

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**UTSA-76 METAL ORGANİK KAFES YAPISININ SENTEZİ, TANIMLANMASI
VE RADYOAKTİF URANYUM (VI) GİDERİMİ İÇİN
ADSORBENT OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet ÖZTÜRK
DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

VAN-2020

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**UTSA-76 METAL ORGANİK KAFES YAPISININ SENTEZİ, TANIMLANMASI
VE RADYOAKTİF URANYUM (VI) GİDERİMİ İÇİN
ADSORBENT OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet ÖZTÜRK

VAN-2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN danışmanlığında, Mehmet ÖZTÜRK tarafından sunulan **"UTSA-76 Metal Organik Kafes Yapısının Sentezi, Tanımlanması ve Radyoaktif Uranyum (VI) Giderimi İçin Adsorbent Olarak Kullanılması"** isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 19.06.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Özlem SELÇUK ZORER

İmza:

Üye: Doç. Dr. M. Salt İZGİ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2020 tarih ve 2020/33-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Mehmet ÖZTÜRK

ÖZET

UTSA-76 METAL ORGANİK KAFES YAPISININ SENTEZİ, TANIMLANMASI VE RADYOAKTİF URANYUM (VI) GİDERİMİ İÇİN ADSORBENT OLARAK KULLANILMASI

ÖZTÜRK, Mehmet

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN
Haziran 2020, 93 sayfa

Bu yüksek lisans tezinde, Lewis bazik gruplar içeren ve UTSA-76 olarak kodlanan metal organik kafes yapısı sentezlenip karakterize edilmiş ve adsorpsiyon tekniği kullanılarak U (VI)'nın sıvı fazdan uzaklaştırılması amacıyla kullanıldı. Bu yeni adsorbent malzemeyi, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında tanımlamak için ^1H , ^{13}C -NMR, P-XRD, TEM, TEM-EDX, SEM ve SEM-EDX haritalama teknikleri uygulandı. U (VI)'nın hazırlanan UTSA-76 yapısı üzerinde adsorpsiyonu; pH, sıcaklık, karıştırma süresi ve çözelti derişimi parametrelerine bağlı olarak araştırıldı. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğinde, sadece Pseudo ikinci dereceden kinetik değil, aynı zamanda film difüzyonu da etkili olmuştur. U (VI)'nın UTSA-76 üzerindeki adsorpsiyon dengesi Langmuir izoterm modeli ile daha iyi açıklanmıştır ve Langmuir izoterminden q_{max} değeri 91.31 mg/g olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, yeni sentezlenen MOF yapısının (UTSA-76), çok düşük uranyum derişimlerinde ve küçük adsorbent kütlelerinde bile U (VI)'nın sulu ortamdan uzaklaştırılması için oldukça etkili bir alternatif adsorbent olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon; Çevre kirliliği; Kinetik; Metal-organik kafes yapı (MOF); Uranyum; UTSA-76.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UTSA-76 METAL ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURE AND ITS USE AS ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF RADIOACTIVE URANIUM (VI)

ÖZTÜRK, Mehmet

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

June 2020, 93 pages

In this master thesis, UTSA-76 encoded MOF structure containing Lewis basic groups was efficiently synthesized and characterized for the removal of U (VI) from liquid phase by using adsorption technique. ^1H , ^{13}C -NMR, P-XRD, TEM, TEM-EDX, SEM and SEM-EDX mapping techniques were applied to define this new adsorbent material. Adsorption of U (VI) on the synthesized UTSA-76 structure was investigated depending on the parameters of pH, temperature, mixing time and solution concentrations. In the kinetic of adsorption process, not only the pseudo-second-order kinetic, but also film diffusion was effective. The adsorption equilibrium of U (VI) on UTSA-76 explained better by Langmuir isotherm model and the $q_{\max}$ from Langmuir isotherm was calculated as 91.31 mg/g. The newly synthesized MOF structure (UTSA-76) has been considered to be a highly effective adsorbent alternative for the removal of U (VI) even at very low uranium concentrations and small adsorbent mass.

Keywords: Adsorption; Environmental pollution; Kinetic; Metal-organic framework (MOF); Uranium; UTSA-76.



ÖN SÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a;

Laboratuvar çalışmaları sırasında bilgi ve desteğini esirgemeyen Öğr. Gör. Yaşar KARATAŞ'a; laboratuvar çalışmalarında istekle ve heyecanla yardımcı olan Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı doktora öğrencileri Derya SOLGUN ve Emrah KAVAK ile yüksek lisans öğrencisi Suat TAÇYILDIZ'a;

Yüksek lisans sürecinde özellikle adsorpsiyon çalışmalarında çok büyük destek ve yardımlarını gördüğüm hocalarım Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyeleri Doç. Dr. Özlem SELÇUK ZORER ile Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ÖTER'e;

Tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

2020

Mehmet ÖZTÜRK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Metal Organik Kafes (MOF) Yapılar	1
1.1.1. MOF yapıların sentez yöntemleri.....	5
1.1.1.1. Geleneksel yöntemler	7
1.1.1.2. Mikrodalga sentezi.....	8
1.1.1.3. Elektrokimyasal sentez.....	11
1.1.1.4. Mekanokimyasal sentez	12
1.1.1.5. Sonokimyasal sentez	14
1.1.2. MOF yapıların tanımlanması ve adlandırılması.....	15
1.1.3. MOF yapıların kullanım alanları	21
1.2. Uranyum ve Özellikleri	24
1.2.1. Uranyumun çevreden uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler	27
1.3. Radyoaktif Çekirdeklerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması İçin Kullanılan Yöntemler	29
1.3.1. Fiziksel yöntemler	29
1.3.2. Kimyasal yöntemler.....	29
1.3.2.1. İyon değiştirme	29
1.3.2.2. Solvent ekstraksiyonu	31
1.3.2.3. Çöktürme	32
1.3.2.4. Biyoteknolojik arıtma yöntemleri	33
1.4. Adsorpsiyon	33
1.4.1. Adsorpsiyon türleri	35
1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	35
1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	36

	Sayfa
1.4.1.3. Değişim adsorpsiyonu	37
1.4.2. Adsorpsiyona etki eden temel faktörler	37
1.4.2.1. Adsorbentin yapısı	37
1.4.2.2. Adsorbatın çözünürlüğü	38
1.4.2.3. pH.....	38
1.4.2.4. Sıcaklık.....	39
1.4.2.5. Karıştırma hızı	39
1.4.3. Adsorpsiyon izotermi	39
1.4.3.1. Langmuir izotermi	40
1.4.3.2. Freundlich izotermi	42
1.4.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi	43
1.4.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	44
1.4.4.1. Pseudo birinci derece kinetik modeli	44
1.4.4.2. Pseudo ikinci derece kinetik modeli	45
1.4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli	45
1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği.....	46
1.5. Uranyum Adsorpsiyonunda Kullanılan MOF Yapılar	47
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
2.1. Materyaller.....	51
2.1.1. Kimyasallar	51
2.1.2. Cihazlar	51
2.2. Yöntem	52
2.2.1. Adsorbent olarak kullanılan UTSA-76 MOF yapısının sentezi.....	52
2.2.2. Lewis bazik yapılu UTSA-76 MOF yapısının sulu çözeltilerden U (VI) giderimindeki adsorpsiyon etkinliklerinin test edilmesi	59
2.2.3. Arsenazo-III yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini	60
3. BULGULAR.....	61
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	75
KAYNAKLAR	79
ÖZ GEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Bazı ligand çeşitleri ve kafes yapılara kazandırdığı özellikler	4
Çizelge 1.2. Tipik MOF isimleri ve bileşenlerinin örnekleri	19
Çizelge 1.3. Uranyumun fiziksel özellikleri.....	25
Çizelge 1.4. Sulu çözeltide uranil kompleksleri ve kompleks oluşum sabitleri.....	26
Çizelge 3.1. UO_2^{2+} katyonunun UTSA-76'ya adsorpsiyonuna ilişkin kinetik parametreler	69
Çizelge 3.2. UO_2^{2+} 'in UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm denklemleri ve hesaplanan izoterm parametreleri	71
Çizelge 3.3. Farklı adsorbentler kullanılarak U (VI) adsorpsiyonundan elde edilen maksimum adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması.....	72
Çizelge 3.4. U (VI)'nın UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	73

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bileşenlerinden kafes yapı oluşumu (sarı top gözeneği temsil etmektedir)	1
Şekil 1.2. MOF yapıların oluşum şeması	2
Şekil 1.3. Koordinasyon geometrisi farklı metal ve doğrusal ligand kullanıldığında elde edilen kafes yapılar	3
Şekil 1.4. Farklı araştırma grupları tarafından sentezlenen farklı nano gözenekli MOF yapıların gösterimi	17
Şekil 1.5. Bağlayıcıların oluşturduğu organik moleküller.	20
Şekil 1.6. MOF yapılar, kompozit MOF yapılar ve modifiye edilmiş MOF yapıların kullanım alanları.	21
Şekil 1.7. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları	34
Şekil 1.8. Adsorpsiyon işleminin basamakları	35
Şekil 1.9. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi	36
Şekil 1.10. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi	37
Şekil 1.11. Langmuir adsorpsiyon izotermi	41
Şekil 1.12. Freundlich adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 1.13. Uranyum(VI) katyonunun ekstraksiyonu için kullanılan amino türevli MIL-101 MOF yapıları.....	48
Şekil 1.14. HKUST-1'in yapısı	50
Şekil 2.1. 5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)izoftalat (3) molekülünün sentez protokolü.	53
Şekil 2.2. Dimetil-5-bromo-benzen-dikarboksilat (2) molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 2.3. Dimetil-5-bromo-benzen-dikarboksilat (2) molekülünün ¹³ C-NMR spektrumu.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 2.4. Dimetil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) izoftalat (3) molekülünün ^1H -NMR spektrumu.	55
Şekil 2.5. Dimetil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)izoftalat (3) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu.	56
Şekil 2.6. 5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalik asit (5) molekülünün sentez protokolü.	57
Şekil 2.7. Tetrametil-5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalat (4) molekülünün ^1H -NMR Spektrumu.	57
Şekil 2.8. 5,5'-(Pirimidin-2,5-diil)diizoftalik asit (5) molekülünün ^1H -NMR spektrumu.	58
Şekil 2.9. UTSA-76 MOF yapısının genel sentez şeması.	59
Şekil 2.10. Arsenazo-III yöntemi için kalibrasyon grafiği.	60
Şekil 3.1. Sulu ortamdan U (VI) iyonunun adsorpsiyon işleminden önce (a) ve sonra (b) UTSA-76 MOF yapısının $2\theta = 5-80^\circ$ aralığında alınan P-XRD desenleri.	61
Şekil 3.2. (a-c) Farklı ölçeklerde alınmış UTSA-76 MOF yapısının adsorpsiyon öncesi TEM görüntüleri, (d) Seçilen bölgeden alınmış TEM-EDX spektrumu, (e-g) UTSA-76 MOF yapısının adsorpsiyon sonrası farklı ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri ve (h) seçilen bölgeden alınmış TEM-EDX spektrumu.	63
Şekil 3.3. (a-b) UTSA-76'nın SEM görüntüleri, (c-f) karşılık gelen elementel haritalama görüntüleri: (c) C, (d) N, (e) O ve (f) Cu elementleri.	64
Şekil 3.4. (a) adsorpsiyon işleminin sonunda izole edilmiş malzemenin SEM görüntüsü, (b-f) karşılık gelen elementel haritalama görüntüleri: (b) C, (c) N, (d) O, (e) U ve (f) Cu elementleri.	65
Şekil 3.5. U (VI) iyonunun UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi.	67
Şekil 3.6. UO_2^{2+} 'nin zamana bağlı adsorpsiyon kapasitesi ve pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik grafikleri, C_0 (U(VI)) = 10 mg/L, pH = 5.0, $m/V = 0.005$ g/10 mL.	67
Şekil 3.7. U (VI) iyonunun UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunda başlangıç derişimi etkisi.	69

Şekil**Sayfa**

- Şekil 3.8. Çözelti derişiminin UO_2^{2+} adsorpsiyonu üzerine etkisi ve doğrusal olmayan izoterm grafikleri..... 70
- Şekil 3.9. U (VI)'nın UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunun Van't Hoff eğrisi. 73





SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
H	Hidrojen
C	Karbon
N	Azot
O	Oksijen
P	Fosfor
Co	Kobalt
Ni	Nikel
Cu	Bakır
Se	Selenyum
Sr	Stronsiyum
Tc	Teknesyum
Cs	Sezyum
Eu	Evropiyum
Tb	Terbiyum
Pt	Platin
U	Uranyum
HBr	Hidrobromik Asit
NaNO ₂	Sodyum Nitrit
CuBr	Bakır (I) Bromür
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
Na ₂ SO ₃	Sodyum Sülfat
K ₃ PO ₄	Potasyum Fosfat
NaOH	Sodyum Hidroksit
KOH	Potasyum Hidroksit

Simgeler**Açıklama**

HCl	Hidroklorik Asit
H₂O	Dihidrojen Monoksit (Su)
K₂CO₃	Potasyum Karbonat
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
Zn(OH)₂	Çinko Hidroksit
HF	Hidroflorik Asit
FeCl₃	Demir (III) Klorür
CdS	Kadmiyum Sülfür
NO	Azot Monoksit
UO₂	Uranyum Dioksit
UO₃	Uranyum Trioksit
U₃O₈	Triuranyum Oktaoksit
UH₃	Uranyum Hidrit
Al₂O₃	Alüminyum Oksit
H₃BTC	1,3,5-Benzentrikarboksilik asit
HINA	İzonikotinik asit
UiO	Universitetet i Oslo
MIL	Materials of Institut Lavoisier
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
ZIF	Zeolite Imidazolate Framework
CPL	Coordination Polymer with pillared Layer structure
F-MOF-1	Fluorinated Metal-Organic Framework
MOP-1	Metal-Organic Polyhedra
LIC	Leiden Institute of Chemistry
ΔH⁰	Standart Entalpi Değişimi
ΔG⁰	Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi

Simgeler**Açıklama**

ΔS^0	Standart Entropi Değişimi
T	Sıcaklık (K)
K_d	Termodinamik Dağılım Katsayısı
R	Gaz Sabiti (8.314 J/mol.K)
b	Serbest Enerji (Adsorpsiyon Entalpisi)
β	Adsorpsiyon Enerjisiyle ilgili sabit
C_e	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı
C_0	Başlangıç derişimi
E	Adsorpsiyonun ortalama enerjisi
k_1	Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k_2	İkinci derece adsorpsiyon hız sabiti
K_f	Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücü
K_{id}	Partikül içi difüzyon hız sabiti
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı
q_e	Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı
q_{max}	Adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t zamanında adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen miktarı
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
$1/n$	Heterojenite faktörü
R_L	Ayırma faktörü (Denge parametresi)
I	Kesişim derecesi
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Santigrat derece
$\text{\AA}$	Ångström

Simgeler**Açıklama**

M	Molarite
V	Hacim
n	Mol
T	Sıcaklık
J	Joule
g	Gram
kg	Kilogram
mg	Miligram
L	Litre
mmol	Milimol
mL	Mililitre
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
pm	Pikometre
MW	Microwave (Mikrodalga)
W	Watt
kHz	KiloHertz
MHz	MegaHertz
Cal	Kalori
kJ	Kilo Joule
s	saniye
ppm	Parts per million (milyonda bir)
ppb	Parts per billion (milyarda bir)
MOF	Metal-Organic Frameworks (Metal organik kafes yapı)
THF	Tetrahidrofuran

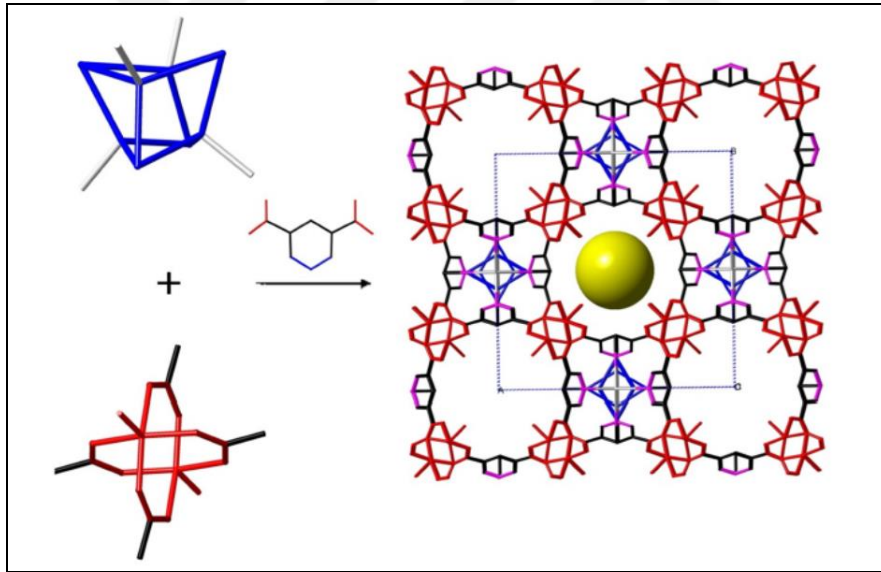
Simgeler	Açıklama
TLC	Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopi)
EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)
BET	Brunauer-Emmet-Teller Yüzey Analiz Metodu
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
EPA	Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Kurumu)



1. GİRİŞ

1.1. Metal Organik Kafes (MOF) Yapılar

MOF yapılar, metal iyonları veya metal kümelerini birbirine bağlayan organik bağlayıcılardan oluşan gözenekli malzemelerdir (Şekil 1.1). Yüksek yüzey alanına sahip malzeme sınıfıdır. MOF yapılar sahip olduğu organik bağlayıcılardan dolayı polimerlerle uyum sağlamakta ve bu özelliği sayesinde zeolitlerden daha üstün malzeme sınıfı içerisinde yer almakta ve istenilen gözenek boyutunda sentezlenebilmektedir. Büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan MOF yapılar, gözenek boyutlarının değişkenliği sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir (Sumida ve ark., 2012; Stock ve Biswas, 2012; Furukawa ve ark., 2013; Tu ve ark., 2018).



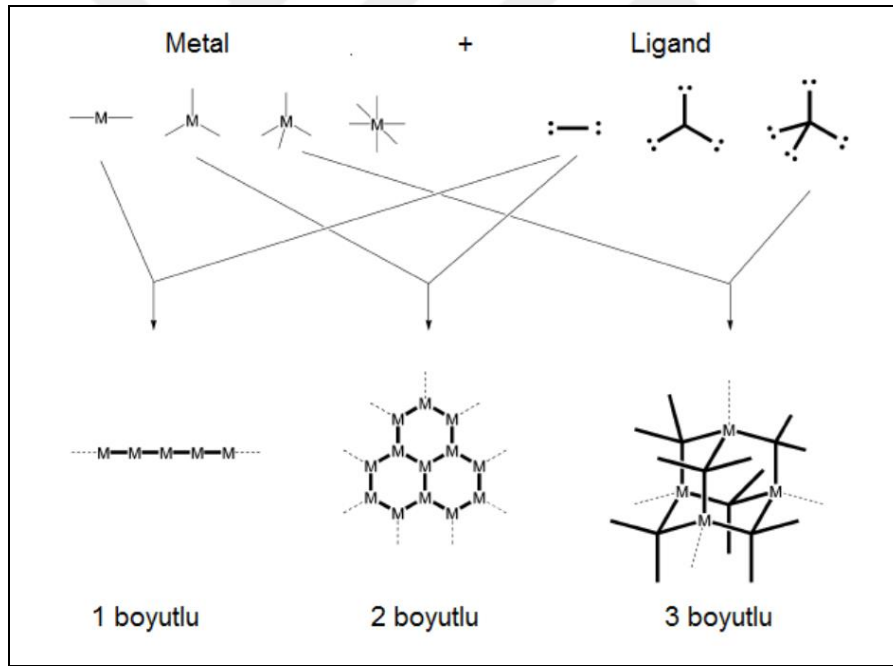
Şekil 1.1. Bileşenlerinden kafes yapı oluşumu (sarı top gözeneği temsil etmektedir) (Çepni, 2018).

1990'lı yıllarda keşfedilen MOF yapılar, geleneksel malzemelere kıyasla daha fazla potansiyele sahip olmasından dolayı katalitik malzeme olarak da geliştirilmiştir. Farklı metal ve organik bağlayıcıların kombinasyonu sayesinde çok sayıda MOF yapı, istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere uygun olarak sentezlenebilmektedir. Bu durum deneysel faaliyetler açısından büyük önem arz etmektedir. MOF yapılar ayrıca düşük yoğunluğa, bazı kimyasallara özgü adsorpsiyon uygulamalarına ve geniş kimyasal

çeşitliliğe sahiptirler (Yılmaz ve Keskin, 2012; Atci ve Keskin, 2012; Huang ve ark., 2010; Phillips, 1989). Genellikle bu malzemelerin 1 gramının yüzey alanının bir futbol sahasının yüzey alanından daha büyük olduğu ifade edilmektedir (Furukawa ve ark., 2013).

