekzotermik doğasını göstermiştir. Adsorpsiyonu kinetik olarak incelemişler ve sözde ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiğini bulmuşlardır. Sipprofloksasinin MIL-101/ Fe_3O_4 'ten desorpsiyonu üç farklı çözelti kullanılarak incelenmiş ve sonuçlarda fosfat tamponlu çözeltinin en etkili desorpsiyon çözeltisi olduğunu bulmuşlardır.

Gadipelly ve ark. (2018), MOF-5 kullanılarak siprofloksasinin sulu fazdan adsorpsiyonunu rapor etmişlerdir. Maksimum siprofloksasin adsorpsiyonunun pH 5,5-6'da olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci dereceden kinetik modeli (doğrusallaştırılmış model) takip etmiş ve farmasötik bileşiklerin giderilmesi için geleneksel olarak kullanılan aktif kömür ile karşılaştırıldığında MOF-5'in çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve Sips izoterm modellerine iyi bir şekilde uyduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon işlemini gerçek farmasötik atık suya uygulamışlar ve tatmin edici sonuçlar elde etmişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını, farmasötik bileşiklerin ve MOF-5 yüzeyinin elektrostatik etkileşimleri ile açıklamışlardır.

Luo ve ark. (2024), bimetalik ZIF partikülleri yerinde sentez süreci yoluyla kitosan (CS) boncuklara ekleyerek ZnCo-ZIF@CS boncukları oluşturmuşlar ve bu malzemeler ile siprofloksasini seçici olarak uzaklaştırmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 348,90 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Çalışmalarında, ZnCo-ZIF@CS'nin çeşitli gerçek su örneklerinde de verimli bir performans sergilediğini ve mükemmel parazit önleme ve geri dönüşüm yeteneği gösterdiğini bildirmişlerdir (9 döngüden sonra sadece %12,74'lük bir azalma olmuştur). Hidrojen bağı, kompleksleşme, elektrostatik çekim ve π - π etkileşimlerinin siprofloksasin adsorpsiyonunda etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. pH 9,0-11,0'de iken, π - π ve hidrojen bağı etkileşimlerinin siprofloksasin adsorpsiyonunu domine ettiğini bulmuşlardır.

Dehghan ve ark. (2019), toksik, biyo-birikimli ve kalıcı bir antibiyotik olan siprofloksasinin uzaklaştırılması için ZIF-8, ZIF-67 ve UiO-66 ailelerinden dokuz MOF'un potansiyelini değerlendirmişlerdir. 1375 m² g⁻¹ BET yüzey alanına sahip ZIF-67-SO₄'ün, çalışılan MOF'lar arasında en yüksek siprofloksasin adsorpsiyon verimliliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Matematiksel sorpsiyon modeli, en yüksek siprofloksasin gideriminin (%99,2) adsorbent dozu, pH ve çalkalama süresi sırasıyla 6,82, 832,4 mg L⁻¹ ve 39,95 dakikaya ayarlandığında gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Siprofloksasinin ZIF-67-SO₄ üzerine tek tabaka halinde ve kemisorpsiyonla gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 2537,5 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Termodinamik çalışmaları ile siprofloksasin adsorpsiyonunun spontane ve endotermik olduğunu göstermişlerdir.

Zong ve ark. (2021), zirkonyum metal-organik kafes malzemesi olan PCN-224 sentezlemişler ve bu malzeme ile siprofloksasin antibiyotiğini sudan adsorpsiyonla uzaklaştırmışlardır. Farklı partikül boyutlarında (150 nm, 300 nm, 500 nm ve 6 μ m) bir

dizi PCN-224 hazırlamışlardır. Büyük yüzey alanından ($1616 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) dolayı 300 nm-PCN-224 örneği, siprofloksasin giderimi için en iyi sonucu vermiştir. Siprofloksasin için adsorpsiyon kapasitesini $207,16 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Siprofloksasinin 300 nm partikül boyutundaki PCN-224 ile adsorpsiyonunun, homojen tek katmanlı ve kemisorpsiyon olduğunu bulmuşlardır. Termodinamik çalışmaları ile adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca kinetik modelin sözde ikinci dereceden kinetik modele, izoterm modelin ise Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon çalışmalarıyla, adsorbatların adsorpsiyonunun hidrojen bağı oluşumu, π - π etkileşimleri ve elektrostatik çekim yoluyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. **Moradi ve ark. (2016)**, MIL-100(Fe) ve MOF-235(Fe) metal-organik kafesleri, Fe_3O_4 nanopartikülleri ve demir oksit nanopartiküller yüklenmiş metal-organik kafesleri [$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100(Fe)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-235(Fe)}$] hazırlamışlar ve siprofloksasin giderimi için incelemişlerdir. Sonuçlarında, siprofloksasinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100(Fe)}$ tarafından adsorpsiyon kinetiğinin hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösteren Elovich ve sözde ikinci derece modellerine uyduğunu, diğer adsorbentlere adsorpsiyonunun ise esas olarak fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermişlerdir. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, Langmuir modelinin deneysel verilere en iyi uyumu sağladığını ortaya koymuşlardır. Termodinamik çalışmalarında ise siprofloksasin gideriminin spontane ($\Delta G^\circ = 2,28 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve endotermik ($\Delta H^\circ = 18,39 \text{ kJ mol}^{-1}$) olduğunu göstermişlerdir.

Li ve ark. (2020), MIL-101(Cr)- HSO_3 'ün siprofloksasin (CIP) adsorpsiyon performansını araştırmışlardır ve adsorbent dozajı, temas süresi, pH ve iyonik kuvvetin etkisini incelemişlerdir. MIL-101(Cr)- HSO_3 'ün, adsorbent dozajı $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ve pH 8 olduğunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını göstermişlerdir. pH ve iyonik gücün etkilerinden elde ettikleri gözlemler ile CIP ve MIL-101(Cr)- HSO_3 arasında daha güçlü bir elektrostatik etkileşim olduğunu sonucuna varmışlardır. Sözde ikinci dereceden model, MIL-101(Cr)- HSO_3 'ün adsorpsiyon kinetiği verilerine iyi uyum sağladığını bulmuşlardır. Ayrıca izoterm model çalışmalarında Langmuir modelin sürece en iyi uyduğunu ve siprofloksasinin MIL-101(Cr)- HSO_3 yüzeyine tek katmanlı adsorpsiyonu olduğunu bildirmişlerdir. Langmuir modelinden hesaplanan maksimum CIP adsorpsiyon kapasitesini $564,9 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, kinetik model çalışmaları ile adsorpsiyonun Temkin kinetik modeline uyduğunu bulmuşlardır. Ekledikleri sülfonik asit grubu malzemenin yüzeyini daha negatif yüklü hale getirdiği için siprofloksasinin

adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olduğunu ve daha güçlü elektrostatik etkileşimler yoluyla siprofloksasinin adsorbe olmasına katkı sağladığını göstermişlerdir. **Wei ve ark. (2023)**, atık sularda siprofloksasin giderimi için Fe/Ni-MOF'lerin kullanımını incelemişlerdir. Konsantrasyonun 50 ppm, adsorbent miktarının 30 mg ve sıcaklığın 30 °C olduğu koşullar altında, 5 saat içinde maksimum siprofloksasin adsorpsiyon kapasitesini 232,1 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Maksimum giderim oranı, 10 ppm siprofloksasin çözeltisine 40 mg Fe/Ni-MOF eklendiğinde %94,8 olmuştur. Sözde ikinci dereceden (PSO) kinetik modele göre, R² değerlerinin tümünü 0,99'dan büyük hesaplamışlardır. Adsorpsiyon sonuçlarının esas olarak çözelti pH'sı ve statik elektriğin yanı sıra diğer faktörlerden de etkilendiğini bulmuşlardır. İzoterm model çalışmalarında Freundlich modele en iyi uyum sağladığı ve siprofloksasinin Fe/Ni-MOF'ler tarafından adsorpsiyonunun çok katmanlı adsorpsiyon olduğunu görmüşlerdir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalar için 3 farklı MOF sentezlenmiştir. Bu MOF'lar ZIF-67, MIL-53(Al) ve kobalt katkılı UiO-66 (Co/UiO-66)'dır. ZIF-67 sentezi için 2-metilimidazol (HMIM) (Sigma-Aldrich) ve kobalt nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; %98) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. MIL-53(Al) sentezi için alüminyum nitrat nanohidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (Sigma-Aldrich), 1,4-benzendikarboksilik asit (H_2BDC) (Merck) kullanılmıştır. Co/UiO-66 sentezi için zirkonyum klorür (ZrCl_4) (Sigma-Aldrich), kobalt klorür (CoCl_2) (Sigma-Aldrich) ve H_2BDC (Merck) kullanılmıştır. Her bir MOF sentezi için N,N-dimetilformamid (DMF) (Merck) ve metanol (Merck) kullanılmıştır. Adsorbentlerin pH_{pzc} değerini bulmak için sodyum klorür (Sigma-Aldrich) tercih edilmiştir. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için Sigma-Aldrich'ten satın alınan hidroklorik asit ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Boya olarak indigo karmin (I.C.) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Antibiyotik olarak ise siprofloksasin ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

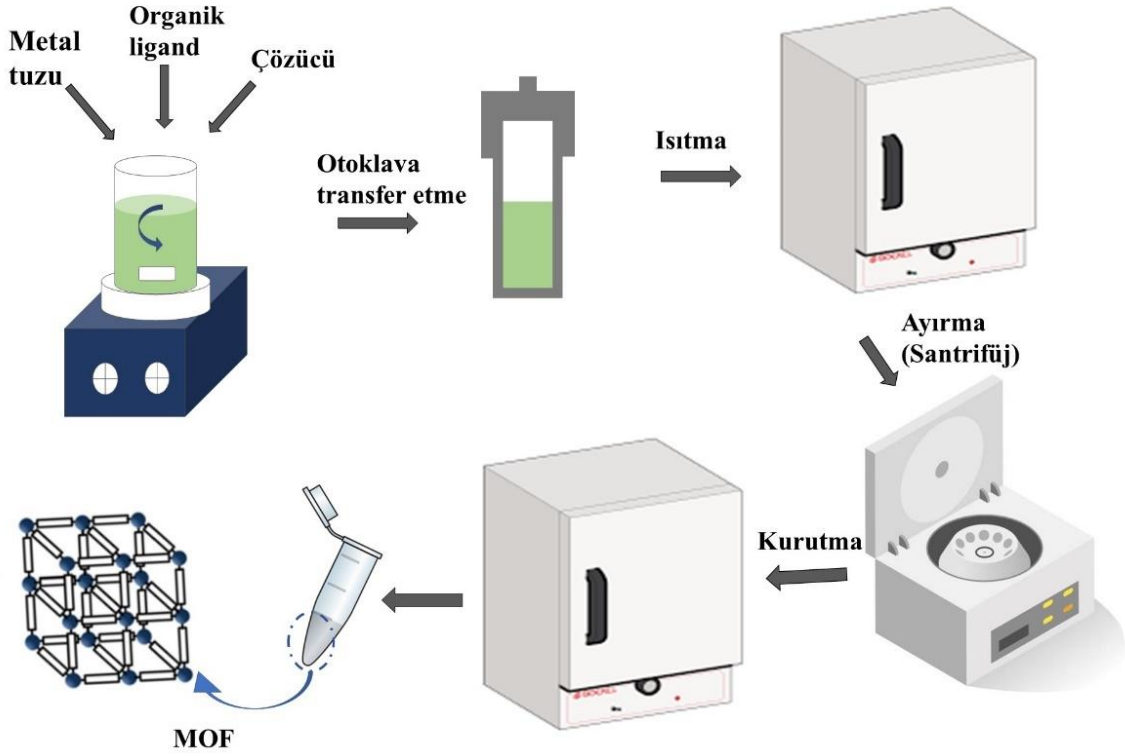
5.2. MIL-53(Al)'nin I.C. Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi

MIL-53(Al) adlı MOF solvothermal yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 5.1). Bu sentez çalışmasını yaparken metal ve ligand oranı sabit tutulmuştur. Sentez koşullarının I.C. boyasını giderim oranlarına bakılarak bir sonraki parametre etkisine geçilmiştir. En son I.C. giderimi için optimum giderim verimine sahip MIL-53(Al) sentezlenmiş ve deneyler bu malzeme ile gerçekleştirilmiştir. Optimum deney koşulu aşağıda yazılmıştır.

İlk olarak, 0,0023 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 0,0023 mol 1,4-benzendikarboksilik asit ayrı ayrı beherlerde 20 ve 25 ml DMF çözücüsünde 15 dakika boyunca çözüldü. Daha sonra çözeltiler birleştirildi ve 15 dakika karıştırıldı. Çözelti paslanmaz çelik içindeki teflon otoklava eklendi ve 24 saat boyunca 120 °C'de tutuldu. Daha sonra elde edilen beyaz çözelti santrifüj edilmiş ve üçer kez DMF ve metanol ile yıkanmıştır. Son olarak, elde edilen MOF 70 °C'de bir gece kurutulmuştur.

Parametre çalışmalarında ilk olarak çözücü etkisi çalışılmıştır. Yukarıdaki sentez koşulunda verildiği gibi metal:ligand oranı sabit tutulmuş çözücü oranları değiştirilmiştir. Dört farklı çözelti oranı seçilmiştir bunlar; 15, 30, 45 ve 60 ml'dir. Metal:ligand:çözücü

molar oranları 1:1:84,6, 1:1:169,2, 1:1:253,8 ve 1:1:338,4 olarak hesaplanmıştır. 120 °C'de 24 saatte deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonucunda elde edilen MIL-53(Al) malzemeleri I.C. gideriminde kullanılmış ve Çizelge 5.1, 5.2, ve 5.3'te verilen giderim ve adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Solvothermal sentez yöntemi

Farklı çözücü miktarının MIL-53(Al) yapısı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini görmek için sentez farklı oranlarda DMF kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk deneyde çözücü etkisi inceleneceği için sıcaklık ve zaman sabit tutulmuştur ve bunların değerleri 120°C ve 24 saat olarak ayarlanmıştır. MIL-53(Al) için en iyi adsorpsiyon oranını gösteren sentez koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 0,5 g L⁻¹ adsorbent miktarı ve 50 mg L⁻¹ I.C. boya çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi %94,6 ile MIL-53(Al) ile 1:1:253,8 molar oranında elde edilmiştir (Çizelge 5.1). Bu nedenle, bir sonraki parametre çalışmaları bu oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen MIL-53(Al) ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları				
Al(III)/BDC/çözücü molar oranları	1:1:84,6	1:1:169,2	1:1:253,8	1:1:338,4
Adsorpsiyon %	57	85,6	94,6	93,9
q_t (mg/g)	56	84	93,4	92

Çözücü etkisi araştırıldıktan sonra, MIL-53(Al) sentezi için sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, deneyler 120, 150 ve 220 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel koşullardan elde edilen MIL-53(Al)'nin I.C. giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek verim %94,6 ile 120 °C'de sentezlenen MIL-53(Al) ile elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki adımlar için sıcaklık değeri 120 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen MIL-53(Al) ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları			
Sıcaklık (°C)	120	150	220
Adsorpsiyon %	94,6	80,1	58,9
q_t (mg/g)	93,4	76,9	54

Son olarak, sentez süresinin MIL-53(Al)'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sentez için 24 saat, 48 saat ve 72 saat seçilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 24 saatte sentezlenen MIL-53(Al) ile elde edilmiş ve %94,6 giderim sağlanmıştır (Çizelge 5.3). Tüm parametrelerin sonuçları verim açısından karşılaştırıldığında, deneysel koşullar şu şekilde belirlenmiştir; metal, ligand ve çözücü molar oranı 1:1:253.8, sıcaklık 120 °C ve sentez süresi 24 saattir.

Çizelge 5.3. Farklı sürelerde sentezlenen MIL-53(Al) ile I.C. boyasının adsorpsiyon sonuçları			
Süre (saat)	24	48	72
Adsorpsiyon %	94,6	89,8	93,2
q_t (mg/g)	93,4	86,1	90,0

5.3. Co/UiO-66'nın I.C. Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi

Co/UiO-66 tek adımlı solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu sentez çalışmasını yaparken metal ve ligand oranı sabit tutulmuştur. Sentez koşullarının I.C. boyasını giderim miktarlarına bakılarak bir sonraki parametre etkisine geçilmiştir. En son

I.C. giderimi için optimum giderim verimine sahip Co/UiO-66 sentezlenmiş ve deneyler bu malzeme ile gerçekleştirilmiştir. Optimum deney koşulu aşağıda anlatıldığı gibi yapılmıştır.

İlk olarak, 3 mmol $ZrCl_4$ ve 3 mmol $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 15 mL DMF'ye eklendi ve 20 dakika boyunca karıştırılmıştır (karışım A). Başka bir beherde, 3 mmol H_2BDC 15 mL DMF'de 20 dakika boyunca çözülmüştür (karışım B). Daha sonra karışım B, karışım A'ya eklenmiş ve 20 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen karışım paslanmaz çelik içindeki teflon otoklava yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca 80 °C'de tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ürün santrifüjleme ile ayrılmış ve üçer kez DMF ve metanol ile yıkanmıştır. Son olarak, MOF tozu 60 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur.

Çizelge 5.4. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen Co/UiO-66 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları

Co/Zr/BDC/çözücü molar oranları	1:1:129	1:1:172	1:1:215	1:1:258
Adsorpsiyon %	81	78	76	77
q _t (mg/g)	270	260	253	256,7

Farklı çözücü miktarının Co/UiO-66'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini görmek için sentez farklı oranlarda DMF kullanılarak gerçekleştirilmiştir, sentez sıcaklığı 120°C ve 24 saattir. Co/UiO-66 için en iyi adsorpsiyon oranını gösteren sentez koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 0,3 g L^{-1} adsorbent miktarı ve 100 mg L^{-1} I.C. boya çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi %81 ile Co/UiO-66 ile 1:1:129 molar oranında elde edilmiştir (Çizelge 5.4). Bu nedenle, bir sonraki parametre çalışmaları bu oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Co/UiO-66 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları

Sıcaklık (°C)	80	120	150
Adsorpsiyon %	96	81	82
q _t (mg/g)	320	270	273

Çözücü etkisi araştırıldıktan sonra, Co/UiO-66 sentezi için sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, deneyler 80, 120 ve 150 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel koşullardan elde edilen Co/UiO-66'nın I.C. giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek verim

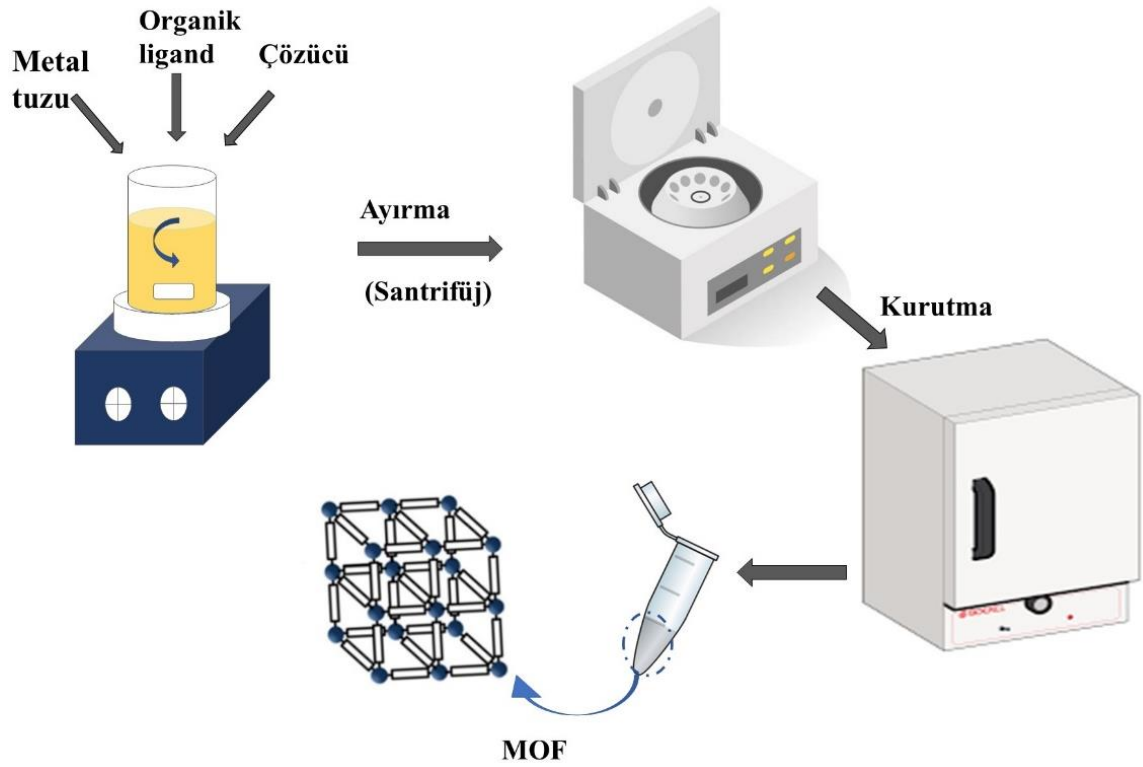
%96 ile 80 °C'de sentezlenen Co/Uio-66 ile elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki adımlarda sıcaklık değeri 80 °C olacaktır.

Çizelge 5.6. Farklı sürelerde sentezlenen Co/Uio-66 ile I.C. boyasının adsorpsiyon sonuçları

Süre (saat)	24	48	72
Adsorpsiyon %	96	74	72
q _t (mg/g)	320	246,7	240

Son olarak, sentez süresinin Co/Uio-66'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sentez için 24 saat, 48 saat ve 72 saat seçilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 24 saatte sentezlenen Co/Uio-66 ile elde edilmiş ve %96 giderim sağlanmıştır (Çizelge 5.6). Tüm parametrelerin sonuçları verim açısından karşılaştırıldığında, deneysel koşullar şu şekilde belirlenmiştir; metal, ligand ve çözücü oranı 1:1:129, sıcaklık 80 °C ve sentez süresi 24 saattir.

5.4. ZIF-67'nin I.C. Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi



Şekil 5.2. Oda sıcaklığı sentez yöntemi

ZIF-67 ile optimum koşullarda I.C. boya giderimi çalışmaları yapmak için ilk hedef en yüksek adsorpsiyon verimine sahip ZIF-67 konfigürasyonunu belirlemektir. Bu amaçla, ZIF-67 çeşitli metal:ligand molar oranları, çözücü oranları ve zaman parametreleri kullanılarak sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında sentez yöntemi kullanılmıştır (Şekil 5.2) ve bu yüzden sentez yaparken sıcaklık parametresi çalışılmamıştır. Optimum sentez koşulu aşağıda yazılmıştır.

0,001 mol kobalt nitrat heksahidrat 25 mL metanol içinde çözülmüştür. Aynı bir beherde, 0,008 mol 2-metilimidazol 25 mL metanol içinde çözülmüştür. İki çözelti karıştırılmış ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen ZIF-67 çözeltisi santrifüjlenmiş, metanol ve etanol ile birkaç kez yıkanmış ve gece boyunca 65°C'de kurutulmuştur.

Başlangıçta, metal:ligand molar oranının etkisi araştırılmıştır. Co:HMIM molar oranları olarak 1:4, 1:6, 1:8 ve 1:10 seçilmiştir. Bu oranlarda elde edilen ZIF-67 malzemeleri ile yapılan I.C. adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Çizelge 5.7'de sunulmuştur. En yüksek giderim oranı ve adsorpsiyon kapasitesi 1:8 (Co:HMIM) oranında sentezlenen malzeme ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, bu oran optimum olarak kabul edilmiş ve sonraki parametre çalışmaları için kullanılmıştır.

Çizelge 5.7. Farklı metal:ligand oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları

Co/HMIM molar oranı	1:4	1:6	1:8	1:10
Adsorpsiyon (%)	52	55	90	59
q_t (mg/g)	187	198	320	212,4

Çizelge 5.8. Farklı metal:ligand:çözücü oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları

Co:HMIM:çözücü molar oranları	1:8:494	1:8:741	1:8:988	1:8:1256	1:8:1482
Adsorpsiyon (%)	78	73	75	90	76
q_t (mg/g)	280,8	262,4	270	320	273,6

İkinci parametre çalışması çözücü oranının etkisidir. Optimum metal:ligand oranı sabit tutularak, sentez sırasında farklı miktarlarda metanol kullanılmıştır. Daha sonra, elde edilen malzemeler kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüş ve optimum çözücü oranı belirlenmiştir. Metal:ligand:metanol molar oranları için adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 5.8'de sunulmuştur. 1:8:1256 oranı ile sentezlenen

malzeme en yüksek adsorpsiyon verimini sergilemiştir; bu nedenle ZIF-67 sentezi için bu oran seçilmiştir.

Çizelge 5.9. Farklı sentez sürelerinde sentezlenen ZIF-67 ile I.C. boyası adsorpsiyon sonuçları

Süre (saat)	24	48	72
Adsorpsiyon (%)	90	82	85
q_t (mg/g)	320	295	306

Son olarak, sentez süresinin etkisi araştırılmış ve bu amaçla 24, 48 ve 72 saatlik koşullar seçilmiştir. ZIF-67 ile farklı sentez sürelerinde elde edilen I.C. adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 5.9'da sunulmuştur. Bu sonuçlara göre, en yüksek verim 24 saatte sentezlenen malzeme ile elde edilmiştir. Bu bulgular ışığında optimum sentez koşulları metal:ligand:çözücü oranı 1:8:1256 ve sentez süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

5.5. MIL-53(Al)'nin Siprofloksasin Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi

Siprofloksasin giderimi için optimum giderim verimine sahip MIL-53(Al) sentezlemek için Bölüm 5.2'de izlenen yöntem kullanılmıştır. Siprofloksasin giderimi için optimum deney koşulu aşağıda yazılmıştır.

İlk olarak, 0,0023 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 30 mL DMF çözeltisinde bir beherde çözülmüş ayrı bir beherde ise 0,0023 mol 1,4-benzendikarboksilik asit 30 ml DMF çözeltisinde çözülmüştür. Daha sonra bu iki çözelti 15 dakika boyunca birbirini içinde karıştırılmıştır. Çözelti paslanmaz çelik teflon otoklava eklenmiş ve 48 saat boyunca 220 °C'de tutulmuştur. Daha sonra elde edilen beyaz çözelti santrifüj edilmiş ve üçer kez DMF ve metanol ile yıkanmıştır. Son olarak, elde edilen MOF 70 °C'de bir gece kurutulmuştur.

Çizelge 5.10. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları

Al(III)/BDC/çözücü molar oranları	1:1:84,6	1:1:169,2	1:1:253,8	1:1:338,4
Adsorpsiyon %	80	78	79	85
q_t (mg/g)	53,3	52	52,7	56,7

Parametre çalışmaları için Bölüm 5.2’de I.C. için kullanılan şartlar seçilmiştir. Bu deney sonucunda elde edilen MIL-53(Al) malzemeleri siprofloksasin gideriminde kullanılmış ve Çizelge 5.10, 5.11 ve 5.12’de verilen giderim ve adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

Farklı çözücü miktarının MIL-53(Al) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini görmek için sentez farklı oranlarda DMF kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 0,3 g L⁻¹ adsorbent miktarı ve 20 mg L⁻¹ siprofloksasin çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi %85 ile MIL-53(Al) ile 1:1:338,4 molar oranında elde edilmiştir (Çizelge 5.10). Bu nedenle, bir sonraki parametre çalışmaları bu oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.11. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları

Sıcaklık (°C)	120	150	220
Adsorpsiyon %	85	80	89
q_t (mg/g)	56,7	53,4	59,3

Çözücü etkisi araştırıldıktan sonra, MIL-53(Al) sentezi için sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, deneyler 120, 150 ve 220 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel koşullardan elde edilen MIL-53(Al)’nin siprofloksasin giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.11’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek verim %89 ile 220 °C’de sentezlenen MIL-53(Al) ile elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki adımlarda sıcaklık değeri 220 °C olacaktır.

Çizelge 5.12. Farklı sürelerde sentezlenen MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları

Süre (saat)	24	48	72
Adsorpsiyon %	89	99	87
q_t (mg/g)	59,3	66	58

Son olarak, sentez süresinin MIL-53(Al) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sentez için 24 saat, 48 saat ve 72 saat seçilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 48 saatte sentezlenen MIL-53(Al) ile elde edilmiş ve %99 giderim sağlanmıştır (Çizelge 5.12). Tüm parametrelerin sonuçları verim açısından karşılaştırıldığında,

deneysel koşullar şu şekilde belirlenmiştir; metal, ligand ve çözücü oranı 1:1:338,4, sıcaklık 220 °C ve sentez süresi 48 saattir.

5.6. Co/UiO-66'nın Sipprofloksasin Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi

Co/UiO-66'nın sentez metodu bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi yapılmıştır. Burada da optimum koşulu belirlemek için 3 farklı parametre çalışması yapılmıştır. Optimum sipprofloksasin giderimine sahip sentez koşulu Bölüm 5.3'ten farklı olarak 50 mL DMF içinde gerçekleştirilmiş olup sıcaklık ise 120 °C'dir. Çizelge 5.13'te görüldüğü gibi çözücü oranı etkisi incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 1:1:215 oranında elde edildiği için bu oran ile sentez yapılmıştır.

Çizelge 5.13. Farklı çözücü miktarlarında sentezlenen Co/UiO-66 ile sipprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları

Co/Zr/BDC/çözücü molar oranları	1:1:129	1:1:172	1:1:215	1:1:258
Adsorpsiyon %	89	93	98	96
q _t (mg/g)	54,1	56,1	5,0	57,6

Çözücü etkisi araştırıldıktan sonra, Co/UiO-66 sentezi için sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, deneyler 80, 120 ve 150 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel koşullardan elde edilen Co/UiO-66'nın sipprofloksasin giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.14'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek verim %98 ile 120 °C'de sentezlenen Co/UiO-66 ile elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki adımlarda sıcaklık değeri 120 °C olacaktır.

Çizelge 5.14. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Co/UiO-66 ile sipprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları

Sıcaklık (°C)	80	120	150
Adsorpsiyon %	92	98	94
q _t (mg/g)	55,5	59	56,8

Son olarak, sentez süresinin Co/UiO-66 adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sentez için 24 saat, 48 saat ve 72 saat seçilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 24 saatte sentezlenen Co/UiO-66 ile elde edilmiş ve %98 giderim sağlanmıştır

(Çizelge 5.15). Tüm parametrelerin sonuçları verim açısından karşılaştırıldığında, deneysel koşullar şu şekilde belirlenmiştir; metal, ligand ve çözücü oranı 1:1:215, sıcaklık 120 °C ve sentez süresi 24 saattir.

Çizelge 5.15. Farklı sürelerde sentezlenen Co/UiO-66 ile siprofloksasin antibiyotiği adsorpsiyon sonuçları

Süre (saat)	24	48	72
Adsorpsiyon %	98	94	93
q_t (mg/g)	59	56,8	56,1

5.7. ZIF-67'nin Siprofloksasin Giderimine Uygun Farklı Parametrelerdeki Sentezi

Çizelge 5.16. Farklı metal:ligand oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyon sonuçları

Co/HMIM molar oranı	1:4	1:6	1:8	1:10
Adsorpsiyon (%)	93	95	99	96
q_t (mg/g)	60,8	60	68	62

ZIF-67'nin sentez metodu Bölüm 5.4'te anlatıldığı gibi yapılmıştır. Burada da optimum koşulu belirlemek için 3 farklı parametre çalışması yapılmıştır. Optimum siprofloksasin giderimine sahip ZIF-67'nin sentez koşulu Bölüm 5.4'te elde edildiği gibi aynı bulunmuştur. Çizelge 5.16'da görüldüğü gibi Co:HMIM molar oranı etkisi incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 1:8 oranında elde edildiği için bu oran ile sentez yapılmıştır.

Çizelge 5.17. Farklı metal:ligand:çözücü oranları ile sentezlenen ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyon sonuçları

Co:HMIM:çözücü molar oranları	1:8:494	1:8:741	1:8:988	1:8:1256	1:8:1482
Adsorpsiyon (%)	95	93	88	99	91
q_t (mg/g)	60	60,8	55,6	68	62

Siprofloksasin gideriminde kullanılacak ZIF-67 için ikinci parametre çalışması çözücü oranının etkisidir. Optimum metal:ligand oranı sabit tutularak, sentez sırasında farklı miktarlarda metanol kullanılmıştır. Metal:ligand:metanol molar oranları için

adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 5.17'de sunulmuştur. 1:8:1256 oranı ile sentezlenen malzeme en yüksek adsorpsiyon verimini sergilemiştir; bu nedenle siprofloksasin giderimi amacıyla sentezlenen ZIF-67 için bu oran seçilmiştir.

Çizelge 5.18. Farklı sentez sürelerinde sentezlenen ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyon sonuçları

Süre (saat)	24	48	72
Adsorpsiyon (%)	99	95	96
q _t (mg/g)	68	60	62

Son olarak, sentez süresinin etkisi araştırılmış ve bu amaçla 24, 48 ve 72 saatlik koşullar seçilmiştir. ZIF-67 ile farklı sentez sürelerinde elde edilen siprofloksasin adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 5.18'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre, en yüksek verim 24 saatte sentezlenen malzeme ile elde edilmiştir. Bu bulgular ışığında optimum sentez koşulları metal:ligand:çözücü oranı 1:8:1256 ve sentez süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

5.8. MOF'ların Karakterizasyonu

5.8.1. XRD analizi

MOF yapılarının kristal yapılarını incelemek için X-ışını kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır. Bu analizde kullanılan XRD desenleri GNR EUROPE 600 X-ışını difraktometresi (Cu K α radyasyonu) ile elde edilmiştir. Yapılan analizlerde 40 kV ve 15 mA gerilim altında 10°-60° arasında 2°/dakika tarama hızıyla ölçümler alınmıştır.

5.8.2. FTIR analizi

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası MOF'ların, I.C. boyasının ve siprofloksasin antibiyotiğinin kimyasal bağ yapısı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analiz yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Analizler 4000- 400 cm⁻¹ aralığında yapılmış olup, Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR cihazı ile malzemelerin spektrumları elde edilmiştir.

5.8.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü

Malzemelerin yüzey alanlarını ve gözenek yapılarını belirlemek için Micromeritics Tristar II 3020 cihazından elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Degas sıcaklıkları ZIF-67 için 623 K, Co/UiO-66 için 393 K ve MIL-53(Al) için 473 K olarak belirlenmiş olup 8 saat yapılan degas işleminden sonra 77 K’de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

5.8.4. FESEM/EDS analizi

MOF’ların adsorpsiyon öncesindeki ve sonrasındaki morfolojik yapıları alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak elde edilmiştir. Malzemelerin yüzeyleri paladyum kaplanarak elektriksel özellik kazandırılmış ve sonrasında görüntüleri alınmıştır. ZEISS GeminiSEM 500 mikroskobu ile analizler gerçekleştirilmiştir. FESEM’e bağlı enerji dağılım spektrometresi (EDS) numunelerin element haritasını çıkarmak için kullanılmıştır.

5.9. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri için 500 mg L⁻¹ I.C. ve 200 mg L⁻¹ siprofloksasin stok çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı pH değerlerine sahip adsorbat çözeltilerini ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri hazırlanmış ve pH değerleri ayarlanmıştır. Hem I.C. hem de siprofloksasin giderim çalışmalarında bu çözeltiler her deney için 10 mL alınarak kullanılmıştır. Deneylerde karıştırıcı 200 rpm hızına ayarlanmıştır. Deneylerdeki çözeltilerin nihai konsantrasyonları siprofloksasin 276 nm’de, I.C. ise 609 nm’de UV-visible spektroskopisi (Shimadzu UV-2401PC) kullanılarak ölçülmüştür.

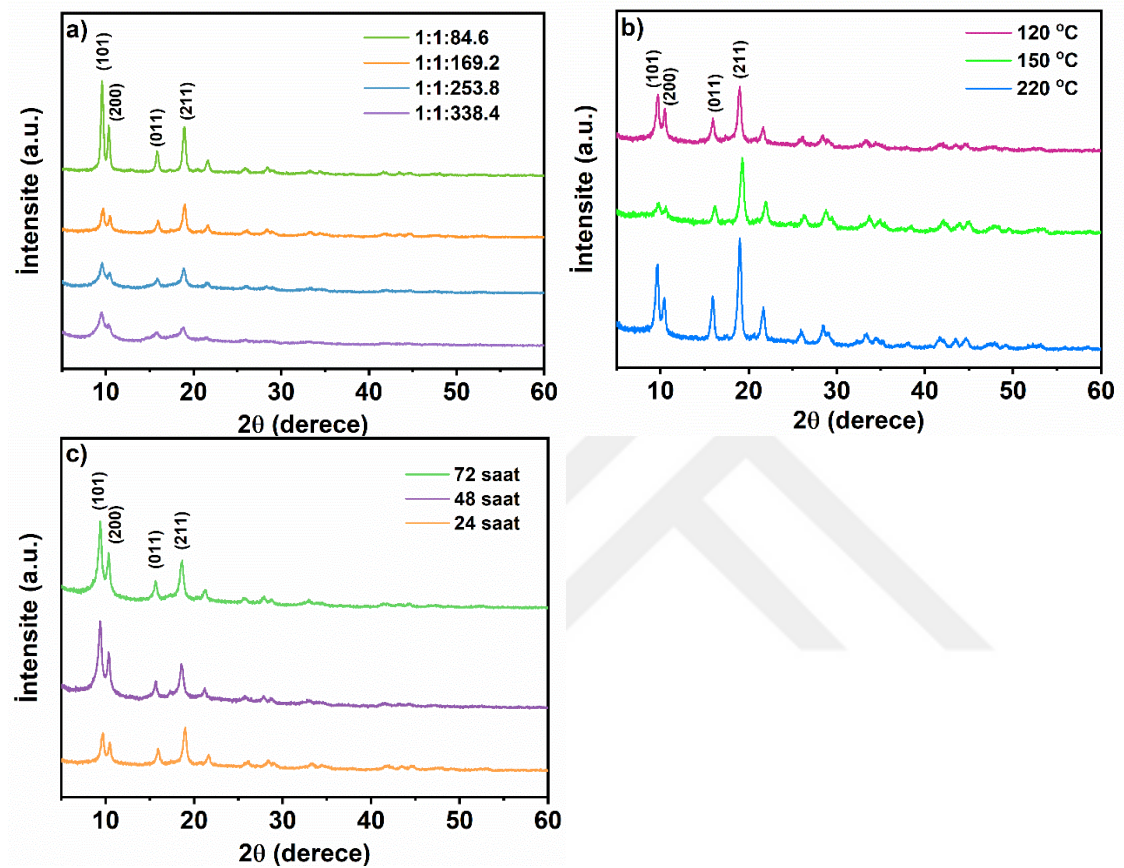
5.10. pH_{pzc} Belirlenmesi

Sıfır yük noktası (pH_{pzc}) adsorbentlerin yüzey yüklerinin sıfır olduğu değeri gösterir. Malzemelerin pH_{pzc} değerlerini bulmak için 20 mg adsorbent farklı pH değerlerine sahip 0,01 M 20 mL NaCl çözeltilerine eklenmiştir. Çözeltiler 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve sonrasında tekrar pH değerleri ölçülmüştür. ΔpH’a karşı pH_{başlangıç} değerleri grafiğe geçirilmiş ve eğrinin x eksenini kesen noktası numunenin pH_{pzc} değerini vermiştir (Taymaz, 2023).

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. I.C. Giderimi İçin Sentezlenen MIL-53(Al) Özellikleri

6.1.1. XRD analizi

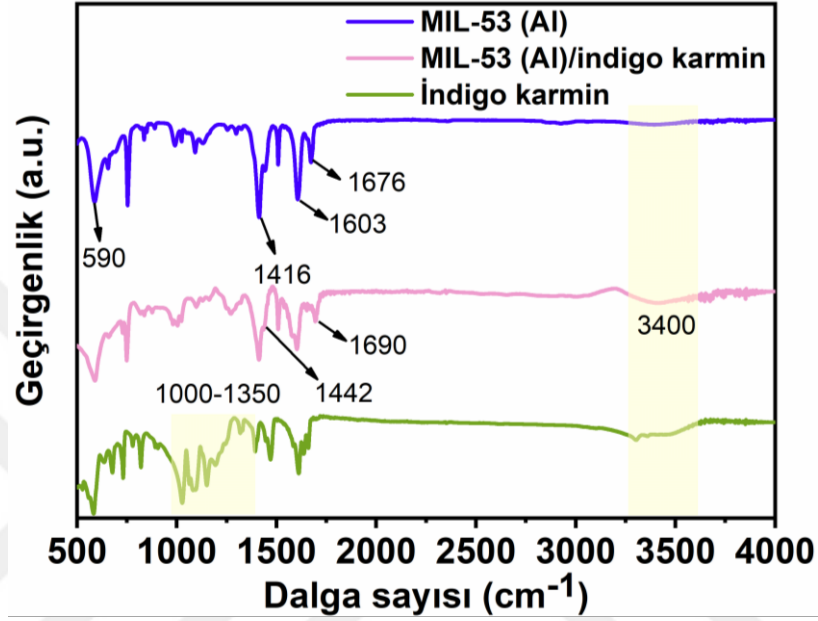


Şekil 6.1. MIL-53(Al)'nin a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri

Sentez koşullarının malzeme yapısı üzerindeki etkisini anlamak için XRD analizi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklar, çözücü miktarları ve sentez süreleri değiştirilerek elde edilen MIL-53(Al) örneklerinin XRD sonuçları Şekil 6.1.a, b ve c'de sunulmuştur. MIL-53(Al) örneklerinin tüm XRD sonuçlarında karakteristik pikler $2\theta = 9,6$; $10,2$; $15,8$ ve $19,0$ 'da elde edilmiştir ve bu piklerin kırınım noktaları sırasıyla şekillerde de gösterildiği gibi (101), (200), (011) ve (211)'dir (Li ve ark., 2015; Ahmadijokani ve ark., 2019; Rostami ve Khodaei, 2024). XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, elde edilen MIL-53(Al) numunelerinde pikler keskin ve yüksek intensiteye sahip olup bu da malzemenin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, bazı numuneler diğerlerine kıyasla daha düşük intensiteye sahiptir ve bu durum numunelerin daha düşük

kristalinitesinden kaynaklanmaktadır (Govindaraju ve ark., 2021). Örneğin 150 °C'deki sentezden elde edilen MIL-53(Al) yapısı diğer koşullara kıyasla daha az kristallik göstermektedir (Şekil 6.1.b).

6.1.2. FTIR analizi

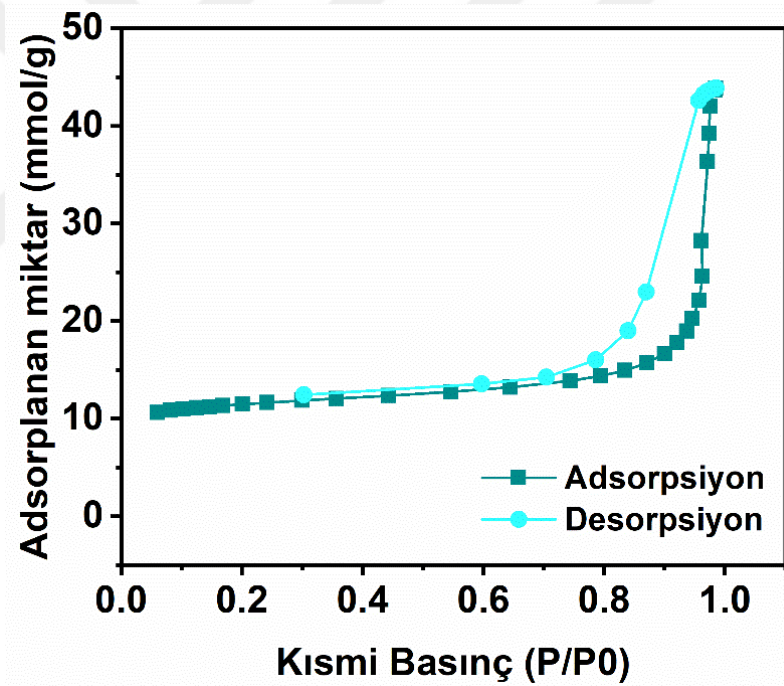


Şekil 6.2. I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al)'nin FTIR spektrumu

Şekil 6.2, I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al) için FTIR sonuçlarını göstermektedir. MIL-53(Al)'nin FTIR spektrumu adsorpsiyondan sonra önemli ölçüde değişmemiştir. 1603 cm^{-1} 'deki güçlü absorpsiyon piki aromatik gruptaki C=C gerilme pikini göstermektedir (Rostami ve Khodaei, 2024). 1676 cm^{-1} 'deki pik, MOF'ların gözenekleri içinde sıkışmış olan tereftalik asit moleküllerindeki C=O grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Lestari ve ark., 2021). Bu pik, I.C. adsorpsiyonundan sonra muhtemelen MIL-53(Al) ve I.C. boyası arasındaki etkileşimler nedeniyle 1690 cm^{-1} 'e kaymıştır. 1442 ve 1416 cm^{-1} pikleri -O-C-O- grubuna ait simetrik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir ve bu, karboksilik asit gruplarının alüminyum metal merkezleriyle güçlü bir şekilde birleşerek MIL-53-Al'i oluşturduğunu göstermektedir (Shi ve ark., 2021). 3400 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş bant O-H gerilme titreşimine aitken, 590 cm^{-1} 'deki pik Al-O grubuna aittir ve bu pik Al grubunun MIL-53(Al)'deki varlığını göstermektedir (Lestari ve ark., 2021). I.C. yapısında C-N bağı içerir ve piki 1350-1000 cm^{-1} aralığında oluşur. FTIR grafiğinde görüldüğü gibi, adsorpsiyondan sonra 1320 cm^{-1} civarında geniş bir pik oluşturduğu ve C-N piki nedeniyle bitişik pikle örtüştüğü düşünülmektedir.

6.1.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü

MIL-53(Al) için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3). Malzeme boyunca kısmi basıncın artırılmasıyla elde edilen N₂ adsorpsiyon grafiği, malzemenin özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. MIL-53(Al)'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin, mezogözenekli yapısını ortaya koyan tip IV adsorpsiyon izoterminin ilk aşaması tek katmanlı ve çok katmanlı adsorpsiyonun birlikte oluştuğunu gösterirken, izotermin son aşaması sınırsız çok katmanlı adsorpsiyon sürecini temsil etmektedir. Numunenin yüzey alanı 873,1 m² g⁻¹ bulunmuştur. Ayrıca, gözenek hacminin ve ortalama gözenek boyutunun sırasıyla 1,36 cm³ g⁻¹ ve 6,23 nm olduğu görülmüştür.

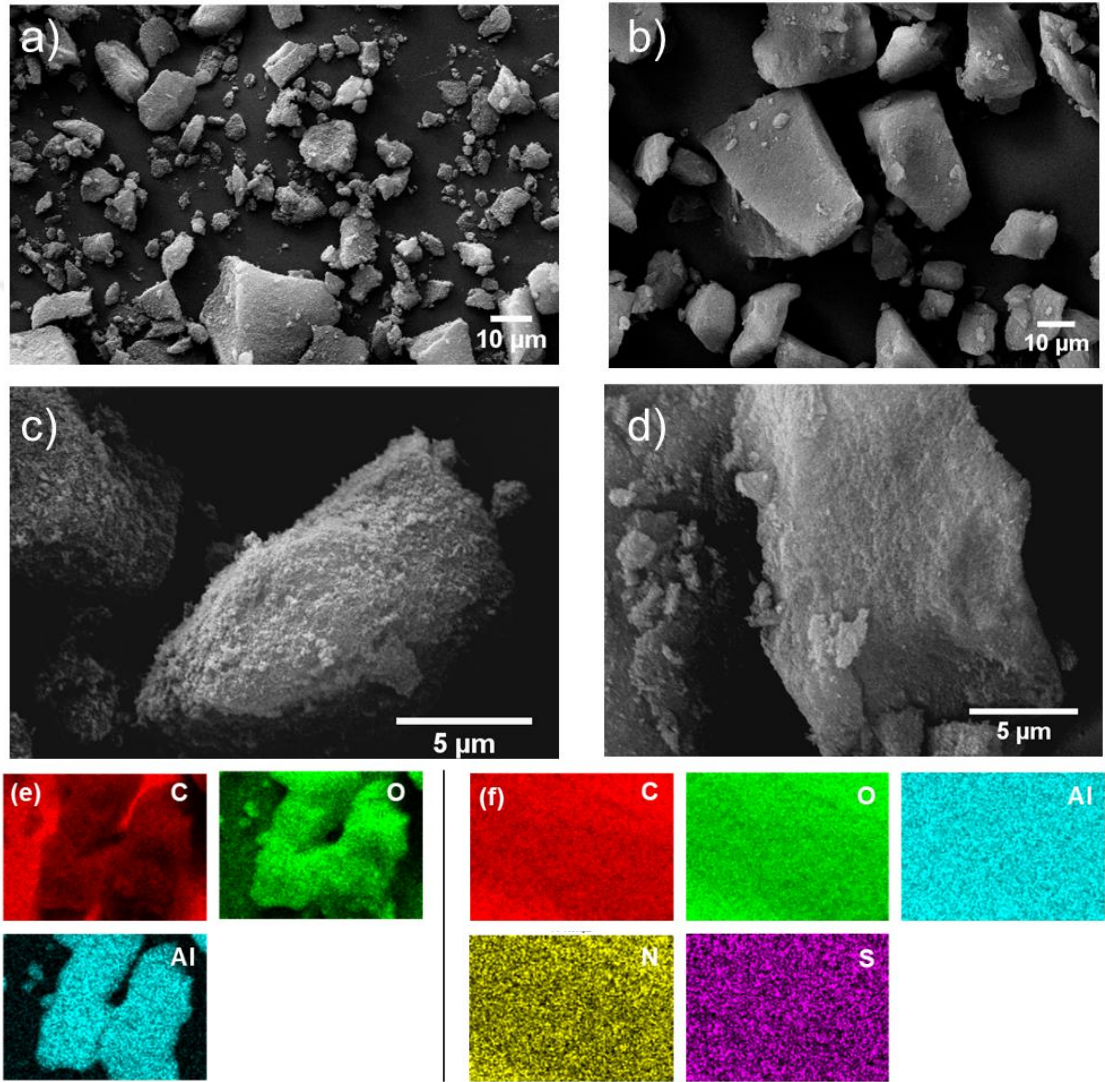


Şekil 6.3. MIL-53(Al)'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin

6.1.4. FESEM/EDS analizi

MIL-53(Al)'nin I.C. adsorpsiyonu öncesi Şekil 6.4.a ve c ve I.C. adsorpsiyonu sonrası çeşitli büyütme ölçeklerindeki FESEM görüntüleri Şekil 6.4.b ve d'de gösterilmektedir. Şekil 6.4'te gösterildiği gibi, I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al) yüzeyleri arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Adsorpsiyondan önce MIL-53(Al) yüzeyi, saf MIL-53(Al) ile karşılaştırıldığında daha pürüzsüz görünmektedir (Şekil 6.4d). Bu durum

I.C.in MIL-53(Al) yüzeylerine adsorpsiyonu ile ilişkilendirilebilir. MIL-53(Al)'nin I.C. adsorpsiyonu öncesi ve sonrası EDS spektrumu sırasıyla Şekil 6.4.e ve f'de gösterilmiştir. Beklendiği gibi, MIL-53(Al) yapısında karbon, oksijen ve alüminyum pikleri elde edilmiştir (Zokaee ve ark., 2022). I.C. adsorpsiyonu sonrasında ise boyanın yapısından dolayı S ve N elementleri de görülmektedir.



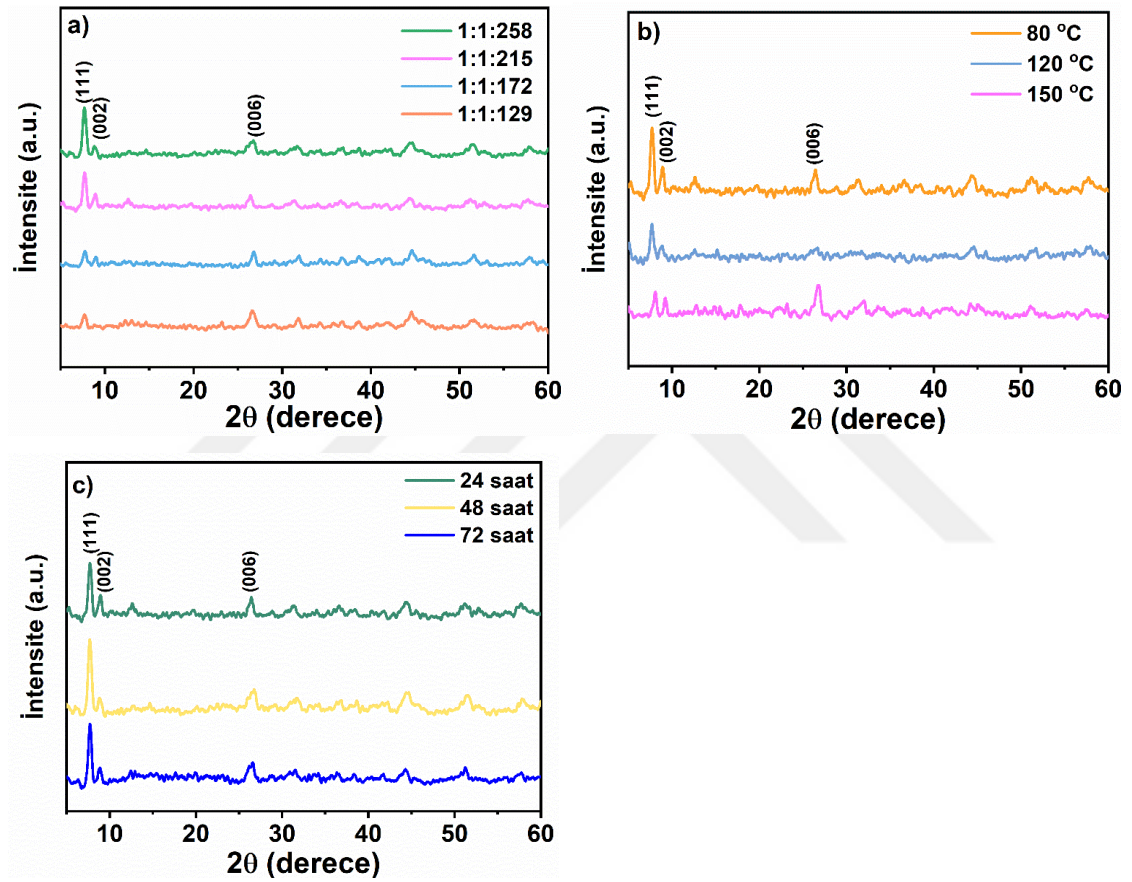
Şekil 6.4. I.C. boya adsorpsiyonu öncesi (a,c) ve sonrası (b,d) MIL-53(Al) FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e) ve sonrası (f) EDS elementel haritalamaya ait görüntüler

6.2. I.C. Giderimi İçin Sentezlenen Co/UiO-66 Özellikleri

6.2.1. XRD analizi

Farklı metal-organik ligand oranları, çözücü miktarları ve sentez süreleri değiştirilerek elde edilen Co/UiO-66 örneklerinin XRD sonuçları Şekil 6.5.a, b ve c'de

sunulmuştur. Co/UiO-66 örneklerinin tüm XRD sonuçlarında karakteristik pikler olan $2\theta = 7,6, 8,7$ ve $26,2^\circ$ 'de elde edilmiştir ve bu piklerin kırınım noktaları sırasıyla şekillerde de gösterildiği gibi (111), (002) ve (006)'dır (Fang ve ark., 2020; Wang ve ark., 2022). XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, elde edilen Co/UiO-66 numunelerinde bu MOF'a ait özel pikler açık bir şekilde görülmektedir. Bazı piklerin daha keskin ve yüksek intensiteye sahip olduğu görülmektedir, bu da daha yüksek kristallığe sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

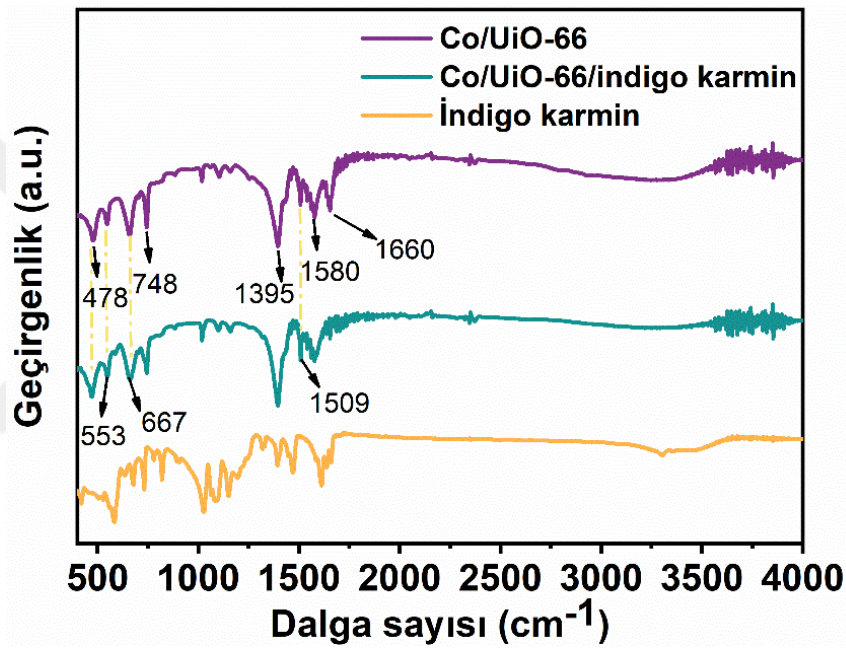


Şekil 6.5. Co/UiO-66'nın a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri

6.2.2. FTIR analizi

Co/UiO-66'a ait I.C. adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR analiz sonucu Şekil 6.6'da gösterilmiştir. 3700 ila 3000 cm^{-1} arası oluşan geniş bant O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. 1660 cm^{-1} elde edilen pik C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1580 ve 1395 cm^{-1} 'deki pikler tereftalik asit ligandındaki O-C-O asimetrik ve simetrik gerilmesinden dolayı oluşmaktadır (Zheng ve ark., 2022). Ek olarak C-H ve O-H titreşimlerinin göstergesi olan pikler sırasıyla 667 ve 748 cm^{-1} 'de pik

vermektedir. Ayrıca, Zr-(OC) asimetrik gerilmesi 553 cm^{-1} 'te oluşmuştur (Abdelhamid, 2020). 1509 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise benzen halkasında bulunan C=C grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır (Wang ve ark., 2021). Son olarak, Co/UiO-66 yapısının içinde bulunan Zr-O grubundan kaynaklanan pik 478 cm^{-1} 'de elde edilmiştir (Fang ve ark., 2020). Adsorpsiyon öncesindeki O-H titreşiminden kaynaklanan bant şiddetinin adsorpsiyon sonrasında kısmen azaldığı görülmüştür, bunun sebebinin I.C.in adsorbentin fonksiyonel grupları ile girdiği etkileşim olduğu düşünülmektedir (Li ve ark., 2020). Bunun dışında I.C. adsorpsiyonundan sonra spesifik Co/UiO-66'a ait piklerin değişmediği gözlemlenmiştir.

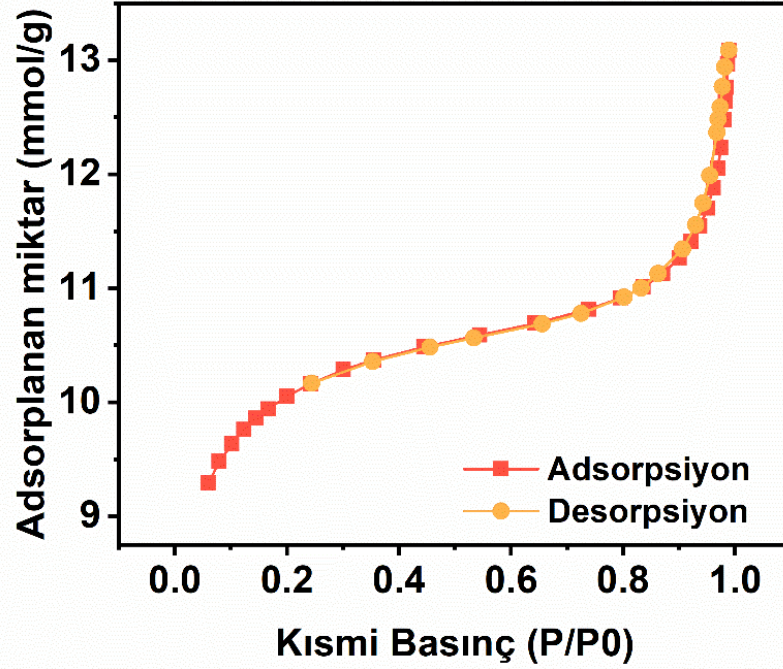


Şekil 6.6. I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra Co/UiO-66'nın FTIR spektrumu

6.2.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü

Şekil 6.7, Co/UiO-66 numunesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi göstermektedir. Literatürde Co/UiO-66'nın mikrogözenekli adsorpsiyon olan tip I izotermine uyan çalışmalar mevcuttur. Ancak, bu çalışmada Co/UiO-66'nın mezogözenekli yapısını ortaya koyan tip IV adsorpsiyon izotermine daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ilk aşaması tek katmanlı ve çok katmanlı adsorpsiyonun birlikte oluştuğunu gösterirken, izotermi son aşaması sınırsız çok katmanlı adsorpsiyon sürecini temsil etmektedir. Numunenin yüzey alanı $766,7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, gözenek hacminin ve ortalama gözenek boyutunun

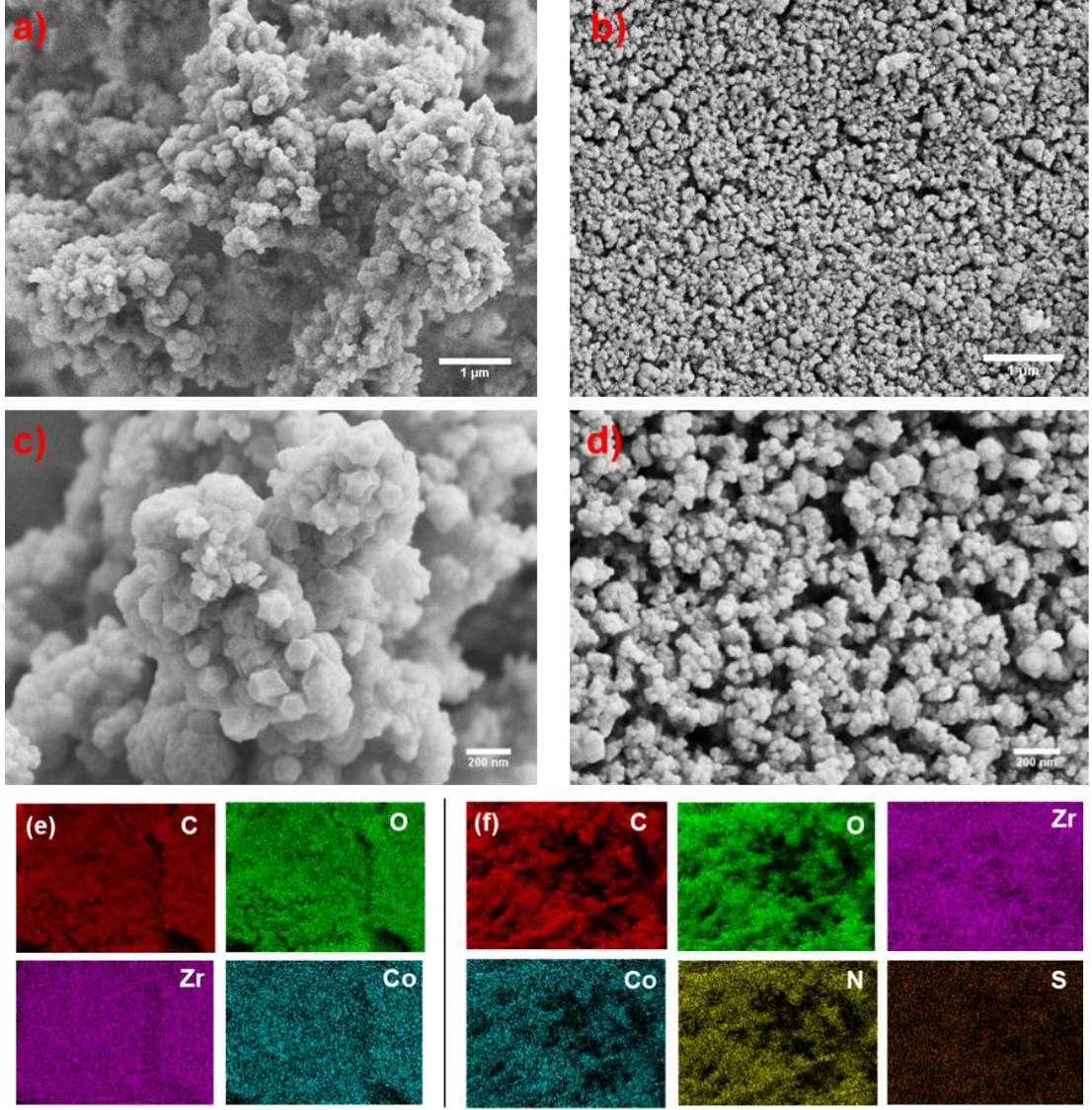
sırasıyla $0,44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve $2,28 \text{ nm}$ olduğu görülmüştür. Malzemenin gözenek boyutu $2,28 \text{ nm}$ olduğu için Co/UiO-66 mezogözenekli malzeme olarak sınıflandırılmıştır (Kaya ve ark., 2020).



Şekil 6.7. Co/UiO-66'nın N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

6.2.4. FESEM/EDS analizi

Şekil 6.8.a ve c, Co/UiO-66'nın morfolojik yapısını farklı büyütmeyle göstermektedir. Co/UiO-66, literatürde UiO-66 yapısı için görülen tipik bir oktahedral kristal şekli sergilemiştir. Bu şekil, zirkonyum (Zr) kümelerinin tereftalat (benzen-1,4-dikarboksilat) bağlayıcılarla bağlandığı kübik kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Co/UiO-66 yüzeyinde metal/metal oksit partikülleri tespit edilmemiştir. I.C. adsorpsiyonu sonrası Co/UiO-66 morfolojisinde adsorpsiyon öncesinde elde edilen oktahedral yapı görülmüştür (Şekil 6.8.b ve d). Co/UiO-66'nın EDS spektrumundan elde edilen element haritası Şekil 6.8.e ve fde gösterilmiştir. Co/UiO-66'ya ait EDS sonucunda C, O, Zr ve Co elementleri görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında ise C, O, Zr ve Co'ye ek olarak I.C. yapısından gelen N ve S elementleri görülmektedir.



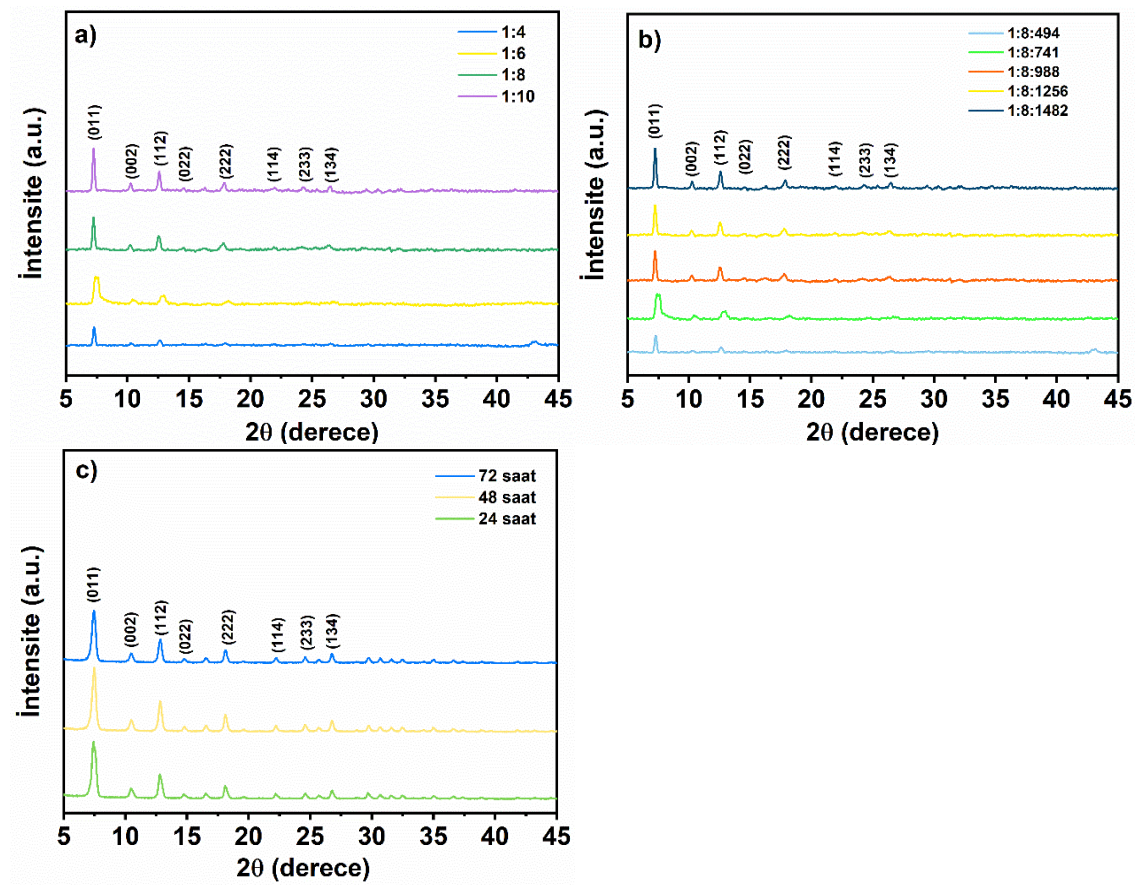
Şekil 6.8. I.C. boya adsorpsiyonu öncesi (a,c) ve sonrası (b,d) Co/UIO-66'nın FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e) ve sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri

6.3. I.C. Giderimi İçin Sentezlenen ZIF-67 Özellikleri

6.3.1. XRD analizi

Şekil 6.9'da farklı metal:ligand oranı (a), farklı çözücü miktarları (b) ve farklı sentez süreleri (c) ile elde edilen malzemelerin XRD sonuçları gösterilmektedir. Tüm sonuçlara bakıldığında hepsinin ZIF-67 için karakteristik piklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. ZIF-67'nin 2θ piklerinin 7,5 (011), 10,5 (002), 12,8 (112), 14,7 (022), 16,5 (013), 18,0 (222), 22,2 (114), 24,5 (233) ve 26,7 (134)'de elde edildiği görülmektedir. Şekil 6.9.a'da, ZIF-67'nin farklı metal:ligand oranlarına sahip sonuçlarını göstermektedir ve ligand oranı azaldıkça pik yoğunluklarının azaldığı görülmektedir.

Düşük yoğunluğun nedeni kristalinitenin azalması, başka bir deyişle malzemenin kristal yapısının bozulmasıdır. Şekil 6.9.b'de en düşük çözücü oranı olan 1:8:494'te üretilen ZIF-67'ye ait piklerin yoğunluğunun daha az olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, bu malzemenin kristallliği diğerlerine göre daha düşüktür ve çözücü oranı arttıkça malzemenin kristallliği de artmıştır. Son olarak, Şekil 6.9.c'de üç farklı sentez süresinde sentezlenen malzemelerin XRD'si gösterilmiştir. 24, 48 ve 72 saatte sentezlenen bu malzemelerin XRD sonuçlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Bunun nedeni, bu üç malzemeyi sentezlemek için optimum molar oranların ve çözücü miktarının kullanılması olabilir.

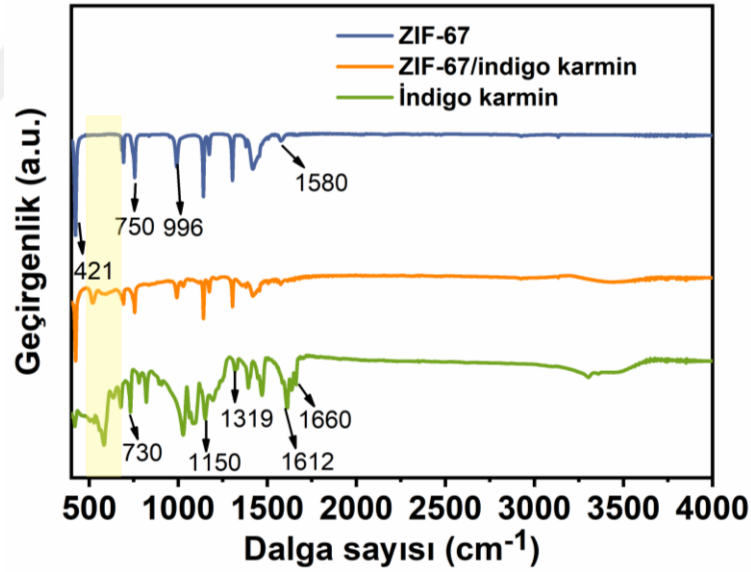


Şekil 6.9. ZIF-67'nin a) metal:ligand oranlarında, b) farklı çözücü miktarlarında ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri

6.3.2. FTIR analizi

ZIF-67'nin I.C. boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumu Şekil 6.10'da gösterilmiştir. ZIF-67'nin kobalt metali ve 2-metilimidazolat yapısının birleşmesiyle oluşan yapısındaki bağlardan Co-N, 421 cm^{-1} 'de pik vermektedir

(Hulagabali ve ark., 2023). İmidazol yapısındaki C-N bağının piki 996 cm^{-1} 'de, C=N'nin gerilme titreşimi ise 1580 cm^{-1} ve 750'de meydana gelmektedir (Devarayapalli ve ark., 2020; Kohantorabi ve ark., 2021; Butt ve ark., 2023). Bunlara ek olarak, 500–1500 cm^{-1} 'de oluşan diğer pikler de imidazol halkasının düzlem eğilme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Yang ve ark., 2022). I.C. boyasının spektrumu da Şekil 6.10'da gösterilmektedir. 3400 cm^{-1} civarındaki geniş bant O-H gerilme titreşiminden kaynaklanır ve boyadaki su moleküllerini gösterir. I.C.'nin yapısında benzen halkası bulunduğundan, benzen halkasına karşılık gelen C=C gerilme titreşimi 1612 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca, 1660 cm^{-1} 'deki pik C=O bandını gösterirken, 1150 cm^{-1} ve 1319 cm^{-1} pikler C-N gerilme titreşimini göstermektedir (Zolgharnein ve ark., 2023). C-S gerilme titreşimi 730 cm^{-1} 'de pik oluşturmuştur (Kumari ve Datta, 2016). Adsorpsiyondan sonra, ZIF-67 yapısında aynı pikler oluşmuştur. Ek olarak, I.C. adsorpsiyonu nedeniyle ZIF-67'de birkaç pik daha gözlemlenmiştir. 530-600 cm^{-1} arasında gözlenen bu küçük piklerin I.C. boyasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

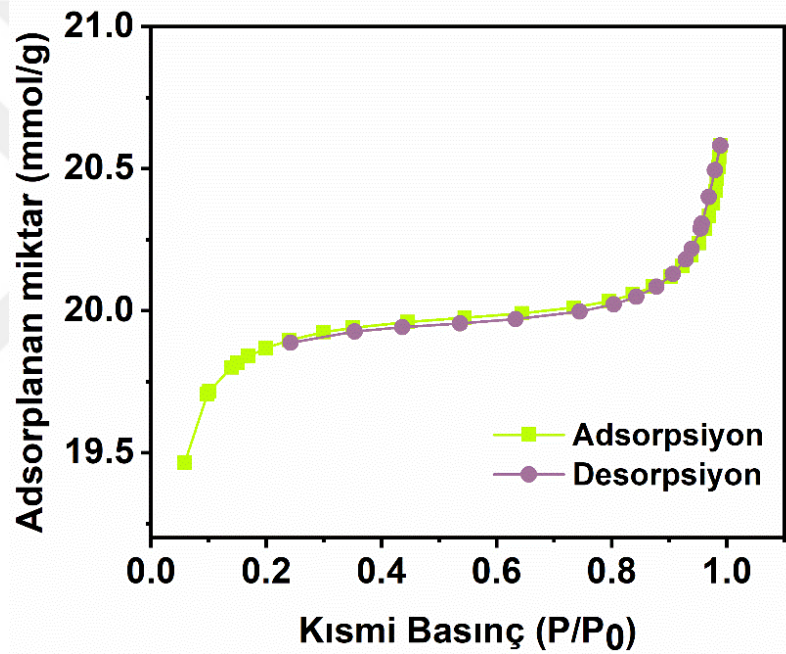


Şekil 6.10. I.C. adsorpsiyonundan önce ve sonra ZIF-67'nin FTIR spektrumu

6.3.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü

ZIF-67 için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.11). Malzeme boyunca kısmi basıncın artırılmasıyla elde edilen N₂ adsorpsiyon grafiği, malzemenin özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. ZIF-67'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin, literatürde bildirilen sonuçlar gibi tip 1 izoterminine uygun olduğu bulunmuştur (Beyer ve ark., 2016; Ethiraj ve ark., 2020). Tip 1 izoterm

modeline uyması ZIF-67'nin mikrogözenekli bir malzeme olduğunu göstermektedir. Ayrıca, $P/P_0=1$ civarında adsorbe edilen N_2 miktarında bir artış olmuş, bu da ZIF-67 partikülleri arasında yüksek derecede partiküller arası gözeneklilik olduğunu göstermiştir (Guo ve ark., 2016). Tip I izotermine göre tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Sentezlenen ZIF-67'nin $1493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu hesaplanmıştır (Çizelge 6.1). Bu çalışmada sentezlenen ZIF-67'nin yüzey alanı oldukça yüksektir. Gözenek hacmi ve gözenek boyutu sırasıyla $0,71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve $1,9 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Bir malzeme, ortalama boyutu 2 nm 'den küçükse mikrogözenekli olarak kabul edilir. Burada elde edilen sonuç $1,9 \text{ nm}$ olduğu için sentezlenen ZIF-67'nin mikrogözenekli olduğu ortaya çıkmıştır (Sing, 2001).