Koordinasyon polimerleri veya MOF yapılar disiplinlerarası ilişkilerinden dolayı uygulama alanları son 20 yılda hızlı bir gelişim göstermiştir (Batten ve ark., 2013). Bu uygulamaların büyük çoğunluğu, MOF yapıların yüksek gözenek hacmi ve 6000 m²/g'dan daha fazla yüzey alanına sahip olmalarıyla ilişkilendirilmektedir (Zhou ve ark., 2012).

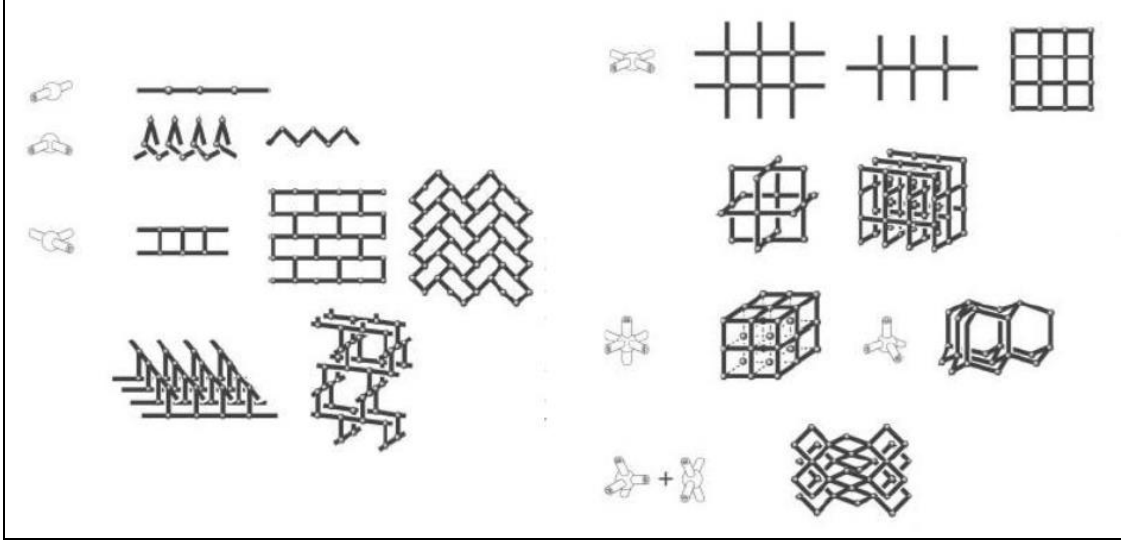
Metal iyonları ve ligand adı verilen organik bağlayıcılardan oluşan MOF yapılar birincil ve ikincil yapı birimlerinden oluşurlar (Kitagawa ve ark., 2004). MOF yapıların oluşumu şematik olarak aşağıda gösterilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. MOF yapıların oluşum şeması (Özer, 2016).

Metal iyonu, MOF yapılarında koordinasyon merkezi olarak kullanılmaktadır. Metal iyonları genellikle geçiş metallerinden oluşurlar ve metal kaynağı olarak da genellikle iyi çözünen nitrat, sülfat veya asetat tuzlarından elde edilirler. Metal iyonuna veya metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak ligand sayısı 2 ile 7 arasında değişkenlik göstermektedir. Bu özellik, MOF yapıdaki organik bağlayıcıların; T-şekli,

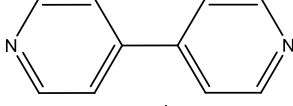
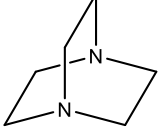
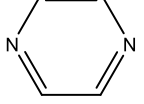
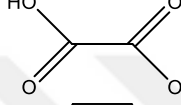
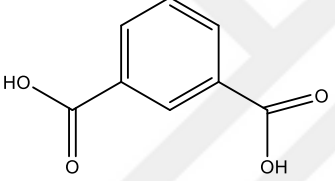
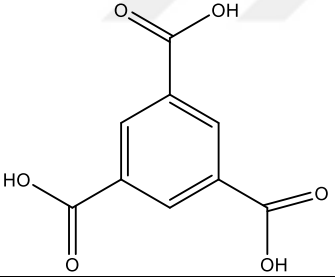
tetrahedral, trigonal-bipiramidal, oktahedral gibi çeşitli geometrik şekillere (Şekil 1.3) sahip olmasını sağlar (Kitagawa ve ark., 2004; Khlobystov ve ark., 2001). Lantanitler kullanılarak sentezlenen koordinasyon sayısı 7 ile 10 arasında olan MOF yapılar polihedral geometrik yapıya sahiptirler. Metal kompleksler düğüm olarak kullanılarak bağ açısını değiştirmekte büyük bir fayda sağlamaktadır (Choi ve Suh, 1999).



Şekil 1.3. Koordinasyon geometrisi farklı metal ve doğrusal ligand kullanıldığında elde edilen kafes yapılar (Kitagawa ve ark., 2004).

MOF yapılarda ligand veya organik bağlayıcılar olarak; alkoller, aldehytler, karboksilik asitler, nitriller ve tiyoller gibi çeşitli fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır (Cohen, 2012). Çizelge 1.1’de sık kullanılan ligandlar ve bunların MOF malzemelere kazandırdığı özellikler özetlenmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı ligand çeşitleri ve kafes yapılara kazandırdığı özellikler

Ligand Çeşidi	Ligand İsmi	Özellik
	4,4'-bipiridin	Kataliz, kirallik, iletkenlik, luminesans, manyetizma, gözeneklilik, doğrusal olmayan optik özellik
	1,4-diazo-bisiklo(2.2.2)oktan	İletkenlik, luminesans, gözeneklilik
	Pirazin	İletkenlik, manyetiklik, spin-geçiş, gözeneklilik
	Okzalik asit	Kirallik, manyetiklik, doğrusal olmayan optik özellik
	Benzen-1,4-dikarboksilik asit (tereftalik asit)	Kirallik, luminesans, manyetiklik, gözeneklilik
	Benzen-1,3-dikarboksilik asit (izoftalik asit)	Luminesans, manyetiklik, gözeneklilik
	Benzen-1,3,5-trikarboksilik asit (trimesik asit)	Kirallik, iletkenlik, luminesans, gözeneklilik

Çizelge 1.1’de görüldüğü üzere organik bağlayıcı olarak genellikle oksijen ve azot atomu içeren ligandlar kullanılır ve koordinasyon bağı kuvvetli olan ligandlar tercih edilir. Oksijen içeren ligand olarak karboksilatlar, fosfonatlar ve nadiren sülfonatlar kullanılır. Karboksilat olarak kullanılan bağlayıcılar yüksek sıcaklığa ve Åkimyasal dayanıklılığa sahip olduğundan en çok kullanılan ligandlardır. Fosfonat ligandları, karboksilatlarla kıyasla metallerle daha kuvvetli bağlar içermesinden dolayı organik ligand olarak kullanılmaktadır (Gagnon ve ark., 2012). Yönlendirici özelliğine sahip olduğundan dolayı azot atomu içeren ligandlar da kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2012). Azot atomu içeren ligandlara; imidazolatlar, aminler, siyanürler ve piridinler örnek olarak verilebilir (Shen ve ark., 2015). Kullanılan ligandlar; MOF yapıların

fiziksel davranışları ile gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi özelliklerini belirler (Janiak, 2003).

İlerideki bölümlerde detaylı olarak bilgi verileceği üzere MOF yapılar, sahip oldukları eşsiz özellikleri sayesinde; gaz depolama, moleküler düzeyde ayırma işlemlerinde, heterojen kataliz ve ilaç salınımı gibi birçok uygulama alanına sahiptir (Sumida ve ark., 2012; Stock ve Biswas, 2012; Furukawa ve ark., 2013; Tu ve ark., 2018). MOF yapılar; metal ve organik bağlayıcıların biyoyumluluğundan faydalanarak çok az miktarda toksisite içermesinden ötürü organizmalarda kontrollü ilaç dağıtımında taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Yeni bir malzeme olan MOF yapıların ilaç taşınmasında organizmaya etkileri sınırlı olarak bilinmektedir. İlaç dağıtımında potansiyel taşıyıcı olarak kullanılan ilk MOF yapısı MOF-MIL grubudur. MOF'ların MIL grubu, üç değerlikli metal ile karboksilik asit bağlayıcılarından oluşur. MIL grubu; 25-34 Å arasında yüksek gözenekliliğe, 3100 ile 5900 m²/g arasında büyük yüzey alanına ve fonksiyonel grupları modifiye etme gibi ilgi çekici yeteneklere sahip bir malzeme olmasından dolayı ilaç taşınmasında yüksek potansiyele sahiptir. Daha az toksisiteye sahip olan MIL-101(Fe) yapısı biyoyumluluğundan dolayı bir alternatif olarak sentezlenmiştir ve ilaç taşınmasında daha uygun olduğu tespit edilmiştir (Keskin ve Kızılel, 2011).

1.1.1. MOF yapıların sentez yöntemleri

MOF yapıların sentez yöntemleri; geleneksel yöntem (solvothermal dahil), mikrodalga, elektrokimyasal, mekanokimyasal ve sonokimyasal tekniklerden oluşmaktadır. Genellikle MOF yapılar bir çözeltiden kristalize edilirler. Su ve özellikle organik çözücülerle birlikte artan maddeler gözenekleri doldurur. Termodinamik olarak yoğun yapılar daha kararlıdır. Bu nedenle yabancı moleküllerin gözenekli yapıya hapsedilmesinin yanısıra inorganik maddeler MOF yapılarının oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Saflaştırma; tepkime yan ürünlerinden kaynaklanan kirlilikler katalitik etkinliği düşürüp bozabileceğinden, MOF yapıların katalitik uygulamaları için hayati önem taşımaktadır. Saflaştırma, genellikle yüksek sıcaklık ve bir çözücü yardımıyla olur. MOF malzemelerin aktivasyonu, gözeneklerin boşaltılması anlamına gelir ve gözenek aktivasyonu yüksek sıcaklık gerektirir. Ancak, özellikle konuk

molekül ile MOF yapılar arasında oldukça güçlü bağlar olduğundan, ısıtma ile gözeneklerin aktivasyonu genellikle zordur ve MOF yapıların çökmesine yol açabilir. MOF yapıların etkinleştirilmesi için farklı basitleştirilmiş yöntemler vardır. Bunlar arasında en yaygın işlem daha uçucu bir çözücü yerine sıcaklığı düşürmektir (Pidko ve Hensen, 2013).

MOF malzemelerin sentez çalışmalarında tekrarlanabilirlik özel önem taşımaktadır. Karmaşık yapısı, gözenekleri ve organik bileşenlerin varlığı nedeniyle, sadece mükemmel model yapısından bazı sapmalar değil, aynı zamanda yapıda da sapmalar gözlemlenebilir ve bu nedenle örneklerin özellikleri deneyden deneye değişebilir. Shearer ve ark. (2014); özellikle benzer değişiklikleri (partikül, sabit sıcaklık), tepkime başlangıcındaki bileşen oranının işlevi (Zr:BDC:DMF) ve sentez sıcaklığı gibi parametreleri incelemişlerdir. Benzer bir araştırmanın bir başka örneği de Hafizovic ve ark. (2007), sentez koşullarını değiştirerek MOF-5'in yapısını ve özelliklerini incelediği çalışmadır.

MOF yapıların oluşumu çözücünden ve farklı katkı maddelerinin varlığından güçlü bir şekilde etkilenir. Li ve ark. (1999); MOF-5 sentezini incelerken, trietilamin eklenmesinin, asit deprotonasyonu için elverişli olan pH'ı arttırdığı için H₂BDC'nin çinko nitratla tepkimesini desteklediğini ortaya koymuştur. Küçük miktarda H₂O₂ ilavesinin ikincil metal-oksijen kümelerinin merkezleri olan O²⁻ iyonlarının oluşumunu kolaylaştırdığını ortaya koymuştur (Li ve ark., 1999). Biemmi ve ark. (2009); HKUST-1 ve MOF-5'in solvothermal sentezi olasılığı üzerinde farklı çinko kaynakları, çözücüler ve pH değerlerinin etkilerini incelemiştir. Bakır ve çinko asetat tuzları kullanıldığında daha küçük kristallerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Buna ek olarak, MOF-5'ten farklı olarak, HKUST-1 sentezinde çinko asetat kullanımının neden olduğu asitlik değişiminin bilinmeyen bir kirlilik fazının oluşmasına yol açtığı belirtilmiştir. Klorür kullanıldığında, ürünlerden hiçbiri katı halde değildir. Bu hem klor ve diğer tuzlar arasındaki çözünürlük farkına hem de klorür iyonlarının karmaşıklık eğilimine atfedilmiştir. Çözücüde aromatik hidrokarbonların varlığına dayanan kirliliğin, özel bir rol oynadığına dikkat edilmiştir. Yani tepkime karışımının polaritesinde bir azalma, MOF-5 veriminde azalmaya yol açar. Aynı zamanda çözücülerin herhangi bir oranında çinko oksit kullanıldığında MOF-5 faz formu oluşur. H₃O⁺ ve OH⁻ iyonlarının ilave edilmesiyle sırasıyla (H₂NEt₂)₂[Zn₃(BDC)₄] ve Zn₃(OH)₂(BDC)₂.2H₂O olmak üzere iki

farklı bileşime sahip MOF yapı oluşmuştur. Bakır oksit kirlerinden arındırılmış ve sentez koşulları optimize edilmiş HKUST-1 için; bileşenlerin başlangıç derişimlerinin morfolojisi ve elde edilen kristallerin büyüklüğü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tranchemontagne ve ark. (2008), deneysel olarak $Zn(OAc)_2$ kullanıldığında tepkime karışımını alkalileştirmenin gereksiz olduğunu göstermişlerdir.

1.1.1.1. Geleneksel yöntemler

Geleneksel sentez; solvotermal ve solvotermal olmayan olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Solvotermal terimi, herhangi bir çözücünün kullanımını ima eder ve çözücünün su olduğu yerde kullanılan hidrotermal teriminden daha geneldir. Solvotermal olmayan sentez, açık şişelerde ve atmosfer basıncında çözücünün kaynama noktasının altındaki sıcaklıkta gerçekleşir; solvotermal sentez, çözücü buharı veya bir pompa tarafından üretilen yüksek basınçta, özel kapalı kimyasal reaktörlerde çözücünün kaynama noktasında veya bu sıcaklığın üzerinde gerçekleştirilir.

Solvotermal olmayan sentez karmaşık ekipman gerektirmez, hem oda sıcaklığında hem de ısıtılması sonucu gerçekleştirilebilir. Solvotermal olmayan sentez prosedüründe; tuz (metal kaynağı), organik bağlayıcı ve çözücünün yanı sıra hedef bileşikteki MOF yapısının maksimum verimini sağlamak için pH ve sıcaklık da önem arz etmektedir. Bir çökelti oluşması için reaktif derişimleri, çekirdekleşme koşullarına ulaşılabilecek şekilde seçilir. Bu, genellikle artan sıcaklık ve buharlaşan çözücü tarafından teşvik edilir. Ayrıca derişim farkı; çözeltilerin yavaş soğutulması, çözücü tabakalaşması veya reaktantlardan birinin yavaş difüzyonu ile oluşturulabilir (Stock ve Biswas, 2012). Bilinen birçok MOF yapı bu yöntemle sentezlenmiştir. Özellikle, ısıtma olmadan çözeltilerin sadece karıştırılmasıyla MOF-5 (Li ve ark., 1999; Huang ve ark., 2003), MOF-74, MOF-177 (Tranchemontagne ve ark., 2008) ve ZIF-8 (Park ve ark., 2006) sentezleri gerçekleştirilmiştir. Cravillon ve ark. (2009), ZIF-8 sentezi için farklı bir yöntem kullanmış (bileşen oranını değiştirerek yüksek basınç, ultrasonik veya mikrodalga yöntemiyle) ve ısıtma olmadan saf ürün elde etmeyi başarmışlardır.

Huang ve ark. (2006), bileşenlerin katman oluşturma sebebiyle ZIF yapıları derişim farkı ile sentezlemişlerdir. Çalışmanın detaylarında imidazol türevleri, metanol

içinde çözülmüş, karıştırma olmadan %25 sulu amonyaklı $Zn(OH)_2$ çözeltisi üzerine ilave edilmiştir (Huang ve ark., 2006).

Solvothermal sentez, daha yüksek verim ve ürüne daha iyi kristallik sağlar. Yüksek basınçtan dolayı çözücünün kaynama noktasının üstündeki sıcaklıklarda sentez gerçekleşebileceği için sentez prosedüründe yer alan tuzların çözünürlüğü de artacaktır. Ayrıca yüksek iç yüzey alanına sahip ve düzenli büyük kristallerin oluşumu bir çözeltinin yavaş kristalizasyonuna yol açar. Bu işlemin avantajları arasında, sentez koşullarının uzun süre tamamen kontrol edilebilme olasılığı ve kişinin tekrarlanabilir protokoller geliştirilmesine olanak sağlama vardır. Ancak, solvothermal sentez otoklavlar veya yüksek basınca dayanıklı kapalı kaplar gibi özel ekipman gerektirir ve işlemin gerçekleşeceği süre birkaç hafta veya ay sürebilir. Özellikle, Li ve ark. (2009) MOF-5'i üç yaklaşımla sentezlemişlerdir; bunlar reaktanların Et_3N ile doğrudan karıştırılması, Et_3N 'nin yavaş eklenmesi ve solvothermal sentezdir. Solvothermal ve solvothermal olmayan yöntemlerle sentezlenen numunelerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları ise sırasıyla 839 ve 500,8 m²/g olarak bulunmuştur (Brunauer ve ark., 1938).

Solvothermal yöntem, çinko ile imidazol türevlerinin bağlayıcı olarak birleşmesiyle, zeolit veya benzeri morfolojiye sahip farklı yapıları sentezlemek için kullanılmıştır (Park ve ark., 2006). Genellikle MIL (Lavoisier Materyal Enstitüsü) olarak adlandırılan birçok MOF yapı Versailles Lavoisier Enstitüsü'nde sentezlenmiştir.

1.1.1.2. Mikrodalga sentezi

Mikrodalgalar (MW), 300 ile 300000 MHz arasındaki frekanslara sahip elektromanyetik radyasyon şeklidir. Radyasyon-elektrik ve manyetik etkilerin iki bileşenden öncelikle elde edilen bileşiklerin sentezi üzerinde etkisi vardır (Hayes, 2002). Maksimum mikrodalga enerjisi (0.037 kkal/mol), organik bileşiklerdeki ortak kimyasal bağların bölünmesi için yeterli değildir (Hayes, 2002). Isıtılan bir maddenin üzerinde mikrodalganın iki türlü etkisi vardır; moleküllerin kutuplaşması ve serbest iyonların oluşmasıdır. Her iki durumda da, polar moleküller ve iyonlar alternatif alanla hizalanmaya çalışılır. Elektrolit çözeltide, ısıtma direnci nedeniyle elektrik akımı oluşturulur. Polar moleküller söz konusu olduğunda; örneğin su molekülünde direnç, dipollerin değişken alanda kolayca hizalanmasını önleyen hidrojen bağlarının

varlığından kaynaklanır. Bu ısıtmanın verimliliğini etkileyen birçok faktör vardır (polar moleküllerin dipol momenti, serbest dönüş olasılığı vb.). Örneğin, mikrodalga radyasyonunun suyun farklı fiziksel durumlardaki etkilerinin karşılaştırılmasında en güçlü etkinin sıvı durumunda gözlemlendiğini göstermektedir. Buharda; mikrodalga radyasyonunun su molekülleri üzerindeki etkisi, düşük derişimleri arasındaki hidrojen bağlarının (dolayısıyla direnç nedeniyle ısıtma eksikliği) olmaması sebebiyle zayıftır. Katılarda; mikrodalga radyasyonu, buz kristaline sıkıca bağlanmış moleküllerin yeniden yönlendirmesi mümkün olmadığından verimsizdir (Horikoshi ve Serpone, 2013).

Mikrodalga ışınları, aktivasyon enerjisini değiştirmez. Ancak aktivasyon enerji bariyerini aşmak için ekstra bir enerji sağlar. Sonuç olarak, tepkime geleneksel ısıtmalı sistemden daha kısa bir sürede tamamlanır. Dikkat çekici bir başka önemli faktör ise tepkime hızında ve veriminde meydana gelen artıştır. Enerjiyi sisteme aktardığı mikrodalga radyasyonu için karakteristik salınım süresi 10^{-9} s'dir. Bu enerjiyi absorplayan molekülün uyarılmış durumdan dengeye geçişi için gereken süre yaklaşık 10^{-5} s'dir. Böylece, mikrodalga ışınları bir ortama aktardığı enerjiden daha hızlı moleküle enerji sağlar; bundan dolayı sistem sürekli bir dengesizlik durumundadır ve arttırılmış reaktiviteye sahiptir (Hayes, 2002).

Herhangi bir MOF yapısının sentezinde, çözücü seçimi önemli bir rol oynar. Mikrodalga ışınlarının kullanımı çözücüye yeni özel gereksinimler dayatır. Çözücü mikrodalga enerjisini absorbe etmeli ve elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürebilmelidir. Bu yeteneği değerlendirmek için, dielektrik sabitinin tanjantı kullanılır (1.1).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.1)$$

Burada; ϵ'' dielektrik kaybı ve ϵ' göreceli geçirgenlik anlamına gelmektedir (Hayes, 2002). Dielektrik kaybının tanjantı ne kadar büyükse; çözücü, mikrodalga enerjisini ısıya o kadar verimli dönüştürür.