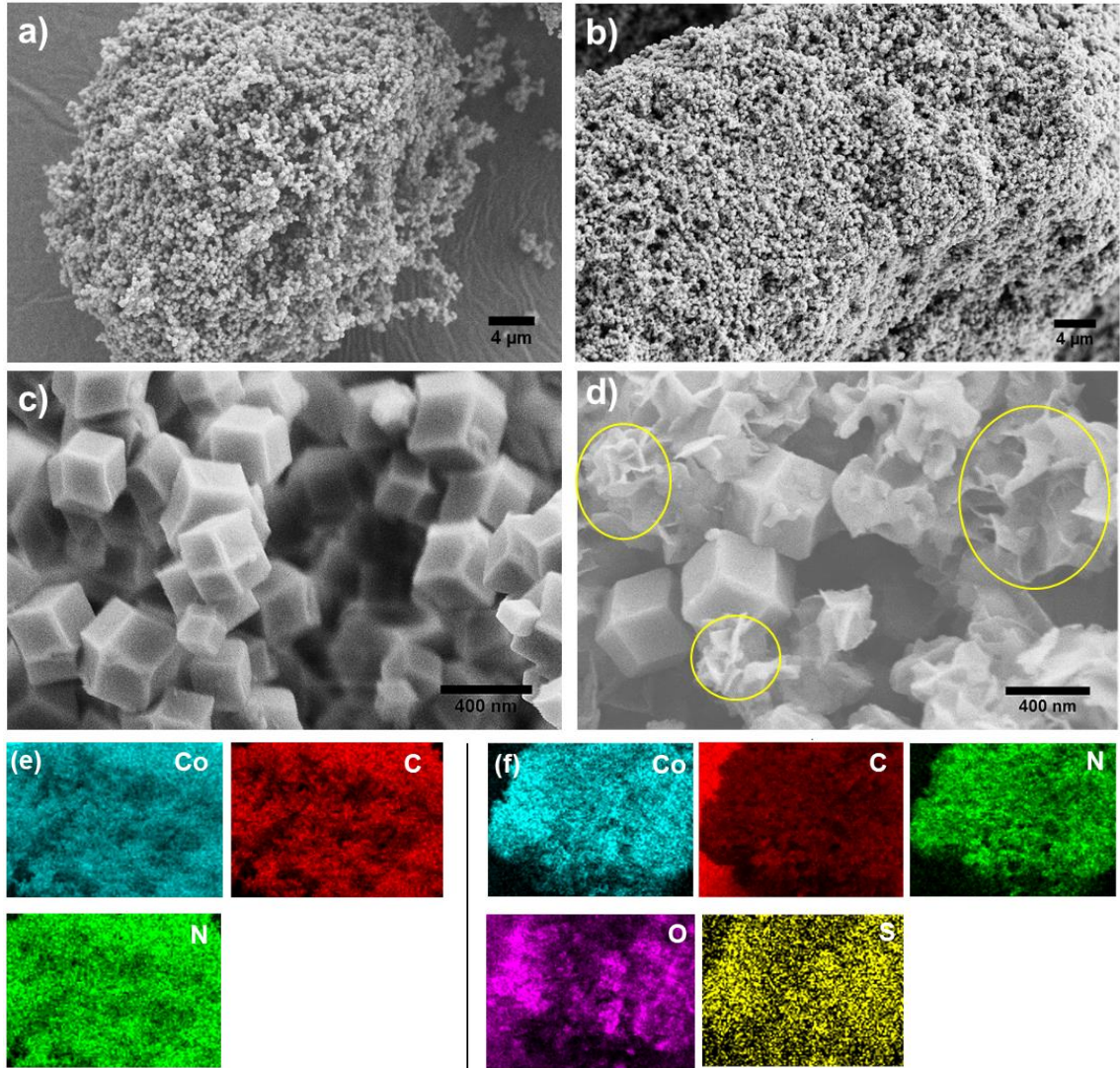


Şekil 6.11. ZIF-67'nin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Çizelge 6.1. I.C. için sentezlenen MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar

Malzeme	BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Gözenek boyutu (nm)
MIL-53(Al)	873	1,36	6,23
Co/UiO-66	766,7	0,44	2,28
ZIF-67	1493	0,71	1,90

6.3.4. FESEM/EDS analizi

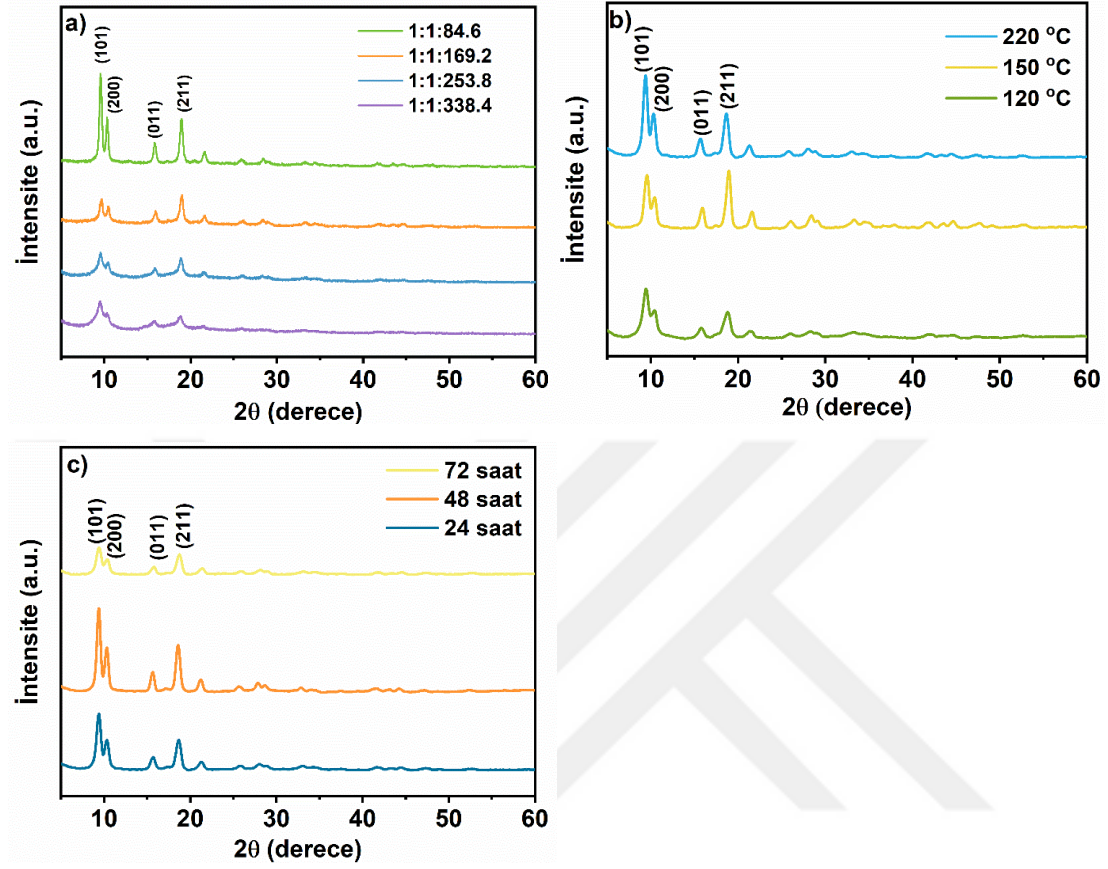


Şekil 6.12. I.C. boya adsorpsiyonu öncesi (a,c) ve sonrası (b,d) ZIF-67'nin FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e) ve sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri

ZIF-67 malzemesinin farklı büyütmelerdeki morfolojisi Şekil 6.12.a ve c'de gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi, ZIF-67'nin morfolojisi polihedral şeklindedir. Şekil 6.12.b ve d, I.C. boya adsorpsiyonundan sonra ZIF-67'nin morfolojisini farklı büyütmelerde göstermektedir. Şekil 6.12.d'de sarı daireler içindeki yapılar ZIF-67 üzerindeki I.C. partiküllerini açıkça göstermektedir. Ayrıca, ZIF-67'nin EDS analiziyle elde edilen element haritası Şekil 6.12.e'de gösterilmektedir. ZIF-67'nin element haritası beklendiği gibi C, Co ve N elementlerini vermektedir. Adsorpsiyon sonrası ise elementel harita Şekil 6.12.f'de verilmiştir. Buna göre adsorpsiyon öncesindeki elementlere ilave olarak I.C. boyasının yapısında bulunan S ve O elementleri de görülmektedir.

6.4. Siprofloksasin Giderimi İçin Sentezlenen MIL-53(Al) Özellikleri

6.4.1. XRD analizi



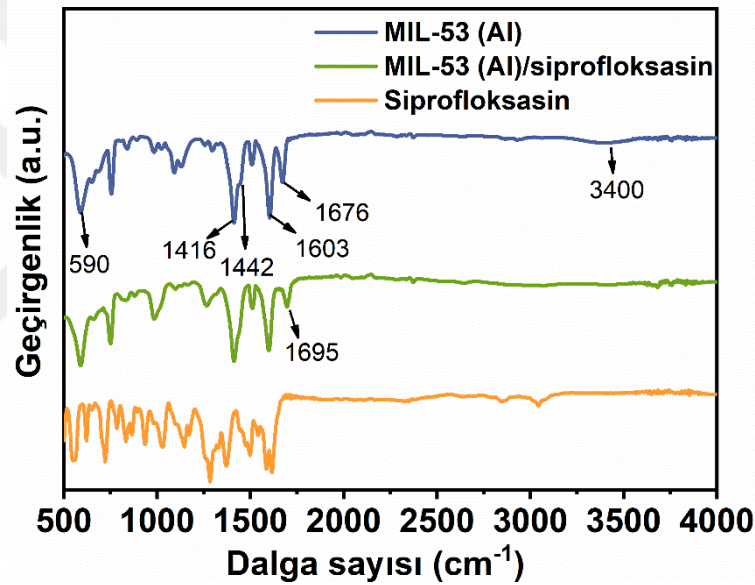
Şekil 6.13. MIL-53(Al)'nin a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri

Siprofloksasin için sentezlenen MIL-53(Al) için sentez koşullarının malzeme yapısı üzerindeki etkisini anlamak için XRD analizi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklar, çözücü miktarları ve sentez süreleri değiştirilerek elde edilen MIL-53(Al) örneklerinin XRD sonuçları Şekil 6.13.a, b ve c'de sunulmuştur. MIL-53(Al) örneklerinin tüm XRD sonuçlarında karakteristik pikler olan $2\theta = 9,6, 10,2, 15,8$ ve $19,0^\circ$ 'da elde edilmiştir ve bu piklerin kırınım noktaları sırasıyla şekillerde de gösterildiği gibi (101), (200), (011) ve (211)'dir. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, elde edilen MIL-53(Al) numunelerinde pikler keskin intensiteye sahip olup yüksek kristallik göstermektedir.

6.4.2. FTIR analizi

Siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al) için FTIR sonuçları Şekil 6.14'te gösterilmiştir. MIL-53(Al)'nin FTIR spektrumu adsorpsiyondan sonra

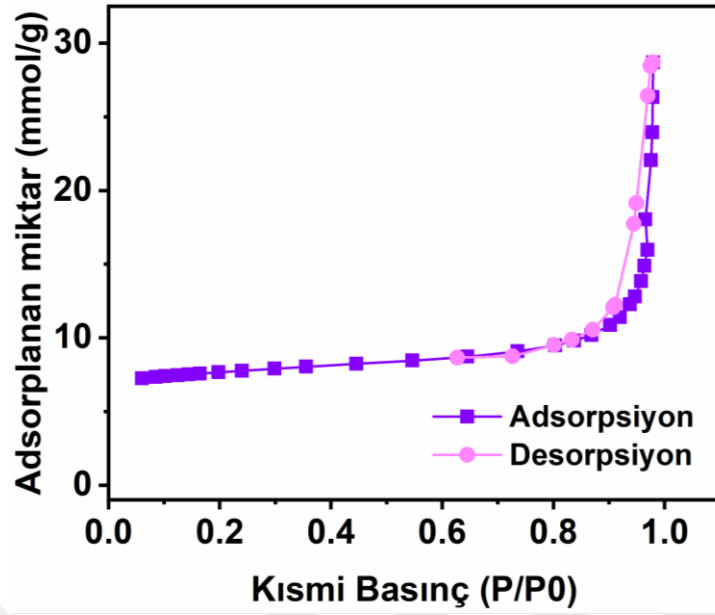
önemli ölçüde değişmemiştir. 1603 cm^{-1} 'deki güçlü absorpsiyon piki aromatik gruptaki C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1676 cm^{-1} 'deki pik, MOF'ların gözenekleri içinde sıkışmış olan tereftalik asit moleküllerindeki C=O grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu pik, I.C. adsorpsiyonundan sonra muhtemelen MIL-53(Al) ve siprofloksasin antibiyotiği arasındaki etkileşimler nedeniyle 1695 cm^{-1} 'e kaymıştır. 3400 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş bant O-H germe titreşimine aittir, 590 cm^{-1} 'deki pik Al-O grubuna aittir ve bu pik Al grubunun MIL-53(Al)'deki varlığını göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra 3400 cm^{-1} 'deki O-H bandı gözükmemektedir. Bunun sebebinin siprofloksasinin adsorbentin fonksiyonel grupları ile girdiği etkileşim olduğu düşünülmektedir (Li ve ark., 2020).



Şekil 6.14. Siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al)'nin FTIR spektrumu

6.4.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü

MIL-53(Al) için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.15). MIL-53(Al)'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine, mezogözenekli yapısını ortaya koyan tip IV adsorpsiyon izotermine daha iyi uyduğu gözlenmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine ilk aşaması tek katmanlı ve çok katmanlı adsorpsiyonun birlikte oluştuğunu gösterirken, izotermine son aşaması sınırsız çok katmanlı adsorpsiyon sürecini temsil etmektedir. Numunenin yüzey alanı $580,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ bulunmuştur. Ayrıca, gözenek hacminin ve ortalama gözenek boyutunun sırasıyla $0,76\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ve $5,26\text{ nm}$ olduğu görülmüştür. Malzemenin gözenek boyutu $5,26\text{ nm}$ olduğu için MIL-53(Al) mezogözenekli malzeme olarak sınıflandırılmıştır (Kaya ve ark., 2020).

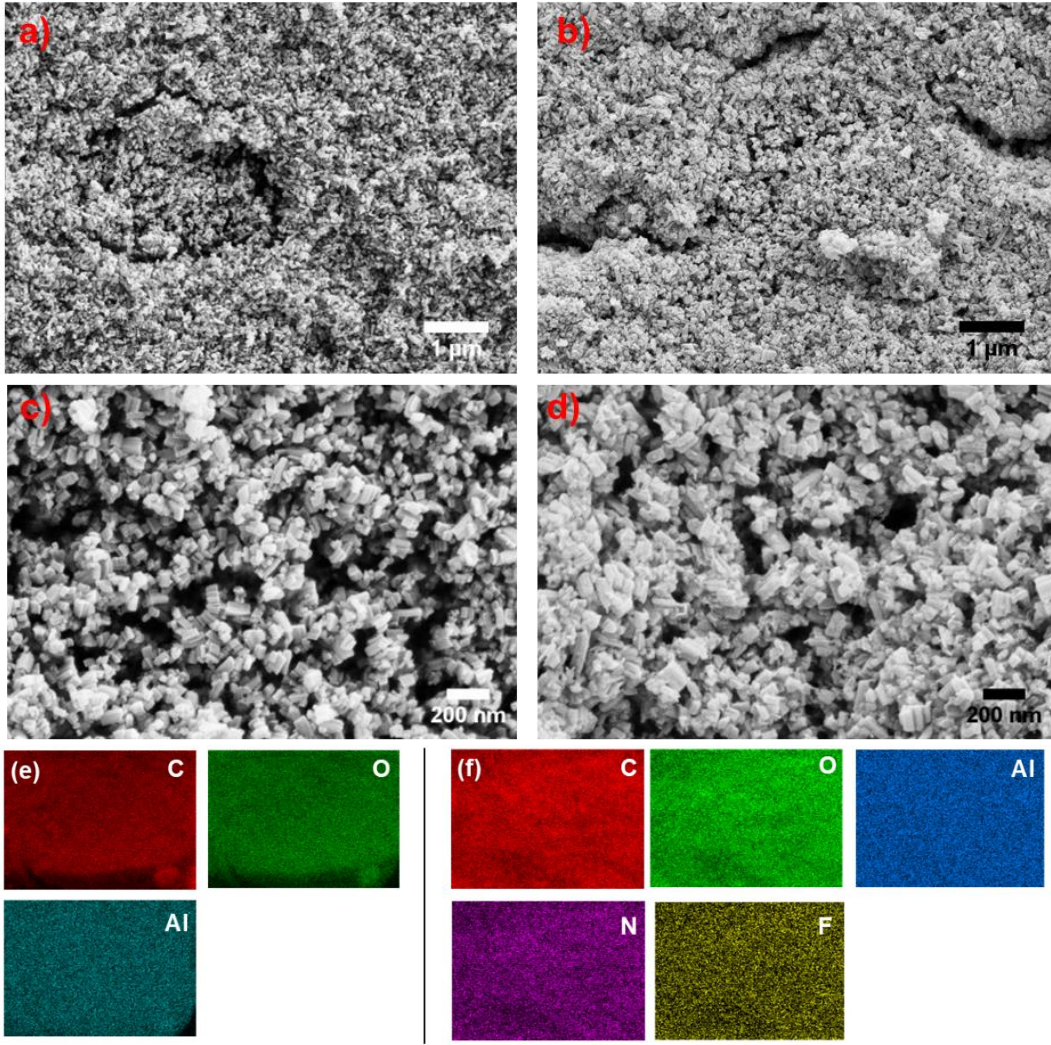


Şekil 6.15. MIL-53(Al)'nin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

6.4.4. FESEM/EDS analizi

MIL-53(Al)'nin siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi ve siprofloksasin adsorpsiyonu sonrası çeşitli büyütme ölçeklerindeki FESEM görüntüleri Şekil 6.16'da gösterilmektedir. Burada elde edilen MIL-53(Al)'e ait görüntü I.C. için sentezlenen MIL-53(Al)'a göre farklılık göstermektedir. I.C. için MIL-53(Al) 120 °C'de sentezlenmişti, siprofloksasin için MIL-53(Al) ise 220 °C'de sentezlenmiştir. Sıcaklık, sentezlenen MOF'ların yapısını değiştirebilmektedir. Burada da görüldüğü gibi 120 °C'de elde edilen MIL-53(Al) spesifik bir yapısal görüntü vermemişken, 220 °C'de sentezlenen MIL-53(Al)'e ait SEM görüntüsünde yapının çubuk benzeri olduğu görülmüştür.

Şekil 6.16'da görüldüğü gibi, siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra MIL-53(Al) yüzeyleri arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Gözlemlenen tek farkın MIL-53(Al) partikül yoğunluğunun adsorpsiyon sonrası daha yoğun olmasıdır (Şekil 6.16d). Bu durumun sebebi, siprofloksasin adsorpsiyonu sonrası MIL-53(Al) partiküllerinin antibiyotiği yüzeylerinde tutması ve birbirlerine yaklaşması olabilir. MIL-53(Al)'nin siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası EDS spektrumu sırasıyla Şekil 6.16.e ve f'de gösterilmiştir. Beklendiği gibi, MIL-53(Al) yapısında karbon, oksijen ve alüminyum elementlerinin varlığı tespit edilmiştir (Zokaee ve ark., 2022). Siprofloksasin adsorpsiyonu sonrasında ise antibiyotiğin yapısından dolayı F ve N elementleri de görülmektedir.



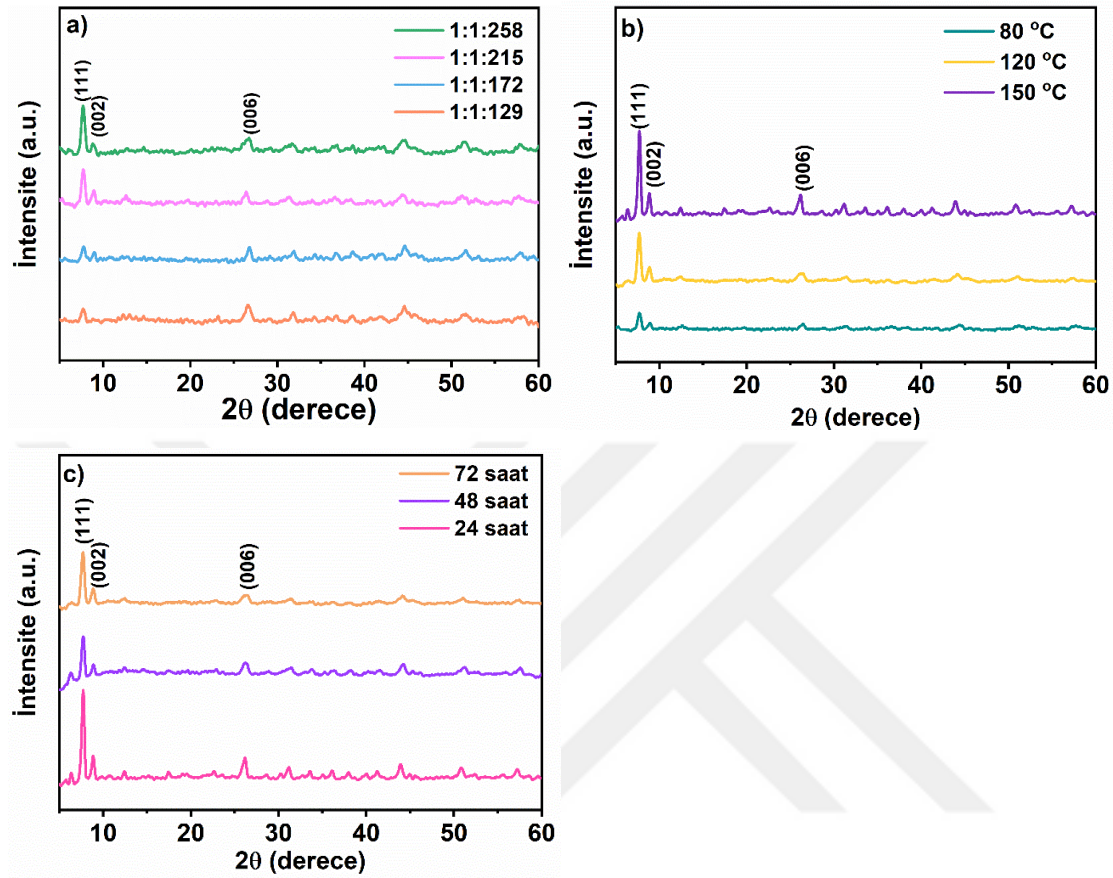
Şekil 6.16. Siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi (a,c), sonrası (b,d) MIL-53(Al)'nin FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e), sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri

6.5. Siprofloksasin Giderimi İçin Sentezlenen Co/UiO-66 Özellikleri

6.5.1. XRD analizi

Farklı metal-organik ligand oranları, çözücü miktarları ve sentez süreleri değiştirilerek siprofloksasin sentezi için elde edilen Co/UiO-66 örneklerinin XRD sonuçları Şekil 6.17.a, b ve c'de sunulmuştur. Co/UiO-66 örneklerinin tüm XRD sonuçlarında karakteristik pikler olan $2\theta = 7,6; 8,7$ ve $26,2^\circ$ 'de elde edilmiştir ve bu piklerin kırınım noktaları sırasıyla şekillerde de gösterildiği gibi (111), (002), ve (006)'dır. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, elde edilen Co/UiO-66 numunelerinde bu MOF'a ait karakteristik pikler açık bir şekilde görülmektedir. Bazı piklerin daha keskin intensiteye sahip olduğu görülmektedir, bu da daha yüksek kristallığe sahip

olmalarından kaynaklanmaktadır (Govindaraju ve ark., 2021). Şekil 6.17.a'da çözücü oranı arttıkça piklerin intensitelerinin arttığı görülmektedir.

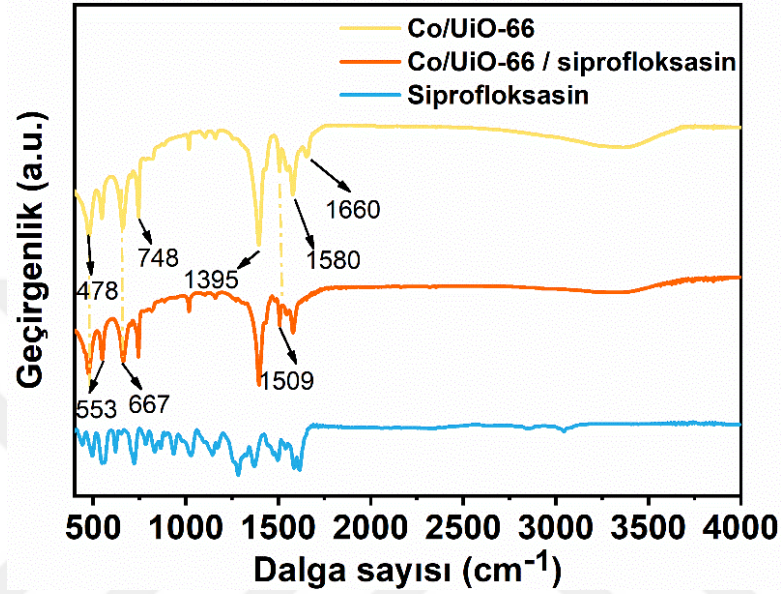


Şekil 6.17. Co/UiO-66'nın a) farklı çözücü oranlarında, b) farklı sıcaklıklarda ve c) farklı sentez sürelerinde sentezlenmiş yapılarının XRD desenleri

6.5.2. FTIR analizi

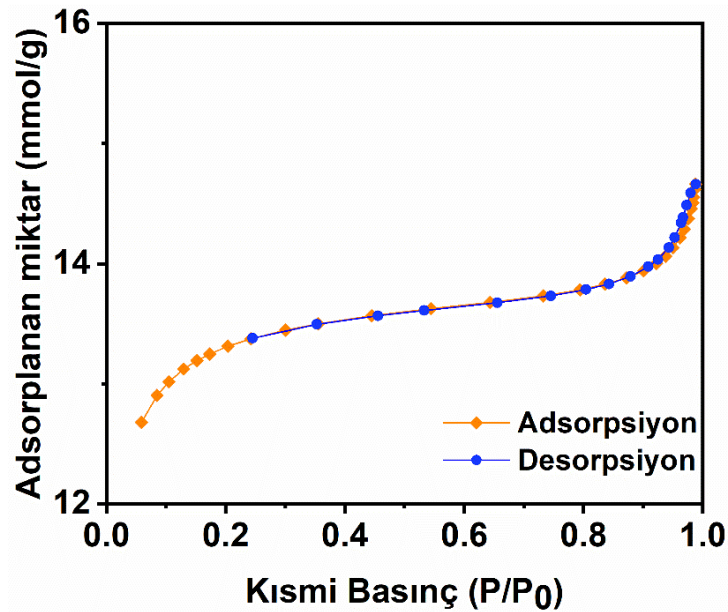
Co/UiO-66'ya ait siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR analiz sonucu Şekil 6.18'de gösterilmiştir. 3700 ila 3000 cm^{-1} arası oluşan geniş bant O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. 1660 cm^{-1} 'de elde edilen pik C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1580 ve 1395 cm^{-1} 'deki pikler tereftalik asit ligandındaki O-C-O asimetric ve simetric gerilmesinden dolayı oluşmaktadır (Zheng ve ark., 2022). Ek olarak C-H ve O-H titreşimlerinin göstergesi olan pikler sırasıyla 667 ve 748 cm^{-1} 'de pik vermektedir. Ayrıca, Zr-(OC) asimetric gerilmesi 553 cm^{-1} 'te oluşmuştur (Abdelhamid, 2020). 1509 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise benzen halkasında bulunan C=C grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır (Wang ve ark., 2021). Son olarak, Co/UiO-66 yapısının içinde bulunan Zr-O grubundan kaynaklanan pik 478 cm^{-1} elde edilmiştir (Fang ve ark., 2020). Adsorpsiyon öncesinde O-H bandının şiddeti adsorpsiyon sonrasında biraz

azaldığı görülmüştür, bunun sebebi siprofloksasinin adsorbentin fonksiyonel grupları ile girdiği etkileşim olduğu düşünülmektedir. Bunun dışında siprofloksasin adsorpsiyonundan sonra spesifik Co/UiO-66'a ait piklerin değişmediği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak siprofloksasin ve sentezlenen MOF arasında iyi bir kimyasal kararlılık olduğu görülmüştür.



Şekil 6.18. Siprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra Co/UiO-66'nın FTIR spektrumu

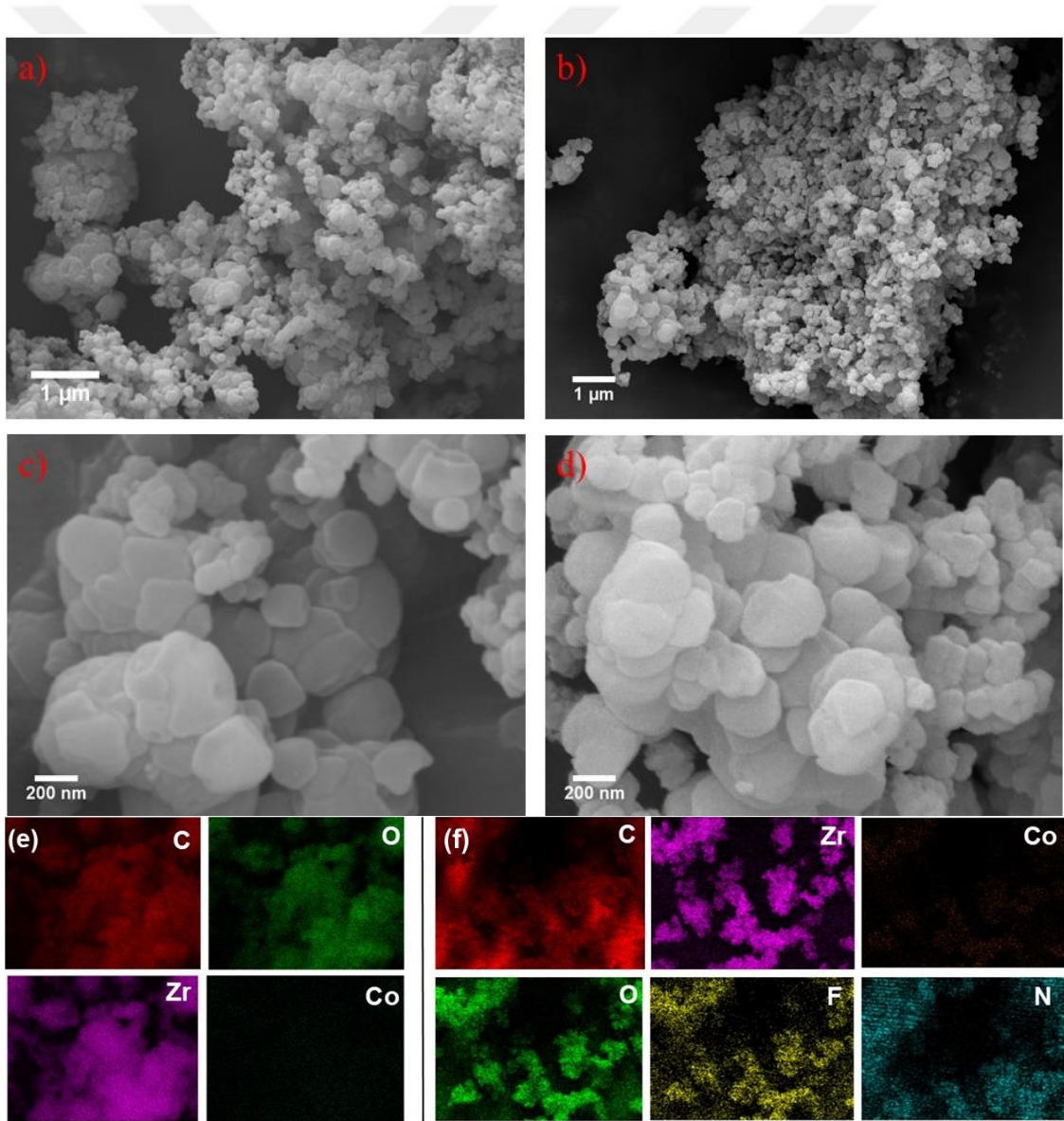
6.5.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü



Şekil 6.19. Co/UiO-66'nın N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 6.19 Co/Uio-66 numunesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini göstermektedir. Bu çalışmada Co/Uio-66'nın mezogözenekli yapısını ortaya koyan tip IV adsorpsiyon izoterminine daha iyi uyduğu gözlenmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin ilk aşaması tek katmanlı ve çok katmanlı adsorpsiyonun birlikte oluştuğunu gösterirken, izotermin son aşaması sınırsız çok katmanlı adsorpsiyon sürecini temsil etmektedir. Numunenin yüzey alanı 1002 m² g⁻¹ bulunmuştur. Ayrıca, gözenek hacminin ve ortalama gözenek boyutunun sırasıyla 0,50 cm³ g⁻¹ ve 2,1 nm olduğu görülmüştür. Malzemenin gözenek boyutu 2,1 nm olduğu için Co/Uio-66 mezogözenekli malzeme olarak sınıflandırılmıştır (Kaya ve ark., 2020).

6.5.4. FESEM/EDS analizi



Şekil 6.20. Siprofloksasin adsorpsiyonu öncesi (a,c), sonrası (b,d) Co/Uio-66'nın FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e), sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri

Şekil 6.20.a ve c’de, Co/UiO-66'nın morfolojik yapısını farklı büyütmelemlerle göstermektedir. Co/UiO-66, literatürdeki UiO-66 örneklerine benzer şekilde oktahedral morfolojiye sahiptir. Co/UiO-66 yüzeyinde metal/metal oksit partikülleri tespit edilmemiştir. Siprofloksasin adsorpsiyonu Co/UiO-66 morfolojisini ihmal edilebilir derecede etkilemiştir (Şekil 6.20.b ve d). Değişmeyen morfolojiye ek olarak, partikül boyutu ve dağılımı, siprofloksasin adsorpsiyonu sonrasında da Co/UiO-66 için neredeyse aynıdır. Co/UiO-66'nın EDS spektrumundan elde edilen element haritalaması Şekil 6.20.e ve f’de gösterilmiştir. EDS element haritasından Co/UiO-66 için yapıda C, O, Zr ve Co elementleri görülmektedir. Siprofloksasin adsorpsiyonu sonrasında ise C, O, Zr ve Co elementlerine ek olarak N ve F elementleri görülmektedir.