Mikrodalga ışınlarının bir dielektrik malzemeye etki ettiği derinlik mesafesi de önemlidir. D_p olarak ifade edilir ve aşığıdaki denklem ile hesaplanabilir (1.2).

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi} \left[\frac{2}{\varepsilon' \left(\sqrt{1 + (\varepsilon''/\varepsilon')^2} - 1 \right)} \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

Hem dielektrik izin hem de dielektrik kaybı ısıya bağlıdır; nüfuz derinliği de sıcaklığa bağlıdır; sıcaklık arttıkça nüfuz derinliğinde etki mesafesi artar (Horikoshi ve Serpone, 2013). Özellikle 25 °C'deki su için nüfuz derinliği 1.8 cm'dir. Bundan dolayı; bir mikrodalga işleminde verimli ısıtma için, ya uygun hacimli kap kullanmak ya da numuneyi önceden karıştırmak gerekir.

Mikrodalgaın geleneksel ısıtma arasındaki bir başka spesifik özelliği, çözücünün kaynama noktasının üstünde bir sıcaklık elde edilebilmesidir. Fakat geleneksel ısıtmada çözücünün kaynama noktasına ulaşılır ve bu sıcaklığın üstüne çıkılmaz. Bu olgu, bir çözeltinin sadece buharı ile temas halinde kaynayabileceği gerçeğiyle açıklanabilir. Kural olarak; çözücünün buharı ile atmosfer basıncına ek olarak, benzer temaslar kohezyon kuvvetinden dolayı, çözücü ile ıslanmayan cam arasında da gerçekleşir. Böylece bu kusurlar üzerinde sıvı çözücü-buhar arabirimleri oluşur, kusurlar ve kaynama formunun başlangıç kabarcıklarının tam olarak olduğu bölge burasıdır. Ancak mikrodalga ile ısıtmada; kabın duvarları sistemin en soğuk alanıdır, çözücünün buharla temas hali, hava sınırındaki küçük alandır ve kabarcıkların çekirdeklenmesi engellenir ve çözelti kaynama başlangıcı olmadan aşırı ısınır (Horikoshi ve Serpone, 2013).

MOF yapıların sentezi için mikrodalga radyasyonu ilk kez 2005 yılında kullanılmıştır (Jhung ve ark., 2005). Bu yöntem, MIL-100 kafes yapısının sentez süresini 96 saatten 4 saate düşürmeyi mümkün kılmaktadır (Ferey ve ark., 2004). Sulu HF çözeltisi, H₃BTC ve krom metalinden MIL-100 sentezlenmiştir. Reaktantlar karıştırıldıktan sonra bir otoklav içine yerleştirilir ve geleneksel elektrikli ısıtma (Ferey ve ark., 2004) ve mikrodalga radyasyonu (Jhung ve ark., 2005) kullanılarak yavaş yavaş 220 °C'ye kadar ısıtılır. İkinci durumda; MIL-100 1 saat içinde üretilmiş, ancak krom metalinin saflığı ısıtmadan 4 saat sonra ortadan kalkmıştır. Sentez süresindeki 24 kat azalmadan sonra ürün veriminin geleneksel hidrotermal sentezde olduğu gibi kaldığına

dikkat edilmelidir. Krom yerine demir ile benzer yapılı malzeme mikrodalga ışıması ile 30 dakika içinde elde edilmiştir (Taylor-Pashow ve ark., 2009).

MIL-101 ($\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]_3$), tereftalat organik bağlayıcı ile 2007 yılında mikrodalga radyasyonu kullanılarak sentezlenmiştir (Jhung ve ark., 2007). Isıtma süresini 1 ile 60 dakika arasında değiştiren araştırmacılar, uzun süreli ışınlamanın (60 dakika veya daha uzun) bir safsızlık fazının ortaya çıkmasına neden olduğunu bulmuşlardır. Dört yıl sonra, MIL-101 sentez yöntemleri ve koşullarının parçacık boyutuna etkisi üzerine 292 çalışma yayınlanmıştır. 15 dakika boyunca mikrodalga ışımasının iyi verimle 50 nm büyüklüğünde kristaller ürettiği gösterilmiştir. Krom yerine demir içeren benzer yapılı bileşik; DMF içerisinde tereftalik asit ve FeCl_3 çözeltisi 10 dakika süreyle mikrodalga işlemine maruz kalması sonucu ilk kez sentezlenmiştir (Khan ve ark., 2011). Amino tereftalik asidin bağlayıcı olduğu Fe-MIL-101- NH_2 bileşiğinin sentezini Taylor-Pashow ve ark. (2009), 5 dakika boyunca mikrodalga ışınlarına maruz bırakıldıktan sonra sentez sonucunda yaklaşık kristal boyutu 200 nm olan parçacıklar oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Sentez koşullarının; sıcaklık ve ısıtma yöntemlerinin MOF yapıları üzerine etkisi de incelenmiştir (Seo ve ark., 2009). Genel formülü $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ olan MOF yapısının sentezi gerçekleştirilmiştir. Özellikle, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ bileşiğinin sentezi 120 °C’de gerçekleşirken, $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin sentezi mikrodalga radyasyonuna maruz kalması sonucunda 170 °C’de gerçekleştirilmiştir.

1.1.1.3. Elektrokimyasal sentez

MOF yapıların elektrokimyasal sentezinin temel fikri, tuz çözeltilerinin çözünmesi veya bir metalin asitte çözünmesi sonucu meydana gelen iyonların elektrokimyasal sürecinin bir sonucudur ve her tuz çözeltisinden meydana gelmez. Yani, elektrolit hücrede çözünmüş bağlayıcı moleküller ve anot elektrodunun çözünmesi sonucunda elektrolit hücrede bir dizi tepkime sonucunda metal iyonları elde edilmektedir. Bu yöntemle, tepkime süresince anyon oluşumunu önlemeyi ve sürekli bu süreci başlatmayı mümkün kılarak, nispeten büyük miktarlarda MOF yapıların üretimi sağlanır (Stock ve Biswas, 2012). Metal katyonlarının katoda birikmesini önlemek için

protik çözücüler kullanılır; bununla birlikte elektrokimyasal işlem sırasında hidrojen açığa çıkabilir.

HKUST-1 sentezlemek için elektrokimyasal yöntem ilk kez 2005 yılında kullanılmıştır (Mueller ve ark., 2006). Çözünen anot olarak 5 mm kalınlığında bakır levhalar kullanılmış, bakır levha katotları ile birlikte metanol içindeki bir H_3BTC çözeltisine daldırılmış ve gerilim uygulandıktan sonra 150 dakika içinde yeşil-mavi çökelek oluştuğu ifade edilmiştir.

Hartmann ve ark. (2008) tarafından HKUST-1 sentezi; hidrotermal, geleneksel hidrotermal olmayan ve elektrokimyasal yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Tüm yöntemlerin, karşılaştırılabilir yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile $Cu_3(BTC)_2$ yapısını verdikleri görülmüştür.

Özellikle bu yöntemin MOF sentezinde hem toz hem de film (levha) sağladığı unutulmamalıdır. Örneğin, anot olarak kullanılan bakır ağ üzerinde, ince bir HKUST-1 katmanı elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir (Van Assche ve ark., 2012).

1.1.1.4. Mekanokimyasal sentez

Mekanokimya, sadece mekanik enerjiyle başlatılan genellikle katılar arasındaki tepkimeleri incelemektedir (bilyeli öğütücülerin öğütmesi gibi). Bu yöntem, tepkimelerin hızlı ve yüksek verimde, çözücüsüz ve az miktarda yapılmasına olanak sağladığı için özellikle ilgi odağı haline gelmiştir. Şu anda mekanokimyasal tepkimelerde meydana gelen fizikokimyasal süreçleri açıklayan genel bir teori yoktur. En ilgi duyulan yaklaşımlar sıcak-nokta ve magma-plazma modelleridir. Önceki model, mekanokimyasal işleme maruz kalan iki katı yüzeyin temasını ele almaktadır. Yumuşak malzeme yüzeyinin yaklaşık 1 m^2 alanına kısa bir süre (10^{-3} - 10^{-4}) ve sıcaklık ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) ile lokal bozulması keskin bir artışa yol açar. Kırılgan malzemeler için yerel ısıtmaya yol açan farklı süreçler oluşabilir; yani, çatlakların uçlarında sıcak noktaların oluşumu gerçekleşebilir.

Magma-plazma modeli, doğrudan çarpışan parçacıkların temas noktasında meydana gelen süreçlere odaklanır. Bu modele göre; bu tür noktalardaki yerel sıcaklık, plazmanın anlık oluşumu ve serbest elektronların emisyonu dahil olmak üzere büyük enerji salınımı nedeniyle $10^4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'yi aşabilir (James ve ark., 2012). Görünüme göre bu

teoriler MOF yapılar için, mekanokimyasal sentezi uygulanamaz gibi göstermektedir; çünkü bu tür yüksek sıcaklık başlangıçtaki organik bileşenlerin ve ürünlerin ayrışmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte; son derece kısa sürede ve sıcaklık patlamaları sonucunda lokal bölgenin öğütölmüş bileşenleri arasında bozulmasına neden olmaktan ziyade tepkimeyi başlatabilir. Mekanokimyasal tepkime sırasında sıvı bir bileşenin varlığı; daha kolay kristalizasyon, ürünlerdeki bileşenlerin daha yüksek kristallik derecesi ve reaktiflerin daha hızlı hareketi sebebiyle hedefteki ürünün verimini arttıran ek avantajlar sunar.

Ek olarak, bileşenlerin sürekli öğütölmeleri difüzyonu teşvik eder ve sürekli olarak gelişmiş reaktiviteye sahip yeni yüzeyler oluşturur (Boldyrev, 2006). MOF yapıların sentezi için bu yöntem ilk kez 2006 yılında kullanılmıştır (Pichon ve ark., 2006). Araştırmacılar, birkaç dakika boyunca bir bilyeli değirmende bakır asetat ve izonikotinik asidi (HINA) karıştırdılar. Bu prosedür, $\text{Cu}(\text{INA})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{AcOH}$ formülüne sahip oldukça iyi kristalize bir ürün oluşturdu. MOF yapıların gözeneklerinde bulunan tepkime ürünleri, su ve asetik asit ısıtma sonucunda uzaklaştırıldı.

İki yıl sonra aynı araştırma ekibi, farklı MOF yapıların mekanokimyasal sentezini içeren bir dizi çalışma sonuçlarını bildirdi. Metal, giriş modu, bağlayıcı, çözücü ve sentez koşulları farklıydı (Pichon ve James, 2008).

HKUST-1, 2010 yılında mekanokimyasal yöntemle sentezlenmiştir (Yuan ve ark., 2010; Klimakow ve ark., 2010). Her iki çalışmada da çözücüsüz koşullarda bakır asetat ve H_3BTC kullanılmıştır. Yuan ve ark. (2010); $\text{Cu}(\text{INA})_2$ oluşumunun neredeyse kendiliğinden gerçekleşmesine (1 dakika boyunca öğütölmeleri yeterlidir) ve HKUST-1 oluşumu için daha uzun karıştırma süresinin gerektiğine dikkat çekmiştir. Ek olarak, az miktarda asetik asitin (öğütme için karışıma ilave edilir veya tepkime sırasında oluşturulur) HKUST-1 yerine $\text{Cu}(\text{INA})_2$ oluşum hızını keskin bir şekilde arttırdığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, bunun HKUST-1'in yüksek gözenekliliği ile ilişkili olabileceğine inanmaktadır. Sıvı bileşenlerin anında emilimi, çözünme ve tepkime karışımı üzerindeki diğer etkileri ne olursa olsun, onların karışım üzerindeki diğer etkilerini tamamen ortadan kaldırır.

1.1.1.5. Sonokimyasal sentez

Ultrasonun; sıvı ve kolloid sistemler üzerindeki etkisi, esas olarak kavitasyondan kaynaklanır. Bu, yüksek yoğunluklu bir akustik dalganın içinden yayılmasıyla bir sıvıdaki basıncın düşmesinden kaynaklanan buhar oluşumu ve hava salınımı olgusudur. Teorik olarak; akışın bazı bölgelerindeki basınç, doymuş buhar basıncına düşürüldüğünde sıvı kaynamaya başlar. Ancak, sıvıda çözünmüş havanın salınması sonucu gaz boşluklarının oluşması aslında basınçtaki azalmaya yol açar. Boşluklardaki basınç, doymuş buhar basıncından daha yüksektir. Böylece, boşluk bir çekirdekte oluşmaya başlar, sonlu boyuta çıkar ve sonra çöker. Tüm işlem yalnızca birkaç milisaniye sürer. Boşluk oluşumu için çekirdekler mikroskobik kabarcıklardır. Damar yüzeylerinde ve (veya) asılı partiküllerin ara yüzlerinde küçük çatlaklar oluştururlar. Kabarcıklar çöktüğünde, yüksek basınç tarafından indüklenen bir kabarcığın ısıtılmasından kaynaklanan kabarcığın içinde hafif bir parlama görülür. Böylece, kabarcıkların çökmesi sonucu kabarcıkları çevreleyen sıvının sıcaklık ve yüksek basınç farklılığında önemli bir artışa sebep olur (Ritman ve Milburn, 1988). Ultrasonik dalgaların ve özellikle kavitasyonun kimyasal işlemlere uygulanmasının birkaç önemli etkisi vardır. Her şeyden önce rezonans kabarcıkları, reaktifler arasındaki temas alanını artırarak bir karıştırıcı görevi görür. Ayrıca, termal etki ve basınç farklılığından dolayı agregaların parçalanması ile oluşan parçacıkların temas alanını da artırır. Ancak, sonikasyon daha ciddi değişikliklere yol açabilir, örneğin; maddenin yüzeyinde çözünme ve adsorpsiyonu olayını engeller, polimer zincirlerinde bağ kopması, fiziksel ve kimyasal bağlarla dengesiz yüzey alanlarının oluşturulması, bu bölgeler kimyasal bileşiklerin molekülleri ile aktif olarak etkileşime girebilir. Kabarcıkların içindeki çözücünün yüksek buhar basıncı, kabarcık patlamasına eşlik eden etkileri azalttığı için uçucu çözücülerin genellikle bu sentez yöntemi için yetersiz olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

2008 yılında ilk kez bir MOF yapısını sentezlemek için sonikasyon yöntemi kullanılmıştır (Qiu ve ark., 2008): Çinko asetat ve H_3BTC , %20 etanol içerisinde karıştırılmış ve 90 dakikaya kadar sonikasyona tabi tutulmuştur. Ayrıca, 5 dakika sonikasyona maruz kaldıktan sonra bile oldukça yüksek verimle (%75,3) ürün elde edildiği gözlenmiştir.

Aynı yıl başka bir çalışmada, sonikasyon yöntemini kullandıktan sonra MOF-5'in sentezlenme süresini 24 saatten (geleneksel ısıtma) 75 dakikaya indirmeyi başarmışlardır (Butova ve ark., 2016). 1-Metil-2-pirolidon, çinko nitrat ve tereftalik asit çözeltileri azot atmosferinde karıştırılmış, daha sonra karışım bir reaktöre aktarılmış ve 10-75 dakika süreyle sonikasyona tabi tutulmuştur. MOF-5'in çökmesinin, 8 dakikalık sonikasyondan sonra bile başladığı görülmüştür.

Sonikasyon yöntemiyle sulu bakır asetat çözeltisi, etanol ile DMF karışımı içindeki H_3BTC çözeltisinden $Cu_3(BTC)_2$ veya HKUST-1 ile tanınan MOF yapısının elde edilmesine de olanak sağlamıştır (Li ve ark., 2009). Başlangıç reaktifleri bir su banyosuna monte edilmiş kap içine yerleştirilmiş ve bir süre (5 ila 60 dakika) 40 kHz frekansta sonikasyona tabi tutulmuştur. Ürünün verimi, sentez süresine bağlı olarak %62.6 ile %85.1 arasında değişmiştir.

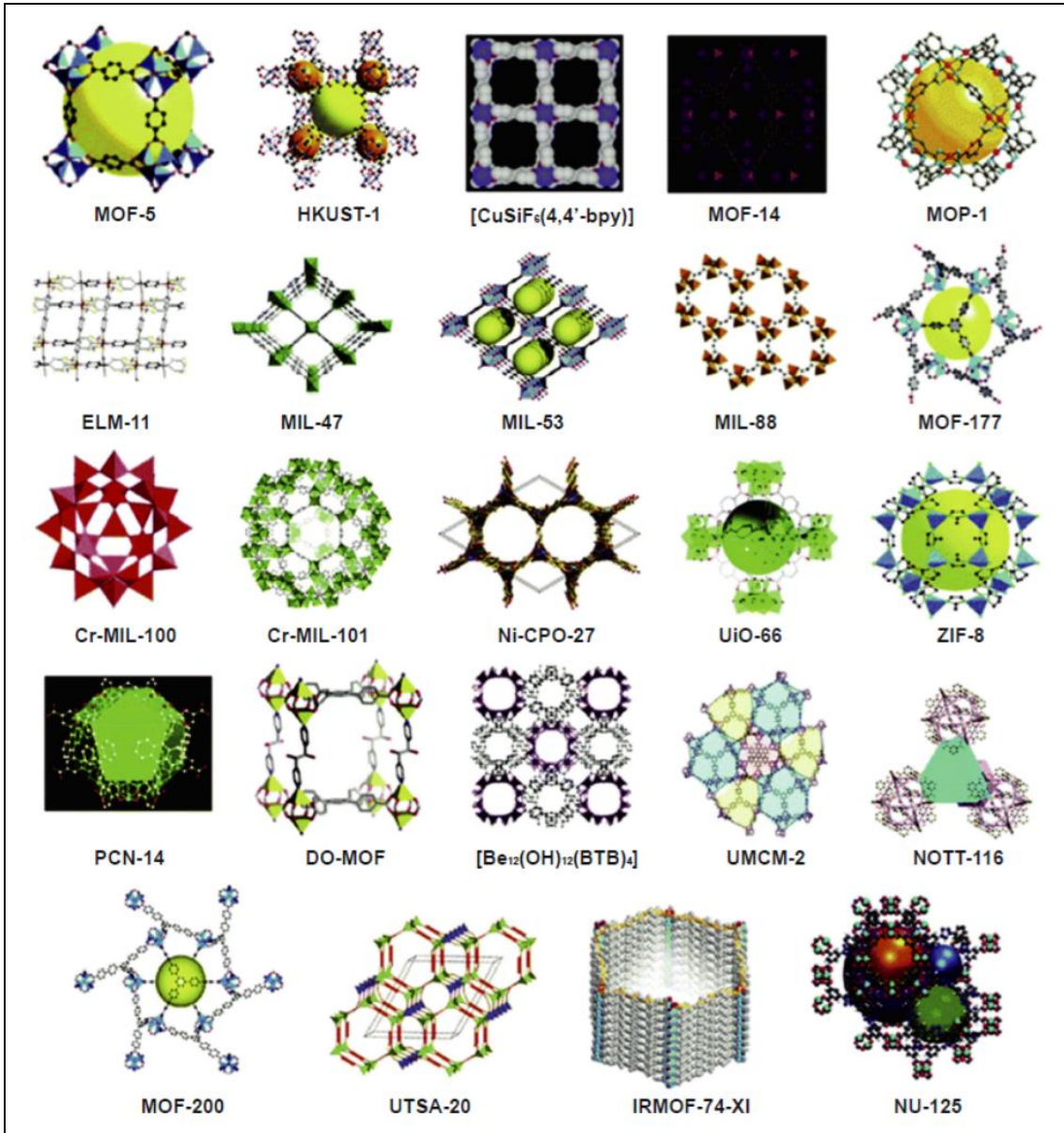
Schlesinger ve ark. (2010), HKUST-1 sentezini altı farklı yöntemle karşılaştırmışlar ve bu yöntemler; geri akış altında ısıtma ile atmosferik basınçta sentez, solvotermal sentez, elektrokimyasal sentez, mikrodalga, mekanokimyasal sentez ve sonikasyon olarak rapor edilmiştir. Tüm prosedürlerde saf ürün elde edilmiş, fakat minimum sentez süresinde maksimum verim mikrodalga radyasyonu ile elde edilmiştir.

1.1.2. MOF yapıların tanımlanması ve adlandırılması

MOF yapılar yeni gözenekli malzeme ailesinin üyelerindendir ve metal iyonları veya metal iyon kümelerinin çeşitli organik ligantlara bağlanması ile elde edilirler (Yaghi ve ark., 2003). Başka bir deyişle metallerin organik ligandlarla koordinasyonundan oluşan ve metal birimlerinin kafes boyunca muntazam bir şekilde dağılım gösterdiği yapılar olarak tanımlanmaktadır (Bhadra ve ark., 2019).