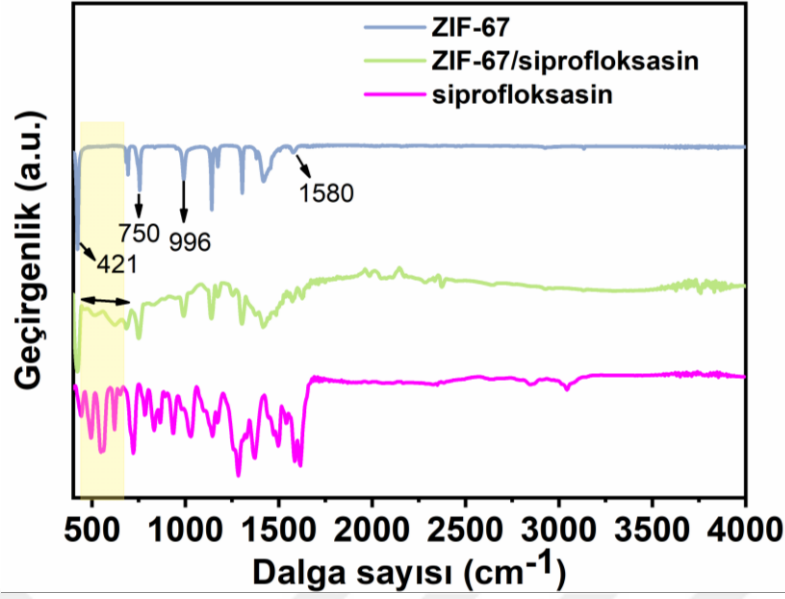
6.6. Siprofloksasin Giderimi İçin Sentezlenen ZIF-67 Özellikleri

6.6.1. XRD analizi

Siprofloksasin için sentezlenen ZIF-67 optimizasyonu I.C. boya giderimi için yapılan sentez optimizasyonu ile aynı sonucu verdiğinden, aynı sentez koşullarına sahip malzeme kullanılmıştır. ZIF-67’e ait XRD sonuçları Bölüm 6.3.1. XRD Analizi altında yapılan değerlendirme ile aynıdır.

6.6.2. FTIR analizi

ZIF-67'nin siprofloksasin antibiyotik adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumu Şekil 6.21’de gösterilmiştir. ZIF-67'nin kobalt metali ve 2-metilimidazolat yapısının birleşmesiyle oluşan yapısındaki bağlardan Co-N, 421 cm^{-1} ’de pik vermektedir (Hulagabali ve ark., 2023). İmidazol yapısındaki C-N bağının piki 996 cm^{-1} ’de, C=N'nin gerilme titreşimi ise 1580 ve 748 cm^{-1} ’de meydana gelmektedir (Devarayapalli ve ark., 2020; Kohantorabi ve ark., 2021; Butt ve ark., 2023). Bunlara ek olarak, $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ’de oluşan diğer pikler de imidazol halkasının düzlem eğilme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Yang ve ark., 2022). Adsorpsiyondan sonra, ZIF-67 yapısında aynı pikler oluşmuştur, sadece siprofloksasin adsorpsiyonu nedeniyle ZIF-67’de birkaç pik daha gözlemlenmiştir. $470\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bu küçük piklerin siprofloksasinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.21. Sipprofloksasin adsorpsiyonundan önce ve sonra ZIF-67'nin FTIR spektrumu

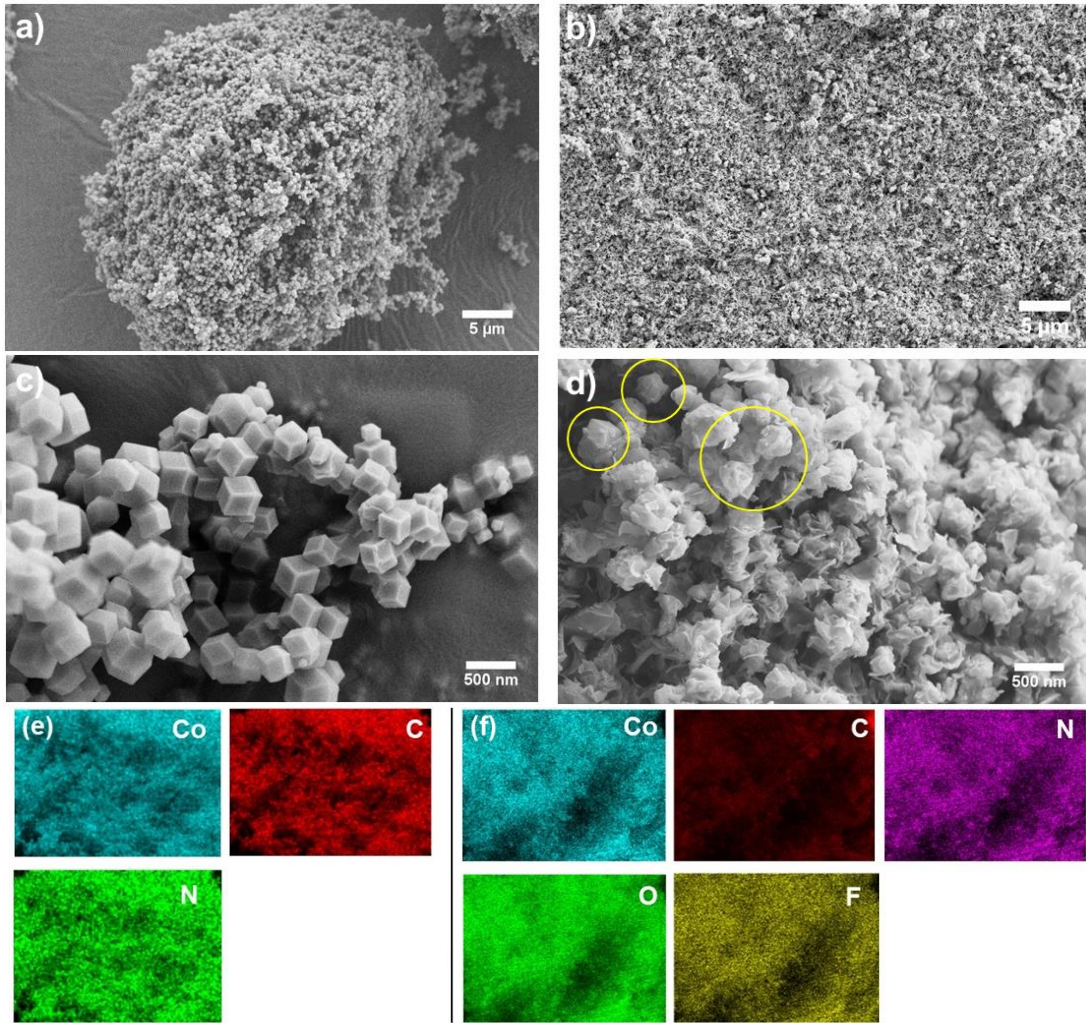
6.6.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü

Sipprofloksasin için sentezlenen ZIF-67 optimizasyonu I.C. boya giderimi için yapılan sentez optimizasyonu ile aynı sonucu verdiği için aynı sentez koşullarına sahip malzeme kullanılmıştır. Bu yüzden ZIF-67 için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri I.C. için elde edilen Şekil 6.11 ile aynı sonuca sahiptir. ZIF-67 Tip 1 izoterm modeline uymaktadır ve mikrogözenekli bir malzemedir. Ayrıca bu izoterm tipine göre tek tabakalı adsorpsiyon olmuştur. Yine Bölüm 6.3.3'te belirtildiği gibi sentezlenen ZIF-67'nin 1493 m² g⁻¹ yüzey alanına sahip olduğu hesaplanmıştır. Gözenek hacmi ve gözenek boyutu sırasıyla 0,71 cm³ g⁻¹ ve 1,9 nm olarak belirlenmiştir (Çizelge 6.2). Burada elde edilen sonuç 1,9 nm olduğu için sentezlenen ZIF-67'nin mikrogözenekli olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 6.2. Sipprofloksasin için sentezlenen MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar

Malzeme	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	Gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Gözenek boyutu (nm)
MIL-53(Al)	580,8	0,76	5,26
ZIF-67	1493	0,71	1,90
Co/UiO-66	1002	0,50	2,10

6.6.4. FESEM/EDS analizi

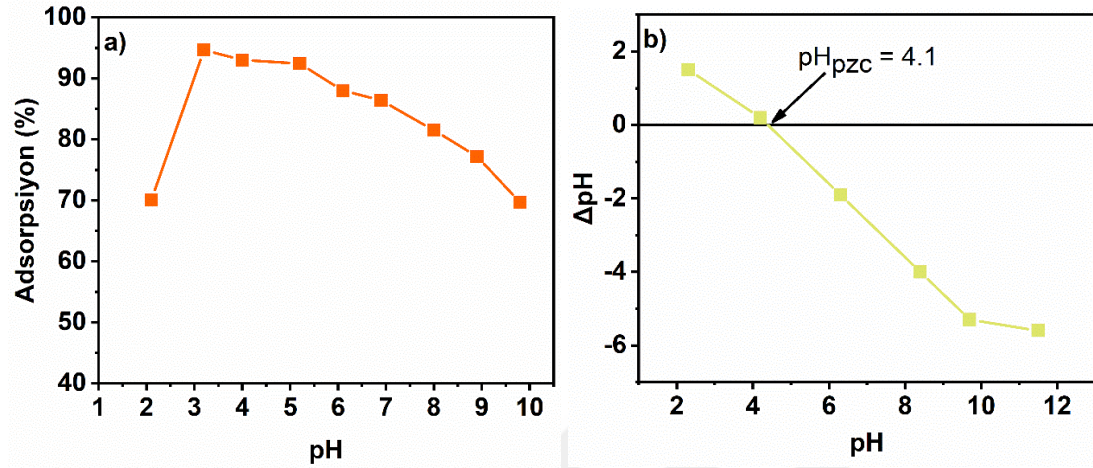


Şekil 6.22. Sipprofloksasin adsorpsiyonu öncesi (a,c), sonrası (b,d) ZIF-67'nin FESEM görüntüleri ve adsorpsiyon öncesi (e), sonrası (f) EDS elementel haritalanmasına ait görüntüleri

ZIF-67 malzemesinin farklı büyütmelerdeki morfolojisi Şekil 6.22.a ve c'de gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi, ZIF-67'nin morfolojisi polihedral şeklindedir. Şekil 6.12.b ve d, sipprofloksasin adsorpsiyonundan sonra ZIF-67'nin morfolojisini farklı büyütmelerde göstermektedir. Şekil 6.22.d'de sarı daireler içindeki yapılar ZIF-67 üzerindeki sipprofloksasin partiküllerini açıkça göstermektedir. Ayrıca, ZIF-67'nin EDS analiziyle elde edilen element haritası Şekil 6.22.e'de gösterilmektedir. ZIF-67'nin element haritası beklendiği gibi C, Co ve N elementlerini vermektedir. Adsorpsiyon sonrası ise elementel harita Şekil 6.22.f'de verilmiştir. Buna göre adsorpsiyon öncesindeki elementlere ilave olarak sipprofloksasin yapısında bulunan F ve O elementleri de görülmektedir.

6.7. MIL-53, Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin I.C. Boya Gideriminde Kullanılması

6.7.1. pH etkisi

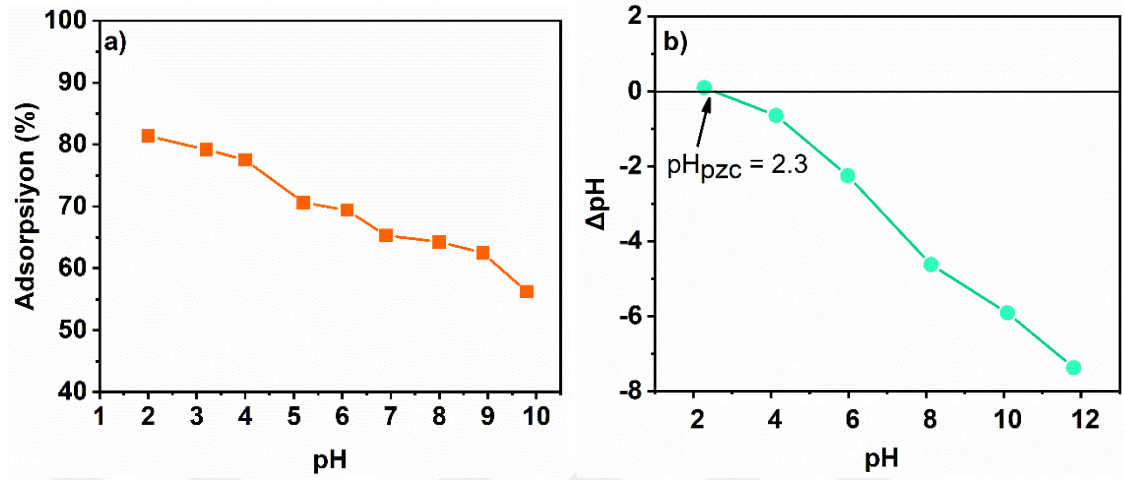


Şekil 6.23. MIL-53(Al) ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve MIL-53(Al) pH_{pzc} değeri (b)

Adsorpsiyon sürecini etkileyen çeşitli faktörler vardır ve pH etkisi en önemlilerinden biridir. Her bir MOF ile yapılan I.C. adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerini bulmak amacıyla pH 2'den 10'a ayarlanan I.C. çözeltileriyle çeşitli çalışmalar yapılmıştır. pH çalışmaları için boya çözeltilerinin pH değeri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile ayarlanmıştır.

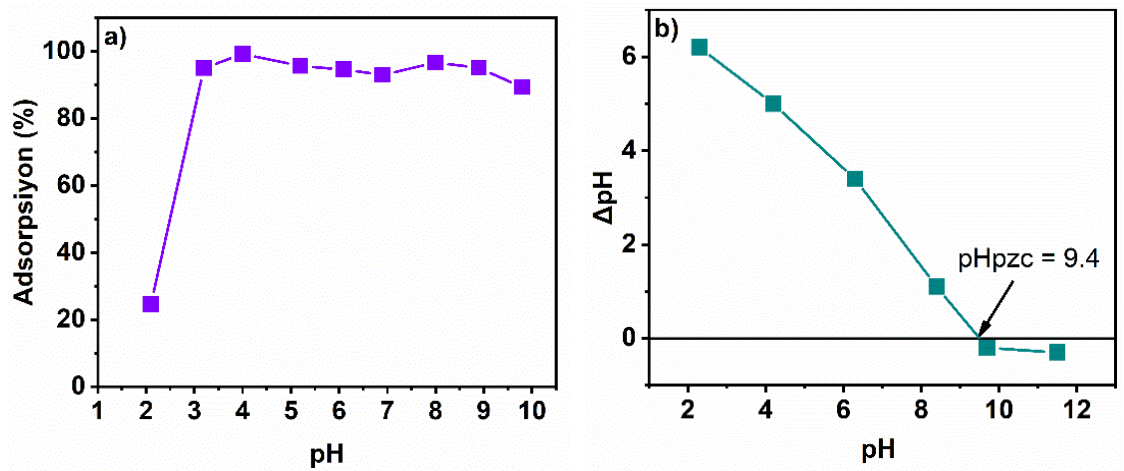
Şekil 6.23.a, MIL-53(Al) ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisini göstermektedir. MIL-53(Al) ile I.C. adsorpsiyon giderim verimliliği pH 2 ile 10 arasında değişmiştir. Optimum pH adsorpsiyon verimi pH 3.2'de elde edilmiş ve bu noktadan sonra adsorpsiyon verimi düşmüştür. Ortamın pH'ı, malzemenin yüzey yükünü değiştirebilen bir parametredir. Malzemenin yüzey yükünü anlamak, adsorpsiyon için en uygun ortamı oluşturmak ve daha verimli sonuçlar elde etmek için çok önemlidir. Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) değeri de incelenmiş ve Şekil 6.23.b'de verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi MIL-53(Al) için pH_{pzc} değeri 4,1 olarak hesaplanmıştır. Ortamın pH'ı 4,1'in altında ise net adsorbent yükü pozitif, üstünde ise negatiftir. Bu durumda, optimum pH değerinde (pH=3,2) adsorbent yükü pozitifdir. I.C. boyası anyonik bir boya olduğundan, adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimin sebeplerinden birinin elektrostatik çekim kuvvetleri olduğu görülmektedir. Li ve ark. (2017), bir MOF olan PCN-222 kullanarak yaptıkları Metil turuncusu ve Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmasında da adsorpsiyon mekanizmasının elektrostatik etkileşim olduğunu bulmuşlardır. Benzer şekilde, Zhao ve

ark. (2015), manyetik bir MOF olan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ile yaptıkları Metilen mavisi adsorpsiyonunda etkili mekanizmanın elektrostatik etkileşim olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 6.24. Co/Uio-66 ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve Co/Uio-66 pH_{pzc} değeri (b)

Şekil 6.24.a Co/Uio-66 ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisini göstermektedir. Adsorpsiyon giderimi en yüksek pH 2'de gerçekleşirken pH değeri arttıkça, I.C. gideriminin azaldığı görülmektedir. Co/Uio-66 için pH_{pzc} değeri 2,3 olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.24.b). Bu değere göre, pH 2,3 altında Co/Uio-66'nin yüzeyi pozitif bir yük taşıırken, bu değer üzerinde ise negatif bir yüke sahip olduğu bulunmuştur. Optimum pH değerinde, Co/Uio-66'nin yüzeyinin yükü pozitif olacağı için I.C. ile Co/Uio-66 arasındaki etkileşimlerden birinin elektrostatik çekim olduğu açıkça ortadadır.



Şekil 6.25. ZIF-67 ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve ZIF-67'nin pH_{pzc} değeri (b)

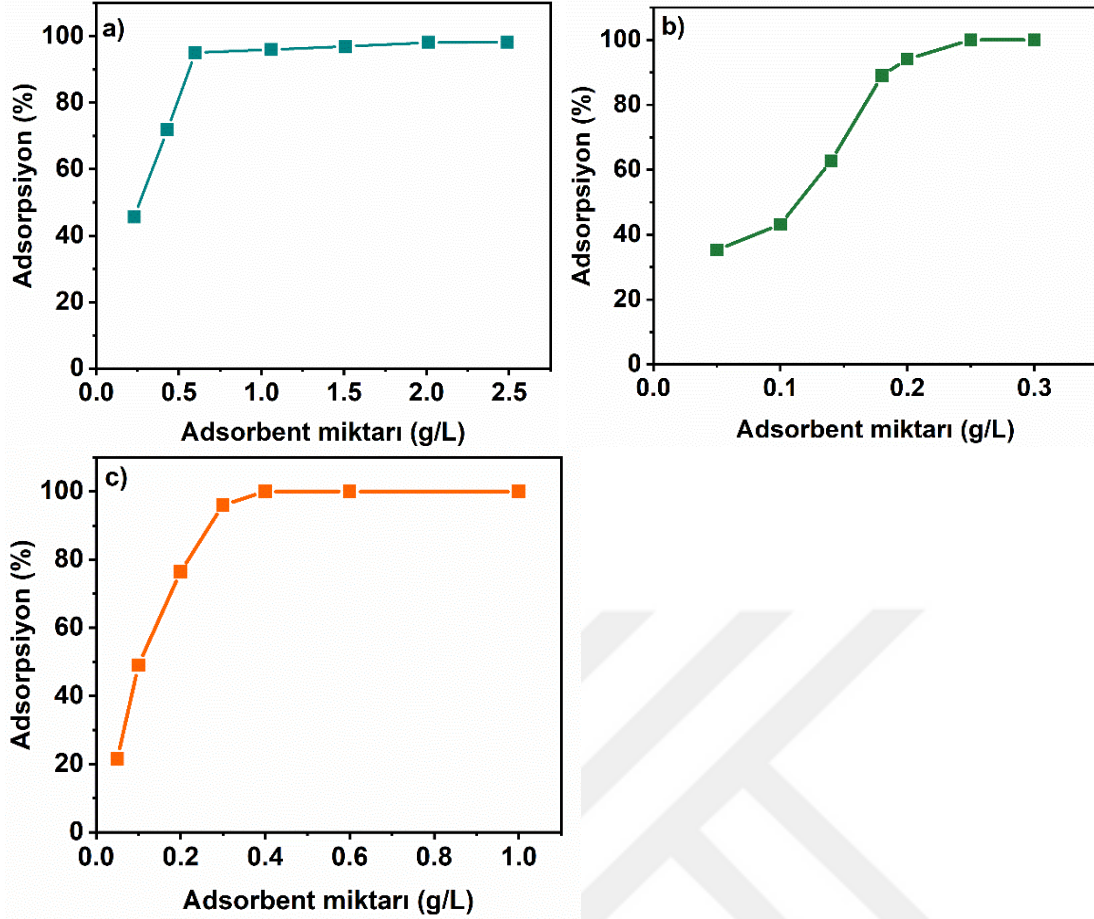
Şekil 6.25.a ise ZIF-67 ile I.C. adsorpsiyonuna pH etkisini göstermektedir. Şekilde gösterildiği gibi, en düşük adsorpsiyon giderimi pH 2’de gerçekleşirken, pH 3 ve üzerinde önemli miktarda I.C. giderimi elde edilmiştir. Optimum giderim verimliliği pH 4’te gözlenmektedir. ZIF-67 için pH_{pzc} değeri 9.4 değerinde elde edilmiştir (Şekil 6.25.b). Bu değere göre, pH 9.4’ün altında iken ZIF-67 yüzeyi pozitif bir yük taşıırken, bu değer üzerinde negatif bir yüke sahiptir. Optimum pH değeri 4 olduğu için bu değerde çalışıldığı zaman, ZIF-67’nin yüzey yükü I.C. giderme işlemleri sırasında pozitif yüklü olacaktır. Bu giderimde de MIL-53(Al) ile I.C. arasında olduğu gibi adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimin sebeplerinden birinin elektrostatik çekim kuvvetleri olduğu görülmektedir.

Bu üç farklı MOF ile yapılan I.C. boyası adsorpsiyonunda yukarıda açıklandığı gibi elektrostatik etkileşimin etkisi vardır. Ayrıca, MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 MOF’larının yapısında sahip olduğu benzen halkaları ile I.C. boyası yapısındaki aromatik halka arasında, tüm pH değerlerinde etkili olan π - π etkileşimleri meydana gelir ve I.C. adsorpsiyon sürecini olumlu etkiler (Liu ve ark., 2020).

6.7.2. Adsorbent miktarının etkisi

MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 ile yapılan I.C. adsorpsiyon çalışmalarında optimum adsorbent miktarını bulmak için farklı adsorbent miktarları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 mg L^{-1} , 10 mL boya çözeltisi kullanılarak, optimum pH değerlerinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67’e ait sonuçlar Şekil 6.26’da gösterilmektedir. MIL-53(Al) için adsorpsiyon verimi 0,6 g/L adsorbent dozajına kadar artmış ve bu değerden sonra çok az bir artış gösterip sonra sabit kalmıştır (Şekil 6.26.a). Co/UiO-66 için ise I.C. verimi 0,25 g/L adsorbent dozajına kadar artmış sonra sabitlenmiştir (Şekil 6.26.b). Son olarak ZIF-67 için en iyi adsorpsiyon verimi 0,3 g/L adsorbent ile elde edilmiştir (Şekil 6.26.c).

Bu elde edilen optimum değerlere ulaşana kadar I.C. boyasının adsorpsiyonu için daha fazla aktif yüzey alanı mevcut olduğundan, adsorpsiyon yüzdesi adsorbent miktarı arttıkça artmıştır. Ancak optimum değerlerden sonra ortamdaki tüm I.C. boya molekülleri MOF’lar tarafından adsorbe edildiği için doygunluğa ulaşılır ve adsorpsiyon verimi sabit kalır (Wang ve ark., 2010).

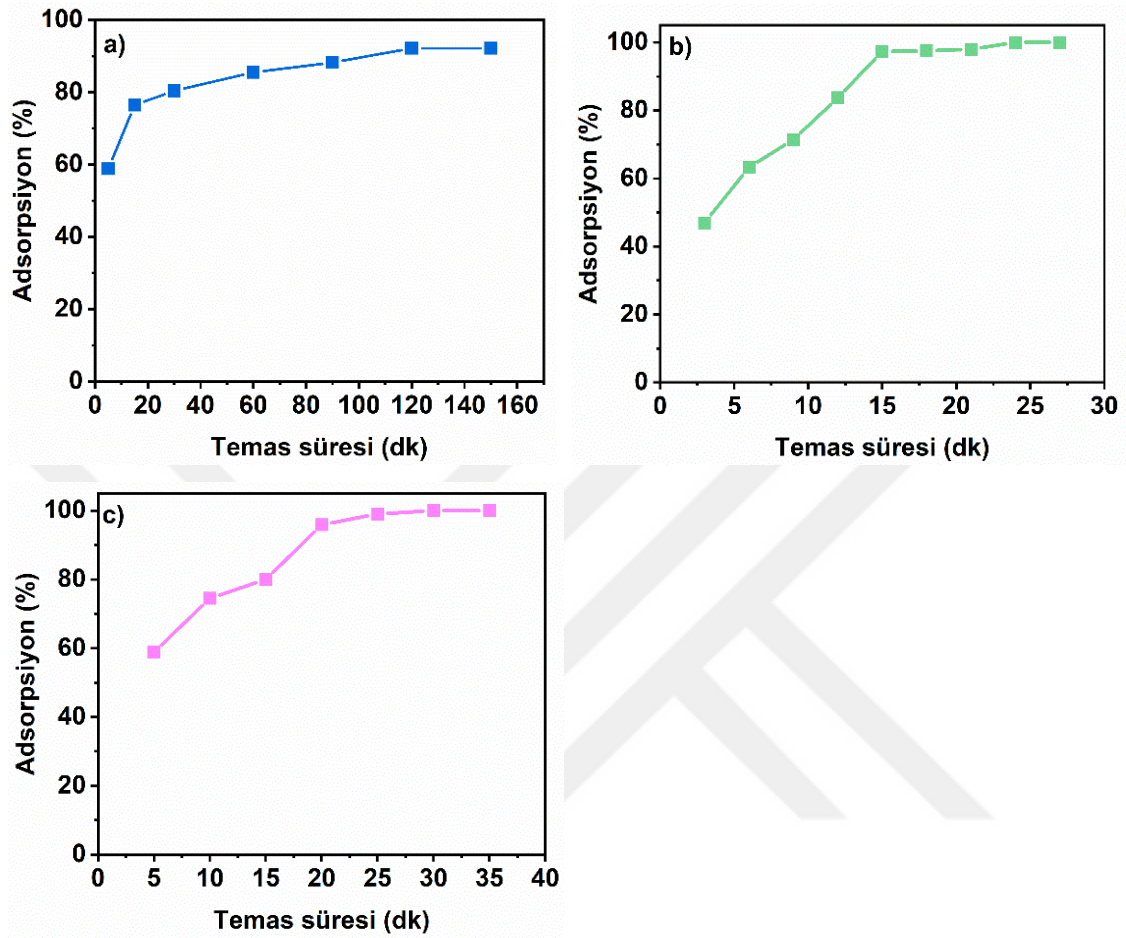


Şekil 6.26. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi

6.7.3. Temas süresi etkisi

Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi de çalışılmıştır (Şekil 6.27). Oda sıcaklığında 50 mg L^{-1} ve 10 mL boya çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyde üç farklı MOF için önceki çalışmalardan elde edilen optimum pH değerleri ve adsorbent miktarları kullanılmıştır. Şekil 6.27.a'da görüldüğü gibi MIL-53(Al) ile I.C. boyasının yaklaşık %60'ı 5 dakika içinde giderilmiş, daha sonra 120 dakikaya kadar artan bir verim görülmüştür. Bu dakikadan sonra sabitlenen adsorpsiyon veriminden dolayı optimum temas süresi 120 dakika olarak kabul edilmiştir. Şekil 6.27.b'de ise Co/UiO-66 ile gerçekleştirilen deneyin sonucu görülmektedir. Co/UiO-66 ile hızlı gerçekleşen bir I.C. adsorpsiyonu görülmüştür. 15 dakika içinde %98 boya giderimi olmuş ve küçük artışlarla %100 giderime ulaşılmıştır. Bu çalışma için 15 dakika optimum süre olarak kabul edilmiştir. Son olarak ZIF-67 ile deney gerçekleştirilmiş ve sonuç Şekil 6.27.c'de görülmektedir. 5 dakika içinde %60 verim elde edilirken 25 dakikaya kadar büyük

kısının giderildiği ve sonrasında sabit kaldığı görülmektedir. ZIF-67 ile yapılacak deneylerde ise optimum süre 25 dakika olarak belirlenmiştir.



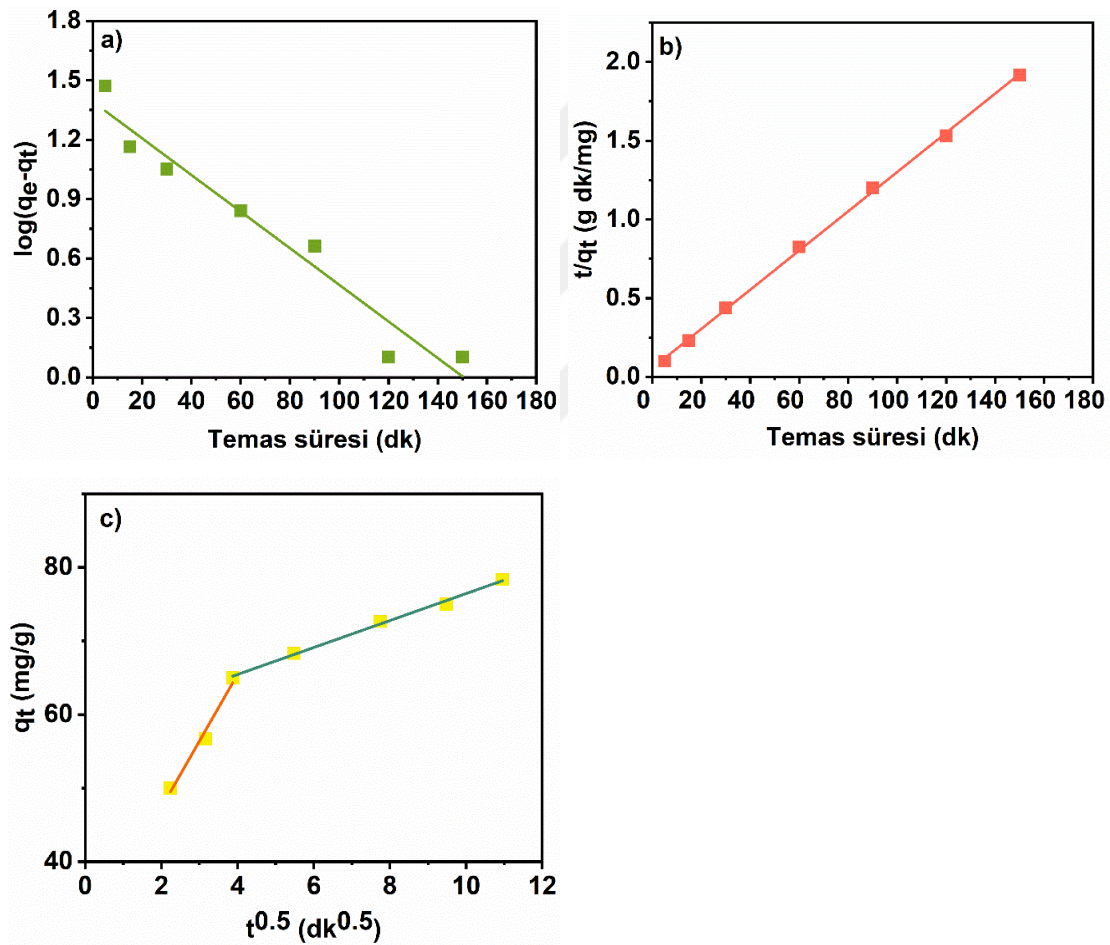
Şekil 6.27. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin temas sürelerinin adsorpsiyon verimine etkisi

Bu üç MOF ile yapılan deneylerde MOF'ların yüzeyinde adsorpsiyon için aktif alanlar bulunduğundan optimum değere kadar artış göstermişlerdir. Ancak, aktif alanlar azaldıkça ve tüm yüzey I.C. boyası ile doygun hale geldikçe giderim verimi sabit kalmıştır.

6.7.4. Adsorpsiyon kinetik modeller

Adsorbent malzeme ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimi ve kontrol mekanizmasını anlamak için farklı kinetik modeller kullanılmıştır. Adsorpsiyon verilerini incelemek için sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve intrapartikül difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır ve bu kinetik modellere karşılık gelen grafikler sunulmuştur.

MIL-53 ile yapılan I.C. boya adsorpsiyon kinetiğine ait grafikler Şekil 6.28’de gösterilmiş, parametreler ise Çizelge 6.3’te verilmiştir. Sözde-ikinci dereceden kinetik model ($R^2 = 0,999$), sözde-birinci dereceden kinetik modele ($R^2 = 0,932$) kıyasla üstün bir korelasyon katsayısı sergilemektedir. Bu nedenle, sözde-ikinci dereceden kinetik model bu çalışmanın adsorpsiyon verilerine daha iyi uymaktadır. Sözde-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu için adsorpsiyon prosesi kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Al Sharabati ve Sabouni’nin (2020), MIL-53(Al) kullanarak yaptıkları Malahit yeşili ve Metil turuncusu adsorpsiyon çalışmalarının da sözde-ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür.

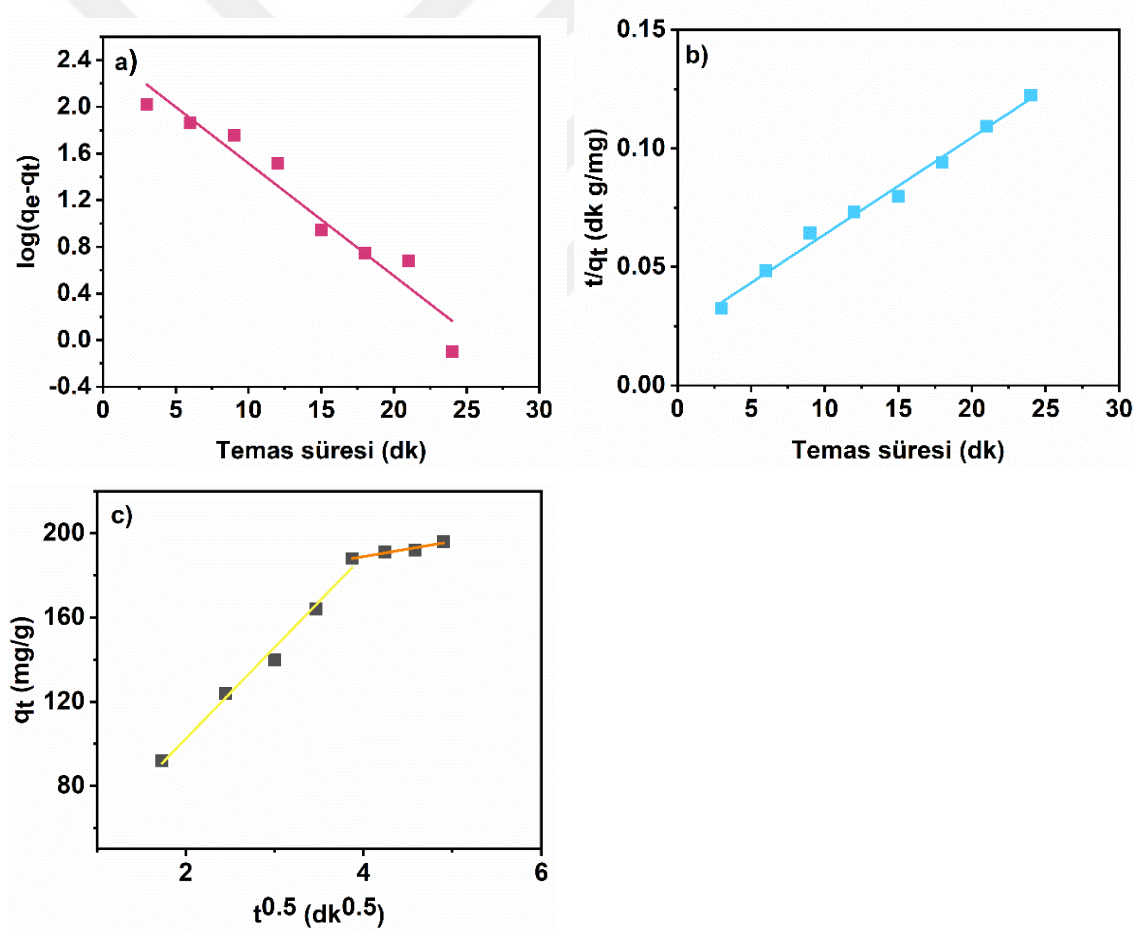


Şekil 6.28. MIL-53(Al) ile yapılan I.C. adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)

İntrapartikül difüzyon modeli, hız sınırlayıcı adıma ilişkin bilgiler verir. Şekil 6.28.c’de gösterildiği gibi, intrapartikül kinetik model denkleminin grafiği orijini kesmediği görülmüştür, bunun yerine y eksenini kesmiştir. Bu durum MOF parçacıkları etrafında bir sınır tabakasının oluştuğunu ve direnç oluştuğunu gösterir (Wang ve Li,

2007). Şekilde görüldüğü gibi, iki doğrusal bölge oluşmuştur. Bu doğrulardan ilki I.C. moleküllerinin MIL-53(Al) dış yüzeyine difüzyonunu, ikinci doğru ise denge noktasına kadar kademeli I.C. adsorpsiyonunu ifade etmektedir (Özacar, 2003).

Co/UiO-66 ile gerçekleştirilen I.C. adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmaların grafikleri ise Şekil 6.29'da gösterilmiştir. Ayrıca, bu modellerin parametrelerinin sonuçları Çizelge 6.3'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Co/UiO-66 ile I.C. boya adsorpsiyonu kinetik modellerin sonuçlarına bakıldığında zaman en yüksek korelasyon faktörü ($R^2 = 0,991$) sözde ikinci derece kinetik modelde elde edilmiştir. Bu yüzden sözde ikinci derece kinetik modele göre, Co/UiO-66 ve I.C. molekülleri arasındaki etkileşim kimyasal adsorpsiyonla gerçekleşmektedir. Al Amery ve ark. (2020), UiO-66 kullanarak yaptıkları Metil turuncusu giderim çalışmalarında da adsorpsiyon verilerinin sözde-ikinci derece kinetik modele uyduğunu bulmuşlardır.

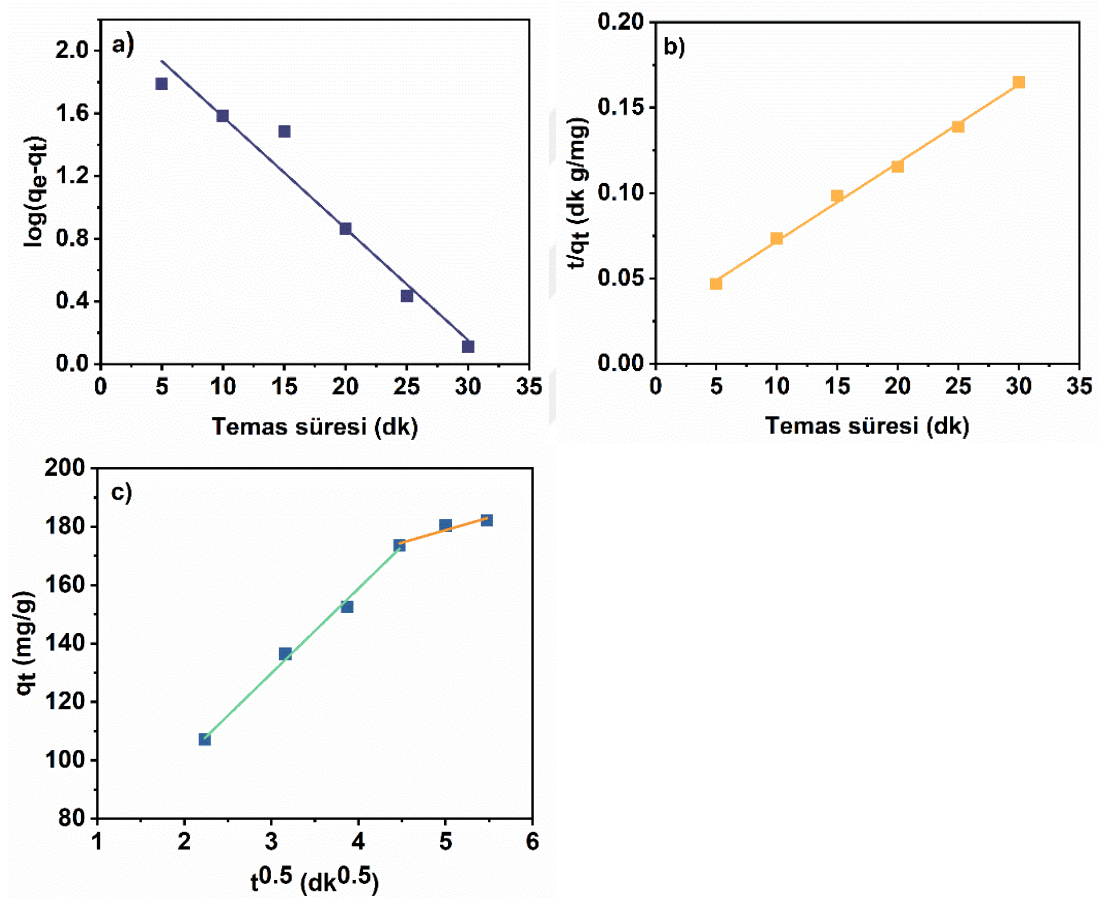


Şekil 6.29. Co/UiO-66 ile yapılan I.C. adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)

İntrapartikül difüzyon modeli de kullanılarak adsorpsiyonun kütle transferi hakkında bilgi edinilmiştir. Bu model kullanılarak elde edilen Şekil 6.29.c'de görüldüğü gibi iki belirgin adım oluşmuştur. İlk adım, öncelikle dış yüzey adsorpsiyonunu gösteren

hızlı adsorpsiyonu göstermiştir. Bu adımda I.C. boyası hızlıca Co/UiO-66'nın yüzeyine tutunur. İkinci adımda, zamanla azalan boya konsantrasyonundan etkilenen intrapartikül difüzyon yavaşlamıştır ve I.C. molekülleri gözeneklere ve iç kısımlara adsorbe olmuştur (Feng ve ark., 2020).

ZIF-67 deney sonuçları ile I.C. boya adsorpsiyonuna ait kinetik model çalışmalarının sonucu Şekil 6.30'da gösterilirken, kinetik model parametrelerinin sonuçları Çizelge 6.3'te verilmiştir. Bu kinetik model çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında zaman en yüksek korelasyon değerinin ($R^2 = 0,997$) sözde ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. Sözde ikinci derece kinetik model, ZIF-67 ve I.C. molekülleri arasındaki etkileşimin kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.30. ZIF-67 ile yapılan I.C. adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)

Şekil 6.30.c'de görüldüğü gibi intrapartikül difüzyon modelinin doğrusal denklem grafiğinde, iki belirgin adım oluşmuştur. İlk adım, öncelikle dış yüzey adsorpsiyonunu gösteren hızlı adsorpsiyonu gösterirken, burada I.C. boyası hızla ZIF-67'nin yüzeyine tutunmuştur. İkinci adımda, zamanla azalan boya konsantrasyonundan etkilenen

intrapartikül difüzyonun yavaşladığı görülmektedir. Bu aşamada, I.C. molekülleri gözeneklere ve iç kısımlara adsorbe olmuştur (Feng ve ark., 2020).

Çizelge 6.3. I.C. gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67'e ait kinetik model çalışmalarının parametre sonuçları

Model	Parametre	MIL-53(Al)	Co/Uio-66	ZIF-67
Sözde birinci derece	q_e (mg g ⁻¹)	24.6	302.9	220.2
	k_1 (dk ⁻¹)	0.021	0.22	0.157
	R^2	0.951	0.942	0.972
Sözde ikinci derece	q_e (mg g ⁻¹)	80	243.9	217.4
	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.0028	0.0007	0.0008
	R^2	0.999	0.991	0.997
İntrapartikül difüzyon	k_{d1} (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	9.067	43.45	29
	R^2	0.981	0.989	0.995
	k_{d2} ((mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	1.664	7.23	8.6
	R^2	0.979	0.942	0.915

6.7.5. Başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon izoterm modelleri

Freundlich izoterm modeli, çözeltideki çözünen madde konsantrasyonunun ve katı bir adsorbent üzerine adsorbe edilen çözünen madde miktarının bağımlılığını gösterir. Freundlich izotermi, adsorpsiyon enerjilerinin adsorbent yüzeyinde değiştiği heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için geçerlidir. Ek olarak, bu model adsorbent yüzeyinde çok katmanlı adsorpsiyonu varsayar (Walker ve Weatherley, 2001).

Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterminin aksine, tek katmanlı adsorpsiyonu kabul etmektedir, adsorbent yüzeyindeki parçacıklar birbirleriyle etkileşime girmez. Ek olarak, yüzey homojen olduğundan, tüm adsorpsiyon alanlarının aynı enerjiye sahip olduğunu söyler (Yanardağ ve Edebalı, 2024).

Temkin, dolaylı adsorbat-adsorbent etkileşimlerinin etkilerini açıklayan izoterm modelidir. Bu model, adsorpsiyon ısısının, adsorplanan parçacıklar arasında meydana gelen bazı etkileşimler nedeniyle kapsama alanı ile doğrusal olarak azaldığını varsayar. Ayrıca, heterojen bağlanma bölgelerine sahip adsorpsiyonu kabul etmektedir (Kumar ve ark., 2010).

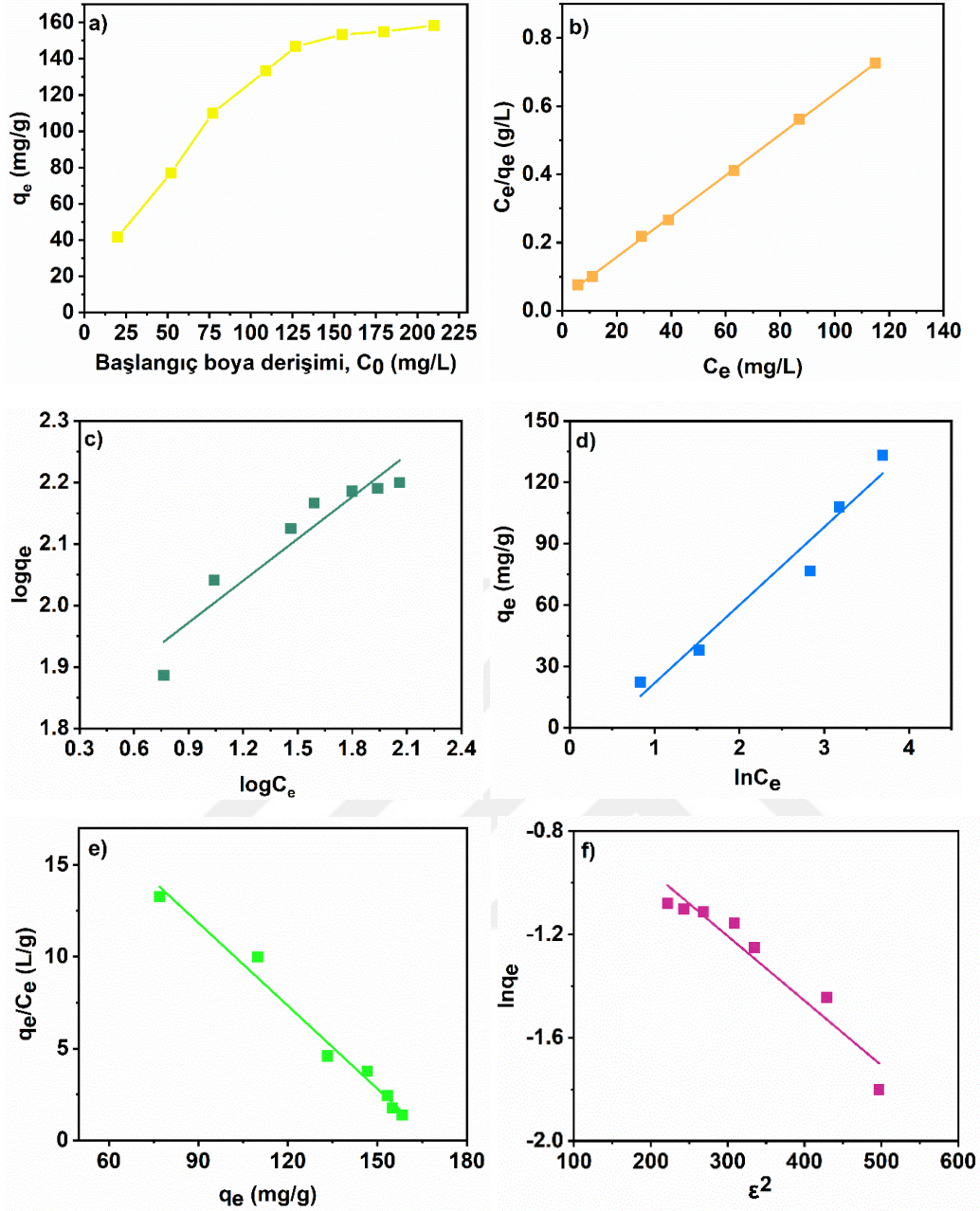
Öte yandan, Scatchard izotermi, Langmuir izoterm modelinden türetilmiştir ve adsorpsiyon izotermine sonuçlarını analiz etmek için kapsamlı bir yaklaşım olarak kullanılır. Scatchard eğrisi, adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu hakkında bilgi verir. Eğer adsorpsiyon verilerine ait grafik düz bir çizgiye sahipse yani R^2 değeri yüksekse, adsorpsiyon izotermine Langmuir modeline uygunluğunu gösterir (Altun ve Ecevit, 2022).

D-R modeli, adsorpsiyon sürecinin türünü kimyasal veya fiziksel etkileşimler açısından anlamak için kullanılmaktadır. D-R modelinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri, E (kJ/mol), adsorpsiyon sürecinin kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğunu göstermektedir. E değeri 16 kJ mol^{-1} 'den büyükse kimyasal adsorpsiyonu gösterirken, 8 ile 16 kJ mol^{-1} arasındaki bir değer iyon değişimiyle gerçekleşen adsorpsiyon sürecini gösterir, bu değer 8 kJ mol^{-1} 'den az ise fiziksel bir adsorpsiyon sürecini gösterir (Chen ve ark., 2019).

Başlangıç boya konsantrasyonu incelenmiş ve deneysel veriler izoterm modellere uygulanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça konsantrasyon gradyanından kaynaklanan yüksek itici güç, I.C. moleküllerinin çözüldükten adsorbent yüzeyine transferini hızlandırmıştır. Adsorpsiyon prosesi Freundlich, Langmuir, Temkin, Scatchard ve D-R izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. MIL-53(Al)'e ait izoterm model çalışmasının sonucu Şekil 6.31'de gösterilmiştir ve parametre değerleri Çizelge 6.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.4'te verilen izoterm modellerin parametreleri analiz edildiğinde, en yüksek korelasyon katsayısına sahip değerin ($R^2 = 1$) Langmuir izoterm modeline ait olduğu görülmektedir. K_L değerine bakarak ($K_L < 1$) prosesin istemli olduğu görülmüştür. I.C. boyasının MIL-53(Al) ile adsorpsiyonu homojen ve tek tabakada meydana gelmiştir. MIL-53(Al) ile I.C. adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Scatchard izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,980$) adsorpsiyon izotermine Langmuir modeline uygunluğunu desteklemektedir. D-R izoterm modelinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri ($E = 14,14$), adsorpsiyon prosesinin iyon değişimiyle gerçekleştiğini göstermiştir.

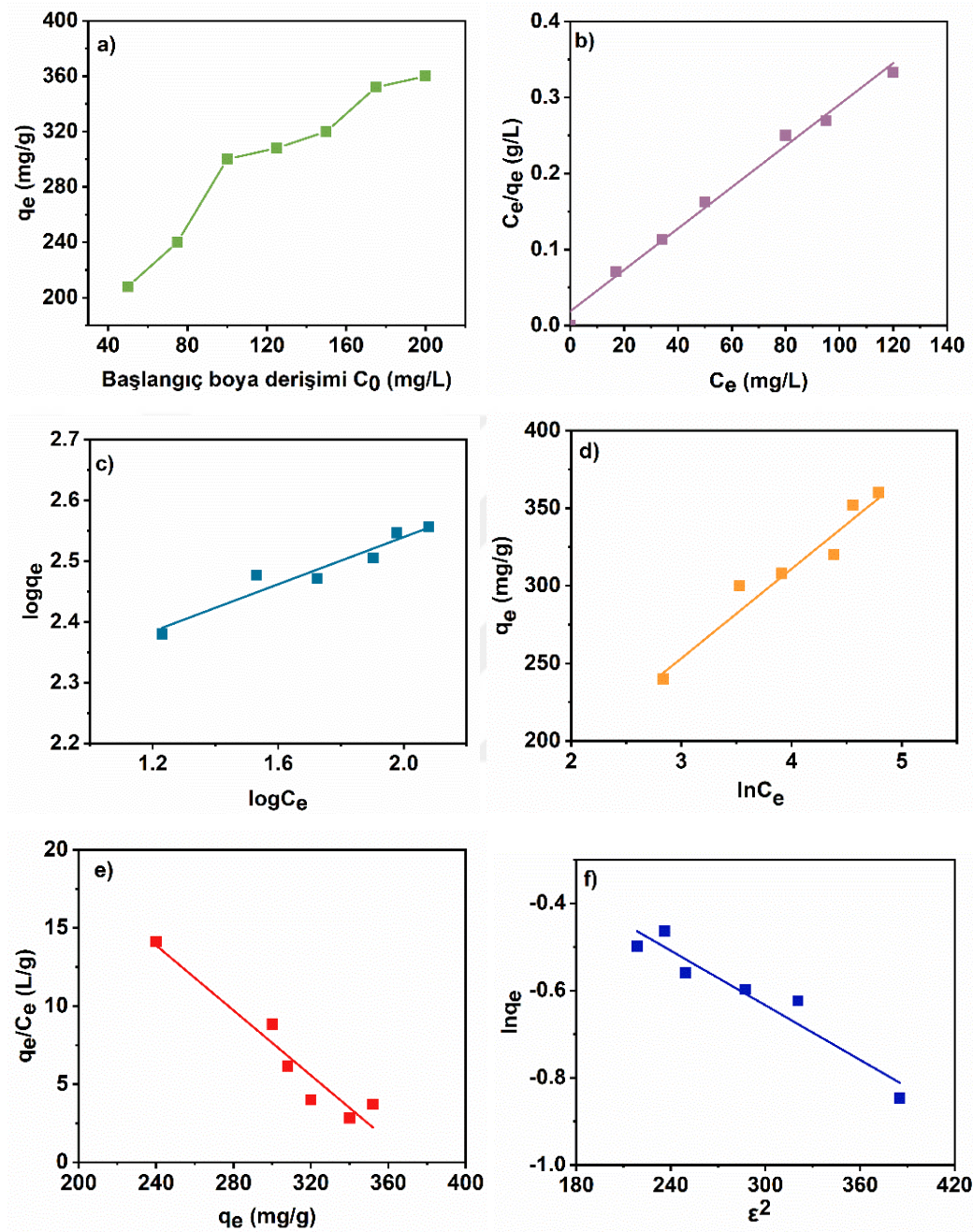


Şekil 6.31. MIL-53(Al) ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri

I.C.'nin Co/UiO-66 ile adsorpsiyon prosesi için Freundlich, Langmuir, Temkin, Scatchard ve D-R izoterm modelleri incelenmiştir. Co/UiO-66'e ait izoterm model çalışmasının sonucu Şekil 6.32'de gösterilmiş olup parametre değerleri de Çizelge 6.4'te gösterilmektedir.

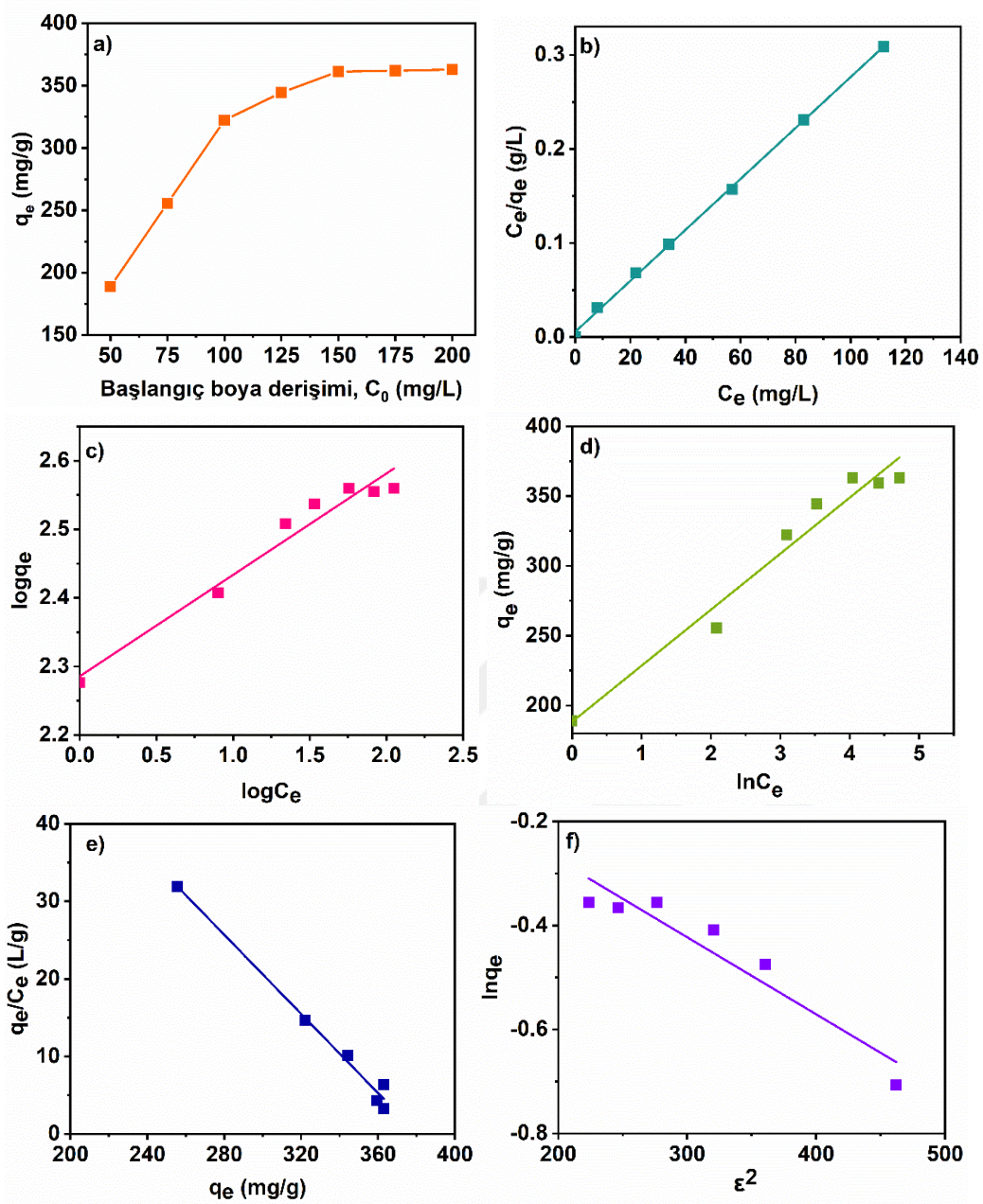
Çizelge 6.4'te verilen izoterm modellerin parametreleri analiz edildiğinde, en yüksek korelasyon katsayısına sahip değerin ($R^2 = 0,993$) Langmuir izoterm modeline ait olduğu görülmektedir. K_L değeri 1'den küçük olduğu için adsorpsiyon prosesi uygundur ve ayrıca Langmuir izotermine uygun olduğu için I.C. boyasının Co/UiO-66 ile

adsorpsiyonu homojen ve tek tabakada meydana gelmiştir. Co/Uio-66 ile I.C. adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 357,1 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.32. Co/Uio-66 ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri

Scatchard izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,924$) adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uygunluğunu desteklemektedir. Son olarak D-R izoterm modelinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri ($E = 15,43$) adsorpsiyon prosesinin iyon değişimiyle gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 6.33. ZIF-67 ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri

Başlangıç I.C. boya konsantrasyonunun ZIF-67 adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenerek deneysel veriler izoterm modellere uygulanmıştır. I.C.'nin ZIF-67 ile adsorpsiyon süreci Freundlich, Langmuir, Temkin, Scatchard ve D-R izoterm modelleri ile incelenmiştir (Şekil 6.33) ve izoterm modeli parametreleri Çizelge 6.4'te gösterilmiştir.

Çizelgeye göre en yüksek korelasyon katsayısına sahip değerin ($R^2 = 0,999$) Langmuir izoterm modeline ait olduğu görülmüştür. I.C. boyasının ZIF-67 ile adsorpsiyonu, Langmuir izotermine göre homojen yüzeye sahip bir tek tabakada meydana

gelmiştir. K_L (Langmuir sabiti) 1'den küçük olduğunda, adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu bilinmektedir. Çizelge 6.4'te görüldüğü gibi K_L değeri 1'in altındadır. ZIF-67 ile I.C. adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 370,4 mg/g olarak hesaplanmıştır.

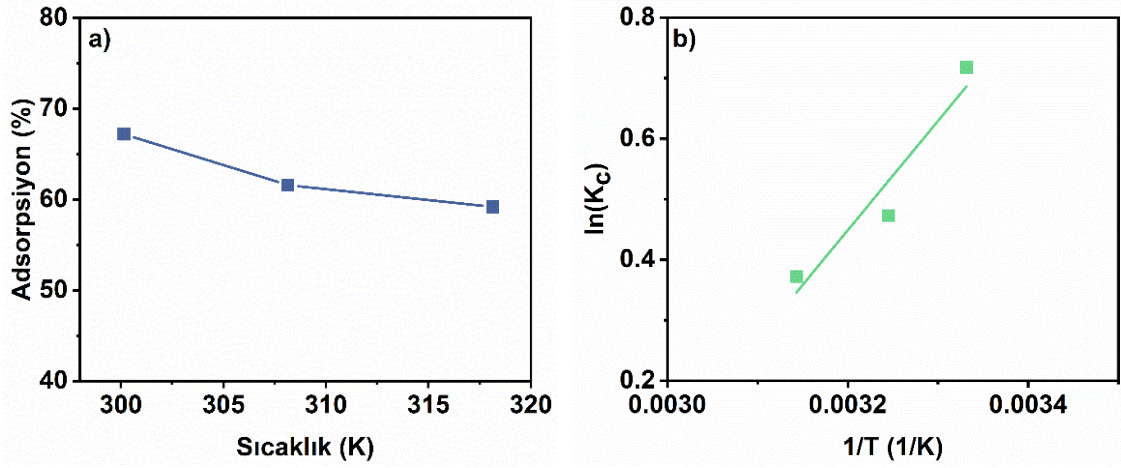
ZIF-67'e ait Scatchard izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısının ($R^2 = 0,988$) yüksek olması adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uygunluğunu desteklemektedir. D-R izoterm modeline ait parametre sonuçlarına bakıldığında zaman ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri ($E = 18,26$) adsorpsiyon prosesinin kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Çizelge 6.4. I.C. gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait izoterm model çalışmalarının parametre sonuçları

İzoterm Model	Parametre	MIL-53(Al)	Co/UiO-66	ZIF-67
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	156	357,1	370,4
	K_L (L mg ⁻¹)	0,170	0,2	0,474
	R^2	1	0,993	0,999
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	58,5	199,1	193,0
	n	4,41	9,03	6,76
	R^2	0,897	0,898	0,961
Temkin	A (L g ⁻¹)	0,4317	7,55	108,7
	B	26,56	51,49	40,2
	R^2	0,941	0,910	0,963
Scatchard	Q_s (mg g ⁻¹)	168,7	373,6	380,7
	K_s (L mg ⁻¹)	0,1505	0,104	0,255
	R^2	0,980	0,924	0,988
D-R	q_m (mmol g ⁻¹)	0,635	1,01	1,02
	k (mol ² kJ ⁻²)	0,0025	0,0021	0,0015
	E (kJ mol ⁻¹)	14,14	15,43	18,26
	R^2	0,926	0,916	0,903

6.7.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar

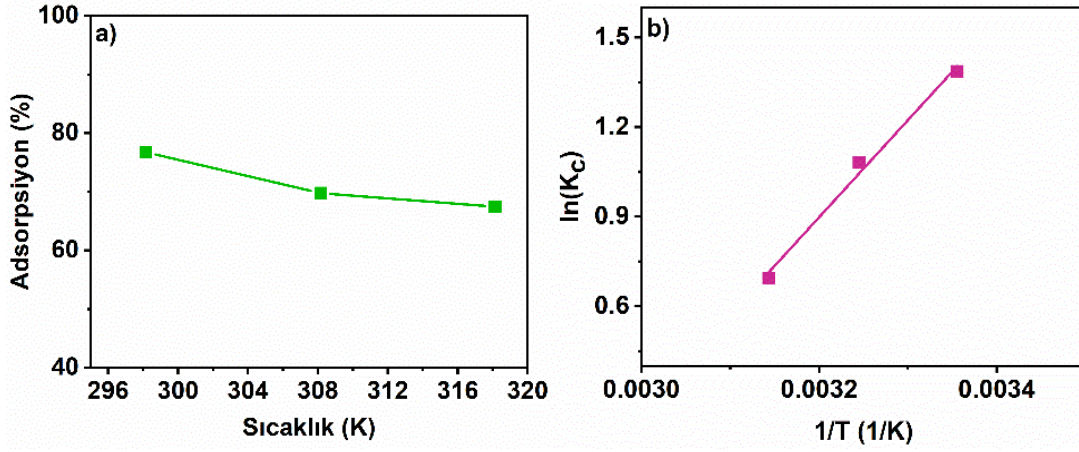
Sıcaklığın MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 tarafından I.C. adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ek olarak, bu adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri olan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi Van't Hoff denklemi ile çizilen grafiğin eğimi ve kesişimi kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.34. MIL-53 (Al) ile I.C. giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)

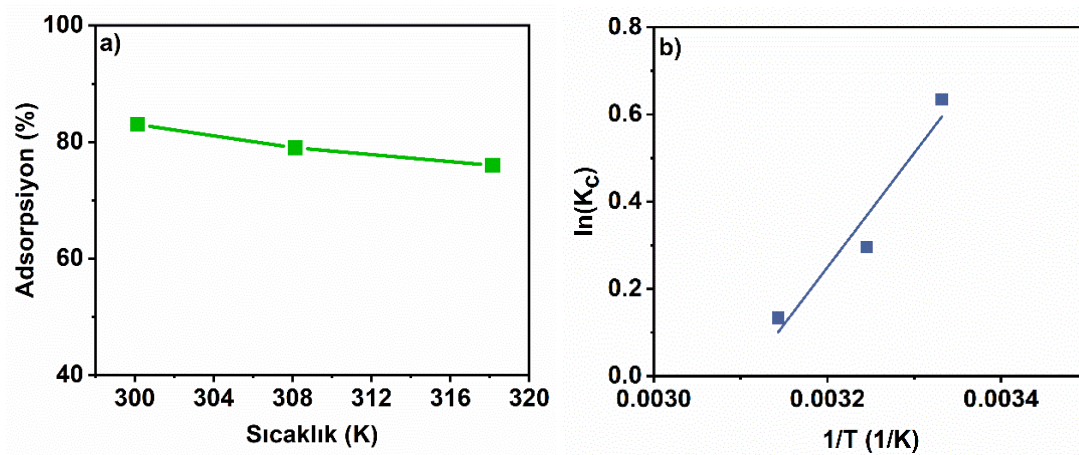
MIL-53 ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.34.a'da gösterilmektedir. Ek olarak, bu adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametrelerini elde etmek için çizilen grafik Şekil 6.34.b verilmiştir. Termodinamik parametrelerin değerleri ise Çizelge 6.5 'te verilmiştir. Entalpi değişimi değeri -15 kJ mol^{-1} bulunmuştur, bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir parametre olan entropi değişimi değeri negatif bir değer olarak hesaplanmıştır, bu durum I.C.'nin MIL-53(Al) üzerindeki adsorpsiyonu sırasında sistemin düzensizliğinin katı ve çözelti arayüzünde azaldığını göstermektedir (Çalışkan Salihi ve Aydın, 2017). Son olarak, farklı sıcaklıklardaki ΔG^0 hesaplanmıştır. Çizelge 6.5'te görüldüğü gibi ΔG sıcaklık arttıkça daha az negatif hale gelmektedir, bu da adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha az elverişli veya daha az kendiliğinden olduğunu göstermektedir (Loutfi ve ark., 2023).

Co/UiO-66 ile yapılan I.C. adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve termodinamik parametrelerin elde edildiği grafik sırasıyla Şekil 6.35.a'da ve Şekil 6.35.b'de gösterilmiştir. Termodinamik parametrelerin değerleri ise Çizelge 6.5'te verilmiştir. Entalpi değişimi değeri $-18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur, bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir parametre olan entropi değişimi değeri $-51,9 \text{ J mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Negatif bir büyüklük olduğu için I.C.'nin Co/UiO-66 üzerindeki adsorpsiyonunda sistemin düzensizliğinin azaldığını göstermektedir (Çalışkan Salihi ve Aydın, 2017). ΔG^0 değerlerine bakıldığı zaman ise; ΔG sıcaklık arttıkça daha az negatif hale gelmektedir bu da adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha az elverişli veya daha az kendiliğinden olduğunu göstermektedir (Loutfi ve ark., 2023).



Şekil 6.35. Co/UiO-66 ile I.C. giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)

ZIF-67'e ait sıcaklığın I.C. adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 6.36.a'da gösterilmektedir. Ek olarak, bu adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametrelerinin elde edildiği grafik Şekil 6.36.b'de verilmiştir. Termodinamik parametrelerin değerleri ise Çizelge 6.5'te verilmiştir. Entalpi değişimi negatif bir değer bulunmuştur, bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu anlamına gelmektedir. Negatif entropi değişimi değeri, I.C.'nin ZIF-67 üzerindeki adsorpsiyonu sırasında sistemin düzensizliğinin katı ve çözelti arayüzünde azaldığını göstermektedir. Dahası, ΔG° hesaplanmıştır ve bu değer sürecin kendiliğinden gerçekleşmesi hakkında bilgi vermektedir. Çizelgeye göre ΔG° sıcaklık arttıkça daha az negatif hale gelmektedir, bu da adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha az elverişli veya daha az kendiliğinden olduğunu göstermektedir.



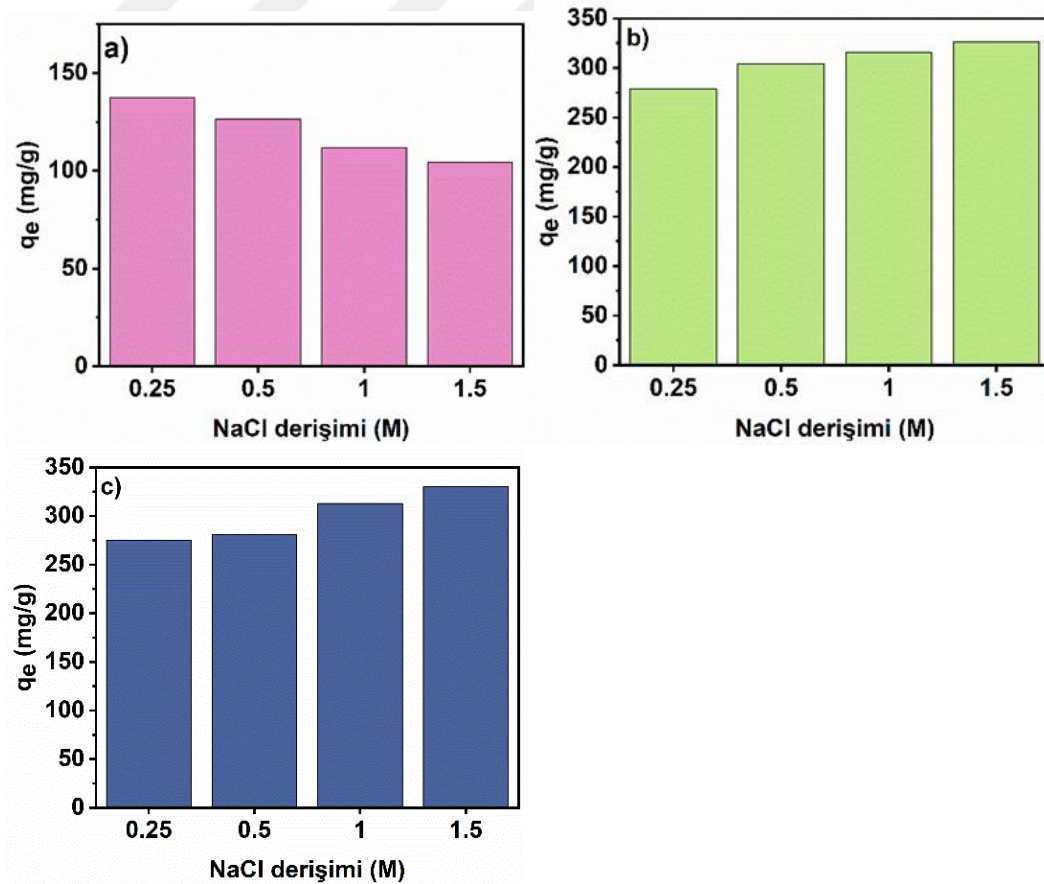
Şekil 6.36. ZIF-67 ile I.C. giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)

Çizelge 6.5. I.C. gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait termodinamik çalışmalarının parametre sonuçları

Parametre		MIL-53(Al)	Co/UiO-66	ZIF-67
ΔH° (kJ mol ⁻¹)		-15.0	-18.3	-21.8
ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		-44.3	-51.9	-67.7
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	T = 298 K	-1.8	-2.9	-1.62
	T = 308 K	-1.4	-2.3	-0.94
	T = 318 K	-0.91	-1.8	-0.27

6.7.7. Tuz etkisi

Boya içeren atık sular genellikle önemli miktarda tuz içerir, bu nedenle NaCl (elektrolit) etkisinin boya giderimine olan etkisi araştırılmıştır. Elektrolitin varlığı iki zıt etkiye sahip olabilir. Birincisi, yüzey adsorpsiyonu için boya ile rekabet ederken adsorbentin yüzey yükünün nötralizasyonuna neden olabilirler. Artan iyonik kuvvetle birlikte, yüzey yüklerinin perdelenmesinden dolayı adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bu yaygın olarak görülen etkidir (Mohammadi ve ark., 2011).