Farklı organik ligant veya bağlayıcılar (organik linker) kullanılarak hazırlanmış ve kolayca fonksiyonelleştirilebilen MOF yapılar, ılımlı koşullar altında ve basit proseslerle (solvotermal ve hidrotermal yöntemler) sentezlenebilmektedir. Kaynakçada çok sayıda MOF yapısının sentezlenip karakterize edildiği ve farklı uygulama alanlarında etkin malzemeler olarak kullanıldığı tespit edilmiştir (Yap ve ark., 2017). Aşağıda sık kullanılan ve kolay sentezlenebilen MOF yapılar gösterilmektedir (Şekil 1.4).

Son zamanlarda organik bağlayıcılara bağlı metal iyonlarından oluşan çok sayıda malzeme tanımlanmış ve farklı şekillerde isimlendirilmiştir. Bu yapılar; MOF yapılar (Li ve ark., 1998), koordinasyon polimerleri (Moulton ve Zaworotko, 2002; Vinogradova ve Vinogradova, 1975; Subramanian ve Zaworotko, 1995), metal-organik polimerler (Siebert, 1991), hibrit organik-inorganik malzemeler (Hagman ve ark., 1999) ve organik zeolit (Aoyama, 1998) gibi kavramlarla ifade edilmiştir. Adlandırılmada kullanılan kavramları sistematize etmek ve yorumlamak amacıyla girişimlerde bulunulmuştur (Ferey, 2001; Rowsell ve Yaghi, 2004; Janiak, 2003). Koordinasyon polimerleri genellikle ligantlarla koordine edilen metal veya metal iyonlarının varlığını gösteren terimdir. Ancak bir bileşiğin morfolojisi veya yapısı hakkında bilgi vermez (Rowsell ve Yaghi, 2004). Bu yapılar gözenekli olduğundan dolayı boşluklar bulundurur ve çözücü moleküllerinin bu boşluklardan geçebileceği ima edilir. MOF yapılar sadece gözenekli yapısı ile değil aynı zamanda sentez sürecinde yapısal birimlerin değiştirilebileceği, muntazam bir geometriye sahip ve güçlü bağlar içeren malzemelerdir (Rowsell ve Yaghi, 2004). MOF yapıların belirgin kristal yapıları bulunmaktadır.



Şekil 1.4. Farklı araştırma grupları tarafından sentezlenen farklı nano gözenekli MOF yapıların gösterimi (Silva ve ark., 2015).

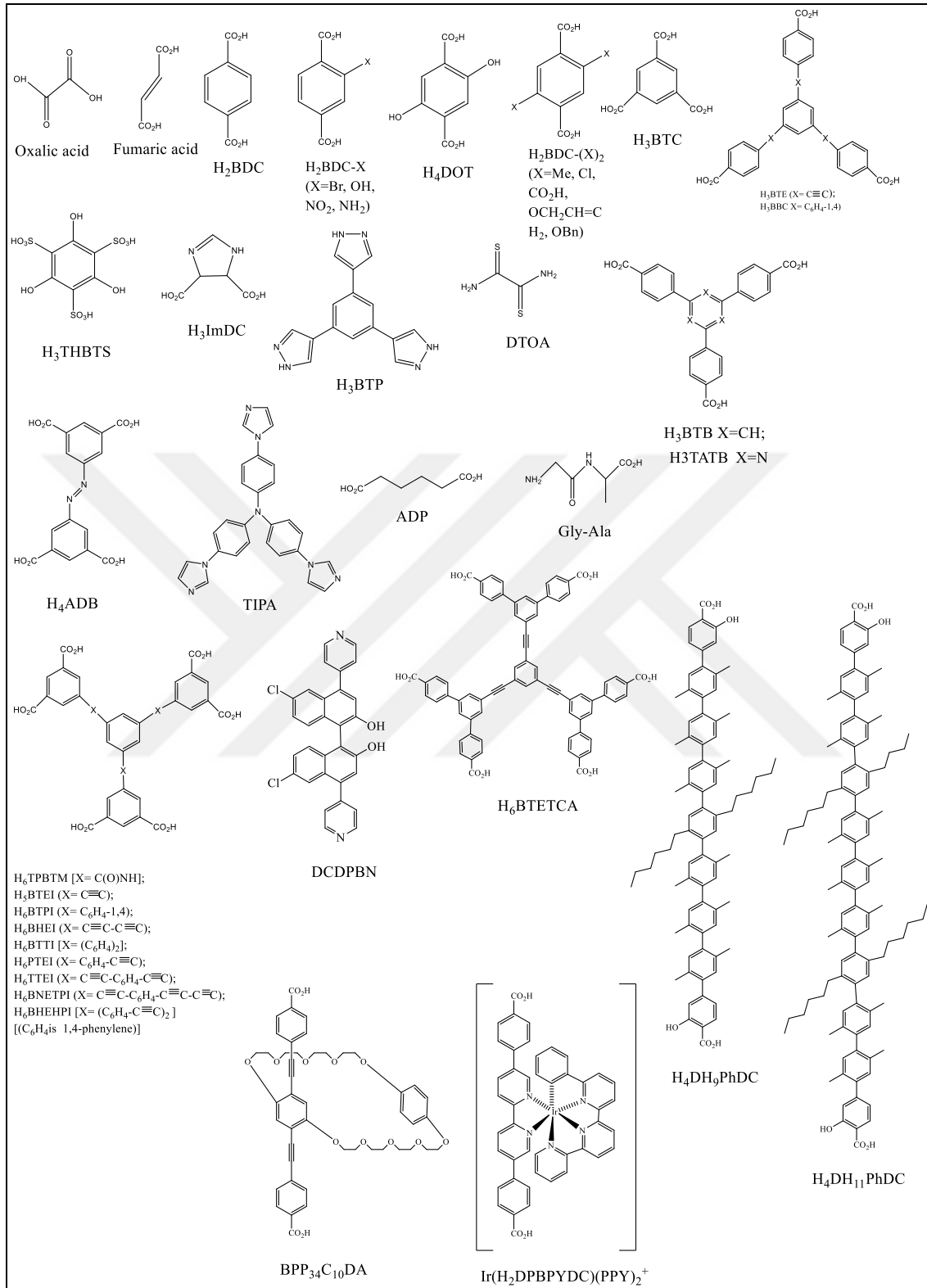
MOF, metal organik kafes yapıların genel adlandırılmasında kullanılır. Fakat bireysel olarak adlandırılırken MOF kavramından sonra gelen sayı bileşiğin sınıfı hakkında bilgi verir (Çizelge 1.2). Çok sayıda MOF yapının analiz edilmesi sonucunda bu yapıların formülize edilmesi mümkün hale gelmiştir (Yaghi ve ark., 2003). Örneğin aynı simetriye sahip MOF ailesinden IRMOF-1 ve IRMOF-16 (izomerik MOF yapılar) (Eddaoudi ve ark., 2002), istenilen özelliklere sahip MOF yapıların tasarımı için formül ile gösterilmektedir (Çizelge 1.2). Rus (Yutkin ve ark., 2010; Yutkin ve ark., 2013; Zavakhina ve ark., 2014; Zavakhina ve ark., 2011) ve Çinli (Hu ve ark., 2014; Hu ve

ark., 2013) araştırmacılar, genellikle bahsedilen bileşiği ‘metal-organik koordinasyon polimerleri’ olarak adlandırmışlardır. Birçok MOF yapı, yukarıda yer alan örnekteki gibi yapılarının benzerliğine göre değilde, bu malzemelerin keşfedildiği yerlere göre baş harflerinin birleştirilmesi sonucu isimlendirilmiştir. Bu tür sınıflara bazı örnekler UiO, MIL, HKUST, LIC ve benzeridir (Çizelge 1.2). MOF yapıların bir başka geniş ailesi zeolit topolojisine sahiptir. Metal iyonları (Fe, Co, Cu, Zn vb.) ile azot atomundan oluşan tetrahedra veya imidazol halkaları ile oluşan farklı işlevlere sahip MOF yapılar da mevcuttur. Bu tür MOF yapılar; ZIF (zeolit imidazol kafes yapılar) kısaltmasına bir sayı eklenerek isimlendirilir (Çizelge 1.2). Bu MOF yapılarını sentezleyen araştırma gruplarının sınıflandırılmasına karşılık gelen çok sayıda adlandırma türü vardır. Örneğin; CPL, F-MOF-1 ve MOP-1’dir. MOF yapıların organik polimerlerden farkları işlevsellikleri ile fiziksel ve optik özellikleridir. Polimerlerde, zincirdeki monomer birimler yapı hakkında bilgi verirken; MOF yapılarda, molekülün bağlantısını oluşturan parçalar yapı hakkında bilgi verir (Yaghi ve ark., 2003). Böylece MOF yapıların sentezi sadece kafes yapı birimlerinin seğıiminde değil aynı zamanda katı fazda kendi özel organizasyonunu ima etmektedir. şekil 1.5’de MOF yapılarında bulunan çeşitli organik bağlayıcılar gösterilmektedir (Furukawa ve ark., 2013).

Çizelge 1.2. Tipik MOF isimleri ve bileşenlerinin örnekleri

No	Kısa Adı	Formül	Kısaltma Açıklaması
1	MOF-74	$Zn_2\text{DOT}$	Metal-Organic Frameworks
2	MOF-101	$\text{Cu}_2(\text{BDC-Br})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Metal-Organic Frameworks
3	MOF-177	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$	Metal-Organic Frameworks
4	MOF-235	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{BDC})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{DMF})_3$	Metal-Organic Frameworks
5	MOF-253	$\text{Al}(\text{OH})(\text{BPYDC})$	Metal-Organic Frameworks
6	IRMOF-1 (MOF-5)	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot 7\text{DEF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	IsoReticular Frameworks Metal-Organic
7	IRMOF-16	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3 \cdot 17\text{DEF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IsoReticular Frameworks Metal-Organic
8	UiO-66	$\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BDC})_6$	Universitetet i Oslo
9	UiO-67	$\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BPDC})_6$	Universitetet i Oslo
10	UiO-68	$\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{TPDC})_6$	Universitetet i Oslo
11	MIL-53	$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$	Materials of Institut Lavoisier
12	MIL-53(Al)-NH ₂	$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC-NH}_2)$	Materials of Institut Lavoisier
13	MIL-88A	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_3(\text{O}_2\text{CCH=CHCO}_2)_3 \cdot \text{MeCO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Materials of Institut Lavoisier
14	MIL-88-Fe	$\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_3(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)_3 \cdot \text{AcO} \cdot (\text{MeOH})_{4.5}$	Materials of Institut Lavoisier
15	MIL-88B-4CH ₃	$2\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC-Me}_2)_3$	Materials of Institut Lavoisier
16	MIL-100-Fe	$\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F} \cdot (\text{BTC})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Materials of Institut Lavoisier
17	MIL-101	$\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F} \cdot (\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Materials of Institut Lavoisier
18	HKUST-1 (MOF-199)	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	Hong Kong University of Science and Technology
19	LIC-1	$\text{Gd}_2(\text{BDC-NH}_2)_3(\text{DMF})_4$	Leiden Institute of Chemistry
20	ZIF-8	$\text{Zn}(\text{MIM})_2$	Zeolite Imidazolate Framework
21	ZIF-90	$\text{Zn}(\text{FIM})_2$	Zeolite Imidazolate Framework
22	CPL-2	$\text{Cu}_2(\text{PZDC})_2(4,4'\text{-BPY})$	Coordination Polymer with pillared Layer structure
23	F-MOF-1	$[\text{Cu}(\text{HFBBA})(\text{phen})_2](\text{H}_2\text{HFBBA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)$	Fluorinated Metal-Organic Framework
24	MOP-1	$\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Metal-Organic Polyhedra

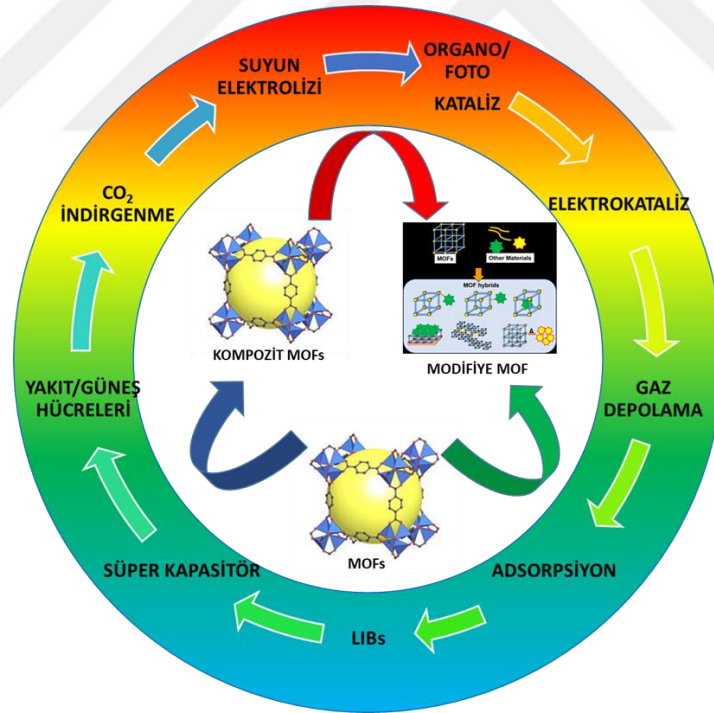
NOT: DOT; 2,5-dihidroksitereftalat, BPYDC; 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilat, DEF; N,N-dietylformamid, TPDC; *p*-terfenil-4,4'-dikarboksilat, BPDC; bifenil-4,4'-dikarboksilat, MIM; 2-metilimidazol, FIM; 2-formilimidazol, PZDC; pirazin-2,3-dikarboksilat, 4,4'-BPY; 4,4'-bipridin, phen; 1,10-fenantrolin, HFBBA; 4,4'-(hekzafloroizopropilidene) dibenzoat, *m*-BDC; *m*-benzendikarboksilat (BDC, BDC-Br, BDC-NH₂, BDC-Me₂, BTB, BTC için Şekil 1.5'e bakınız).



Şekil 1.5. Bağlayıcıların oluşturduğu organik moleküller.

1.1.3. MOF yapıların kullanım alanları

MOF yapılar; kristal yapıda hibrit malzemelerin bir sınıfıdır ve adsorpsiyon, moleküler ayırma, heterojen kataliz, doğrusal olmayan optik malzemeler, ilaç teslimi ve kimyasal sensör gibi uygulama alanlarında artan bir ilgiye sahiptirler (Yang ve ark., 2013). Özellikle son yıllarda lantanit grubu metallerini içeren MOF yapılar; yüksek performanslı lüminesans aygıtlar, magnetler, katalizörler ve diğer fonksiyonel malzemelerin uygulamalarında ilginç materyaller olarak karşımıza çıkmaktadır. Bazı lantanit bazlı MOF yapıların katyon, anyon ve küçük moleküllerin tespitinde lüminesans prob olarak başarılı biçimde kullanıldığı görülmüştür (Chen ve ark., 2009; Lan ve ark., 2009; Harbuzaru ve ark. 2009; Liu ve ark., 2004; Wong ve ark., 2006; Chen ve ark., 2008; Chen ve ark., 2007; Xiao ve ark., 2009). MOF yapılar aşağıda (Şekil 1.6) özetlendiği gibi başta heterojen kataliz, gaz depolama ve adsorpsiyon gibi birçok farklı uygulamada başarılı bir biçimde kullanılmaktadır (Shen ve Bai, 2010).



Şekil 1.6. MOF yapılar, kompozit MOF yapılar ve modifiye edilmiş MOF yapıların kullanım alanları.

MOF yapılar; radyoaktif çekirdeklerin atık sulardan uzaklaştırılması çalışmalarının yanı sıra su kirliliğine sebep olan ağır metal ve organik boyar maddelerin

adsorpsiyonunda etkin ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorbent malzeme olarak kullanılmıştır. Özellikle azo boyaların adsorpsiyon yoluyla sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla kaynakçaya kazandırılmış MOF bazlı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. MIL-53-Cr ve MIL-101-Cr (Haque ve ark., 2010) metil oranj boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. MOF-235 (Haque ve ark., 2011) olarak kısaltılan demir tereftalik asit bazlı MOF yapısı ise anyonik bir boya olan metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. MIL-100-Fe, MOF yapısı ise Kongo kırmızısı azo boyasının adsorpsiyonunda kullanılan diğer bir MOF yapısı olarak değerlendirilebilir. Bu ve benzer çalışmalar kaynakça da yeterince tartışılmış ve adsorpsiyon açısından etkin malzemeler oldukları tespit edilmiştir (Ayati ve ark., 2016).

MOF yapılar, zehirli gazlardan havanın saflaştırılması için büyük bir potansiyele sahiptir (DeCoste ve Peterson, 2014). Örneğin; amonyağın uzaklaştırılması; kimyasal adsorpsiyon veya organik bağlayıcılarda bulunan fonksiyonel grupların amonyak ile hidrojen bağları sonucunda MOF yapısının çökmesi ile gerçekleşir.

MOF yapılar neme dayanıklı olduklarından sulu çözeltilerin saflaştırılması için kullanıma potansiyeline sahiptir. Özellikle; MIL-101, metil oranj (Haque ve ark., 2010) ve ksilenol turuncusu (Chen ve ark., 2012) gibi boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. MOF-235, boya ve adsorbent molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler sayesinde sadece metil turuncusunu değil, aynı zamanda metilen mavisini (Haque ve ark., 2011) de uzaklaştırabilir. MIL-100-Fe, malahit yeşilinin (Huo ve Yan, 2012) uzaklaştırılması için önerilmiştir. Büyük kapasiteli MOF yapıların petrol sızıntılarında C₆-C₈ hidrokarbonlarını uzaklaştırmak için kullanılabildiği görülmüştür. Özellikle, florlu F-MOF-1 kafes yapısı *n*-hekzan, siklohekzan, benzen ve toluen, %100'e yakın olan nemli ortamda suyun yeniden adsorpsiyonunu sağlar.

Ryder ve Tan (2014) tarafından MOF yapıların farklı uygulamaları araştırılmış ve özellikle bazı MOF yapıların fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılabildiği tespit edilmiştir (Li ve Xu, 2013; Wang ve ark., 2012). MIL-101 malzemenin kendisi yarı iletken fotokatalizör değildir; ancak nanogözenekli CdS ile %0,5 Pt katkılı nanotaneciklerinin bu görevi yapabildiği tespit edilmiştir (He ve ark., 2013). %5 ve %10 CdS katkısı ile elde edilen MOF yapılar, hidrojen elde edilme oranını sırasıyla sıfırdan 22 ve 150 mol/h'e yükseltmiştir.

Geri dönüşümlü lityum interkalasyon/deinterkalasyon mekanizmasına dayanan modern lityum iyon yakıt hücrelerinde katot (LiCoO_2) malzemesinin kapasitesi 148 mA h/g, grafit anodun kapasitesi ise 372 mA h/g'dir (Morozan ve Jaouen, 2012). Katot malzemesinin kapasitesini arttırmak için $[\text{Zn}_3(\text{HCO}_2)_6]$ ile çinkoyu biçimlendirmeye dayalı MOF yapısı düşünülmüştür (Saravanan ve ark., 2010). Birkaç döngü sonucunda elde edilen malzemenin kapasitesinin 560 mA h/g'de stabil hale geldiği görülmüştür.

Gözenekli MOF yapılar; metal oksitler (Xu ve ark., 2012), kuantum noktalarının (Yang ve ark., 2013) ve karbon kompozitlerinin sentezi için geniş yüzey alanlarında matris olarak kullanılmıştır (Chaikittisilp ve ark., 2013). Günümüzde Li-S elektrolitlerine dayalı yeni nesil yakıt hücrelerine ilgi vardır. Katot malzemesinin elektriksel iletkenliğini artırmak için, yüksek gözenekli karbon ile kompozit oluşturulmalıdır. Bunun için en iyi örnek; MOF yapı matrisinin katı hal termolizi ile hazırlanmış nanogözenekli karbon iyi bir adaydır. Meng ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada kobalt bazlı MOF yapılarının katı hal termolizi ile yaklaşık 10 nm gözenek boyutuna sahip bir Co_3O_4 nanokompoziti hazırlanmıştır. Böyle bir malzemenin süper kapasitör elektrot olarak mükemmel şekilde uygun olduğu; 3400 döngüden sonra stabilitesini koruyarak, 1 A/g akım yoğunluğuna ve 150 F/g spesifik bir kapasiteye sahip olduğu anlaşılmıştır.

MOF yapılar, ilgi çekici özelliklerinden dolayı tıbbi uygulamalarda kontrollü olarak ilaçların adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Liedana ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada tereftalik asit organik bağlayıcı kullanılarak oluşturulan MIL-88-Fe, kafein kapsüllemenin özelliğini değiştirerek optimize etmiştir. Tıpta gaz tedavisi için geniş yüzey alanına sahip MOF yapılar kullanılır ve NO teslimatı örnek verilebilir (Hinks ve ark., 2010). MOF yapılar gaz moleküllerini aylarca depolayabilir, sadece su ile işlem görmesi sonucunda serbest bırakabilirler (Mckinlay ve ark., 2008). MOF yapılar tıbbi uygulamalar açısından zor malzemelerdir ve uygulanması için kristal boyutunun birkaç nanometreye düşürülmesi gerekir. Demir(III) oksit bazlı MOF yapıların (MIL-88A, MIL-88B-4 CH_3 ve MIL-100) nanopartikülleri, canlı organizmada yüksek dozda toksisite olasılığının dağılımları, metabolizmaları ve atılımları değerlendirilerek incelenmiştir (Baati ve ark., 2013). İncelenen tüm parametrelerin (serum, enzimatik, histolojik) düşük akut toksisite ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

1.2. Uranyum ve Özellikleri

Uranyum, 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından Avusturya’da bulunan ve doğada sık rastlanan oksit/hidroksit mineral sınıfına dahil uranisit cevherinin çöktürülmesi sonucunda sarı renkli uranat tozu olarak elde edilmiştir. Karbon kullanarak indirgenme tepkimesi sonucunda siyah renkli uranyum dioksit (UO_2) bileşimini elde etmiştir. 1781 yılında Martin Heinrich elde ettiği UO_2 bileşimini element zannetmiş ve Yunan mitolojisinde yer alan gökyüzü tanrısı Uranos’dan esinlenerek uranyum adını vermiştir (Çelik, 2013).