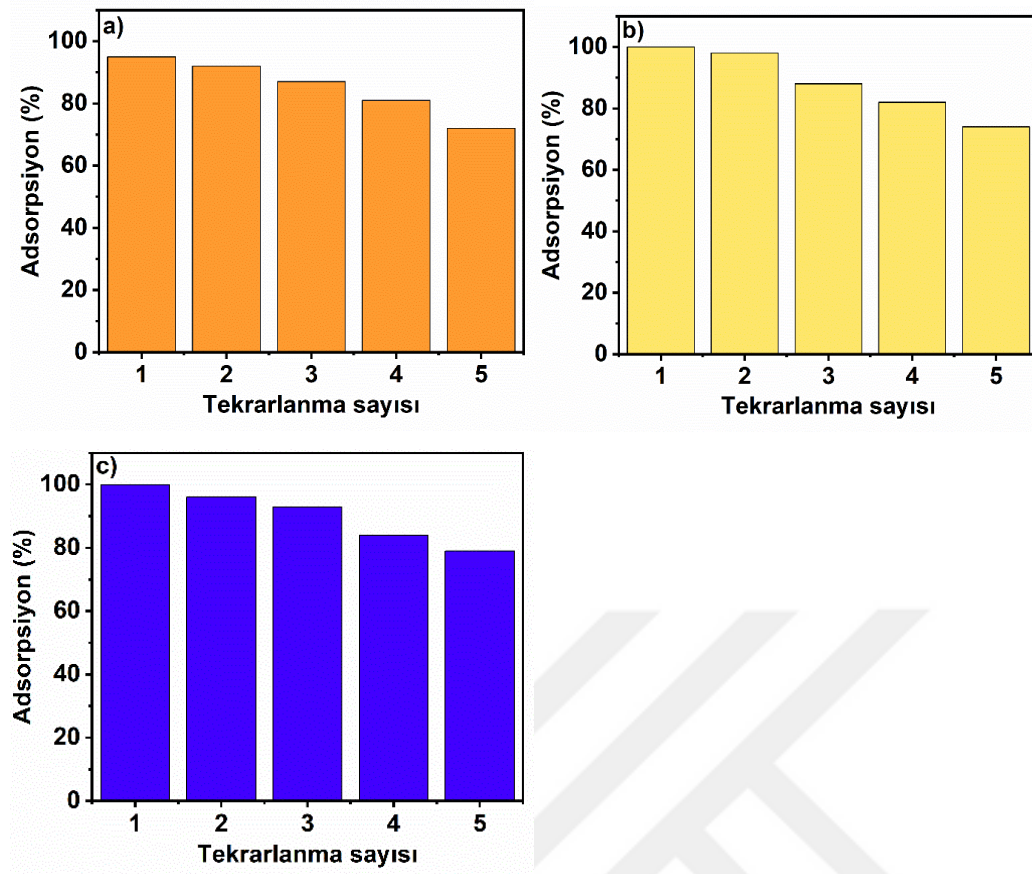
Şekil 6.37. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin adsorpsiyon verimine tuz etkisi

İkinci olarak, tuz konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artabilir. Bu durum, bir çalışmada şöyle açıklanmıştır; çözeltiye tuz eklemek boya moleküllerinin iyonik formlarına ayrışmasını azaltır ve dolayısıyla çözeltideki baskın tür olan boya moleküllerinin çok hızlı tutunması gerçekleşir çünkü iyonik olmayan bir bileşiğin organik bir faza geçmesi iyonik formundan çok daha kolaydır. Bu durum baskın olduğunda mezogözenekli adsorbentlerde daha yüksek derecede boya adsorpsiyonuna neden olur (Mohammadi ve ark., 2011). Diğer bir çalışmada ise NaCl ilavesinden sonra boya giderimindeki önemli artışın sebebi çözeltideki boyaların dimerizasyonundaki artışa bağlanmıştır. Bu durumu açıklamak için bir dizi moleküller arası kuvvet önerilmiştir, bu kuvvetler Van der Waals kuvvetleri, iyon dipol kuvvetleri ve çözeltideki boya molekülleri arasında meydana gelen dipol dipol kuvvetleridir. Boya çözeltisine tuz eklendiğinde bu kuvvetlerin arttığı bildirilmiştir. Buna göre, bu koşullar altında boyaların daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, tuz iyonlarının etkisiyle indüklenen boya moleküllerinin agregasyonuna bağlanabilir, yani tuz iyonları boya moleküllerini agregasyona zorlayarak adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon miktarını arttırabilir (Al-Degs ve ark., 2008).

Tuz konsantrasyonunun MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin I.C. adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırıldı. Tuz olarak NaCl kullanıldı ve bu üç MOF için etkisi Şekil 6.37'de görülmektedir. Şekil 6.37.a'da MIL-53(Al) için tuz konsantrasyonu arttığında adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum yukarıda açıklandığı gibi birinci sebebe dahil olmaktadır. Artan iyonik kuvvetle birlikte, yüzey yüklerinin perdelenmesinden dolayı MIL-53(Al) adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

Diğer bir yandan, Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin I.C. adsorpsiyonu NaCl konsantrasyonu artışıyla artmıştır. Bu artışın nedeni farklı etkiler olabilir, yukarıda açıklandığı gibi çözeltiye tuz eklemek boya moleküllerinin iyonik formlarına ayrışmasını azaltmış olabilir ve dolayısıyla boya moleküllerinin adsorpsiyonu daha fazla olmuştur çünkü iyonik olmayan bir bileşiğin organik bir faza geçişi iyonik formundan çok daha kolaydır. Diğer bir sebep, yine yukarıda açıklandığı gibi boyaların daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, tuz iyonlarının etkisiyle indüklenen boya moleküllerinin agregasyonuna bağlanabilir, yani tuz iyonları boya moleküllerini agregasyona zorlayarak adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon miktarını arttırabilir.

6.7.8. Geri kullanılabilirlik çalışmaları



Şekil 6.38. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin tekrar kullanılabilirlik çalışmaları

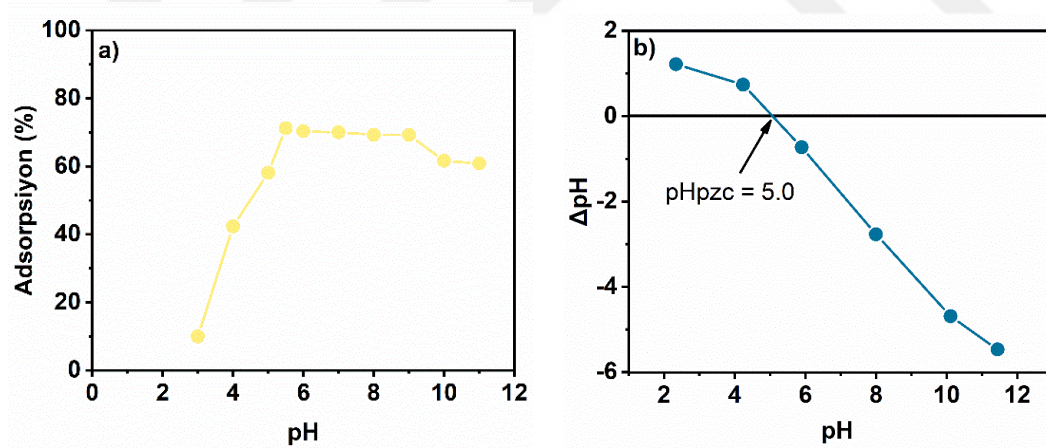
Adsorbentlerin geri kazanımı ve geri kullanabilirliği sürdürülebilirlik ve büyük ölçekli kullanımda harcama giderlerini azaltma açısından son derece önemlidir. Adsorbent atıkları büyük ölçekli adsorpsiyon proseslerinde ikincil kirliliğin oluşmasına neden olan ciddi bir sorundur. Bu nedenle, adsorbentin etanol, metanol, HCl, NaOH, asetik asit ve amonyak gibi farklı çözücülerle rejenerasyonu, ikincil kirlilikleri azaltmak için etkili bir tekniktir. Bu çalışmada çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Şekil 6.38’te, rejenere MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için beş döngü ile I.C. adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Denemeler optimum pH, optimum adsorbent miktarı, optimum sürede 50 mg L⁻¹ I.C. çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MIL-53(Al) için tekrarlanabilirlik sonucuna bakıldığında ilk denemede %95 giderim sağlarken her döngüde düşüş olmuş ve beşinci döngüden sonra %72’ye kadar düşmüştür. ZIF-67 ve Co/UiO-66 için benzer bir grafik elde edilmiştir. ZIF-67 ve Co/UiO-66 için yapılan tekrarlanabilirlik çalışmalarında ilk döngü ve ikinci döngüde gözardı edilecek bir düşüş olmuş ama beşinci döngüde ZIF-67 için %100’den %79’a düşerken, Co/UiO-66 %100’den %74’e düşmüştür.

Tekrarlanabilirlik çalışmalarındaki düşüş desorpsiyon performansındaki bozulmaya ve böylece malzemelerin yüzeylerinde hala I.C. moleküllerinin bulunması ile açıklanmıştır. Başka bir deyişle, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri sırasında I.C. uzaklaştırılması için aktif bölgelerin azalması, MOF'ların adsorpsiyon performansı üzerinde olumsuz etkilere neden olmuştur. Ayrıca, MOF'ların yüzeyinin olası bozulması, I.C. adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olmuştur.

6.8. MIL-53, Co/Uio-66 ve ZIF-67'nin Siprofloksasin Antibiyotikinin Gideriminde Kullanılması

Siprofloksasin giderimi için en önemli parametrelerden biri olan pH etkisiyle deneylere başlanmıştır. Her bir MOF ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerini bulmak amacıyla ortam pH'nın 3 ile 11 arasında değiştiği çalışmalar yapılmıştır. pH çalışmaları için antibiyotik çözeltilerinin pH'ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile ayarlanmıştır.

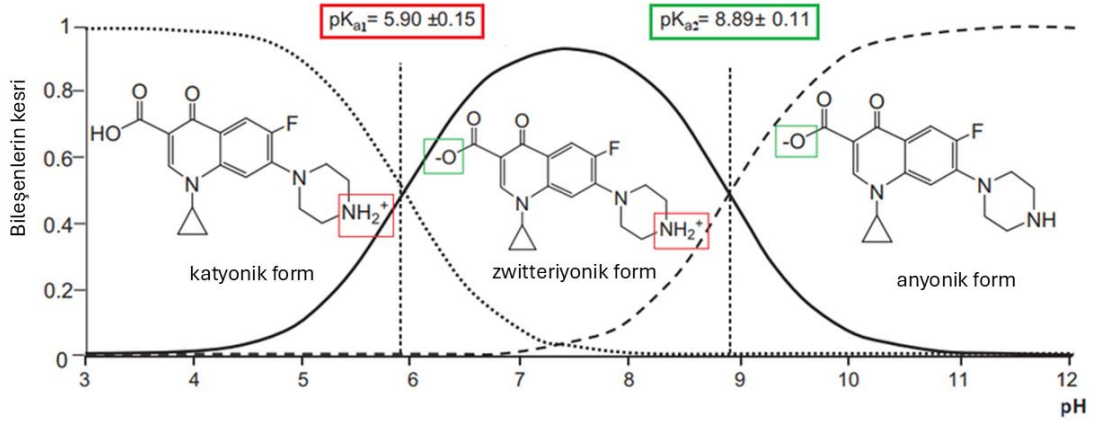
6.8.1. pH etkisi



Şekil 6.39. MIL-53(Al) ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve MIL-53(Al) pHPzc değeri (b)

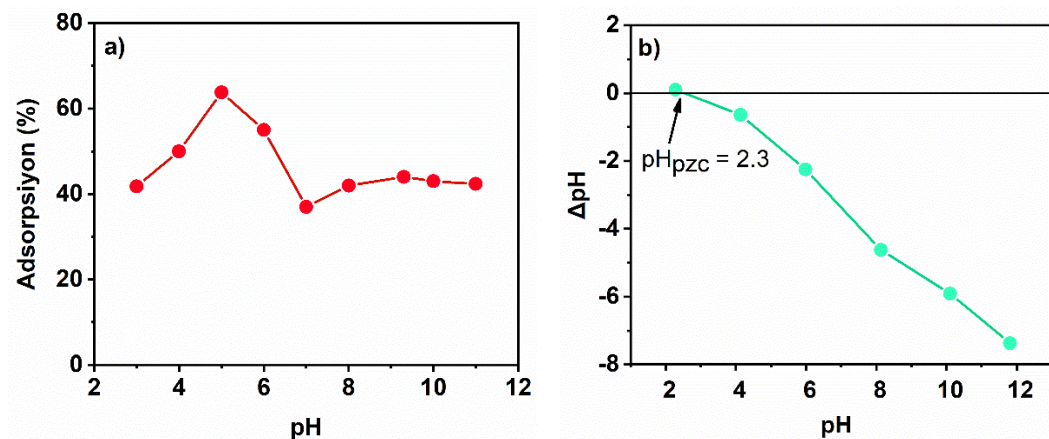
Şekil 6.39.a MIL-53(Al) ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisini göstermektedir. MIL-53(Al) ile siprofloksasin adsorpsiyon giderim yüzdesi pH 3 ile 11 arasında değişmiştir. pH 5,5'e kadar adsorpsiyon veriminde artış olmuştur ve bu noktadan sonra adsorpsiyon verimi düşmüştür. Sonuç olarak optimum verim pH 5,5'te elde edilmiştir. Ortamın pH'ı, malzemenin yüzey yükünü değiştirebilen bir parametredir. Malzemenin yüzey yükünü anlamak, adsorpsiyon için en uygun ortamı oluşturmak ve daha verimli sonuçlar elde etmek için çok önemlidir. Adsorbentin pHPzc değeri de

incelenmiş ve Şekil 6.39.b'de verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi MIL-53(Al) için pH_{pzc} değeri 5 olarak hesaplanmıştır. Ortamın pH'ı 5'in altında ise net adsorbent yükü pozitif, üstünde ise negatiftir.



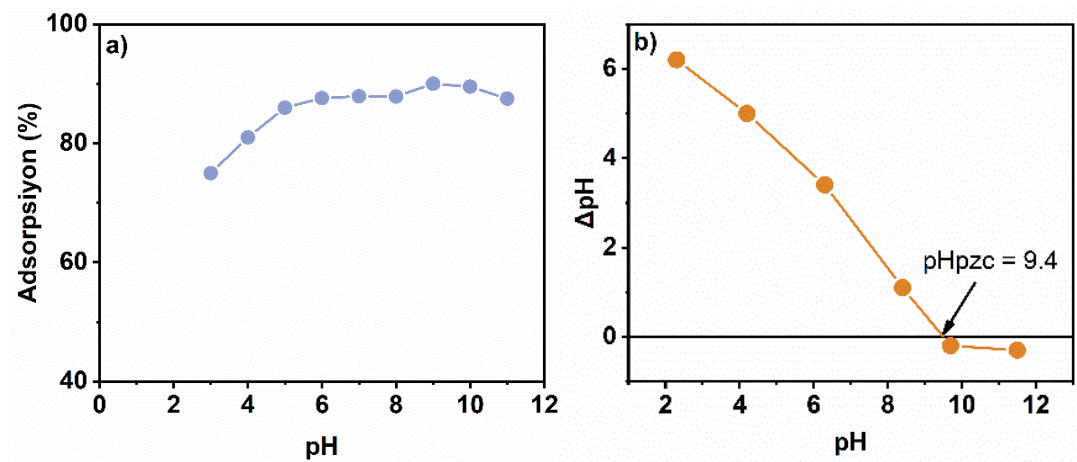
Şekil 6.40. Siprofloksasinin farklı pH ortamlarındaki formları

Siprofloksasin pH'a bağlı olarak farklı formlarda bulunur. Şekil 6.40'da görüldüğü gibi (1) 5,9'dan düşük pH'ta katyonik, (2) 5,9-8,89 pH'ta zwitteriyonik ve (3) 8,89'dan yüksek pH'ta anyoniktir. Bu çalışmada, pH 5,5'te daha yüksek bir siprofloksasin giderme yüzdesi elde edilmiştir (Şekil 6.39.a). Bu pH'ta siprofloksasin katyonik formda bulunur. Yukarıda açıklandığı gibi ise MIL-53(Al) bu pH değerinde negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu bilgiler ışığında adsorpsiyon mekanizmasıyla ilgili yorum yapıldığında siprofloksasin gideriminin önemli ölçüde yüzey yüklerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Elektrostatik etkileşimin yüksek olması, adsorpsiyon veriminin artmasını sağlamıştır. Bu etkileşime ek olarak, tüm pH değerlerinde etkili olan π - π etkileşimleri, MIL-53(Al)'e ait benzen halkaları ile siprofloksasinin aromatik halkası arasında meydana gelerek siprofloksasin adsorpsiyon sürecine katkı sağlamaktadır.



Şekil 6.41. Co/Uio-66 ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve Co/Uio-66 pH_{pzc} değeri (b)

Co/UiO-66 ile siprofloksasin giderimine pH etkisi Şekil 6.41.a'da gösterilmektedir. Bu çalışmada, pH 5'te daha yüksek bir siprofloksasin giderme yüzdesi elde edilmiştir. Co/UiO-66'nın pH_{pzc} 'si 2,3 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.42.b), bu da Co/UiO-66'nın 2,3'ten yüksek pH değerlerinde negatif yüklü yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Diğer bir yandan, yukarıda açıklandığı gibi siprofloksasin farklı pH'larda farklı yüklere sahiptir. Şekil 6.40'dan anlaşılabileceği gibi siprofloksasin pH 5'te iken katyoniktir. Bu sonuçlardan adsorpsiyon mekanizmasının MIL-53(Al)'de olduğu gibi elektrostatik etkileşim ile gerçekleştiği söylenebilir. Bu etkileşime ek olarak, π - π etkileşimleri de adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkilemiştir (Yanardag ve ark., 2024).



Şekil 6.42. ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyonuna pH etkisi (a) ve ZIF-67 pH_{pzc} değeri (b)

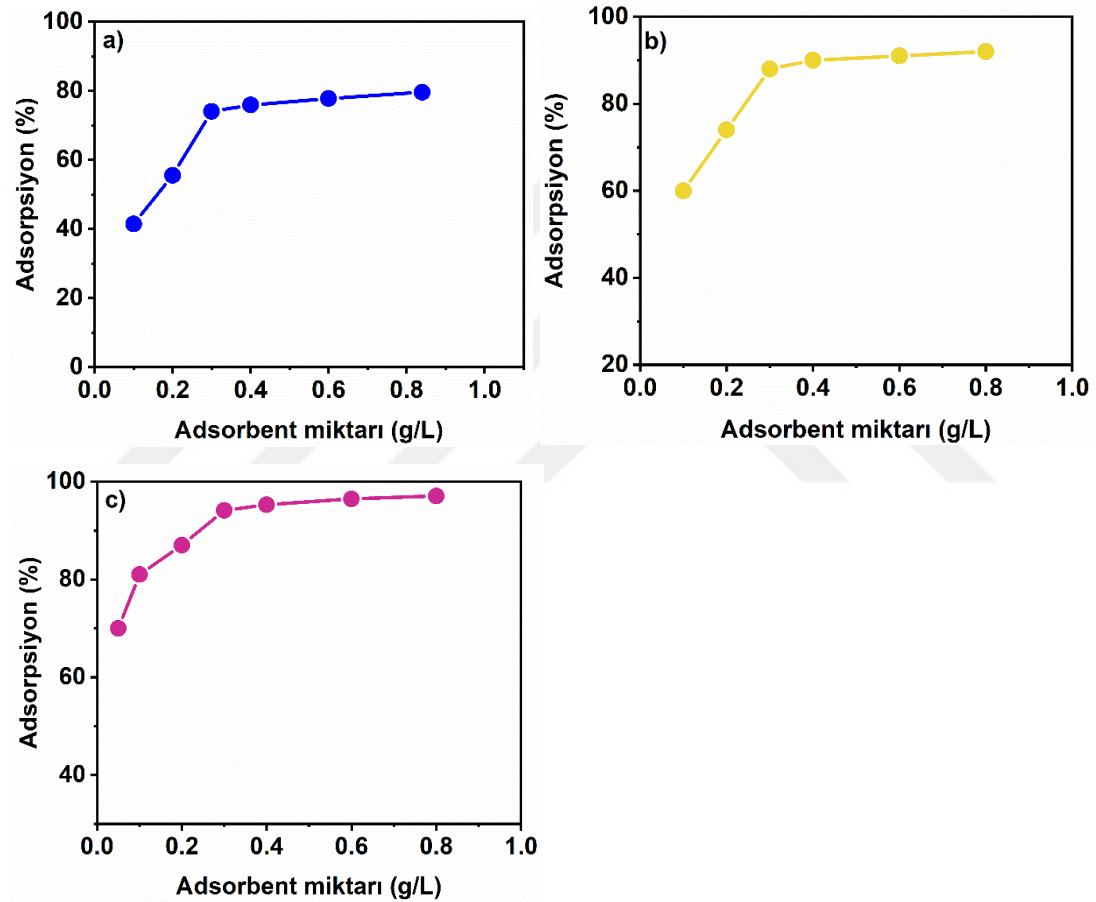
ZIF-67 ile siprofloksasin giderimine pH etkisi Şekil 6.42.a'da, pH_{pzc} değerinin belirlendiği grafik ise Şekil 6.42.b'de gösterilmektedir. Bu çalışmada adsorpsiyon verimi 6 ile 11 arasında yüksek ve birbirine yakın olmuştur. Bazı değerlerde adsorpsiyon verimi biraz daha yüksektir, en yüksek verim pH 9'da elde edilmiştir. ZIF-67 pH_{pzc} değeri 9,4'tür ve bu pH değerinin altında ZIF-67 yüzeyi pozitifdir. Optimum pH değeri olan 9'da siprofloksasin ise negatif yüzey yüküne sahiptir.

ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon mekanizması diğer adsorpsiyon çalışmalarıyla aynı sonucu vermiştir; elektrostatik etkileşimin etkili olduğu ama buna ek olarak π - π etkileşimin etkili olduğu söylenebilir (Liu ve ark., 2020).

6.8.2. Adsorbent miktarının etkisi

MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon çalışmalarında optimum adsorbent miktarını bulmak için farklı adsorbent miktarları

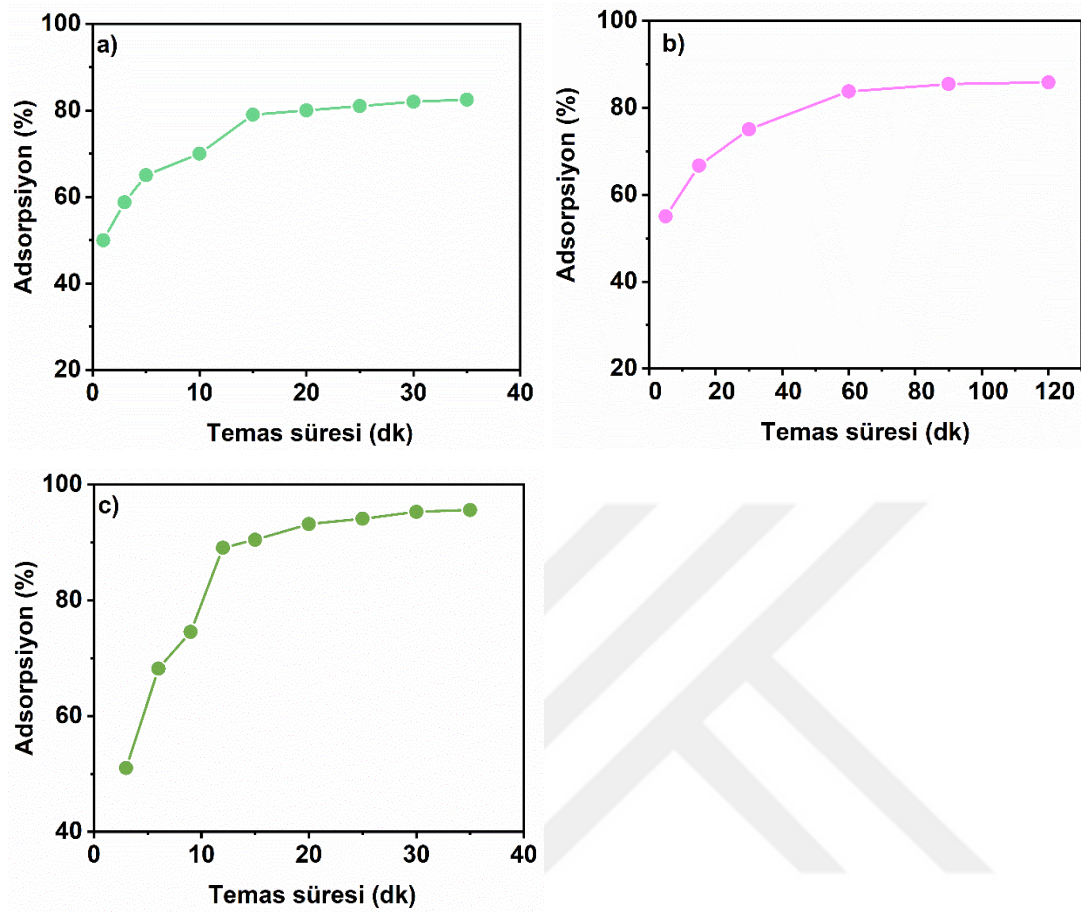
kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler 20 mg/L, 10 mL antibiyotik çözeltisi kullanılarak, optimum pH değerlerinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait sonuçlar Şekil 6.43'te gösterilmektedir. MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait adsorbent miktarı etkisi için oluşturulan grafikler birbirine çok benzer sonuçlar vermiştir. Adsorpsiyon verimi 0,3 g/L adsorbent miktarına kadar artmış ve bu değerden sonra artış oranı çok azalmıştır. Bu yüzden 0,3 g/L tüm adsorbentler için siprofloksasin gideriminde optimum adsorbent miktarı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 6.43. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbent miktarlarının siprofloksasin adsorpsiyon verimine etkisi

Bu elde edilen optimum değerlere ulaşana kadar siprofloksasin antibiyotiğinin adsorpsiyonu için daha fazla aktif yüzey alanı mevcut olduğundan, adsorpsiyon yüzdesi adsorbent miktarı arttıkça artmıştır. Ancak optimum değerlerden sonra ortamdaki tüm siprofloksasin antibiyotik molekülleri MOF'lar tarafından adsorbe edildiği için doygunluğa ulaşılmış ve adsorpsiyon verimi sabit kalmıştır.

6.8.3. Temas süresi etkisi



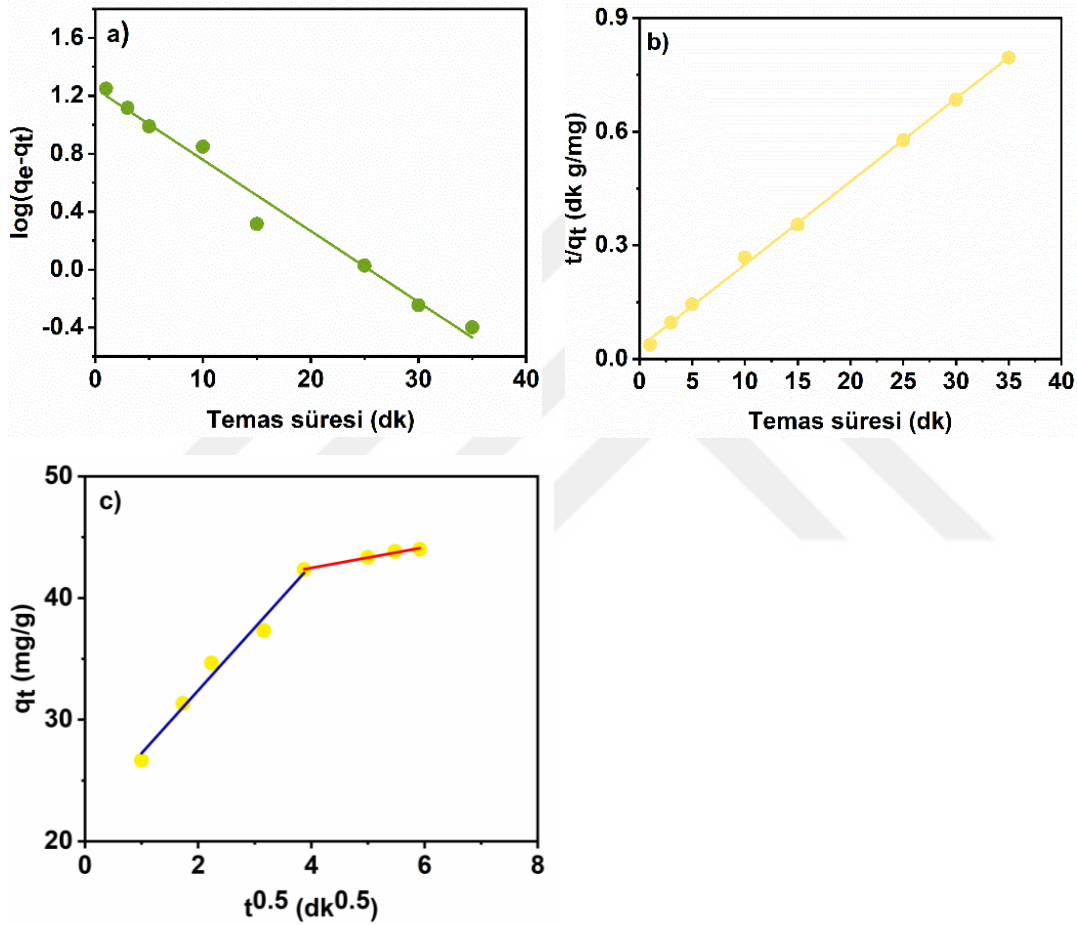
Şekil 6.44. MIL-53(Al) (a), Co UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin temas sürelerinin adsorpsiyon verimine etkisi

Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi de çalışılmıştır (Şekil 6.44). Oda sıcaklığında 20 mg/L ve 10 mL antibiyotik çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyler, üç farklı MOF için önceki çalışmalardan elde edilen optimum pH değerleri ve adsorbent miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.44.a'da görüldüğü gibi MIL-53(Al) ile siprofloksasin antibiyotiğinin yaklaşık %65'i 5 dakika içinde giderilmiş, daha sonra 20 dakikaya kadar artan bir eğri elde edilmiştir. Bu dakikadan sonra optimum adsorpsiyon verimine ulaştığı için optimum temas süresi 15 dakika olarak kabul edilmiştir. Şekil 6.44.b'de ise Co UiO-66 ile gerçekleştirilen deneyin sonucu görülmektedir. Co UiO-66 ile 60 dakikaya kadar artan bir adsorpsiyon verimi elde edilmiş ve bu sürede %80'lik giderime ulaştıktan sonra sabitlenmiştir. Son olarak ZIF-67 ile deney gerçekleştirilmiş ve sonuç Şekil 6.44.c'de görülmektedir. Hızlı bir adsorpsiyon olduğu için süre aralığı MIL-53(Al) gibi kısa tutulmuştur. Burada 30 dakika içinde büyük

kısının giderildiği ve sonrasında sabit kaldığı görülmektedir. Bu yüzden ZIF-67 ile yapılacak deneylerde optimum süre 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Bu üç MOF ile yapılan deneylerde MOF'ların yüzeyinde adsorpsiyon için aktif alanlar bulunduğundan optimum değere kadar artış göstermişlerdir. Ancak, aktif alanlar azaldıkça ve tüm yüzey siprofloksasin ile doymun hale geldikçe giderim verimi sabit kalmıştır (Kola ve Edebali, 2024).

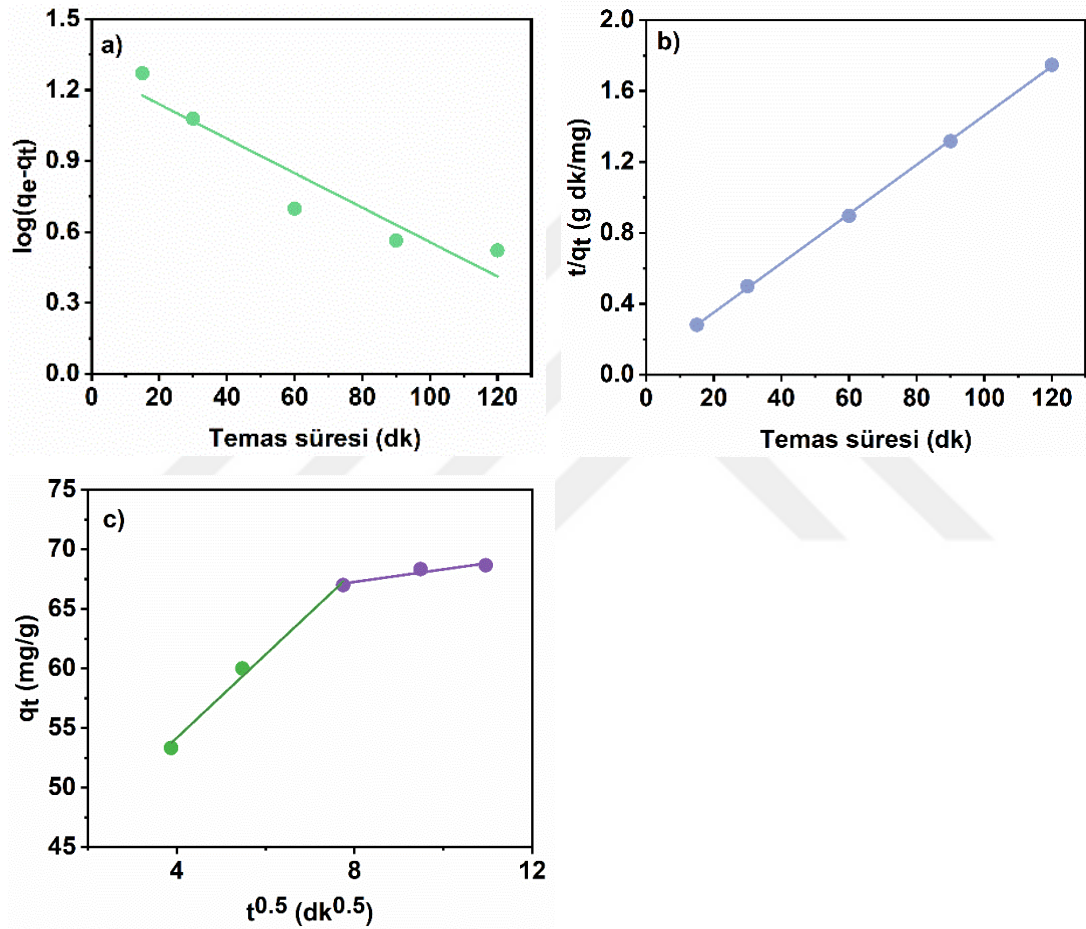
6.8.4. Adsorpsiyon kinetik modeller



Şekil 6.45. MIL-53(Al) ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)

MIL-53 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon kinetiğine ait grafikler Şekil 6.45'te gösterilmiş, parametreler ise Çizelge 6.6'da verilmiştir. Sözde-ikinci dereceden kinetik model ($R^2 = 0,999$), sözde-birinci dereceden kinetik modele kıyasla yüksek bir korelasyon katsayısı sergilemektedir. Bu nedenle, sözde-ikinci dereceden kinetik model bu çalışmanın adsorpsiyon verilerine daha iyi uymaktadır. Sözde-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu için bu adsorpsiyon prosesi kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir.

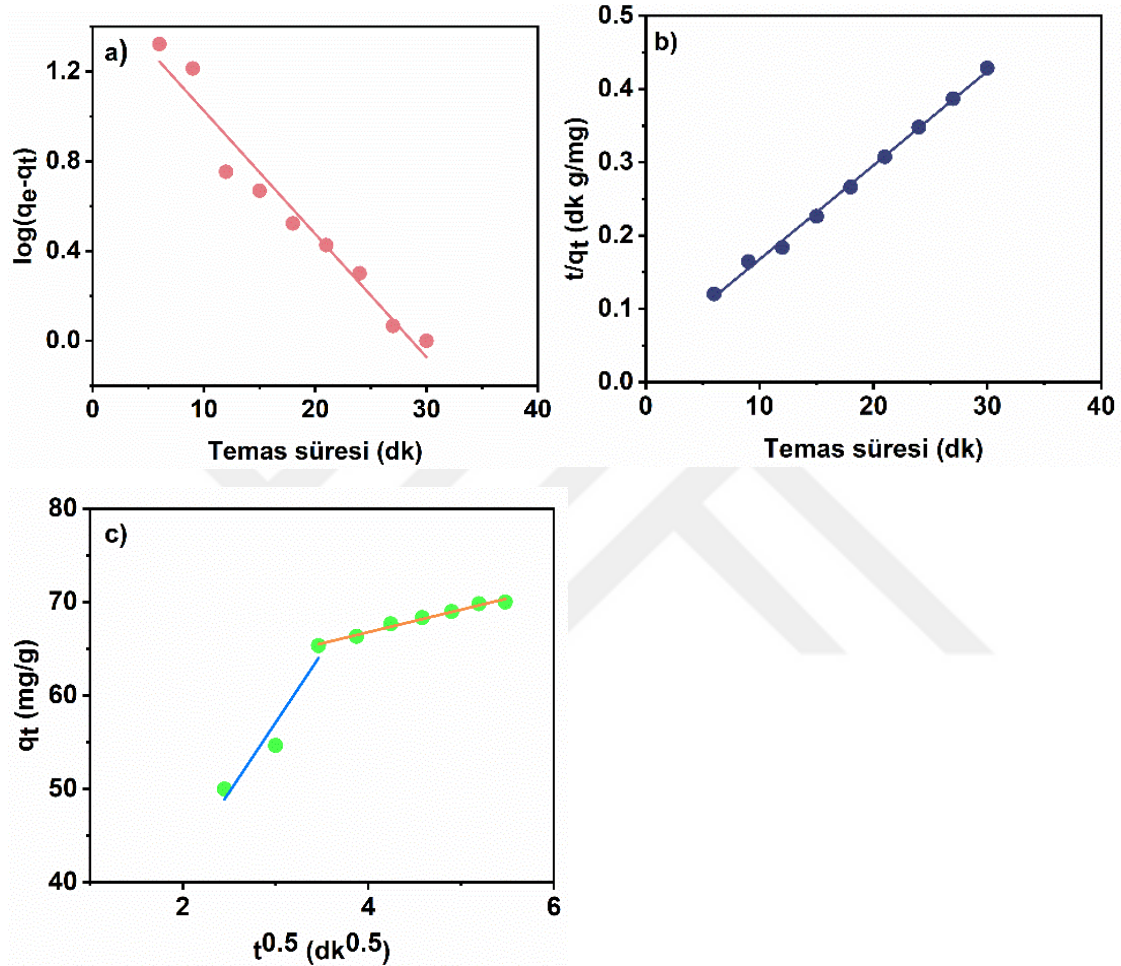
Şekil 6.45.c'de gösterildiği gibi, intrapartikül kinetik model denkleminin grafiğinin orijini kesmediği görülmüştür, bunun yerine y eksenini kesmiştir. Bu durum MIL-53(Al) parçacıkları etrafında bir sınır tabakasının oluştuğunu ve direnç oluştuğunu gösterir. Şekilde görüldüğü gibi, iki doğrusal bölge oluşmuştur. Bu doğrulardan ilki siprofloksasin moleküllerinin MIL-53(Al) dış yüzeyine difüzyonunu, ikinci doğru ise denge noktasına kadar kademeli siprofloksasin adsorpsiyonunu ifade etmektedir (Feng ve ark., 2020).



Şekil 6.46. Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)

Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon kinetiğine ait grafikler Şekil 6.46'da gösterilmiş, parametreler ise Çizelge 6.6'da verilmiştir. Burada da sözde-ikinci dereceden kinetik model ($R^2 = 0,9998$) yüksek bir korelasyon katsayısı sergilemektedir. Bu nedenle, Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon prosesi de kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Şekil 6.46.c'de görüldüğü gibi intrapartikül difüzyon modelinin doğrusal denklem grafiğinde, iki belirgin adım oluşmuştur. İlk adım, öncelikle

dış yüzey adsorpsiyonunu gösteren hızlı adsorpsiyonu içerir ve burada siprofloksasin hızla Co/UiO-66'nın yüzeyine tutunur. İkinci adımda, zamanla azalan siprofloksasin konsantrasyonundan etkilenen intrapartikül difüzyonun yavaşladığı görülmektedir. Bu aşamada, siprofloksasin molekülleri gözeneklere ve iç kısımlara adsorbe olmuştur (Feng ve ark., 2020).



Şekil 6.47. ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonu kinetik model çalışmaları; sözde birinci derece kinetik model (a), sözde ikinci derece kinetik model (b) ve intrapartikül difüzyon kinetik model (c)

Son olarak ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır ve modellere ait grafikler Şekil 6.47'de gösterilmiştir. Burada da diğer MOF'larda elde edilen sonuçla aynı olarak sözde-ikinci dereceden kinetik model ($R^2 = 0,997$) yüksek bir korelasyon katsayısı sergilemektedir. Bu nedenle, ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyon prosesi kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. İnapartikül difüzyon modeli de kullanılmış ve adsorpsiyonun kütle transferi ile ilgili bilgi vermiştir (Şekil 6.47.c). Bu model kullanılarak elde edilen Şekil 6.47.c'de görüldüğü gibi grafikte iki tane belirgin doğrusal eğri oluşmuştur. İlk adım, öncelikle dış yüzey

adsorpsiyonunu gösteren hızlı adsorpsiyonu gösterirken, burada siprofloksasin hızla ZIF-67'nin yüzeyine tutunmuştur. İkinci adımda, zamanla azalan siprofloksasin konsantrasyonundan etkilenen intrapartikül difüzyon yavaşlamıştır. Bu aşamada, siprofloksasin molekülleri gözeneklere ve iç kısımlara adsorbe olmuştur (Feng ve ark., 2020).

Çizelge 6.6. Siprofloksasin gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait kinetik model çalışmalarının parametre sonuçları

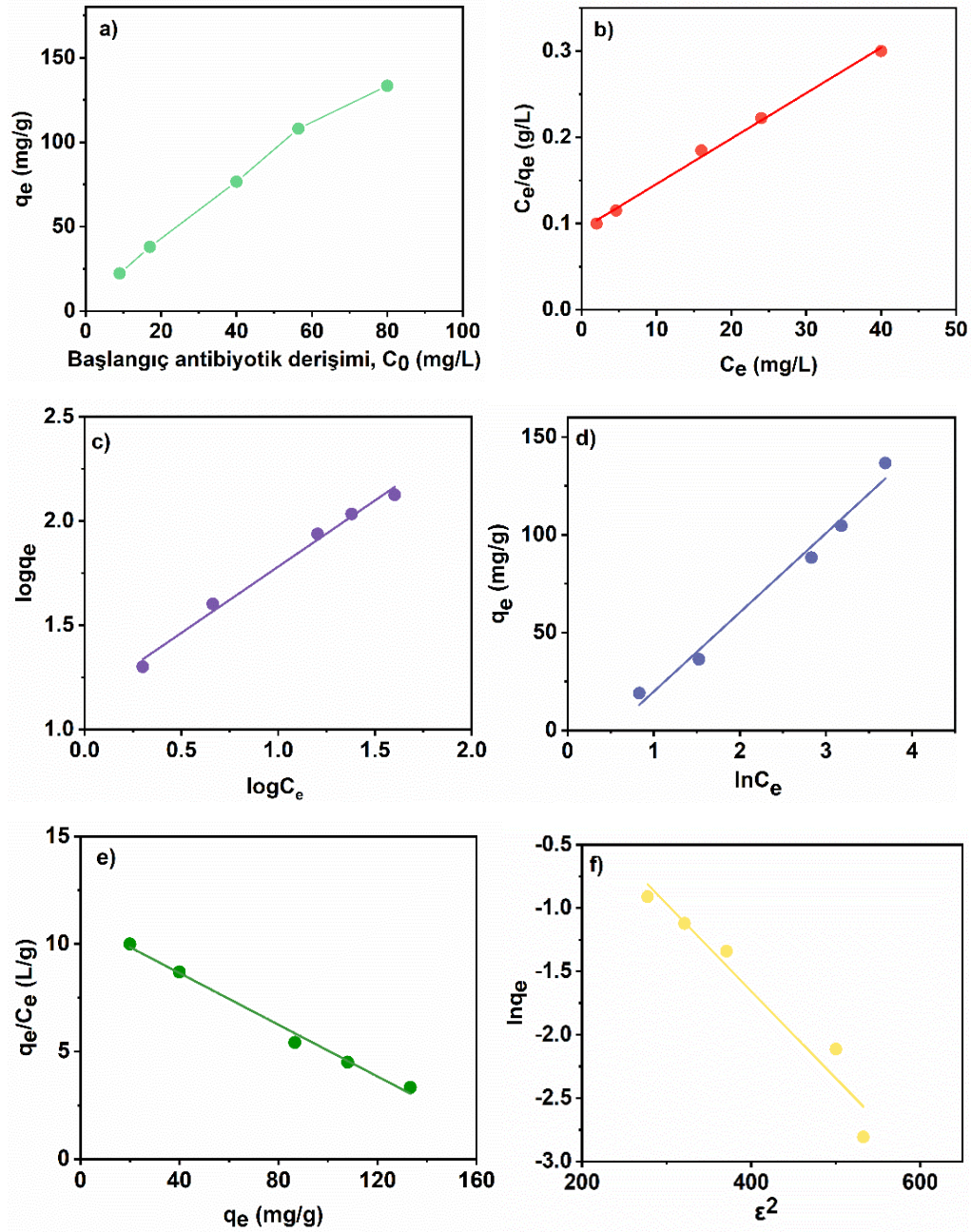
Model	Parametre	MIL-53(Al)	Co/UiO-66	ZIF-67
Sözde birinci derece	q_e (mg g ⁻¹)	17,7	19,3	220,2
	k_1 (dk ⁻¹)	0,11	0,017	0,157
	R^2	0,981	0,890	0,974
Sözde ikinci derece	q_e (mg g ⁻¹)	45,7	72,0	217,4
	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0,02	0,0027	0,0008
	R^2	0,999	0,9998	0,997
İntrapartikül	k_{d1} (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	5,16	3,499	14,91
	R^2	0,981	0,993	0,928
	k_{d2} (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	0,847	0,527	2,41
	R^2	0,987	0,921	0,984

6.8.5. Başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon izoterm modeller

Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu incelenmiş ve deneysel veriler izoterm modellere uygulanmıştır. Başlangıç siprofloksasin konsantrasyonları arttıkça, yüksek konsantrasyon gradyanından kaynaklanan yüksek itici güç, siprofloksasin moleküllerinin çözeltiden adsorbent yüzeyine transferini hızlandırmıştır. Adsorpsiyon prosesi Freundlich, Langmuir, Temkin, Scatchard ve D-R izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. MIL-53(Al)'e ait izoterm model çalışmasının sonucu Şekil 6.48'de gösterilmiş olup parametre değerleri de Çizelge 6.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.7'de verilen izoterm modellerin parametreleri analiz edildiğinde, en yüksek korelasyon katsayısına sahip değerin ($R^2 = 0,997$) Langmuir izoterm modeline ait olduğu görülmektedir. K_L değeri 1'den küçük bir değer olduğu için prosesin istemli olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeline uyduğu için siprofloksasin antibiyotiğinin MIL-53(Al) ile adsorpsiyonu homojen ve tek tabakada meydana gelmiştir.

MIL-53(Al) ile siprofloksasin adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 188,7 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.48. MIL-53(Al) ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri

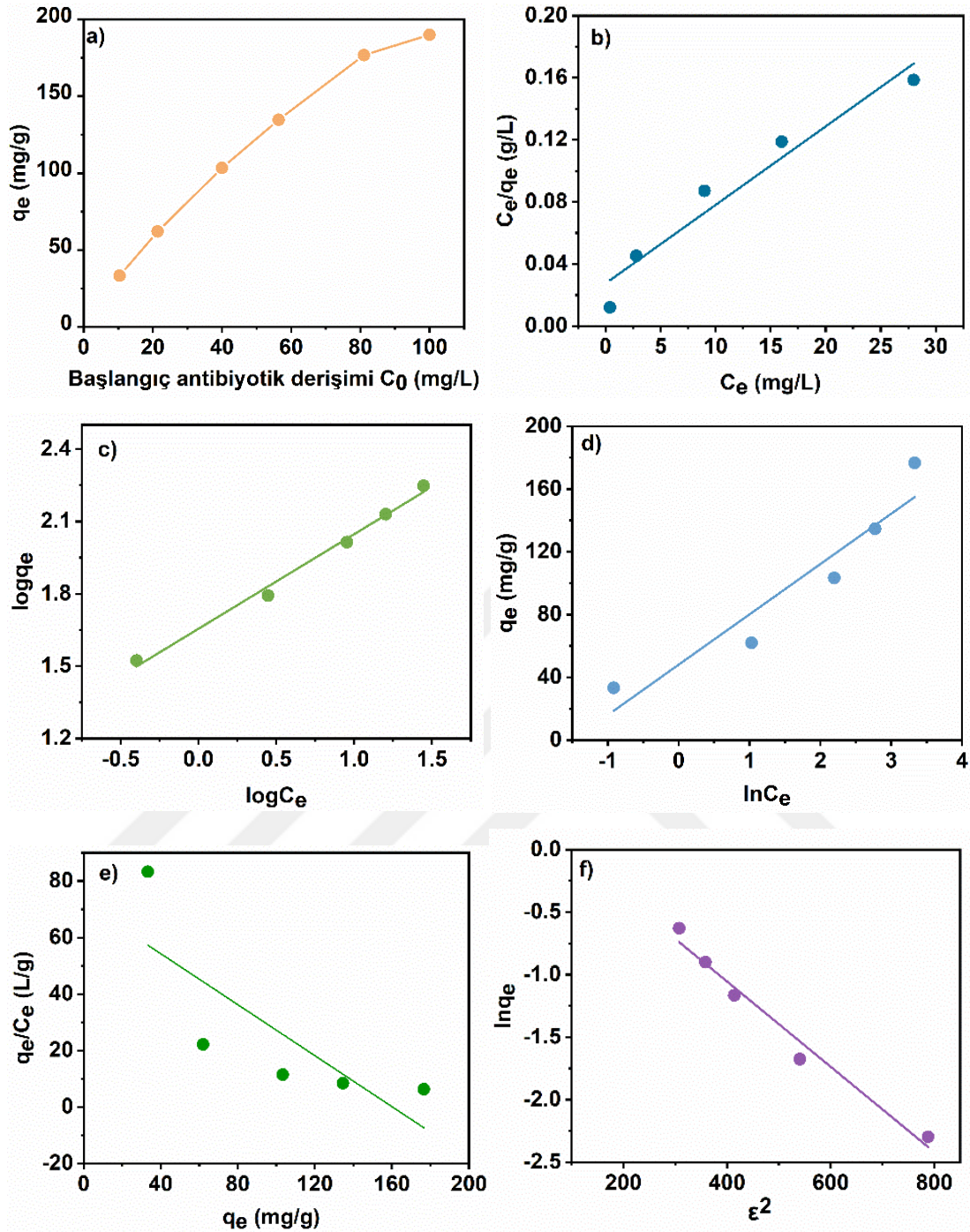
Scatchard izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,991$) adsorpsiyon izotermine Langmuir modeline uygunluğunu desteklemektedir. D-R izoterm modelinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri ($E = 9,21 \text{ kJ mol}^{-1}$) adsorpsiyon prosesinin iyon değişimiyle gerçekleştiğini göstermiştir.

Çizelge 6.7. Sipprofloksasin gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait izoterm model çalışmalarının parametre sonuçları

İzoterm Model	Parametre	MIL-53(Al)	Co/UiO-66	ZIF-67
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	188,7	197,60	322,6
	K_L (L mg ⁻¹)	0,057	0,184	0,182
	R^2	0,997	0,945	0,996
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	14,0	45,17	59,3
	n	1,57	2,550	1,90
	R^2	0,990	0,992	0,943
Scatchard	Q_s (mg g ⁻¹)	183,9	160,4	342,5
	K_s (L mg ⁻¹)	0,06	0,45	0,166
	R^2	0,991	0,627	0,939
D-R	q_m (mmol g ⁻¹)	2,05	1,36	4,49
	k (mol ² kJ ⁻²)	0,0059	0,0034	0,0049
	E (kJ mol ⁻¹)	9,21	12,13	10,10
	R^2	0,996	0,975	0,962
Temkin	A (L g ⁻¹)	0,73	5,25	1,14
	B	37,8	32,1	73,12
	R^2	0,984	0,901	0,991

Co/UiO-66 ile gerçekleştirilen sipprofloksasin giderimine ait izoterm model grafikleri Şekil 6.49'da gösterilmiştir. Bu izoterm modellerin parametre sonuçları ise Çizelge 6.7'de bulunmaktadır. Freundlich izoterm modeli daha yüksek korelasyon katsayısına sahip olduğundan dolayı ($R^2 = 0,992$) bu adsorpsiyon prosesini daha iyi tanımlamaktadır. Bu izoterm model sipprofloksasin gideriminin Co/UiO-66'nın yüzeyinde heterojen ve çok katmanlı bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli ile hesaplanan ve adsorpsiyonunu lineerliğinden sapmayı temsil eden heterojenlik faktörü n değeri 2,55 olup, bu değer sipprofloksasin adsorpsiyon işleminin istemli olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 45,17 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Scatchard izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,627$) düşük bir değer elde edilmiştir bu da adsorpsiyon izoterminin Langmuir yerine Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğunu desteklemektedir. D-R izoterm modelinden ise elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri ($E = 12,13$ kJ mol⁻¹) adsorpsiyon prosesinin iyon değişimiyle gerçekleştiğini göstermiştir.



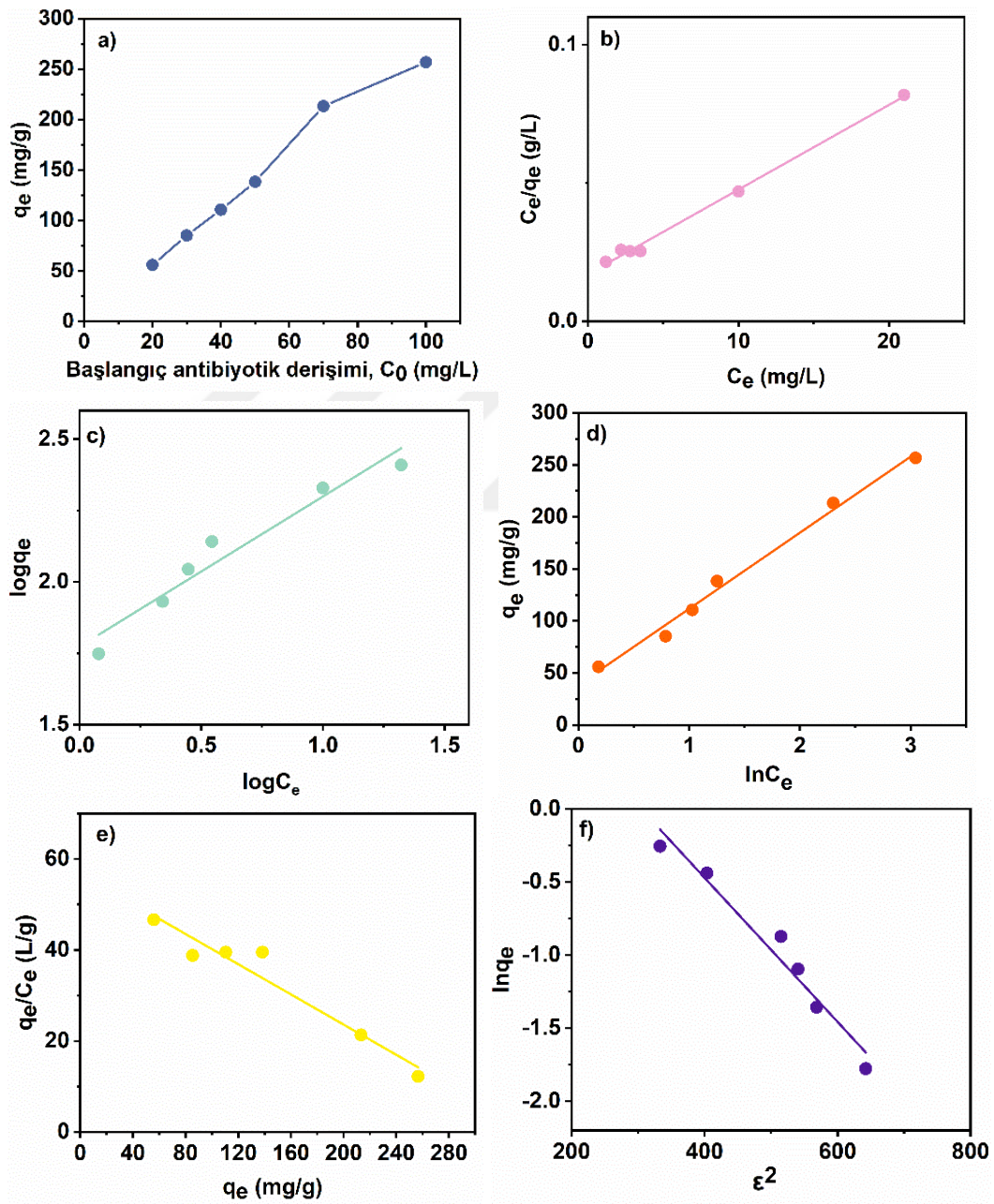
Şekil 6.49. Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri

Son olarak, ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna ait izoterm model çalışmaları yapılmıştır. ZIF-67 için izoterm model grafikleri Şekil 6.50’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.6’da verilen izoterm modellerin parametreleri analiz edildiğinde, en yüksek korelasyon katsayısına sahip değerin ($R^2 = 0,996$) Langmuir izoterm modeline ait olduğu görülmektedir. K_L değeri 1’den küçük bir değer ($K_L = 0,182$) olduğu için prosesin istemli olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeline uyduğu için siprofloksasin

antibiyotiğinin ZIF-67 ile adsorpsiyonu homojen ve tek tabakada meydana gelmiştir. ZIF-67 ile siprofloksasin adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 322,6 mg/g olarak hesaplanmıştır.

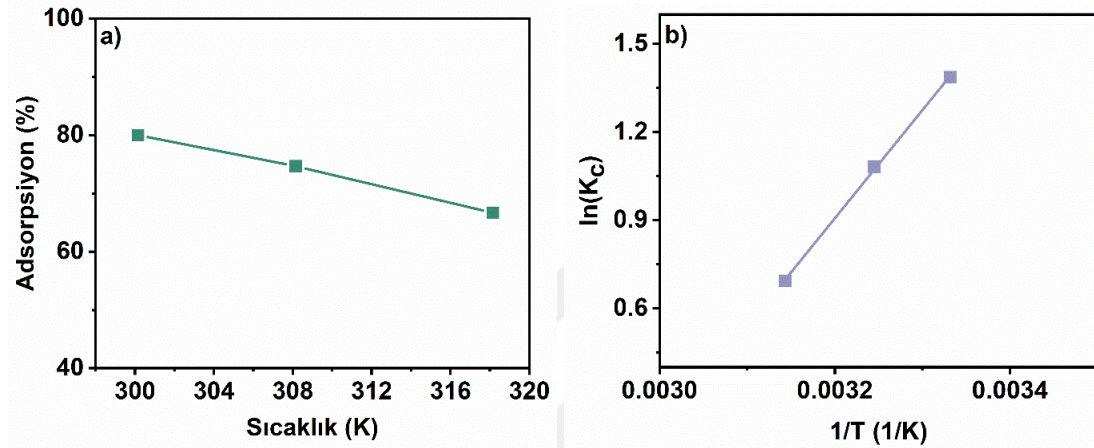
Scatchard izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,939$) adsorpsiyon izotermine Langmuir modeline uygunluğunu desteklemektedir. D-R izoterm modelinden ise elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri ($E = 10,10 \text{ kJ mol}^{-1}$) adsorpsiyon prosesinin iyon değişimiyle gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 6.50. ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi (a) ve izoterm model çalışmaları; Langmuir (b), Freundlich (c), Temkin (d), Scatchard (e), D-R (f) izoterm modelleri

6.8.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar

Sıcaklığın MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 tarafından siprofloksasin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ek olarak, bu adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri olan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi Van't Hoff denklemi ile çizilen grafiğin eğimi ve kesişimi kullanılarak elde edilmiştir.

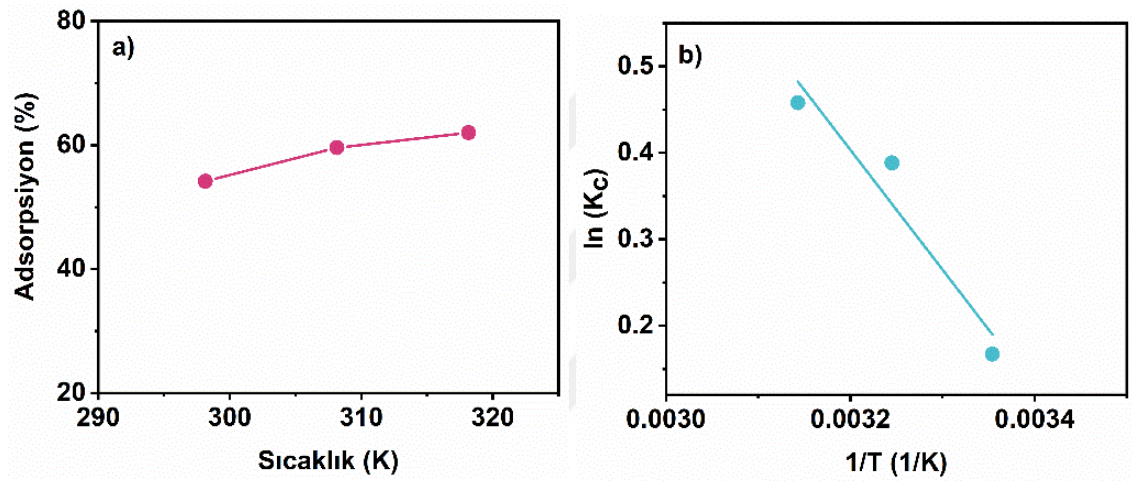


Şekil 6.51. MIL-53 (Al) ile siprofloksasin giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)

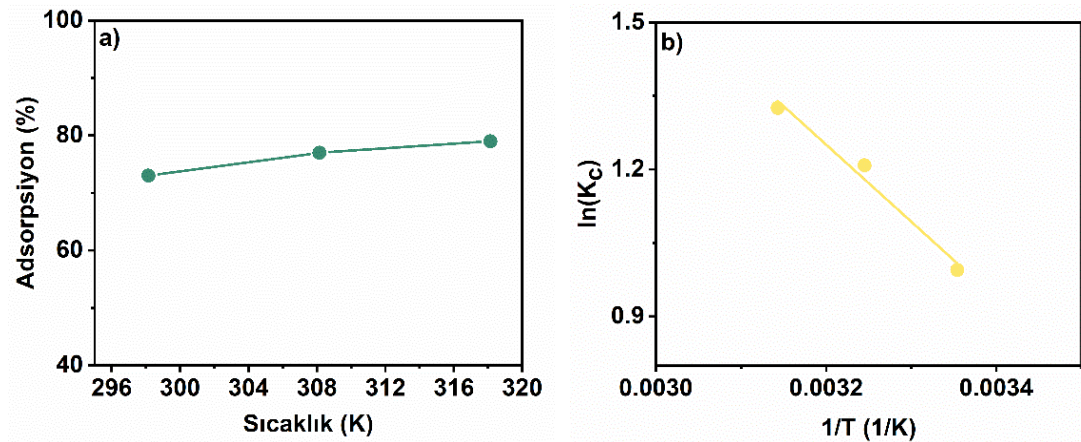
MIL-53 ile yapılan siprofloksasin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 6.51.a'da gösterilmektedir. Ek olarak, bu adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametrelerin elde edildiği grafik Şekil 6.51.b'de verilmiştir. Termodinamik parametrelerin değerleri ise Çizelge 6.8'de verilmiştir. Entalpi değişim değeri $-27,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur, bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir parametre olan entropi değişim değeri negatif değer hesaplanmıştır, bu durum siprofloksasinin MIL-53(Al) üzerindeki adsorpsiyonu sırasında sistemin düzensizliğinin katı ve çözelti arayüzünde azaldığını göstermektedir. Son olarak, farklı sıcaklıklardaki ΔG° hesaplanmıştır. Çizelgede görüldüğü gibi ΔG° sıcaklık arttıkça daha az negatif hale gelmektedir, bu da adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha az elverişli veya daha az kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Co/UiO-66 ile yapılan siprofloksasin giderimine sıcaklık etkisi Şekil 6.52.a'da termodinamik çalışmaya ait grafik Şekil 6.52.b'de gösterilmiştir. Şekil 6.52.a'da görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda siprofloksasin giderim yüzdesinde küçük bir artış izlenmiştir. Siprofloksasin adsorpsiyonunu termodinamik olarak incelemek için $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi elde edilmiştir. Tablodan görüleceği gibi $\Delta G^\circ < 0$ olduğu için Co/UiO-66 ile gerçekleşen adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca $|\Delta G^\circ|$

değeri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır ve bu da artan sıcaklıkla birlikte başarılı adsorpsiyonun bir göstergesidir. ΔH° pozitif bir değer elde edilmiştir, bu da siprofloksasin adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir. Ek olarak ΔS° ($40,24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) değerinden Co/UiO-66 ile siprofloksasin molekülleri arayüzünde rastgeleliğin arttığı sonucuna varılmıştır (Chaudhry ve ark., 2017). Sıcaklıktaki artışın MOF bazlı adsorbentler tarafından siprofloksasin adsorpsiyonu üzerinde sinerjik etkileri vardır. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir aktif bölgelerin işgal edilmesinin yanı sıra, genel olarak adsorbent-adsorbat arayüzünde yüksek rastgelelik ve artan kusurlar meydana gelir. Dahası, kendiliğinden ve uygun siprofloksasin giderimi ($\Delta G^\circ < 0$) gerçekleşir.



Şekil 6.52. Co/UiO-66 ile siprofloksasin giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)



Şekil 6.53. ZIF-67 ile siprofloksasin giderimine sıcaklığın etkisi (a) ve termodinamik çalışma (b)

ZIF-67 ile yapılan siprofloksasin giderimine sıcaklık etkisi Şekil 6.53.a'da termodinamik çalışmaya ait grafik Şekil 6.53.b'de gösterilmiştir. ZIF-67 ile elde edilen termodinamik sonuçlar Co/UiO-66 ile elde edilen sonuçlara benzemektedir. $\Delta G^\circ < 0$ değeri ZIF-67 ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya

koymuştur. Ayrıca $|\Delta G^\circ|$ değeri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır ve bu da artan sıcaklıkla birlikte başarılı adsorpsiyonun bir göstergesidir. ΔH° pozitif bir değer elde edilmiştir, bu da siprofloksasin adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir. Ek olarak ΔS° ($52,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) değerinden ZIF-67 ile siprofloksasin molekülleri arayüzünde rastgeleliğin arttığı sonucuna varılmıştır (Chaudhry ve ark., 2017).

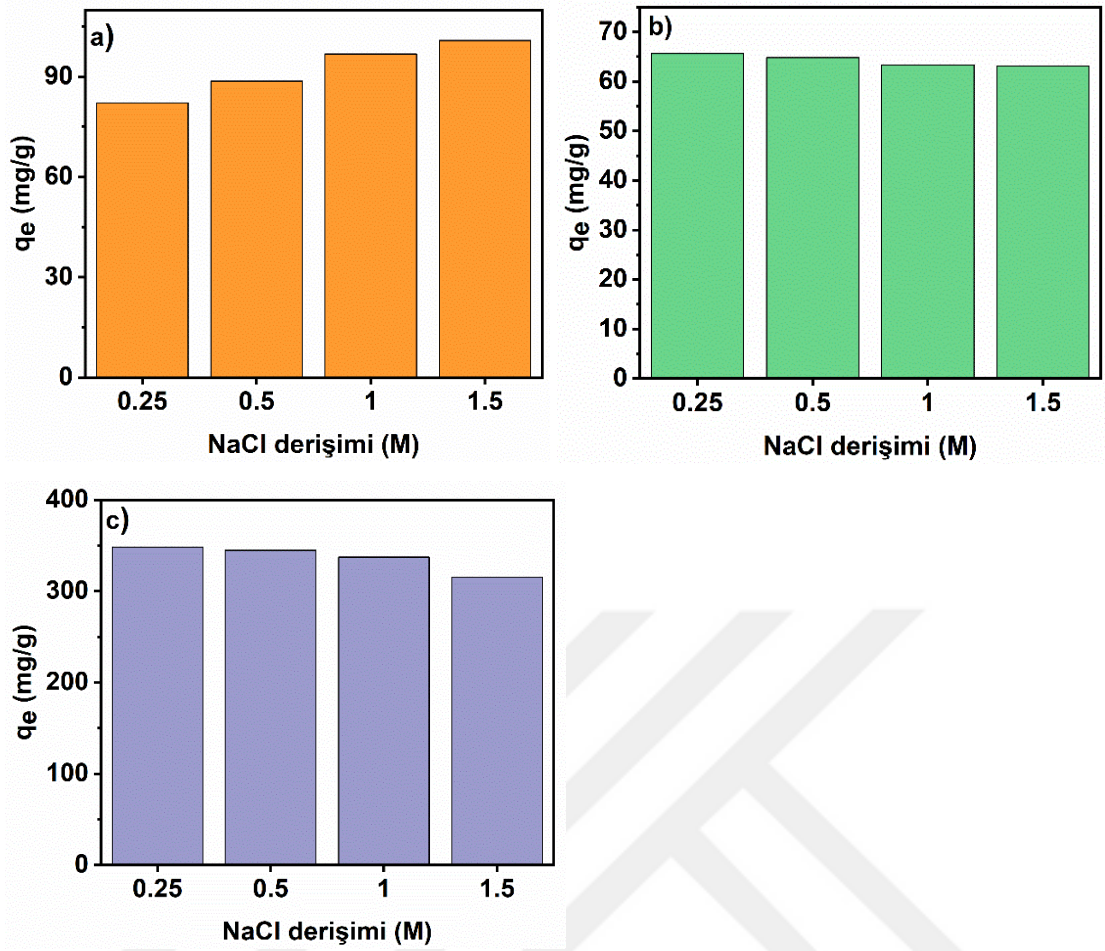
Çizelge 6.8. Siprofloksasin gideriminde kullanılan MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'e ait termodinamik çalışmalarının parametre sonuçları

Parametre	MIL-53(Al)	Co/UiO-66	ZIF-67
ΔH° (kJ mol^{-1})	-27,3	11,53	13,1
ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	-79,9	40,24	52,2
ΔG° (kJ mol^{-1})	T = 298 K -3,5	-0,47	-2,5
	T = 308 K -2,7	-0,87	-3,0
	T = 318 K -1,9	-1,28	-3,5

6.8.7. Tuz etkisi

Tuz konsantrasyonunun MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin siprofloksasin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırıldı. Tuz olarak NaCl kullanıldı ve bu üç MOF için etkisi Şekil 6.54'te görülmektedir. Şekil 6.54.a'da MIL-53(Al) için tuz konsantrasyonu arttığında adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Bu durum detaylı olarak Bölüm 6.7.7'de açıklanmıştır. Bu artışın nedeni farklı etkiler olabilir, birincisi çözeltiye tuz eklemek moleküllerin iyonik formlarına ayrışmasını azaltmış olabilir ve dolayısıyla siprofloksasin moleküllerinin adsorpsiyonu daha fazla olmuştur. Çünkü iyonik olmayan bir bileşiğin organik bir faza geçişi iyonik formundan çok daha kolaydır. Diğer bir sebep ise tuz iyonlarının etkisiyle indüklenen siprofloksasin moleküllerinin agregasyonuna bağlanabilir, yani tuz iyonları antibiyotik moleküllerini agregasyona zorlayarak adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon miktarını arttırabilir.

Diğer bir yandan, Co/UiO-66 ve ZIF-67'nin siprofloksasin adsorpsiyonu NaCl konsantrasyonu artışıyla azalmıştır. Tipik olarak literatürde çıkan bir sonuçtur ve sebebi artan iyonik kuvvetle birlikte, yüzey yüklerinin perdelenmesinden dolayı MIL-53(Al) adsorpsiyon kapasitesinin azalmasıdır.

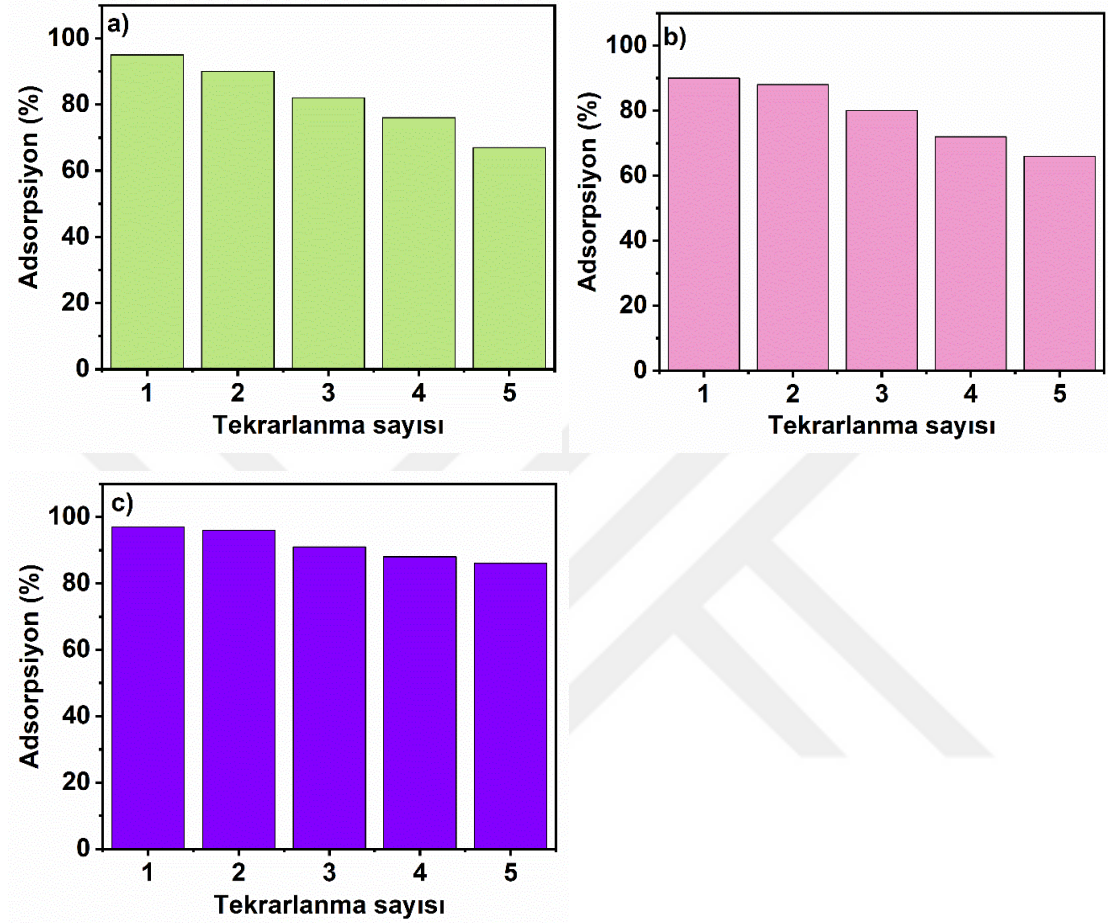


Şekil 6.54. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin siprofloksasin adsorpsiyon verimine tuz etkisi

6.8.8. Geri kullanılabilirlik çalışmaları

Atık adsorbent birikimi, büyük ölçekli adsorpsiyon proseslerinde ikincil kirliliğin oluşmasına neden olan ciddi bir sorundur. Bu nedenle, adsorbentin etanol, metanol, HCl, NaOH, asetik asit ve amonyak gibi farklı çözücülerle rejenerasyonu, ikincil kirlilikleri azaltmak için etkili bir tekniktir. Bu çalışmada çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Şekil 6.55'te, rejenere MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için beş döngü ile siprofloksasin adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Denemeler optimum pH, optimum adsorbent miktarı, optimum sürede 20 mg L^{-1} siprofloksasin çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MIL-53(Al) için tekrarlanabilirlik sonucuna bakıldığında ilk denemede %95 giderim sağlarken her döngüde düşüş olmuş ve beşinci döngüden sonra %67'e kadar düşmüştür. Co/UiO-66 için MIL-53(Al)'e benzer bir grafik elde edilmiştir. Co/UiO-66 için yapılan tekrarlanabilirlik çalışmalarında ilk döngü ve ikinci döngüde gözardı edilecek bir düşüş olmuş beşinci döngüye kadar kademeli bir düşüş ile en son

döngüde %66'ya düşmüştür. ZIF-67 için yapılan tekrarlanabilirlik çalışmasında ise daha iyi geri kullanılabilirlik verimi elde edilmiştir. İlk döngüde %97 verim elde edilirken, her döngüde az da olsa düşüşler olmuş ve beşinci döngüde %86 verim elde edilmiştir.