Doğada bulunan kararlı uranyum izotopları ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U ve ^{238}U ’dir. Nükleer enerji kullanımında en önemli izotop ^{235}U ’tir. Çünkü oda şartlarında nötron tarafından bombardıman edildiğinde kolaylıkla fisyon tepkimesi sonucunda bölünebilen tek izotop ^{235}U ’tir. ^{235}U izotopu bu özelliği sayesinde nükleer santrallerde enerji üretiminde kullanılmaktadır. Tabiatta bulunan uranyum izotoplarının yaklaşık %99’u ^{238}U izotopudur (Santos ve ark., 2010). Uranyum doğada elementel halde bulunmaz ve çeşitli elementlerle mineral halinde bulunur. Uranyum mineralleri doğada; kaya, toprak, su ve havada değişken miktarlarda bulunurken, bitki, hayvan veya insanlarda ise eser miktarda bulunur. Uranyum tabiatta yaklaşık olarak 200’den fazla mineral içerisinde makro ve mikro oranlarda bulunabilir (Karayel, 2018). Yeryüzündeki uranyumun ortalama derişimi 2-4 ppm arasında değişmektedir. Geniş bir alanda eser miktarda uranyum mineralleri halinde bulunmaktadır. Yeryüzünde bulunan uranyum mineralleri; uraninit, autinit, pitchblend, torbernit ve koffinittir (Eroğlu ve Şahiner, 2017).

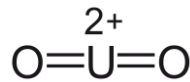
Aktinit grubu iç geçiş elementi olan uranyumun fiziksel ve periyodik özellikleri Çizelge 1.3’te verilmektedir (Karayel, 2018).

Çizelge 1.3. Uranyumun fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atom numarası	92
Atom ağırlığı, akb	238.03
Erime noktası, °C	1135
Kaynama noktası, °C	4131
Yoğunluk, g/cc 273 K	19.045
Atomik yarıçap, pm	110
Kovalent yarıçap, pm	142
İyonik yarıçap, pm	186
Elektronik konfigürasyonu, temel düzey	Rn 5f ³ 6d ¹ 7s ²
Elektriksel iletkenlik (ohm ⁻¹)	0.034
Özgül ısı kapasitesi (kal/g)	0.028
İyonlaşma enerjileri (kJ/mol)	597.6

Uranyum aktif bir elementtir. Periyodik cetvelde soygazlar hariç bütün elementlerle tepkimeye girer. Yeni kesilmiş uranyumun rengi parlak gümüşümsü beyazdır. Ancak kısa sürede hava ile etkileşimi sonucunda korozyona uğrar. Hemen donuklaşır, oksit filmiyle kaplanır. Oksit filmiyle kaplanmasının sebebi uranyumun yüksek düzeyde oksidasyona uğramasını engellemektir. Zamanla uranyum farklı renklere dönüşür ve en son siyah renğinde kararlı kalır (Karayel, 2018).

Uranil katyonu (UO₂²⁺), suda iyi çözünür ve sulu çözeltilerde hareket kabiliyeti yüksektir. Bu özelliğinden dolayı doğada nükleer atık tesislerinde, radyoaktif işleme tesislerinde, pH'ı düşük sularda ve topraklarda yüksek oranda uranil katyonu bulunur. Uranil iyonu; +6 yükseltgenme basamağına sahip merkez uranyum atomuna doğrusal olarak bağlanmış iki tane çift bağlı oksijen atomundan oluşur (Tahiroğlu, 2018).



Uranyum piroforik özellik gösterir. Uranyum oda sıcaklığında su veya hava ile istemli olarak tepkimeye girmesi sonucunda alev alarak yanar (İncili, 2013). Kütle halinde bulunan uranyum 700 °C sıcaklıkta U₃O₈ bileşimini oluşturarak sürekli yanar. Kütle halindeki uranyum oda sıcaklığında su ile yavaş tepkime verir. Yüksek sıcaklıklarda ise kaynayan su veya su buharı ile daha hızlı tepkime vermesi sonucu UO₂ ve UH₃ bileşiklerini oluşturur. Yanma tepkimesi olduğu için ekzotermik bir tepkimedir (Çılgı, 2012).

Uranil katyonu birçok anyon ile tepkimeye girerek kompleks oluşturur (Çizelge 1.4). Çok kararlı yapıya sahip olan uranil sülfat ve uranil karbonat kompleksleri anyon değiştirici reçinelere kuvvetle tutunurlar ve uranyum minerallerinin saflaştırılmasında ve saf olarak uranyum elementinin elde edilmesinde kullanılırlar. Uranil karbonat kompleksleri, sodyum ve amonyum karbonat sulu çözeltilerinde oldukça iyi çözünürler. Bu özelliğinden dolayı karbonatlı çözeltilerde çözünmeyen radyum, demir veya kurşun gibi elementlerden ayrılmasında kullanılır (Başoğlu, 2014).

Çizelge 1.4. Sulu çözeltide uranil kompleksleri ve kompleks oluşum sabitleri (Eral, 2011)

Tepkime	Kompleks oluşum sabiti
$\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	0.5
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{UO}_2\text{Cl}^+$	0.8
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HF} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{F}^+ + \text{H}^+$	27
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4$	50
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	350
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	2500
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	4×10^{14}
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	2×10^{18}

Nükleer yakıt olarak kullanılan uranyumun enerji payı; kömür, petrol ya da doğalgaz gibi fosil yakıtlardan elde edilen enerji miktarından oldukça yüksektir ve yüksek yoğunlukta bulunduğu için de fosil yakıtlara göre daha ekonomik olarak elde edilirler (Manson ve ark., 1981). Uranyum atomunun fisyon tepkimesi sonucu 200 milyon elektron-volt enerji elde edilir ve bu enerji birkaç milyon kömürün yanması sonucu açığa çıkan enerji miktarına denktir. Kısaca 1 ton uranyumun fisyon tepkimesi sonucunda elde edilen enerji 2.5-3 milyon ton kömürün yanması sonucu elde edilen enerjiye denktir. 1 g uranyumun radyoaktif olarak parçalanması sonucunda 20.109 kal enerji açığa çıkmaktadır. Elde edilen enerji 8000 ton ağırlığındaki bir cismi 1000 metre yüksekliğe kaldırmaya veya 200 ton suyu 100 °C'ye kadar ısıtmaya veya 60 W gücündeki 15000 adet lambanın birkaç gün boyunca yanmasını sağlayacak enerji için yeterlidir.

Uranyum elementinin kullanım alanları; nükleer enerji santrallerinde enerji elde etmek için, üretim reaktörlerinde, plütonyum hidrojen bombası yapımında, nükleer patlayıcı yapımında, zırh kaplamada, gemi ve uçak yapımında, seramiğe renk verme ve

çeşitli analitik uygulamalarda (uranil asetat gibi) kullanılmaktadır (Eroğlu ve Şahiner, 2017).

Uranyumun hem radyoaktif hem de toksik bir madde olduğu bilinmektedir. Uranyum minerallerinin organizmada kanser ve böbrek hastalıklarına sebep olduğu tespit edilmiştir (Al-Kady, 2012). Uranyum doğadaki döngüsel olayları sonucunda; insanların bitki veya hayvan kaynaklı besinleri tüketmesi, içme sularını içmesi veya toz partikülleri teneffüs etmesi sonucunda insan metabolizmasına girer (Saini ve ark., 2016). İçme sularında bulunan eser miktardaki uranyum, organizmada meydana gelen komplikasyon sonucu hastalık veya ölümlere sebep olabilir. Fosfat minerallerinin afinitesi nedeniyle yüksek miktarda bulunan uranyum, kemik dokusunda birikime yol açar (El-Maghrabi ve ark., 2017).

1.2.1. Uranyumun çevreden uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler

Yakın gelecekte geleneksel enerji kaynaklarının azalmasına bağlı olarak dünya genelinde enerjinin güvenliği ile ilgili uzun vadeli ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının eksikliği toplumun karşılaşılabileceği en büyük problemler arasında değerlendirilmektedir (Asif ve Muneer, 2007; IEA, 2015). Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan küresel ısınma, kirlilik ve biyoçeşitlilikteki azalma gibi çevresel problemler; hidroelektrik, nükleer, jeotermal, solar ve rüzgar enerjisini içeren alternatif enerji kaynaklarına olan talebi arttırmıştır. Bu durum gerek bilim gerekse teknoloji açısından oldukça önemlidir. Enerji kaynakları arasında yer alan nükleer enerji düşük maliyetli bir teknoloji olarak değerlendirilebilir ve ham uranyum malzemesini gerektirir. Bu malzemelerin kaynağı da nükleer endüstridir (Adamantiades ve Kessides, 2009; Kharecha ve Hansen, 2013).

Nükleer enerjinin çevremiz ve sağlığımız için büyük tehditler içerdiği de bilinmektedir (Bhadra ve ark., 2019). Nükleer enerjinin gelişimi ile nükleer atıkların bir sonucu olarak doğal çevremize radyoaktif ^{235}U , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc ve ^{79}Se gibi çekirdekler salınır ve böylelikle kanser ve ölüm gibi ciddi sağlık problemleri meydana gelebilir (Bhadra ve ark., 2019). Uranyum tipik bir nükleer yakıttır. Radyoaktif bir çekirdektir ve oldukça toksiktir. Uranyumun insan vücuduna girmesiyle iç organlara geri dönüşümü

mümkün olmayan hasarlar verdiği bilinmektedir (Yan ve ark., 2010; Preetha ve ark., 2006).

Nükleer enerjinin hızlı büyümesine bağlı olarak nükleer yakıt döngüsü ile ilgili çevresel endişeler ortaya çıkmıştır. Bu endişelerin başında radyoaktif çekirdeklerin nükleer atık çözeltilerinden uzaklaştırılması gelmektedir (Bai ve ark., 2014; Tian ve ark., 2012; Sun ve ark., 2013; Mertz ve ark., 2013; Tian ve ark., 2011).

Toprak ve su numunelerinde yüksek oranda bulunan UO_2^{2+} katyonu, ekolojik besin zinciri ve daha sonra insan organizmasına transferi sonucu birçok genetik ve mutajenik problemlere sebep olur. Hidroksitler, karbonatlar, sülfidler ve bu tür kirleticilerin uzaklaştırılması için sıvı-katı ayırma, emme, membran işlemleri, ters ozmoz, elektrolitik geri kazanım, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve kimyasal çöktürme gibi çeşitli geleneksel yöntemler kullanılır. Yüksek derecede tehlikeli olan maddenin çözücü yardımıyla uzaklaştırılması temiz bir çevre elde etmek için büyük katkı sağlar. Kirleticilerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması en umut verici yöntemlerden biridir (Wang ve Ariyanto, 2007; Vidya, 2004; Visa ve Duta, 2013).

Uranyum doğal olarak okyanuslarda çözünmüş halde bulunur ve karada bulunan uranyum miktarına göre 1000 kat daha fazladır (Yang ve ark., 2017). Bu durum uranil katyonunun uzaklaştırılması veya sulu ortamdan ayrılması için yeni ve çok yönlü malzemelerin geliştirilmesi için fırsatlar sağlamıştır. Sonuç olarak U (VI) ekstraksiyonu için çeşitli gözenekli malzemeler içeren, yeni adsorbent malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda büyük ilgi uyandırmaktadır. Bu materyaller sadece sulu çözeltideki uranyum kaynakları için değil, aynı zamanda nükleer yakıt döngüsünde üretilen buhar ve atıkların içinde yer alan radyoaktif çekirdeklerin insan sağlığı ve çevreye etkilerini de minimize eder (Li ve ark., 2016).

Uranyum adsorpsiyonu için şimdiye kadar metal oksitler, aktif karbon ve zeolitler gibi çeşitli adsorbentler geliştirilmiştir. Ancak son yıllarda ilgi çekici özellikleri sayesinde MOF yapılar da uranyum gibi radyoaktif elementlerin teşhisinde ve atık sulardan uzaklaştırılmasında etkin birer adsorbent malzeme olarak kullanılmaktadır (Feng ve ark., 2013).

1.3. Radyoaktif Çekirdeklerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması İçin Kullanılan Yöntemler

Radyoaktif çekirdeklerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Radyoaktif çekirdeklerin uzaklaştırılmasında fiziksel yöntemlere kıyasla kimyasal yöntemler daha verimli olduğu için ayrıntılı ele alınacaktır.

1.3.1. Fiziksel yöntemler

Sulu çözeltilerde bulunan radyoaktif çekirdeklerin uzaklaştırılması için genellikle ön işlem olarak fiziksel yöntemler kullanılmaktadır.

- ❖ Optik özellikleri
- ❖ Yoğunluk farkı
- ❖ Manyetik özellikleri farkı
- ❖ Elektrostatik özellikleri
- ❖ Flotasyon ile uranyumu sulu çözeltilerden uzaklaştırmak mümkündür.

Yoğunluk farkı ve flotasyondan yararlanarak uranyumu sulu çözeltilerden uzaklaştırmak daha çok kullanılmaktadır (Yurt, 1990).

1.3.2. Kimyasal yöntemler

Sulu çözeltilerden radyoaktif çekirdekleri uzaklaştırmak için genellikle fiziksel yöntemlerden daha etkin olan kimyasal yöntemler tercih edilir. Tabiatta doğal olarak bulunan veya yapay olarak sentezlenen birçok kimyasal madde, radyoaktif maddeleri tutmakta veya kimyasal olarak tepkimeye girmektedir (IAEA, 1972). Kullanılacak maddelerin, radyoaktif çekirdekleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmada kullanmak için, fiziksel ve kimyasal etkileşim sonucunda meydana gelen mekanizmaların iyi bilinmesi gerekir (IAEA, 1972).

1.3.2.1. İyon değiştirme

Pozitif ve negatif yüklü iyonların katı faz ile sıvı faz arasında baskın bir kimyasal tepkime olmaksızın geri dönüşümlü olarak yer değiştirebilmesi esasına

dayanan bir olaydır (Yalçıntaş, 2011). Sulu çözeltide bulunan radyoaktif çekirdeklerin iyon değişimi sayesinde eklenen maddeye bağlanmasını, böylelikle sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlar.

İdeal bir iyon değiştiricide olması gereken özellikler;

- ❖ İyon değiştiricinin işlem gördüğü ortamda çözünmemesi,
- ❖ Hidrofilik yapının kendisini sürekli yenileyebilmesi,
- ❖ Kontrol edilebilmesi ve maksimum iyon değişimini sağlayabilmesi,
- ❖ Çözeltideki iyon değişiminin hızlı gerçekleşmesi,
- ❖ İyon değişiminde oluşan maddenin fiziksel ve kimyasal kararlılığı,
- ❖ Mekanik dayanıklılık,
- ❖ Tanecik boyutunda tutarlılık, yüzey alanının uygulanacak işlemlere uygunluğu ve hidrolik tasarım gereksinimlerine uyumluluk (Rodrigues, 1986).

a) İyon değiştirici türler

1) Doğal iyon değiştiriciler

Zeolitler: Kristal alümina silikatlardan meydana gelen, gözeneklere sahip olan, moleküler boyuttaki volkanik kaynaklı bir malzemedir. Pozitif iyon değiştirici özelliğe sahiptir. Kimyasal yapısının kararlılığı uzun sürmez. Zeolitlere tutunan tanecikler fazla hareketli değildir (Yalçıntaş, 2011).

Aktif Karbon: Geniş yüzey alanına ve spesifik gözenek yapısına, herhangi bir kimyasal formüle sahip olmayan, karbon miktarı fazla olan adsorplayıcı bir maddedir. Aktif karbon bileşiminde %87-97 arasında karbon ve geri kalan yüzdesinde ise hidrojen, kükürt, oksijen ve azot içermektedir. Aktif karbonun elde edildiği minerale veya uygulanan deneysel prosedürlere bağlı olarak diğer elementler de bulunabilir (Tchobanoglous, 1991). Aktif karbondaki yer alan fonksiyonel grupların metal iyonlarını sıvı çözeltilerden uzaklaştırması, metal iyonlarının aktif karbondaki yer alan fonksiyonel gruplarla kararlı bileşikler oluşturması esasına dayanır. Metal iyonlarının aktif karbona tutunabilmesi fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Aktif karbonun; adsorplama yeteneği ve tutunması istenen iyonla karşı seçici olması önem arz etmektedir. Aktif

karbon malzemesinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde nötralizasyon, titrasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler kullanılmaktadır (Öter, 2018).

2) Sentetik iyon değıştiriciler

Polimer: Birbirine kimyasal bağlarla bağlı yüksek mol kütleli makro bileşikleri oluşturmak için küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer denir. Kimyasal bağlarla birbirine bağlı olan ve tekrarlanan birimlerden oluşan yüksek mol kütleli makromoleküllere ise polimer denir. Hidroksil, amin ve karboksilik asit gibi en az iki fonksiyonel grup içeren maddeler, vinil bileşikleri gibi çift bağ içeren ve tetrahidrofuran (THF) gibi hetero halkalı bileşikler de monomer olarak kullanılarak çok fonksiyonlu özelliklere sahip polimerler elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ağır metal iyonların ve özellikle uranil iyonlarının (UO_2^{2+}) atık sulardan ve deniz suyundan uzaklaştırılması veya zenginleştirilmesi amacıyla çeşitli polimer maddeler kullanılmaktadır (Pekel ve ark., 2001; Pekel ve Güven, 2003; Gao ve ark., 2016).

1.3.2.2. Solvent ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı karışımında farklı elementler bulunan çözeltiden, istenilen elementi seçici bir organik çözücü kullanılarak ayırma işlemidir. Ayırma işlemi genellikle iki aşamada gerçekleşir:

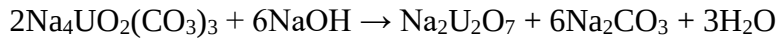
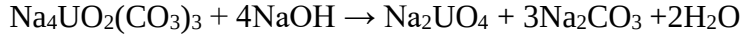
a. Ekstraksiyon: Karışımdan uzaklaştırılmak istenen elementin veya bileşenin organik çözücü ile çözünmesi işlemidir.

b. Sıyırma: Organik çözücüdeki elementin uygun bir sıyırıcı ile geri kazandırılması işlemidir (Başoğlu, 2014).

Solvent ekstraksiyonu, kimyasal saflaştırma işlemlerinde, nükleer yakıt teknolojisinde, uranyum ve toryumun liç (uranyumun cevherde çözeltiye alınması işlemi) çözeltiden arıtılmasında, radyoaktif çekirdeklerin saflaştırılmasında, reaktörden çıkarılan kullanılmış yakıttan plütonyum ve yanmamış uranyumun kazandırılmasında kullanılan bir saflaştırma yöntemidir (Eral, 2011).

1.3.2.3. Çöktürme

Liç çözeltileri, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişiminden elde edilen çözeltilerden, uranyumun çöktürülmesi sodyum hidroksit veya amonyaklı çözeltilerle yapılabilir. Karbonatlı liç çözeltilerinden uranyumunun çöktürülmesi işlemi aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Çöken sarı pasta (%70 uranyum içeren cevher) vanadyum, molibden ve silisyum içerir. Sarı pasta, sodyum karbonatla 750-800 °C'ye kadar ısıtılması ile elde edilen sodyum vanadat, su ile tepkimeye girerek vanadyumun uzaklaştırılması sağlanır. Bu işleminden dolayı az miktarda uranyum azalır. Alkali çözeltilerde sodyum molibdatın çözünürlüğü yüksek olduğundan herhangi bir sorun oluşturmaz. Sarı pasta yüksek miktarda sodyum içerir.

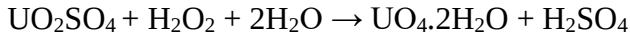
Karbonatlı bileşiklere sahip uranyum, hidrojen ile indirgenme tepkimesi sonucunda suda çözünmeyen UO_2 bileşiği şeklinde çöktürülür.



Katalizör olarak Ni, Co veya Pt kullanılır. Vanadyum uranyum ile birlikte çöker ve molibden 3 gr/L derişimine kadar çökme işleminde herhangi bir sorun oluşturmaz. Sodyum eser miktarda sodyum diuranat olarak çökeleğe geçer.