Şekil 6.55. MIL-53(Al) (a), Co/UiO-66 (b) ve ZIF-67 (c) adsorbentlerinin tekrar kullanılabilirlik çalışmaları

Tekrarlanabilirlik çalışmalarındaki düşüş desorpsiyon performansındaki bozulmaya ve böylece malzemelerin yüzeylerindeki hala siprofloksasin moleküllerinin bulunması ile açıklanmıştır. Başka bir deyişle, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri sırasında siprofloksasinin uzaklaştırılması için aktif bölgelerin azalması, MOF'ların adsorpsiyon performansı üzerinde olumsuz etkilere neden olmuştur. Ayrıca, MOF'ların yüzeyinin olası bozulması, siprofloksasin adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olmuştur.

7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 sentezlenmiş ve I.C. boyası ve siprofloksasin antibiyotiği gideriminde kullanılmıştır. Her bir MOF üç farklı parametrede sentezlenmiş ve her bir parametrede I.C. ve siprofloksasin giderim verimine bakılarak bu giderilmek istenen malzemelere özgü optimum parametre koşulları belirlenmiştir. I.C. ve siprofloksasin için sentezlenen MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Farklı parametrelerde sentezlenen her bir MOF'un kristal yapıları XRD analiziyle incelenmiştir. I.C. ve siprofloksasin adsorpsiyon öncesi ve sonrası MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 FTIR analizi kullanılarak analiz edilmiş ve başarılı bir şekilde sentez yapıldığı görülmüştür. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü ile malzemelerin BET yüzey alanları gözenek hacimleri ve gözenek boyutları belirlenmiştir. I.C. için optimize edilmiş MIL-53(Al) BET yüzeyi alanı 873 m² g⁻¹ olurken, siprofloksasin için optimize edilmiş MIL-53(Al) BET yüzeyi alanı 580,8 m² g⁻¹ hesaplanmıştır. Burada açıkça görülüyor ki sentez koşulları malzemenin yüzey alanını değiştirmektedir. Aynı durum Co/Uio-66 için de görülmüştür. BET yüzeyi alanı I.C. için sentezlenen Co/Uio-66 için 766,7 m² g⁻¹ elde edilirken, siprofloksasin için optimize edilmiş Co/Uio-66 için BET yüzeyi alanı 1002 m² g⁻¹ bulunmuştur. ZIF-67 her iki adsorbat için aynı sentez koşullarında daha iyi sonuç verdiği için tek bir yüzey alanı değeri vardır ve bu değer de 1493 m² g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. MIL-53 (Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası morfolojik yapıları FESEM kullanılarak elde edilmiştir. I.C. için sentezlenen MIL-53(Al) morfolojik yapısı özel bir yapıya sahip değildir. Siprofloksasin için sentezlenen MIL-53(Al) ise çubuk benzeri bir morfolojik yapıya sahip olduğu görülmüştür. Co/Uio-66 ve ZIF-67 için her bir kirletici için optimize edilmiş durumda da aynı morfolojik yapılar oluşmuştur. Co/Uio-66 için oktahedral benzeri yapılar oluşurken, ZIF-67 için on iki yüzlü polihedral yapılar oluşmuştur. EDS analizi ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel haritalar her bir MOF için alınmıştır.

MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67 ile adsorpsiyon giderim çalışmaları önce I.C. için yapılmıştır. MIL-53(Al) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında optimum koşullar; pH 3,2, adsorbent miktarı 0,6 g L⁻¹, süre 120 dk olarak belirlenmiştir. Co/Uio-66 için ise optimum koşullar; pH 2, adsorbent miktarı 0,25 g L⁻¹, süre 15 dk olurken ZIF 67 için pH 4, adsorbent miktarı 0,3 g L⁻¹, süre 25 dk olmuştur. Bu üç MOF için de I.C. giderimi için yapılan kinetik model çalışmaların sözde ikinci derece kinetik modele uydukları

görülmüştür. İzoterm model çalışmaların sonucunda ise Langmuir izoterm modele uydukları görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için sırayla 156 mg g⁻¹, 357,1 mg g⁻¹ ve 370 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışma sonuçları da bu üç MOF ile yapılan I.C. adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ($\Delta H^\circ < 0$) olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda $\Delta S^\circ < 0$ bu durum I.C.'nin adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonu sırasında sistemin düzensizliğinin katı ve çözelti arayüzünde azaldığını göstermiştir. ΔG° sıcaklık arttıkça daha az negatif hale gelmektedir, bu da adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha az elverişli veya daha az kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Geri kullanılabilirlik çalışmaları da yapıp adsorbentlerin sürdürülebilirlikleri gözlenmiştir. MIL-53(Al) ile ilk döngüde %95 adsorpsiyon verimi elde edilirken beş döngü sonrasında verim %72'ye düşmüştür. Co/UiO-66 ile yapılan geri kullanılabilirlik çalışmasında verim ilk döngüde %100 iken beşinci döngüde %74'e düşmüştür. Son olarak, ZIF-67 ile yapılan çalışmada ilk döngüde %100 adsorpsiyon verimi elde edilirken beşinci döngüde %79'a düşmüştür. Her bir süreç için tuz etkisi de incelenmiştir.

MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 kullanılarak siprofloksasin antibiyotiği giderimi de yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum koşullar MIL-53(Al) için pH 5,5 adsorbent oranı 0,3 g L⁻¹ süre 15 dk olarak belirlenmiştir. Co/UiO-66 için optimum koşullar; pH 5, adsorbent oranı 0,3 g L⁻¹, süre 60 dk olurken ZIF 67 için pH 9, adsorbent miktarı 0,3 g L⁻¹ süre 30 dk olmuştur. Siprofloksasin için yapılan kinetik model çalışmaları sonucunda her üç MOF'un da sözde ikinci kinetik modele uyduğu görülmüştür. İzoterm model çalışmalarda ise MIL-53(Al) ve ZIF-67'nin Langmuir izoterm modele, Co/UiO-66'nın ise Freundlich izoterm modele uyduğu bulunmuştur. Siprofloksasin için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MIL-53(Al), Co/UiO-66 ve ZIF-67 için sırayla 188,7 mg g⁻¹, 45,17 mg g⁻¹ ve 322,6 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışma sonucunda MIL-53(Al) ile yapılan I.C. adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ($\Delta H^\circ < 0$) olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda $\Delta S^\circ < 0$ bulunmuştur ve bu durum I.C.'nin adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonu sırasında sistemin düzensizliğinin azaldığını göstermiştir. ΔG° ise negatif değer bulunmuş ve sıcaklık arttıkça daha az negatif hale geldiği görülmüştür, bu da adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha az elverişli veya daha az kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Co/UiO-66 ve ZIF-67 ile siprofloksasin giderimine ait termodinamik çalışma sonucu daha farklı bir sonuç vermiştir. Her iki MOF ile adsorpsiyon sürecinin endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) olduğu görülmüştür. $\Delta G^\circ < 0$ olduğu için Co/UiO-66 ve ZIF-67 ile gerçekleşen adsorpsiyonların

kendiliğinden olduğunu ortaya koyulmuştur. Ayrıca $|\Delta G^\circ|$ değerleri iki adsorpsiyon için de artan sıcaklıkla birlikte artmıştır ve bu da artan sıcaklıkla birlikte başarılı adsorpsiyonun bir göstergesidir. Ek olarak $\Delta S^\circ > 0$ olması siprofloksasin molekülleri arayüzünde rastgeleliğin arttığı sonucuna varılmıştır. Siprofloksasin giderimi için de geri kullanılabilirlik çalışmaları yapıp adsorbentlerin sürdürülebilirlikleri gözlenmiştir. MIL-53(Al) ile ilk döngüde %94 adsorpsiyon verimi elde edilirken beş döngü sonrasında verim %67'e düşmüştür. Co/Uio-66 ile yapılan geri kullanılabilirlik çalışmasında verim ilk döngüde %90 iken beşinci döngüde %66'ya düşmüştür. Son olarak, ZIF-67 ile yapılan çalışmada ilk döngüde %97 adsorpsiyon verimi elde edilirken beşinci döngüde %86'ya düşmüştür. Her bir süreç için tuz etkisi de incelenmiş ve detaylı olarak açıklanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaların sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında hem I.C. hem siprofloksasin için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ZIF-67 ile elde edilmiştir. Yılda 50.000 tona kadar üretilen I.C. boyası özellikle tekstil sektöründe kullanılan önemli bir boyadır. Yaygın kullanımı ve toksisitesi nedeniyle, çevre ve insan sağlığı sorunlarını azaltmak için ortadan kaldırılması gerekmektedir. Siprofloksasin ise antibiyotik grubunun en çok tüketilen ve en çok atığa sebep olan grubundan biridir. Diğer antibiyotikler gibi siprofloksasin de organizmaların vücudunda birikerek ciddi bir sağlık tehdidi oluşturabilir. Bu iki büyük kirleticinin giderimi için yapılan çalışmanın sonucunda verimli bir giderim süreçleri izlenmiş ve bu kirleticilerin giderimi için MIL-53(Al), Co/Uio-66 ve ZIF-67'nin adsorbent olarak kullanmak için güçlü adaylar olduğu görülmüştür. MIL, Uio ve ZIF grubundaki MOF'ların bir özelliği de su ortamında bozunmaya karşı dirençli olmalarıdır. Bu da bu adsorbentlerin adsorpsiyon sürecinde kullanmaları için diğer bir avantajıdır.

KAYNAKLAR

- Abdelhamid, H.N., 2020, UiO-66 as a catalyst for hydrogen production via the hydrolysis of sodium borohydride, *Dalton Transactions*, 49 (31), 10851-7.
- Ahmadijokani, F., Ahmadipouya, S., Molavi, H., Arjmand, M., 2019, Amino-silane-grafted NH₂-MIL-53 (Al)/polyethersulfone mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Dalton Transactions*, 48 (36), 13555-66.
- Ahmadijokani, F., Mohammadkhani, R., Ahmadipouya, S., Shokrgozar, A., Rezakazemi, M., Molavi, H., Aminabhavi, T.M., Arjmand, M., 2020, Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption, *Chemical engineering journal*, 399 125346.
- Ahmaruzzaman, M., 2008, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Advances in colloid and interface science*, 143 (1-2), 48-67.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M., 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and pigments*, 77 (1), 16-23.
- Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A., 2020, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of hazardous materials*, 393 122383.
- Al-Hamadani, Y.A., Park, C.M., Assi, L.N., Chu, K.H., Hoque, S., Jang, M., Yoon, Y., Ziehl, P., 2017, Sonocatalytic removal of ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of different fly ash sources, *Ultrasonics sonochemistry*, 39 354-62.
- Al Amery, N., Abid, H.R., Wang, S., Liu, S., 2020, Enhancing acidic dye adsorption by updated version of UiO-66, *Journal of Applied Materials and Technology*, 1 (2), 54-62.
- Al Sharabati, M., Sabouni, R., 2020, Selective removal of dual dyes from aqueous solutions using a metal organic framework (MIL-53 (Al)), *Polyhedron*, 190 114762.
- Altun, T., Ecevit, H., 2022, Adsorption of malachite green and methyl violet 2B by halloysite nanotube: Batch adsorption experiments and Box-Behnken experimental design, *Materials Chemistry and Physics*, 291 126612.
- Baouab, M.H.V., Gauthier, R., Gauthier, H., El Baker Rammah, M., 2001, Cationized sawdust as ion exchanger for anionic residual dyes, *Journal of applied polymer science*, 82 (1), 31-7.

- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Ichou, Y.A., 2008, Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres, *Journal of hazardous materials*, 152 (3), 1054-9.
- Bayazit, Ş.S., Danalıoğlu, S.T., Abdel Salam, M., Kerkez Kuyumcu, Ö., 2017, Preparation of magnetic MIL-101 (Cr) for efficient removal of ciprofloxacin, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 25452-61.
- Beamish-Cook, J., Shankland, K., Murray, C.A., Vaqueiro, P., 2021, Insights into the Mechanochemical Synthesis of MOF-74, *Crystal Growth & Design*, 21 (5), 3047-55.
- Beldon, P.J., Fábíán, L., Stein, R.S., Thirumurugan, A., Cheetham, A.K., Frišćić, T., 2010, Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry, *Angewandte Chemie*, 122 (50), 9834-7.
- Beyer, S., Prinz, C., Schürmann, R., Feldmann, I., Zimathies, A., Blocki, A.M., Bald, I., Schneider, R.J., Emmerling, F., 2016, Ultra-sonication of ZIF-67 crystals results in ZIF-67 nano-flakes, *ChemistrySelect*, 1 (18), 5905-8.
- Budi, A., Stipp, S., Andersson, M., 2018, The effect of solvation and temperature on the adsorption of small organic molecules on calcite, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (10), 7140-7.
- Butt, F.S., Safdar, M., Lewis, A., Mazlan, N.A., Radacsi, N., Fan, X., Arellano-García, H., Huang, Y., 2023, Superhydrophobic ZIF-67 with exceptional hydrostability, *Materials Today Advances*, 20 100448.
- Büyüktiryaki, S., Keçili, R., Hussain, C.M., 2020, Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: advances & prospects, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 127 115893.
- Cai, G., Yan, P., Zhang, L., Zhou, H.-C., Jiang, H.-L., 2021, Metal–organic framework-based hierarchically porous materials: synthesis and applications, *Chemical reviews*, 121 (20), 12278-326.
- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P., 2008, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (42), 13850-1.
- Chaudhry, S.A., Khan, T.A., Ali, I., 2017, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto manganese oxide coated sand grain (MOCSG), *Journal of Molecular Liquids*, 236 320-30.

- Chen, S., Qin, C., Wang, T., Chen, F., Li, X., Hou, H., Zhou, M., 2019, Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism, *Journal of Molecular Liquids*, 285 62-74.
- Cherbański, R., Rudniak, L., 2013, Modelling of microwave heating of water in a monomode applicator–Influence of operating conditions, *International Journal of Thermal Sciences*, 74 214-29.
- Chowdhury, Z.Z., Krishnan, B., Sagadevan, S., Rafique, R.F., Hamizi, N.A.B., Abdul Wahab, Y., Khan, A.A., Johan, R.B., Al-Douri, Y., Kazi, S.N., 2018, Effect of temperature on the physical, electro-chemical and adsorption properties of carbon micro-spheres using hydrothermal carbonization process, *Nanomaterials*, 8 (8), 597.
- Çalışkan Salihi, E., Aydın, E., 2017, Adsorptive characteristics of isoniazid on powdered activated carbon: π – π Dispersion interactions at the solid–solution interface, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38 (4), 457-62.
- Das, P., Mandal, S.K., 2019, In-depth experimental and computational investigations for remarkable gas/vapor sorption, selectivity, and affinity by a porous nitrogen-rich covalent organic framework, *Chemistry of Materials*, 31 (5), 1584-96.
- de Farias Silva, C.E., da Gama, B.M.V., da Silva Gonçalves, A.H., Medeiros, J.A., de Souza Abud, A.K., 2020, Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength, *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 32 (6), 351-9.
- Dehghan, A., Mohammadi, A.A., Yousefi, M., Najafpoor, A.A., Shams, M., Rezaia, S., 2019, Enhanced kinetic removal of ciprofloxacin onto metal-organic frameworks by sonication, process optimization and metal leaching study, *Nanomaterials*, 9 (10), 1422.
- Del Angel, R., Mouchaham, G., Nouar, F., Tissot, A., Serre, C., 2021, Robust and environmentally friendly MOFs, *Metal-Organic Frameworks in Biomedical and Environmental Field* 1-31.
- Delpiano, G.R., Tocco, D., Medda, L., Magner, E., Salis, A., 2021, Adsorption of malachite green and alizarin red s dyes using fe-btc metal organic framework as adsorbent, *International journal of molecular sciences*, 22 (2), 788.
- Demirbas, A., 2008, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *Journal of hazardous materials*, 157 (2-3), 220-9.

- Devarayapalli, K., Vattikuti, S.P., Sreekanth, T., Yoo, K.S., Nagajyothi, P., Shim, J., 2020, Hydrogen production and photocatalytic activity of g-C₃N₄/Co-MOF (ZIF-67) nanocomposite under visible light irradiation, *Applied Organometallic Chemistry*, 34 (3), e5376.
- Dotto, G.L., Buriol, C., Pinto, L.A.d.A., 2014, Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (11), 2324-32.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2002, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, 295 (5554), 469-72.
- Ethiraj, J., Palla, S., Reinsch, H., 2020, Insights into high pressure gas adsorption properties of ZIF-67: Experimental and theoretical studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, 294 109867.
- Fang, X., Wu, S., Wu, Y., Yang, W., Li, Y., He, J., Hong, P., Nie, M., Xie, C., Wu, Z., 2020, High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UIO-66-NH₂ nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and mechanisms, *Applied Surface Science*, 518 146226.
- Feng, C., Ren, P., Li, Z., Tan, W., Zhang, H., Jin, Y., Ren, F., 2020, Graphene/waste-newspaper cellulose composite aerogels with selective adsorption of organic dyes: preparation, characterization, and adsorption mechanism, *New Journal of Chemistry*, 44 (6), 2256-67.
- Gadipelly, C.R., Marathe, K.V., Rathod, V.K., 2018, Effective adsorption of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions using metal-organic framework, *Separation Science and Technology*, 53 (17), 2826-32.
- Ghosh, A., Das, G., 2020, Green synthesis of Sn (II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 297 110039.
- Govindaraju, I., Chakraborty, I., Baruah, V.J., Sarmah, B., Mahato, K.K., Mazumder, N., 2021, Structure and morphological properties of starch macromolecule using biophysical techniques, *Starch-Stärke*, 73 (1-2), 2000030.
- Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., Wang, C., 2019, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 17 629-54.
- Guibal, E., 2004, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Separation and Purification Technology*, 38 (1), 43-74.

- Guo, X., Xing, T., Lou, Y., Chen, J., 2016, Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution, *Journal of Solid State Chemistry*, 235 107-12.
- Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H., 2019, A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: parameter optimization using Taguchi experimental design, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (8), 2729-37.
- Haghseresht, F., Lu, G., 1998, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy & Fuels*, 12 (6), 1100-7.
- Haghseresht, F., Nouri, S., Lu, G.M., 2003, Effects of carbon surface chemistry and solution pH on the adsorption of binary aromatic solutes, *Carbon*, 41 (5), 881-92.
- Haque, E., Lee, J.E., Jang, I.T., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Jegal, J., Jung, S.H., 2010, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *Journal of hazardous materials*, 181 (1-3), 535-42.
- Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., Trari, M., 2019, Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon, *Microchemical Journal*, 144 180-9.
- Hlihor, R.M., Gavrilescu, M., 2009, Biosorption of heavy metals from the environment using yeasts as biosorbents, *agricultural wastes (coconut coir pith, walnut hull, maize bran)*, 13 15.
- Hu, Q., Pang, S., Wang, D., 2022, In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: A critical review, *Separation & Purification Reviews*, 51 (3), 281-99.
- Hulagabali, M.M., Sonawane, A.V., Vesmawala, G.R., 2023, Synthesis, characterization, and application of ZIF-67 metal-organic framework to enhance the microstructure and compressive strength of cement composite, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 35 (5), 04023090.
- Igwegbe, C.A., Oba, S.N., Aniagor, C.O., Adeniyi, A.G., Ighalo, J.O., 2021, Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93 57-77.
- Joseph, J., Iftekhhar, S., Srivastava, V., Fallah, Z., Zare, E.N., Sillanpää, M., 2021, Iron-based metal-organic framework: Synthesis, structure and current technologies for

- water reclamation with deep insight into framework integrity, *Chemosphere*, 284 131171.
- Juang, R.-S., Yei, Y.-C., Liao, C.-S., Lin, K.-S., Lu, H.-C., Wang, S.-F., Sun, A.-C., 2018, Synthesis of magnetic Fe₃O₄/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 90 51-60.
- Julien, P.A., Užarević, K., Katsenis, A.D., Kimber, S.A., Wang, T., Farha, O.K., Zhang, Y., Casaban, J., Germann, L.S., Etter, M., 2016, In situ monitoring and mechanism of the mechanochemical formation of a microporous MOF-74 framework, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (9), 2929-32.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H.N., Nouren, S., 2018, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 256 395-407.
- Kaya, G.G., Yilmaz, E., Deveci, H., 2020, Synthesis of sustainable silica xerogels/aerogels using inexpensive steel slag and bean pod ash: A comparison study, *Advanced Powder Technology*, 31 (3), 926-36.
- Kennedy, K.K., Maseka, K.J., Mbulo, M., 2018, Selected adsorbents for removal of contaminants from wastewater: towards engineering clay minerals, *Open Journal of Applied Sciences*, 8 (8), 355-69.
- Khan, N.A., Hasan, Z., Jhung, S.H., 2013, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *Journal of hazardous materials*, 244 444-56.
- Klinowski, J., Paz, F.A.A., Silva, P., Rocha, J., 2011, Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks, *Dalton Transactions*, 40 (2), 321-30.
- Kohantorabi, M., Giannakis, S., Moussavi, G., Bensimon, M., Gholami, M.R., Pulgarin, C., 2021, An innovative, highly stable Ag/ZIF-67@ GO nanocomposite with exceptional peroxymonosulfate (PMS) activation efficacy, for the destruction of chemical and microbiological contaminants under visible light, *Journal of hazardous materials*, 413 125308.
- Kola, D.Y., Edebal, S., 2024, Facile synthesis of zeolitic-imidazole framework-67 (ZIF-67) for the adsorption of indigo carmine dye, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.
- Konni, M., Mukkamala, S.B., Srikanth Vemuri, R.S.S., Karnena, M.K., 2021. Sustainable Approaches for the Treatment of Industrial Wastewater Using Metal-Organic

- Frame Works. In: Water Safety, Security and Sustainability: Threat Detection and Mitigation. Eds: Vaseashta A, Maftai C. Cham: Springer International Publishing, p. 463-93.
- Králik, M., 2014, Adsorption, chemisorption, and catalysis, *Chemical Papers*, 68 (12), 1625-38.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S., 2010, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, 261 (1-2), 52-60.
- Kumar, S., Jain, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Marrazza, G., Kim, K.-H., 2020, Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 420 213407.
- Kumari, N., Datta, M., 2016, An integrated approach for the removal of indigo carmine dye from its aqueous solution and the synthesis of nanopigments, *Int. J. Environ. Ecol. Family Urban Stud*, 6 7-16.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), 2221-95.
- Lestari, W.W., Rahman, B.F., Pratama, J.H., Handayani, D.S., Gunawan, T., Widiastuti, N., Fansuri, H., 2021, Fabrication of hybrid membranes based on poly (ether-sulfone)/Materials Institute Lavoisier (MIL-53)(Al) and its enhanced CO₂ gas separation performance, *Chemical Papers*, 75 (12), 6519-30.
- Li, C., Xiong, Z., Zhang, J., Wu, C., 2015, The strengthening role of the amino group in metal–organic framework MIL-53 (Al) for methylene blue and malachite green dye adsorption, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60 (11), 3414-22.
- Li, H., Cao, X., Zhang, C., Yu, Q., Zhao, Z., Niu, X., Sun, X., Liu, Y., Ma, L., Li, Z., 2017, Enhanced adsorptive removal of anionic and cationic dyes from single or mixed dye solutions using MOF PCN-222, *RSC advances*, 7 (27), 16273-81.
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 1999, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (6759), 276-9.
- Li, H., Liu, L., Cui, J., Cui, J., Wang, F., Zhang, F., 2020, High-efficiency adsorption and regeneration of methylene blue and aniline onto activated carbon from waste

- edible fungus residue and its possible mechanism, *RSC advances*, 10 (24), 14262-73.
- Li, H., Zhao, Z., Xiouras, C., Stefanidis, G.D., Li, X., Gao, X., 2019, Fundamentals and applications of microwave heating to chemicals separation processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114 109316.
- Li, Z., Ma, M., Zhang, S., Zhang, Z., Zhou, L., Yun, J., Liu, R., 2020, Efficiently removal of ciprofloxacin from aqueous solution by MIL-101 (Cr)-HSO 3: The enhanced electrostatic interaction, *Journal of Porous Materials*, 27 189-204.
- Lin, S., Song, Z., Che, G., Ren, A., Li, P., Liu, C., Zhang, J., 2014, Adsorption behavior of metal–organic frameworks for methylene blue from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 193 27-34.
- Liu, Y., Lin, D., Yang, W., An, X., Sun, A., Fan, X., Pan, Q., 2020, In situ modification of ZIF-67 with multi-sulfonated dyes for great enhanced methylene blue adsorption via synergistic effect, *Microporous and Mesoporous Materials*, 303 110304.
- Liu, Y., Wang, H., Cui, Y., Chen, N., 2023, Removal of copper ions from wastewater: a review, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20 (5), 3885.
- Loutfi, M., Mariouch, R., Mariouch, I., Belfaquir, M., ElYoubi, M., 2023, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies, *Materials Today: Proceedings*, 72 3638-43.
- Luo, Q., Liu, P., Bi, L., Shi, L., Zhou, J., Fang, F., Lv, Q., Fu, H., Li, X., Li, J., 2024, Selective and efficient removal of ciprofloxacin from water by bimetallic MOF beads: Mechanism quantitative analysis and dynamic adsorption, *Separation and Purification Technology*, 332 125832.
- Lv, X.-L., Tong, M., Huang, H., Wang, B., Gan, L., Yang, Q., Zhong, C., Li, J.-R., 2015, A high surface area Zr (IV)-based metal–organic framework showing stepwise gas adsorption and selective dye uptake, *Journal of Solid State Chemistry*, 223 104-8.
- Lyklema, J., 2005. Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids, Elsevier, p.
- Mahmodi, G., Zarrintaj, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Manouchehri, S., Dangwal, S., Ronte, A., Ganjali, M.R., Ramsey, J.D., Kim, S.-J., 2020, From microporous

- to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan, *Carbohydrate research*, 489 107930.
- Mahmoodi, N.M., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., 2019, Ultrasound-assisted green synthesis and application of recyclable nanoporous chromium-based metal-organic framework, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36 (2), 287-98.
- Mehek, R., Iqbal, N., Noor, T., Amjad, M.Z.B., Ali, G., Vignarooban, K., Khan, M.A., 2021, Metal-organic framework based electrode materials for lithium-ion batteries: a review, *RSC advances*, 11 (47), 29247-66.
- Mohammadi, N., Khani, H., Gupta, V.K., Amereh, E., Agarwal, S., 2011, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies, *Journal of colloid and interface science*, 362 (2), 457-62.
- Moradi, S.E., Haji Shabani, A.M., Dadfarnia, S., Emami, S., 2016, Effective removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic metal-organic framework sorbents: mechanisms, isotherms and kinetics, *Journal of the Iranian chemical society*, 13 1617-27.
- Mueller, U., Puetter, H., Hesse, M., Schubert, M., Wessel, H., Huff, J., Guzmán, M., (2011). Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material, Google Patents.
- Nazir, M.A., Najam, T., Shahzad, K., Wattoo, M.A., Hussain, T., Tufail, M.K., Shah, S.S.A., ur Rehman, A., 2022, Heterointerface engineering of water stable ZIF-8@ZIF-67: Adsorption of rhodamine B from water, *Surfaces and Interfaces*, 34 102324.
- Neves, A.M., Santanna, V.C., Barillas, J.L., Castro Dantas, T.N., Góis, A.G., 2020, Ionic surfactants applied in enhanced oil recovery: adsorption, imbibition, and zeta potential approaches, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 37 263-9.
- Oleiwi, S.R., 2020, Water-associated diseases: a review.
- Özacar, M., 2003, Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite, *Adsorption*, 9 125-32.
- Park, K.S., Ni, Z., Côté, A.P., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2006, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (27), 10186-91.
- Peng, H., Guo, J., 2020, Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation,

- electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 18 (6), 2055-68.
- Pérez-Marín, A., Zapata, V.M., Ortuno, J., Aguilar, M., Sáez, J., Lloréns, M., 2007, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of hazardous materials*, 139 (1), 122-31.
- Pilloni, M., Padella, F., Ennas, G., Lai, S., Bellusci, M., Rombi, E., Sini, F., Pentimalli, M., Delitala, C., Scano, A., 2015, Liquid-assisted mechanochemical synthesis of an iron carboxylate Metal Organic Framework and its evaluation in diesel fuel desulfurization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 213 14-21.
- Prochowicz, D., Sokołowski, K., Justyniak, I., Kornowicz, A., Fairen-Jimenez, D., Frišćić, T., Lewiński, J., 2015, A mechanochemical strategy for IRMOF assembly based on pre-designed oxo-zinc precursors, *Chemical Communications*, 51 (19), 4032-5.
- Qasem, N.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U., 2021, Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review, *NPJ Clean Water*, 4 (1), 1-15.
- Qiu, J., Feng, Y., Zhang, X., Jia, M., Yao, J., 2017, Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms, *Journal of colloid and interface science*, 499 151-8.
- Qiu, J., Wang, Z., Li, H., Xu, L., Peng, J., Zhai, M., Yang, C., Li, J., Wei, G., 2009, Adsorption of Cr (VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting, *Journal of hazardous materials*, 166 (1), 270-6.
- Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J., Wang, G., 2009, Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalination*, 243 (1-3), 286-92.
- Raptopoulou, C.P., 2021, Metal-organic frameworks: Synthetic methods and potential applications, *Materials*, 14 (2), 310.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M., Munoz, J., 2007, Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource technology*, 98 (17), 3344-53.
- Rostami, M.S., Khodaei, M.M., 2024, Effect of incorporated hybrid MIL-53 (Al) and MWCNT into PES membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation, *Fuel*, 356 129598.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K., 2013. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, p.

- Roushani, M., Saedi, Z., 2016, Anionic dyes removal from aqueous solution using TMU-16 and TMU-16-NH₂ as isoreticular nanoporous metal organic frameworks, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66 164-71.
- Samsudin, M.H., Hassan, M.A., Idris, J., Ramli, N., Mohd Yusoff, M.Z., Ibrahim, I., Othman, M.R., Mohd Ali, A.A., Shirai, Y., 2019, A one-step self-sustained low temperature carbonization of coconut shell biomass produced a high specific surface area biochar-derived nano-adsorbent, *Waste Management & Research*, 37 (5), 551-5.
- Sava Gallis, D.F., Ermanoski, I., Greathouse, J.A., Chapman, K.W., Nenoff, T.M., 2017, Iodine gas adsorption in nanoporous materials: a combined experiment–modeling study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (8), 2331-8.
- Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., Férey, G., 2002, Very large breathing effect in the first nanoporous chromium (III)-Based solids: MIL-53 or CrIII (OH)⊙{O₂C–C₆H₄–CO₂}⊙{HO₂C–C₆H₄–CO₂H} x⊙H₂O y, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (45), 13519-26.
- Serwecińska, L., 2020, Antimicrobials and antibiotic-resistant bacteria: a risk to the environment and to public health, *Water*, 12 (12), 3313.
- Shi, J., Han, R., Lu, S., Liu, Q., 2021, A metal-OH group modification strategy to prepare highly-hydrophobic MIL-53-Al for efficient acetone capture under humid conditions, *Journal of Environmental Sciences*, 107 111-23.
- Sing, K., 2001, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187 3-9.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namieśnik, J., 2006, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite, *Journal of colloid and interface science*, 304 (1), 21-8.
- Srinivasan, R., 2011, Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011.
- Stock, N., Biswas, S., 2012, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chemical reviews*, 112 (2), 933-69.
- Taylor-Pashow, K.M., Della Rocca, J., Xie, Z., Tran, S., Lin, W., 2009, Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal–organic frameworks for

- imaging and drug delivery, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (40), 14261-3.
- Taymaz, B.H., 2023, A novel Ppy/ZnO@ Co ternary nanocomposite with enhanced visible light-driven photocatalytic performance, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 144 104741.
- Tomic, E., 1965, Thermal stability of coordination polymers, *Journal of applied polymer science*, 9 (11), 3745-52.
- Užarević, K., Wang, T.C., Moon, S.-Y., Fidelli, A.M., Hupp, J.T., Farha, O.K., Friščić, T., 2016, Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal–organic frameworks, *Chemical Communications*, 52 (10), 2133-6.
- Vaitsis, C., Sourkouni, G., Argirusis, C., 2020. Sonochemical synthesis of MOFs. In: *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*. Eds: Elsevier, p. 223-44.
- Van Assche, T.R., Desmet, G., Ameloot, R., De Vos, D.E., Terryn, H., Denayer, J.F., 2012, Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158 209-13.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T., Palanivelu, K., Velan, M., 2006, Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of hazardous materials*, 133 (1-3), 304-8.
- Viltres, H., López, Y.C., Gupta, N.K., Leyva, C., Paz, R., Gupta, A., Sengupta, A., 2022, Functional metal-organic frameworks for metal removal from aqueous solutions, *Separation & Purification Reviews*, 51 (1), 78-99.
- Walker, G., Weatherley, L., 2001, Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation, *Chemical engineering journal*, 83 (3), 201-6.
- Wang, F.Y., Wang, H., Ma, J.W., 2010, Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal, *Journal of hazardous materials*, 177 (1-3), 300-6.
- Wang, J., Guo, X., 2020, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of hazardous materials*, 390 122156.
- Wang, L., Shi, C., Pan, L., Zhang, X., Zou, J.-J., 2020, Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review, *Nanoscale*, 12 (8), 4790-815.

- Wang, L., Zuo, J., Zhang, Q., Peng, F., Chen, S., Liu, Z., 2022, Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2, 5-dihydroxymethylfuran over Co/UiO-66-NH₂, *Catalysis Letters* 1-11.
- Wang, S., Li, H., 2007, Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, *Dyes and pigments*, 72 (3), 308-14.
- Wang, Y., Zhang, S., Zhao, Y., Bedia, J., Rodriguez, J., Belver, C., 2021, UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation, *Journal of environmental chemical engineering*, 9 (5), 106087.
- Weber Jr, W.J., Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division*, 89 (2), 31-59.
- Wei, F., Wang, K., Li, W., Ren, Q., Qin, L., Yu, M., Liang, Z., Nie, M., Wang, S., 2023, Preparation of Fe/Ni-MOFs for the adsorption of ciprofloxacin from wastewater, *Molecules*, 28 (11), 4411.
- Xu, H., Zeiger, B.W., Suslick, K.S., 2013, Sonochemical synthesis of nanomaterials, *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2555-67.
- Yaghi, O.M., Li, G., Li, H., 1995, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, 378 (6558), 703-6.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in colloid and interface science*, 209 172-84.
- Yamagiwa, K., Katoh, M., Yoshida, M., Ohkawa, A., Ichijo, H., 1997, Potentiality of temperature-swing adsorption for removal of hydrophobic contaminants in water, *Water Science and Technology*, 35 (7), 213-8.
- Yanardag, D., Kaya, G.G., Edebali, S., 2024, Ciprofloxacin adsorption performance of Co-doped UiO-66, *Applied Organometallic Chemistry*, 38 (1), e7311.
- Yanardağ, D., Edebali, S., 2024, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by ion exchange resins, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14 (4), 5699-710.
- Yang, C., 1993, Statistical mechanical aspects of adsorption systems obeying the Temkin isotherm, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (27), 7097-101.
- Yang, H.-m., Xian, L., Song, X.-l., Yang, T.-l., Liang, Z.-h., Fan, C.-m., 2015, In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving

- photocatalytic activity of BiOBr, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (12), 3987-94.
- Yang, X., Tan, B., Wang, B., Yao, L., Li, X., Zhao, D., Li, W., Cao, L., Huang, Y., Wang, X., 2022, 3D electron-rich ZIF-67 coordination compounds based on 2-methylimidazole: synthesis, characterization and effect on thermal decomposition of RDX, HMX, CL-20, DAP-4 and AP, *Molecules*, 27 (23), 8370.
- Yusuf, V.F., Malek, N.I., Kailasa, S.K., 2022, Review on metal–organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment, *ACS omega*, 7 (49), 44507-31.
- Zhao, X., Liu, S., Tang, Z., Niu, H., Cai, Y., Meng, W., Wu, F., Giesy, J.P., 2015, Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water, *Scientific reports*, 5 (1), 11849.
- Zheng, W., Sun, Y., Gu, Y., 2022, Assembly of UiO-66 onto Co-doped Fe₃O₄ nanoparticles to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of fenitrothion and simultaneous in-situ adsorption of released phosphate, *Journal of hazardous materials*, 436 129058.
- Zokaei, Z., Mahmoodi, N.M., Rahimpour, M.R., Shariati, A., 2022, Synthesis of visible light activated metal-organic framework coated on titania nanocomposite (MIL-53 (Al)@ TiO₂) and dye photodegradation, *Journal of Solid State Chemistry*, 307 122747.
- Zolgharnein, J., Rajabalipour, F., Dermanaki Farahani, S., 2023, Indigo carmine dye adsorptive removal by polyethylene glycol-modified hydroxyapatite nanoparticles as an efficient adsorbent, *Water, Air, & Soil Pollution*, 234 (4), 210.
- Zong, Y., Ma, S., Gao, J., Xu, M., Xue, J., Wang, M., 2021, Synthesis of porphyrin Zr-MOFs for the adsorption and photodegradation of antibiotics under visible light, *ACS omega*, 6 (27), 17228-38.