Asidik çözeltilerde uranyumun saflaştırılması nötralizasyon ve H_2O_2 ile çöktürme işlemi yapılır. Nötralizasyon ile çöktürme işleminde kireç kullanılır. İlk işlem olarak pH metrede 3.5-4.2 arasında demir, alüminyum, titan veya toryum sülfat ve hidroksitleri halinde çöktürülür. Bu aşamada bir miktar uranyum da beraber çöker. İkinci aşamada pH:6.5-8.0 arasına gelinceye kadar kostik ilave edilir. Bu işlem ile uranyum tamamen çöker. Çöktürme işleminde magnezyum oksit ile amonyak da kullanılmaktadır. Magnezyum oksit kullanılarak yapılan çöktürme işleminde kristal ürünler elde edilir.

Hidrojen peroksit ile çöktürme işlemi aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Çökelek halinde bulunan sarı pastanın sıvıdan ayrılması için vakum filtreleri veya santrifüj kullanılır. Sarı pastadan klor iyonlarını uzaklaştırmak için amonyum sülfatla yıkanır. 120-175 °C arasında ilk kurutma işlemi yapılır. Sıcaklık 260 °C'ye getirildiğinde çözeltide bulunan su ve amonyak uzaklaşır. Bu işlem aşamasında UO_3 hidratları oluşmaya başlar. 450 °C'de UO_3 bileşiği yapısının bozulması sonucunda U_3O_8 bileşiğine dönüşür. Bu dönüşüm olayı 650-800 °C'de tamamlanır. 900 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş gerçekleşen tepkime sonucunda U_3O_8 bileşiği UO_2 bileşiğine dönüşür (Hepşen, 1976).

1.3.2.4. Biyoteknolojik arıtma yöntemleri

Son yıllarda mikroorganizmalar kullanılarak çözeltide bulunan uranyumun uzaklaştırılması amacıyla biyoteknolojik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak 3 farklı şekilde ifade edilebilir. Suda iyi çözünen U (VI)'nın, suda çözünmeyen U (IV) şekline mikroorganizmalar tarafından enzimatik olarak indirgenmesi sonucunda suda çözünmeyen U (IV)'ün çöktürülmesi esasına dayanır. Biyoakümülyasyon, uranyumun hücre membranında bulunan organik bileşiklerle tepkime vermesi sonucunda meydana gelen komplekslerin canlı mikroorganizmanın bünyesine alınmasıdır. Biyoadsorpsiyon, ölü veya canlı mikroorganizmaların hücrelerin dış membranları tarafından uranyumu adsorbe etmesidir (Kerimbaeva, 2018).

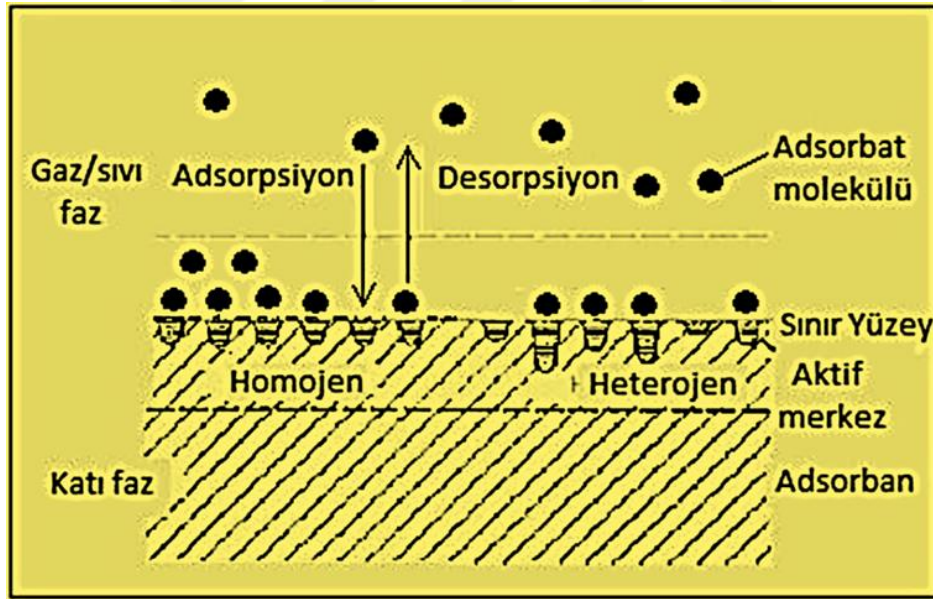
1.4. Adsorpsiyon

Sabit basınçta; bir gaz veya buhar taneciğinin, katı ile temas etmesi sonucunda gaz veya buhar hacminin azaldığını, aynı olay sabit hacimde gerçekleştiğinde gaz veya buhar basıncının azaldığı gözlenmektedir. Bu işlem gaz veya buhar taneciklerinin katı maddeye tutunduğunu göstermektedir. Bu olay iki şekilde gerçekleşebilmektedir. Gaz veya buhar tanecikleri katının iç tarafına girebilir veya katının sınır yüzey tabakasına tutunurlar. Birinci gerçekleşen işleme absorpsiyon, ikincisine ise adsorpsiyon olayı denir. Her iki işlemin gerçekleştiği olaya ise sorpsiyon denir (Öter, 2018).

Adsorpsiyon; bir katı veya sıvının yüzeyinde derişim değişimi olarak ifade edilir. Derişim artması durumunda pozitif adsorpsiyon, azalması durumuna ise negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde meydana gelen kimyasal türler arası etkileşim sonucu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayının tersinin gerçekleşmesine desorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında tutunulan maddeye adsorbent, tutunan maddeye ise adsorbat madde denir (Uçan, 2002).

Sıvı veya gaz çözeltileri içerisinde bulunan kirleticilerin, katı adsorbent yüzeyine tutunarak uzaklaştırılması şeklinde uygulanan adsorpsiyon işlemleri, çevre kirliliğinin azaltılması noktasında önemli bir yere sahiptir (Dinçer, 2007; Başural, 1996).

Şekil 1.7’de görüldüğü gibi atom, iyon ya da moleküllerin katı adsorban yüzeyinde bulunan aktif merkezlere tutunmasına adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküler halde bulunan adsorbat maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması olayına da desorpsiyon denir (Bozkaya, 2010).

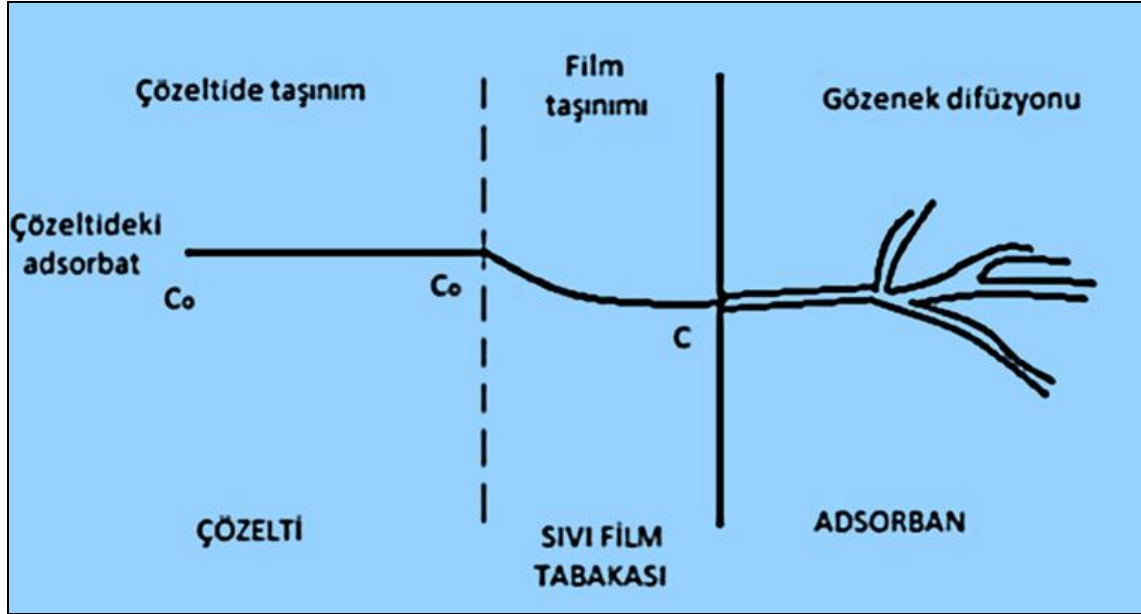


Şekil 1.7. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları (Yuana ve ark., 2009).

Adsorpsiyon işlemi dört basamakta gerçekleşir (Şekil 1.8);

- ❖ Adsorbat maddenin tutunacağı adsorbent sınır yüzey tabakasına doğru difüzyonu gerçekleşir.
- ❖ Adsorbentin sınır yüzey tabakasına gelen adsorbat, adsorbentin sınır yüzeyine geçerek gözeneklerine doğru ilerler.

- ❖ Adsorbat, adsorbentin porlarından hareket ederek adsorpsiyon olayının gerçekleşeceği aktif bölgeye ilerler.
- ❖ Adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimler sonucunda yüzeye tutunma gerçekleşir (Balcı, 2018).

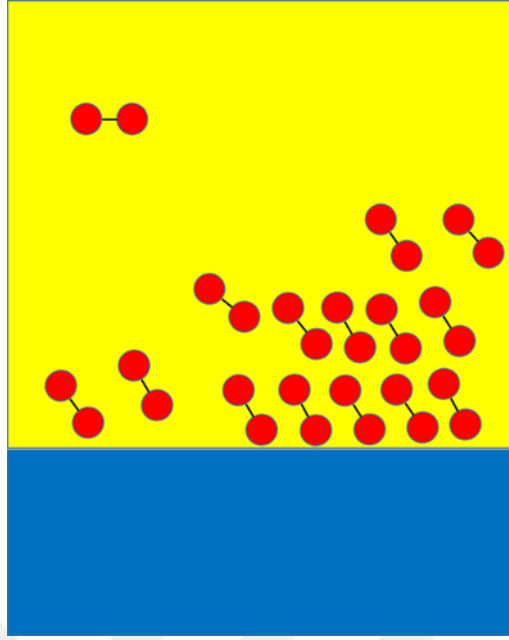


Şekil 1.8. Adsorpsiyon işleminin basamakları (Onyancha ve ark., 2008).

1.4.1. Adsorpsiyon türleri

1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

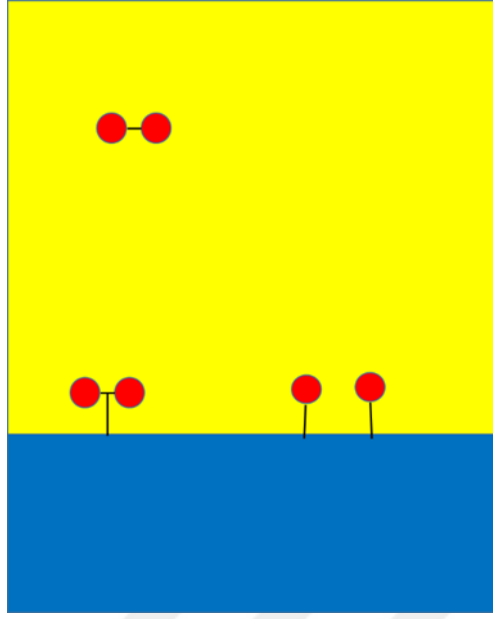
Moleküller arası zayıf etkileşimlerden veya van der Waals kuvvetlerinden meydana gelen adsorpsiyon türüdür (Şekil 1.9). Adsorbat tanecikleri, katı yüzeye herhangi bir kimyasal bağla bağlanmamış ve yüzey üzerinde hareketli haldedir. Tipik entalpi değerleri 10–20 kJ/mol aralığındadır (Öter, 2018). Fiziksel adsorpsiyonlar genellikle tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon olayı zayıf etkileşimler sonucu meydana geldiği için gazların basıncı veya çözeltinin derişimi düşürülmesi ile tepkime kolaylıkla tersi yönünde ilerler. Bu tür adsorpsiyon yöntemlerinde genellikle adsorbat olarak soygazlar veya metan gazı örnek olarak verilebilir (Özdemir, 2005).



Şekil 1.9. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi (Yıldız, 2004).

1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbent ve adsorbat taneciklerinin elektron alış-verişi veya elektronların ortaklaşa kullanılması sonucu meydana gelen adsorpsiyon türüdür (Şekil 1.10). Bu tür adsorpsiyonda meydana gelen bağ kimyasal olduğundan fiziksel adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden çok büyüktür ve tipik değerler 20-200 kJ/mol aralığındadır (Öter, 2018). Kimyasal adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için eşik enerjisi gereklidir. Aynı zamanda bu tür adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için sıcaklık da gereklidir. Kimyasal adsorpsiyon olayında fazın kalınlığı monomoleküler yapıdadır (Zahoor, 2011).



Şekil 1.10. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi (Yıldız, 2004).

1.4.1.3. Değişim adsorpsiyonu

İyonik halde bulunan adsorbat taneciklerinin, adsorbent yüzeyindeki yüklü taneciklerle elektrostatik çekim kuvvetinin sonucunda meydana gelen adsorpsiyon türüne değişim veya iyonik adsorpsiyon denir. Bu tür adsorpsiyonların gerçekleşmesinde adsorbat ve adsorbent taneciklerinin iyon yükü ve adsorbent taneciğinin gözenek yapısı önemlidir. Adsorbentle zıt elektrik yüküne ve iyon yükü büyük olan tanecikler veya tanecik boyutu küçük olanlar daha iyi adsorplanır (Elmas, 2014). Farklı iyonik yüklere sahip taneciklerin, elektrostatik çekim gücünden ötürü difüzyon aşamasında meydana gelen sorunları azaltarak adsorpsiyon verimi artırılır (Özkan, 2005).

1.4.2. Adsorpsiyona etki eden temel faktörler

1.4.2.1. Adsorbentin yapısı

Adsorpsiyon hızı ve adsorplanan madde miktarı adsorbent maddenin özelliğinden kaynaklanır. Bundan dolayı adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı artar. Adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızı ve miktarını etkilemektedir. Çünkü tanecik boyutu küçük olan adsorbent daha geniş yüzey alanına

sahiptir ve daha fazla adsorbat madde ile etkileştiği için adsorplanan madde miktarını da arttırır.

Adsorbent; mikro, mezo ve makro gözenekli olmak üzere üç çeşite ayrılır. 0.8-2 nm arasında mikropor, 2-50 nm arasında mezopor, 50 nm'nin üzerinde gözenek yapısına sahip olan adsorbentler ise makropor yapıdadır. Mikroporların; adsorpsiyon olayında fazla kullanılmasının sebebi geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Bundan dolayı küçük taneciklerin kolayca adsorbe edilmesini sağlarlar. Ayrıca makroporların geniş hacme sahip olması büyük atom, iyon veya moleküllerin adsorpsiyonunda elverişlidir (Koçer, 2013).

1.4.2.2. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli faktörlerden biri de adsorbatın çözünürlüğüdür. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon hızı ile adsorbatın sudaki çözünürlüğü arasında ters ilişki vardır. Bu kurala Lundelius kuralı denir. Yani adsorplanan maddenin çözünürlüğü arttıkça çözünen-çözücü kuvvetli etkileşiminden dolayı adsorbent-adsorbat zayıf etkileşimi adsorbatı çözücünden uzaklaştıramadığı için adsorplanan madde miktarı azalır. Bazı organik bileşiklerde radikal kökteki karbon sayısı arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır ve adsorplanan madde miktarı artar. Bu kurala Traube's denir. Farklı bir yönde ise organik bileşikteki karbon sayısı arttıkça molekül büyüklüğü artar ve adsorbentin adsorpladığı madde miktarı azalır (Güneş, 2016).

1.4.2.3. pH

Ortamın pH'sı hem adsorbentin yapısına hem de adsorbatın iyonlaşmasına etki eder. Yüksek pH ortamında adsorbentin yüzeyinde negatif yoğunluk artar ve pozitif yüklü adsorbatın adsorpsiyonunda daha etkili olur. Düşük pH ortamında ise adsorbentin yüzeyinde pozitif yoğunluk artar ve negatif yüklü adsorbatın adsorpsiyonunda daha etkili olur. Ayrıca çözeltinin pH'sı adsorbatın iyonlaşarak çözünmesine de etki eder. Bazı tanecikler asidik ortamda daha fazla çözünürken bazı tanecikler de bazik ortamda daha fazla çözünürler (Koçer, 2013).

1.4.2.4. Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyon mekanizmasına etkisi; taneciklerin hareket kabiliyeti ve adsorpsiyon olayının ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Adsorpsiyon mekanizması ekzotermik ise sıcaklık azaldıkça adsorplanan madde miktarı artar. Eğer adsorpsiyon mekanizması endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artar (Bilir, 2009).

1.4.2.5. Karıştırma hızı

Karıştırma hızının artırılması adsorbatın, adsorbentin sınır yüzey tabakasına tutunma olasılığını artırır. Aynı zamanda karıştırma hızının artışı, adsorbatın adsorbent ile kuracağı fiziksel veya kimyasal etkileşime olumsuz etki etmektedir. Optimum düzeyde karıştırma hızı adsorpsiyon kapasitesini artırır. Düşük karıştırma hızına sahip bir ortamda adsorbent yüzeyinde sıvı film kalınlığı fazla olduğundan adsorpsiyon kapasitesi düşer. Optimum düzeyde gerçekleşen karıştırma hızında por difüzyon hızı, film difüzyon hızından fazla olduğu için adsorbent-adsorbat etkileşimi artacağından adsorpsiyon kapasitesi artar. Çünkü por difüzyonu genellikle yüksek hızda karıştırılan mekanizmalarda adsorpsiyon hızını olumsuz etkilemektedir (Dabrowski, 2001).

1.4.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki veya gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı bağıntısına adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi, Gibbs Serbest Enerjisi, entalpi, entropi, adsorpsiyon türü vb. konular hakkında önemli bilgiler verir (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyon işlemleri ile ilgili literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu izotermi; Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmett Teller (BET), Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermi yer almaktadır. Ancak bu çalışma kapsamında Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi sonucunda elde edilen bilgiler kullanıldığı için izotermi hakkında bilgi verilecektir.

1.4.3.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Amerikalı Fizikokimyacı Irving Langmuir, gaz taneciklerinin katı tanecik yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgili bir izoterm denklemi geliştirmiş ve bu denklemde ilk defa tek tabaka adsorpsiyonundan bahsedilmiştir (Langmuir, 1916).

Bu izotermin temelinde, katı adsorbent ile gaz adsorbat tanecikleri bir denge durumunda bulunurlar. Denge durumunda, belirli bir sürede katı yüzeyinde adsorplanan molekül sayısının, yüzeyi terk ederek gaz fazına geçen molekül sayısına eşit olduğu bir durumdur. Tek tabaka adsorpsiyonu hakkında bilgi veren adsorpsiyon izotermidir.

Langmuir izoterminin uygulandığı adsorpsiyon işlemlerinde varsayılan kabuller;

- ❖ Adsorplanan gaz tanecikleri tek tabaka molekül halindedir.
- ❖ Adsorbat tanecikleri arasında itme veya çekme kuvvetleri yoktur.
- ❖ Adsorbent yüzeyinde meydana gelen tüm adsorpsiyon işlemleri aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- ❖ Adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek seviyeye ulaştığı doymuş adsorpsiyona maksimum adsorpsiyon denir. Maksimum adsorpsiyon olayı tek tabaka halinde gerçekleşir.

Langmuir izoterminde matematiksel eşitlik (1.3);

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.3)$$

Denklemin doğrusal eşitliği ise (1.4);

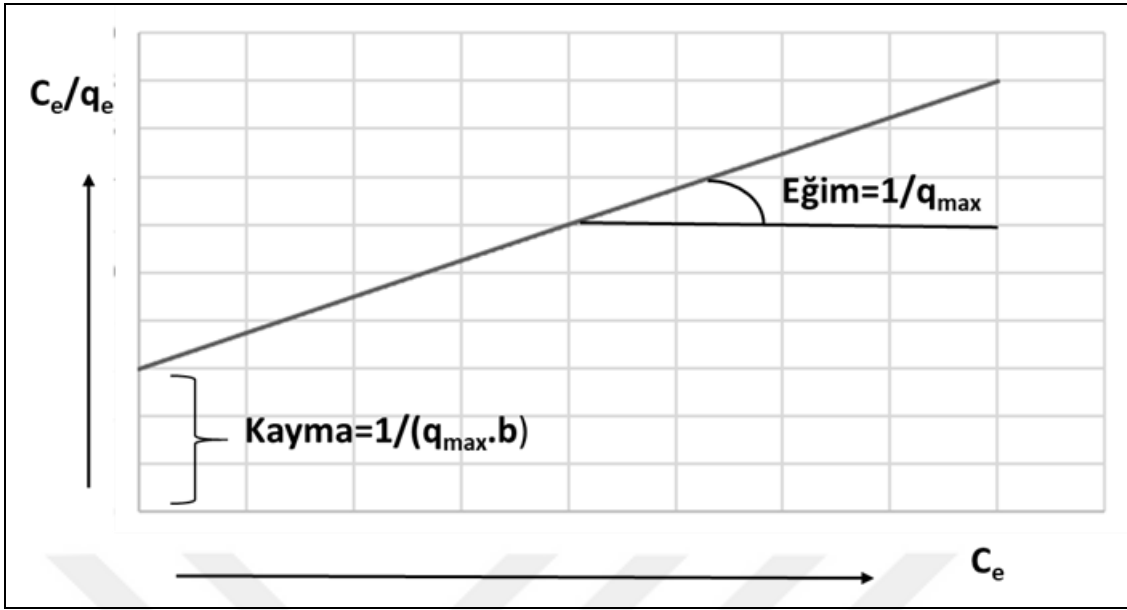
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (1.4)$$

b : Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)

C_e : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_{\max}$: Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) (Öter, 2018)



Şekil 1.11. Langmuir adsorpsiyon izotermi (Uçan, 2002).

x koordinatına C_e ve y koordinatına C_e/q_e değerleri yerleştirilerek Şekil 1.11'deki grafik çizilir. Elde edilen grafik sırasıyla eğim ve kesim noktası $1/q_{max}$ ve $1/(q_{max} \cdot b)$ değerlerini verir. Bu izoterme göre adsorpsiyon entalpi sabitinin (b) düşük bir sayısal değere sahip olması, adsorbentin adsorbata karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon olayında aktif bağlanma bölgelerinin toplamını ifade eder. Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (q_e), adsorbat taneciklerinin adsorbent yüzeyine bağlanma bölge sayısını ifade eder (Sarıkaya, 1997; Gürboğa, 2004) (1.5).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.5)$$

R_L : Ayırma faktörü veya denge parametresi

b : Langmuir sabiti

C_0 : Başlangıç derişimi

R_L değeri adsorpsiyon uygunluğu hakkında önemli bilgiler verir. Ayırma faktörü için dört farklı durum mevcuttur.

Bunlar;

$0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.

$R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.

$R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir (Berkem ve Baykut, 1980).

1.4.3.2. Freundlich izotermi

1906 yılında Freundlich, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon tabakasına karşılık olarak, Langmuir izoterminden faydalanarak çok tabakalı izoterm modelini oluşturmuştur. Adsorbat tanecikler heterojen yüzeyde çok katlı olarak adsorplanırlar. Ayrıca bu izotermi matematiksel eşitliği logaritmik olarak ifade edilmektedir (Freundlich, 1906).

Freundlich izotermi matematiksel eşitliği (1.6);

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.6)$$

Freundlich izoterm denkleminin doğrusal eşitliğini elde etmek için her iki tarafın logaritması alınırsa (1.7);

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e \quad (1.7)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

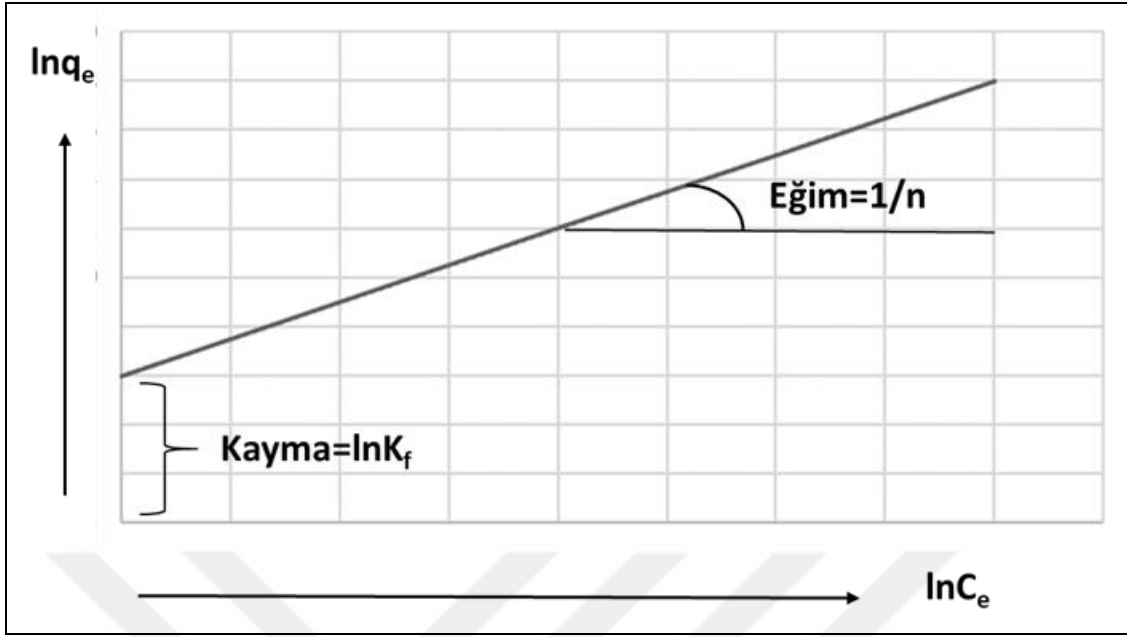
K_f : Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}].

K_f 'nin yüksek değere sahip olması adsorbat ile adsorbent maddelerinin birbirine yakınlığının oldukça yüksek olduğunu gösterir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerinin 1 ile 10 arasında olması iyi bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir.

$1/n$: Heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. $1/n$ değeri sıfıra yaklaştıkça adsorbent yüzeyinin heterojenliği artar.

Heterojen adsorpsiyon mekanizmalarında Freundlich izotermi (Şekil 1.12), Langmuir izoterminden daha işlevsel sonuçlar vermektedir (Öter, 2018).



Şekil 1.12. Freundlich adsorpsiyon izoterminin (Uçan, 2002).

$\ln q_e$ ve $\ln C_e$ değerleri grafiğe yerleştirilmesi sonucunda elde edilen doğru; y koordinatını kestiği nokta $\ln K_f$ değerini ve eğim ise $1/n$ değerini verir (Şekil 1.12).

1.4.3.3. Dubinin-Radushkevich izoterminin

Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz halinde bulunan adsorbat taneciklerinin adsorpsiyonu üzerine geliştirdikleri izotermdir ve gaz taneciklerinin mikro gözenekler üzerindeki hacim doldurma esasına dayanır. Gözenek çapı 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikro gözenekler, 2-50 nm arasında veya bazen 2-100 nm arasında gözenek boyutuna sahip olan gözeneklere ise mezo gözenekler denir. Mikro gözenekler adsorpsiyon sistemlerinde makro veya mezo gözeneklere kıyasla daha olumlu sonuçlar vermektedir.

D-R izoterminin, aynı gözenek boyutuna sahip ve tek tip gözeneklerde oluşan adsorpsiyon izoterminin için geçerlidir. D-R izoterminin bu özelliğinden dolayı Langmuir izoterminin benzemektedir. Dubinin-Radushkevich izoterminin denklemi (1.8);

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.8)$$

Şeklinde ifade edilir (Singh ve Pant, 2004).

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] \quad (1.9)$$

(kJ/mol)=Polanyi potansiyeli

q_e : Birim ağırlık başına tutulan U (VI) ve Th (IV) miktarı (mg/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : U (VI)'nın denge derişimi (mg/L)

β : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$)

R : Gaz sabiti $8.314 \text{ J/mol}\times\text{K}$

T : Sıcaklık (K)

Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen bilgiler, D-R izoterminden elde edilemez. Bu nedenle adsorpsiyonun türünü öğrenmek için D-R izoterminden yararlanılır. Bu izoterminden yararlanarak adsorpsiyonun ortalama enerjisi (E) aşağıdaki matematiksel eşitlikten yararlanarak hesaplanır (Singh ve Pant, 2004) (1.10).

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (1.10)$$

$8 < E < 16$ kJ/mol aralığında ise iyon değiştirme adsorpsiyon türüne sahiptir.

$E < 8$ kJ/mol olması halinde fiziksel adsorpsiyon türüne sahiptir.

$E > 16$ kJ/mol olması halinde kimyasal adsorpsiyon türüne sahiptir (Sarıkaya, 1997).

1.4.4. Adsorpsiyon kinetiğı

Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi ile adsorbent-adsorbat maddelerinin temas süreleri ve adsorpsiyon işleminin hızının hangi basamakta gerçekleştiğı bilinebilmektedir. Adsorpsiyon gerçekleşirken işlem basamakları adsorpsiyon başlığı altında verilmiştir (Seader ve ark., 1998; Do, 1998).

1.4.4.1. Pseudo birinci derece kinetik modeli

Adsorpsiyon süresi, Lagergren tarafından Pseudo birinci derece kinetik modeli aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (1.11).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

q_e ve q_t : dengede ve t zamanında adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g)

k_1 : birinci derece adsorpsiyon hız sabit (dak⁻¹).

Hız sabiti k_1 , $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır (Lagergren, 1898).

1.4.4.2. Pseudo ikinci derece kinetik modeli

Pseudo ikinci derece kinetik modeli Ho ve Mckay (1999) tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (1.12).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.12)$$

q_e : denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 : hız sabiti (g/mg.dk) dir.

Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ 'dir.

Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır (Ho ve Mckay, 1999).

1.4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris (1963) tarafından partikül içi difüzyon modeli geliştirilmiştir ve lineer denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir (1.13).

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + I \quad (1.13)$$

q_t : t zamanında adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen miktardır (mg/g)

K_{id} : partikül içi difüzyon hızı sabitidir (mg/g.dak^{-1/2}).

I : sınır tabakasının kalınlığı

I kesişim derecesi olarak adlandırılır ve kesişim derecesi ne kadar büyük olursa sınır tabakasının adsorpsiyon olayına etkisi o denli önemli olmaktadır (Weber ve Morris, 1963).

Partikül içi difüzyon modelinde hız basamağı, birden fazla basamakta olasılıklar sonucunda bulunur. Partikül içi difüzyona ait $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğinde gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonu bölümünü gösterir. İkinci bölüm ise partikül içi difüzyonun hız kontrol derecesini oluşturduğu bölümdür. Üçüncü bölüm veya final denge bölümünde partikül içi difüzyon, çözeltide az miktarda bulunan adsorbent veya düşük derişimden dolayı yavaşlamaya başlar (Chiu ve ark., 2004).

Partikül içi difüzyona ait $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğinin doğrusal bir grafiğe sahip olması adsorpsiyon olayında partikül içi difüzyon yönteminin aktif olduğunu gösterir. Doğrunun orjinden geçmemesi; adsorpsiyon hızında sadece partikül içi difüzyon modeli değil diğer kinetik modellerin etkili olacağı hakkında bilgi verir ve film difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini gösterir (Mezenner ve Bensmaili, 2009; Şentürk ve Büyükgüngör, 2013).

1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon olayı kendiliğinden meydana geldiği için her zaman $\Delta G < 0$ olmalıdır. Daha düzensiz halde bulunan gaz veya sıvı taneciklerinin, bir katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geçmesi sonucunda adsorpsiyon entropisinin değeri sıfırdan küçük olur.

Gibbs Serbest Enerji denklemi (1.14);

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.14)$$

serbest enerji ve entropi değeri negatif olduğundan adsorpsiyon entalpisi sıfırdan küçük olur. Entalpi değeri negatif olduğundan dolayı adsorpsiyon tepkimesi ekzotermik tepkimedir. (Uçan, 2002) (1.15 ve 1.16).

$$\Delta G^{\circ} = -\ln K_d RT \quad (1.15)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (1.16)$$

ΔH° : Standart Entalpi Değişimi

ΔS° : Standart Entropi Değişimi

ΔG° : Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol×K)

T : Sıcaklık (K)

K_d : Termodinamik dağılım katsayısı

$\ln K_d$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğinden sırasıyla grafiğin kesim noktası ve eğimi yardımıyla ΔS° ve ΔH° sayısal değerleri bulunabilir. Yukarıdaki denklem (1.15) kullanılarak ΔG° sayısal değeri bulunabilir ve adsorpsiyon istemliliği hakkında yorum yapılabilir (Yalçın, 2016; İftikhar ve ark., 2009).

1.5. Uranyum Adsorpsiyonunda Kullanılan MOF Yapılar

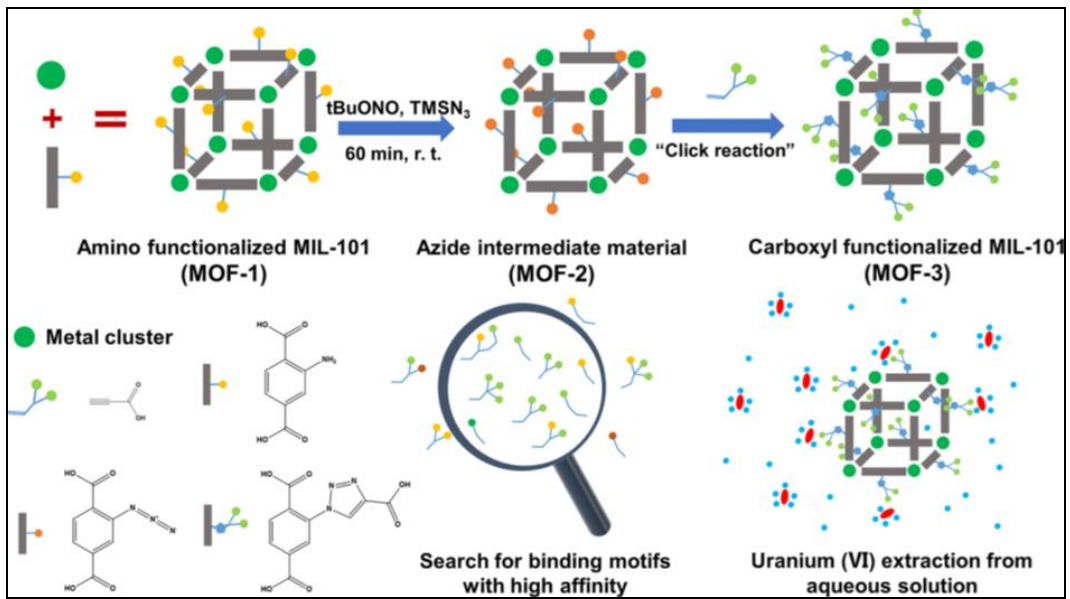
MOF yapıların önceki bölümlerde detaylı olarak açıklanan üstün yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi özellikleri, uranyum vb. radyoaktif çekirdeklerin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla etkin birer adsorbent olmalarını sağlar. Uranyumun sulu ortamdan uzaklaştırılması için kullanılan MOF yapılara ilişkin çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada amino fonksiyonel krom merkezli MOF yapıları (MIL-101) sulu çözeltide U (VI) adsorpsiyonu için etkili birer malzeme olarak geliştirilmiştir (Bai ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2015). Bu malzemelerde doymamış metal merkezlerine amin gruplarının bağlanması sayesinde U (VI) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 1.13).

Yapılan başka bir çalışmada 1,3,5-benzen trikarboksilik asit ligandı ile terbiyum (Tb) lantanit iyonundan elde edilen ve MOF-76 olarak kodlanan MOF yapı U (VI) adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Sonuçta MOF-76'nın U (VI) adsorpsiyonunda sadece

yüksek seçiciliğe değil aynı zamanda pH=3'te 298 mg/g gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Yang ve ark., 2013).

Diğer bir çalışmada oldukça yüksek gözenek hacmine ve yüksek kararlılığa sahip UiO-66 kodlu MOF yapı ve bu malzemenin amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş yapısı (UiO-66-NH₂); U (VI) adsorpsiyonunda, adsorbent malzeme olarak kullanılmıştır. Çalışma sonunda pH=5.5'te adsorpsiyonun dört saatte dengeye ulaştığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 100 mg/g'ın üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Luo ve ark., 2016).



Şekil 1.13. Uranyum(VI) katyonunun ekstraksiyonu için kullanılan amino türevli MIL-101 MOF yapıları (Li ve ark., 2016).

Yang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada karboksil gruplarıyla fonksiyonel hale getirilmiş grafen oksit ve UiO-66 MOF yapısından oluşmuş kompozit malzeme sentezlenerek TEM, XRD ve FTIR gibi spektroskopik analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen GO-COOH/UiO-66 kompozit malzemesi, sulu ortamda U (VI)'nın uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Sonuçlar; söz konusu kompozit malzemenin ppb ve ppm seviyelerinde, pH=8'de uranyum katyonunun sudan uzaklaştırılmasında 1002 mg/g gibi oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir (Yang ve ark., 2017).

Ticari olarak en ekonomik MOF yapılarından biri olarak kabul edilen MOF-74, bir çalışmada sentezlenip karakterize edildikten sonra merkez metal atomu olan

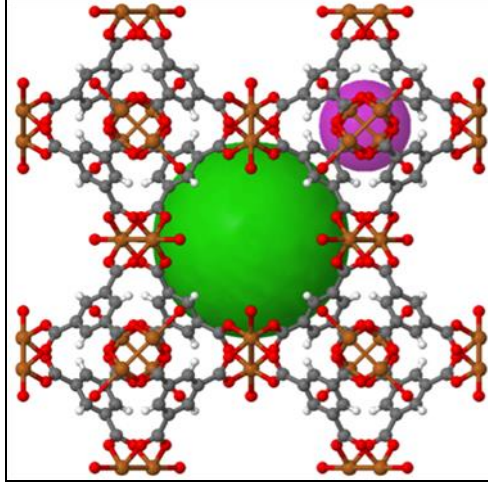
çinkonun doymamış bölgelerine kumarin gruplarının aşılması ile fonksiyonel bir MOF-74 yapısı elde edilmiştir. Elde edilen kumarin modifiye Zn-MOF-74 malzemesinin pH=4'te uranyumun sudan uzaklaştırılmasında 360 mg/g gibi oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmüştür (Zhang ve ark., 2016).

Yine yapılan bir çalışmada amin gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş üç farklı MIL-101 MOF yapısı, U (VI) katyonu için adsorbent malzeme olarak kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış olan MOF yapılar; XRD, FTIR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM ve TGA gibi yöntemlerle yapısal ve morfolojik olarak tanımlandıktan sonra U (VI) adsorpsiyonunda; MIL-101-DETA > MIL-101-EDA > MIL-101-NH₂ > MIL-101 sırasıyla adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir. Özellikle pH=5.5'te MIL-101-DETA yapısı 350 mg/g gibi oldukça yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Bai ve ark., 2015).

Çubuk yapılı ve MOF-5 olarak adlandırılan nano malzeme solvotermal yöntem ile hazırlanmış ve radyoaktif atık sulardan U (VI) uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 237 mg/g olarak tespit edilmiştir (Wu ve ark., 2018).

MOF yapıların kalsine edilmesiyle elde edilen yeni fonksiyonel malzemeler de, radyoaktif çekirdeklerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bunlardan birinde MIL-53(Al) MOF yapısının kalsine edilmesiyle elde edilen yeni gözenekli metal oksit (P-Al₂O₃); U(VI) ve Eu(III)'ün sulu ortamda güçlü yüzey kompleksleri şeklinde ve oldukça kısa sürede uzaklaştığını göstermiştir (Huang ve ark., 2018).

Bir diğer çalışmada solvotermal teknik ile hazırlanan ve bakır atomlarının tetrakarboksilat birimlerindeki oksijen atomlarına bağlandığı mezo gözenek yapılı HKUST-1 kodlu MOF yapı (Şekil 1.14) uranil adsorpsiyonunda adsorbent malzeme olarak kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada detaylı kinetik ve termodinamik parametreler incelenmiş ve adsorpsiyon için kinetik model belirlenmiştir (Feng ve ark., 2013).



Şekil 1.14. HKUST-1'in yapısı (<https://www.chemtube3d.com/mof-hkust-1-2/>).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

2.1.1. Kimyasallar

5-Amino-izoftalik asit dimetil ester ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{-1,3-(CO}_2\text{CH}_3)_2$), hidrojen bromür (HBr), sodyum nitrit (NaNO_2), bakır (I) bromür (CuBr), etil asetat ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), magnezyum sülfat (MgSO_4), *bis*(pinacolato)diboran ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{O}_4$), potasyum asetat (CH_3COOK), [1,1'-*bis*(difenilfosfino)ferrosen]dikloropalladyum (II) ($\text{Pd(dppf)}_2\text{Cl}_2$), 1,4-dioksan ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), silika jel, petrol eteri, dötero kloroform (d-CHCl_3), dötero dimetilsülfoksit ($\text{d}_6\text{-DMSO}$), 2,5-dibromopirimidin ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2$), tetrakis(trifenilfosfin) palladyum (0) ($\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$), toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), potasyum hidroksit (KOH), hidroklorik asit (HCl), bakır (II) nitrat hemipentahidrat ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), dimetilformamit (DMF, $\text{HCON(CH}_3)_2$), asetonitril (MeCN, CH_3CN), 2,5-dibromopiridin ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2$), potasyum karbonat (K_2CO_3), *bis*(trifenilfosfin)palladyum(II) diklorür ($\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), sodyum hidroksit (NaOH), uranil asetat ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve asetik asit (CH_3COOH) Sigma-Aldrich® ve Across firmalarından ticari olarak temin edildi ve çözücüler hariç tüm kimyasallar herhangi bir ön saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Çözücülerin kurutulması işlemi benzofenon varlığında metalik sodyum içerisinde kaynatılmak suretiyle gerçekleştirildi. Deiyonize su, su saflaştırma sistemi kullanılarak distillendi (Milli-Q Water Purification System). Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler ve magnetik balıklar kullanılmadan önce aseton ve saf su ile yıkandı ve 323 K sıcaklıktaki fırında kurutuldu.

2.1.2. Cihazlar

Temel labaratuvar çalışmaları için kullanılan ve bölümümüzde bulunan cihaz ve ekipmanlar;

- VWR Dry Line marka etüv
- CLS Scientific Vacuum Drying Ovens marka vakumlu etüv
- Heidolph MR 3004 Safety marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar

- Argon vakum sistemi
- IKA RO 5 marka çoklu karıştırıcı
- Human RO 180 marka deiyonize su cihazı

UTSA-76 MOF yapısı ve ara basamaklarda kullanılan organik bileşiklerin karakterize edilmesi amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

FT-IR analizi, Van YYÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda;

- Bio-Rad-Win-IR spectrophotometer

TEM analizleri, ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda;

- JEOL JEM-200CX

SEM, SEM/EDX analizleri, Van YYÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda;

- Zeiss Sigma 300

XRD analizi, ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda;

- Bruker AXS D8-Advanced diffractometer

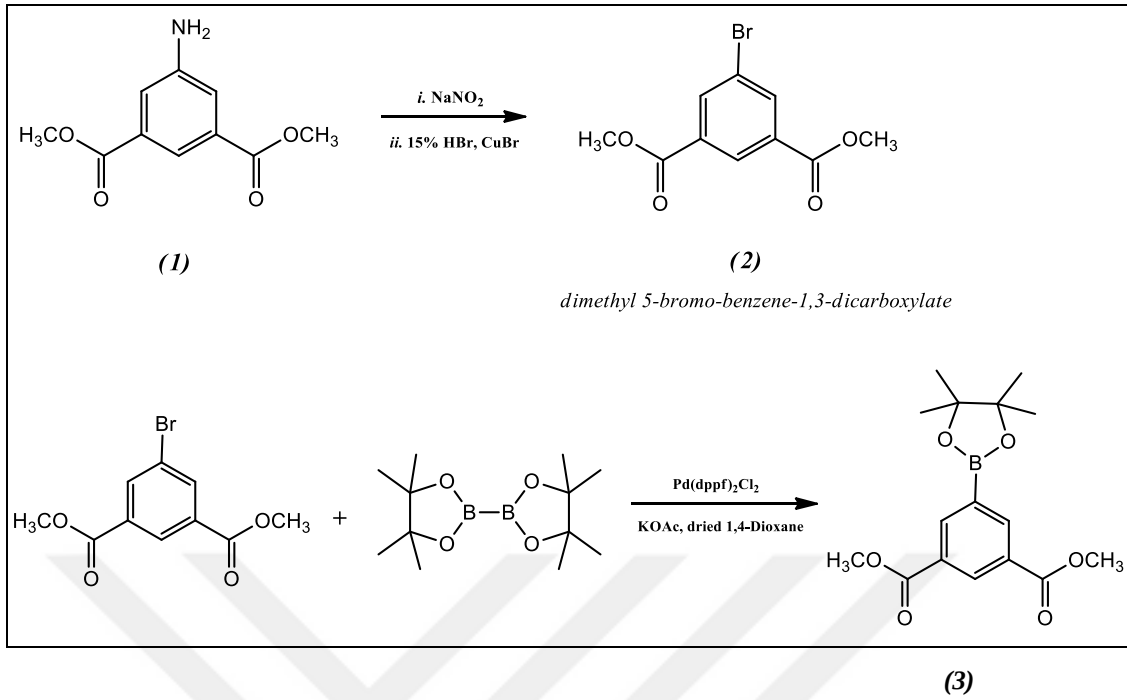
NMR analizi, Van YYÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda;

- Agilent 400 MHz

2.2. Yöntem

2.2.1. Adsorbent olarak kullanılan UTSA-76 MOF yapısının sentezi

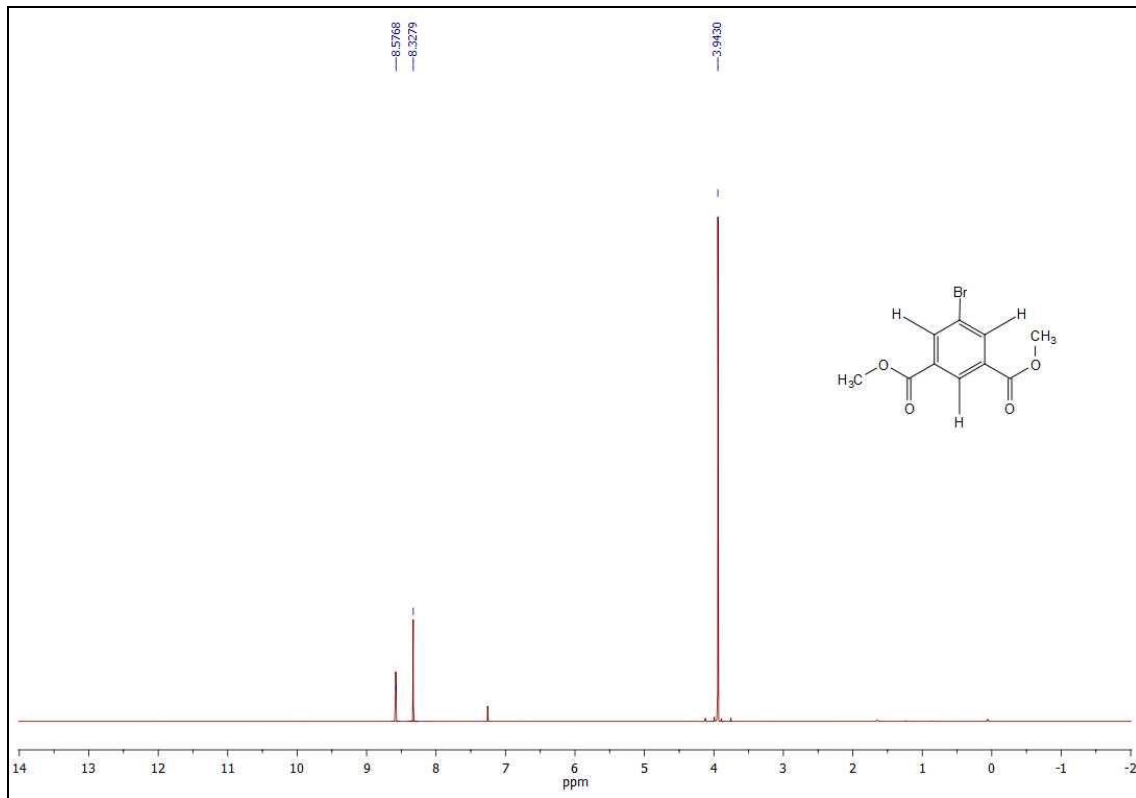
Tez çalışmasında adsorbent malzeme olarak kullanılan ve Lewis bazik gruplar içeren UTSA-76 kodlu MOF yapısını hazırlamak için, öncelikli olarak sentezde organik bağlayıcı (organic linker) ligand olarak kullanılan H₄L (5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizofthalik asit) organik molekülünün sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, organik bağlayıcı ligandın sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan 5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)izofthalat (**3**) molekülü, aşağıda verilen şemaya (Şekil 2.1) göre kademeli tepkimelerle hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.



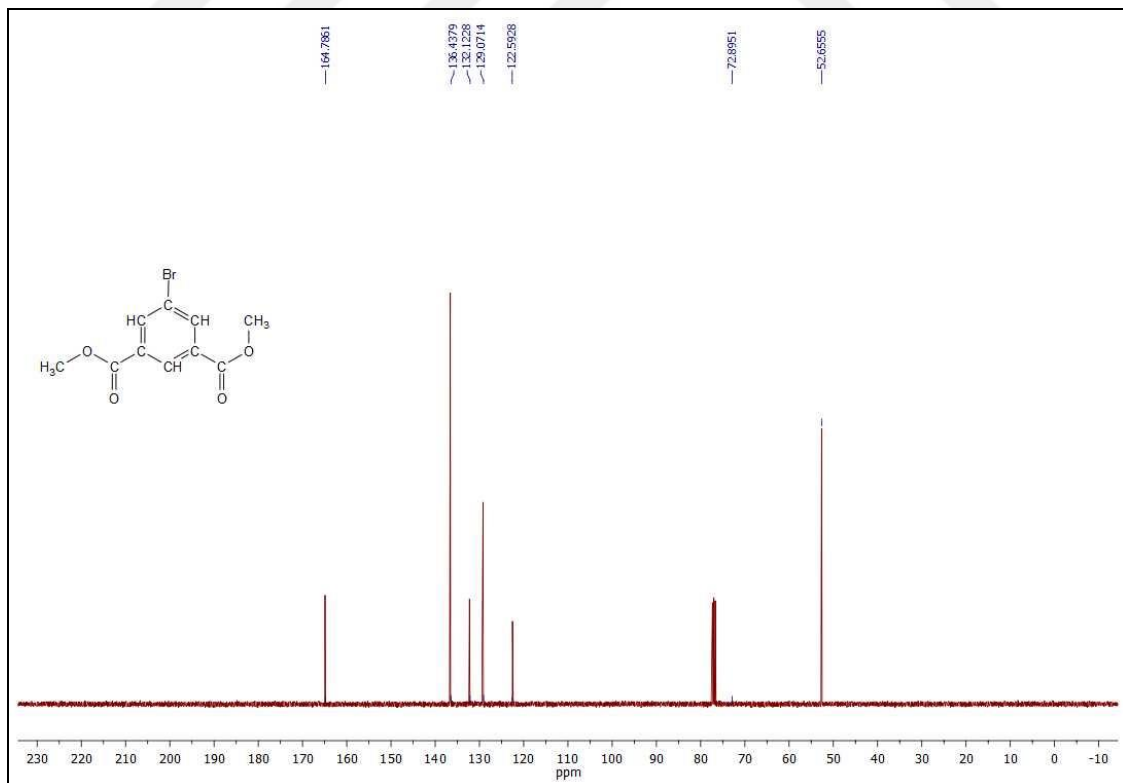
Şekil 2.1. 5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)izoftalat **(3)** molekülünün sentez protokolü.

Sentez protokolüne göre, 10 gr 5-amino-izoftalik asit dimetil ester **(1)** 225 mL % 15'lik HBr içerisinde çözüldü ve çözünmeyen kısımlar filtre edilerek ayrıldıktan sonra yaklaşık 5 °C'ye soğutulan kriyostatlı sisteme yerleştirildi. Tepkime kabına önceden hazırlanan 2.5 M sodyum nitrit (NaNO₂) çözeltisi damla damla ilave edilerek diazonyum bileşiği sentezlenmiş oldu. Hazırlanmış olan bu diazonyum bileşiği, 9.8 g CuBr ve 90 mL %15'lik HBr içeren çözeltiye yine 5 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta yavaş yavaş eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra tepkime kabı oda sıcaklığına alınarak yaklaşık 2 saat yüksek devirde karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkime kabına etilasetat eklenerek (250-300 mL) organik kısım ekstrakte edildi. Etilasetat fazı MgSO₄ ile muamele edilerek kurutuldu. MgSO₄ süzülerek ortamdan ayrıldıktan sonra vakum evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ürün (dimetil 5-bromo-benzen-1,3-dikarboksilat, **2**) TLC işleminin ardından kolon uygulanarak saflaştırıldı.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.94 (s, 6 H), 8.33 (d, 2H), 8.58 (s, 1H) ppm;
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.79, 136.44, 132.12, 129.07, 122.59, 72.89, 52.66 ppm (Chen ve ark., 2010).

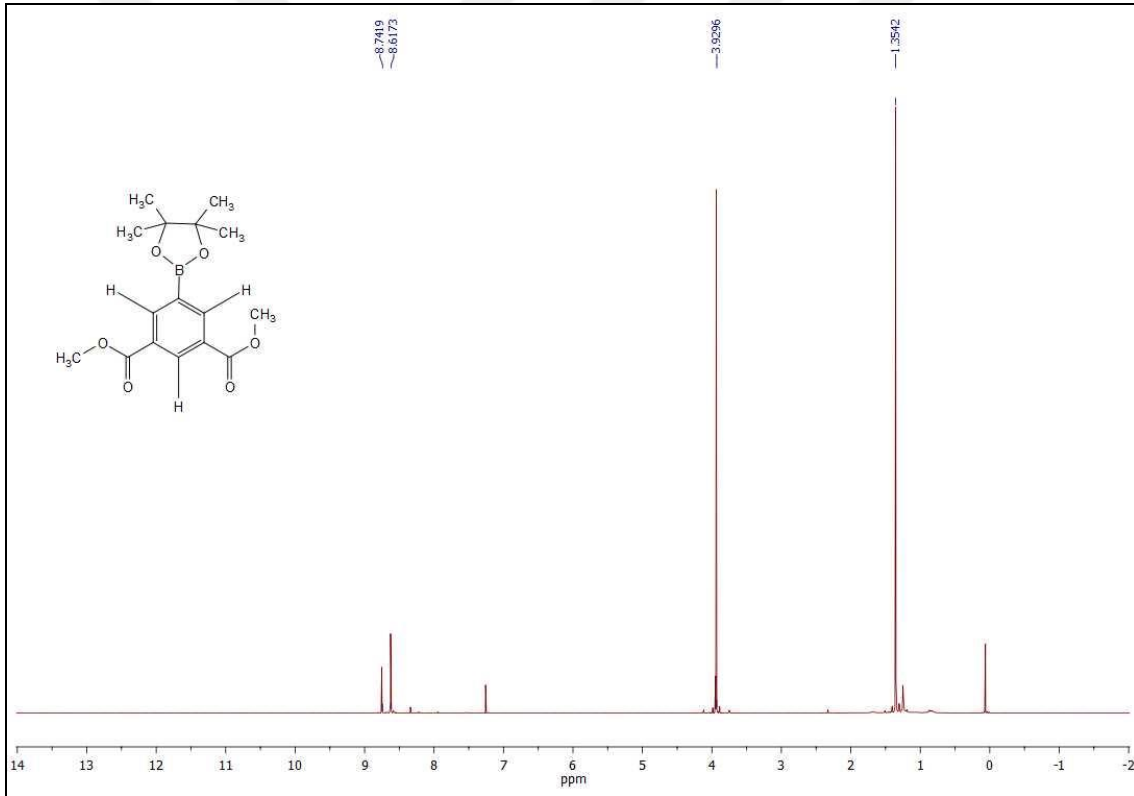


Şekil 2.2. Dimetil-5-bromo-benzen-dikarboksilat (2) molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

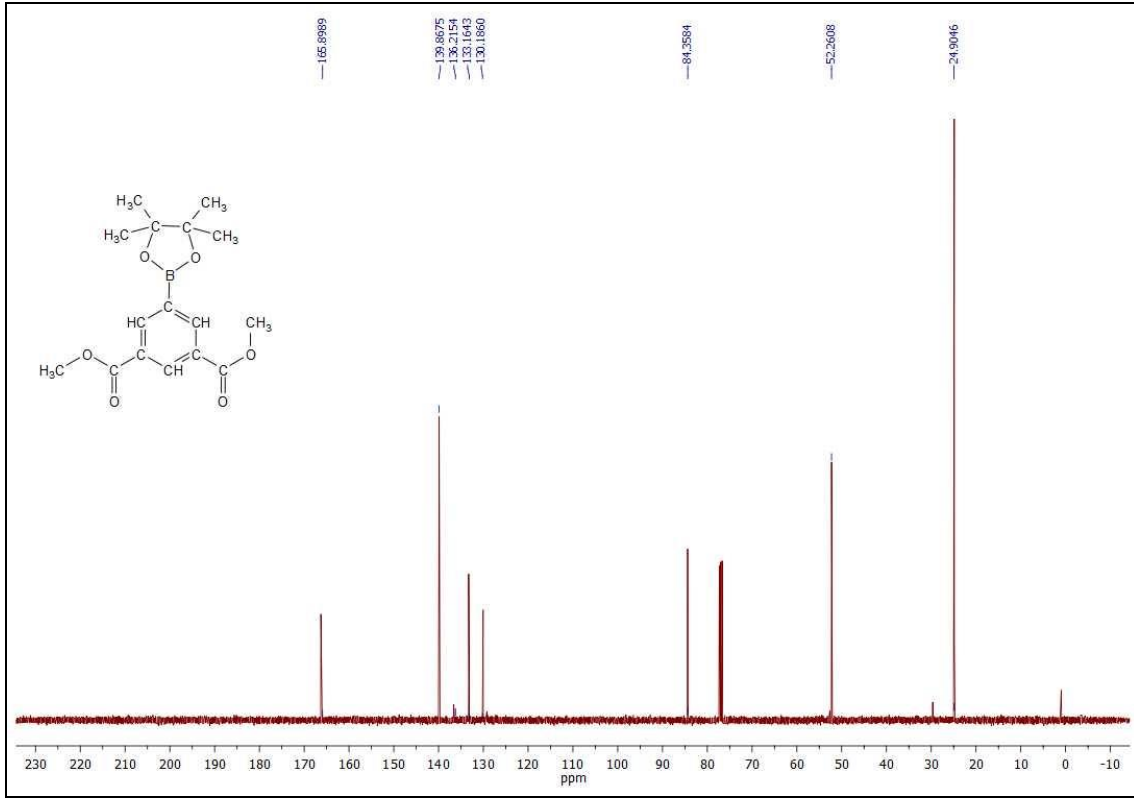


Şekil 2.3. Dimetil-5-bromo-benzen-dikarboksilat (2) molekülünün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

Şekil 2.4'te verilen ikinci tepkime, dimetil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)izoftalat (**3**) molekülünün sentezini göstermektedir. Buna göre; **2** (2.7 g, 9.9 mmol), bis(pinakolato)diboran (3.0 g, 11.8 mmol), potasyum asetat (KoAc, 2.8 g, 28.6 mmol), Pd(dppf)₂Cl₂ (0.1 g, 0.14 mmol) ve önceden kurutulmuş 1,4-dioksan (20 mL) karışımı 100 °C sıcaklıkta bir gece kaynatıldıktan sonra etilasetat ile ekstrakte edildi (~100 mL). Organik kısım, Na₂SO₃ veya MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücü vakum evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silika jel, etilasetat/petrol eteri). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (m, 12 H), 3.93 (s, 6 H), 8.62 (d, 2 H), 8.74 (s, 1H) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.89, 139.87, 136.22, 133.16, 130.19, 84.36, 52.26, 24.90 ppm (Chen ve ark., 2010).

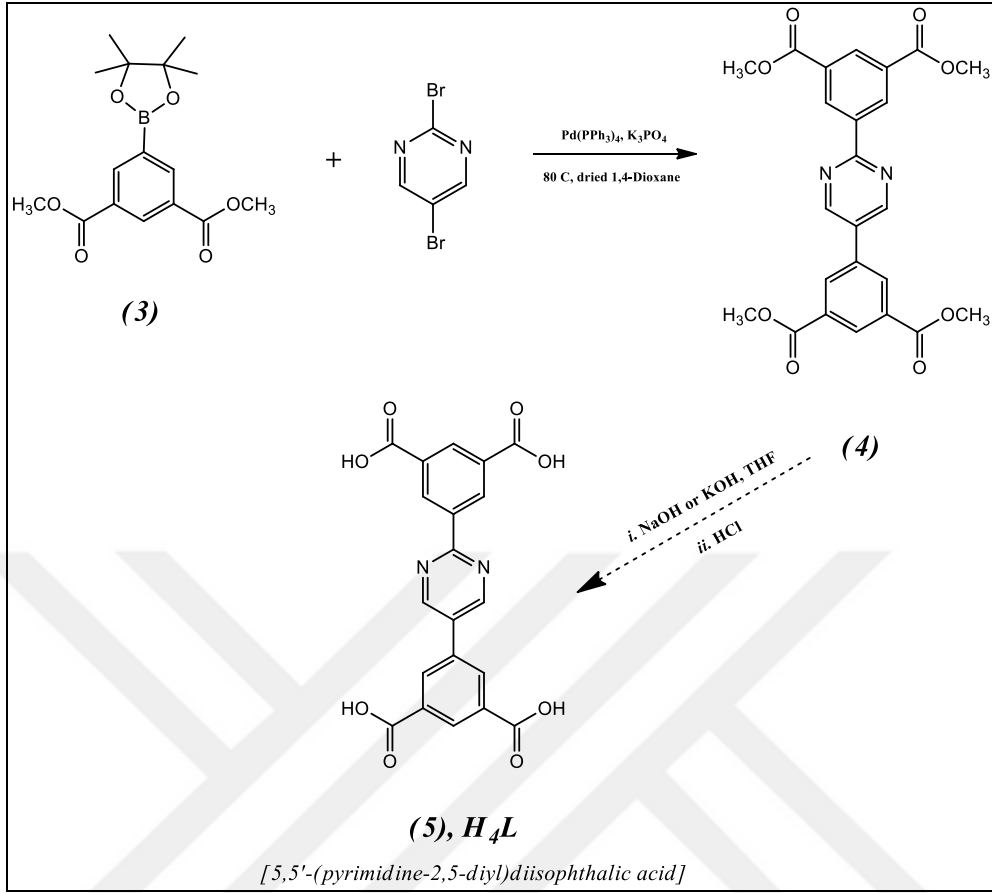


Şekil 2.4. Dimetil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) izoftalat (**3**) molekülünün ¹H-NMR spektrumu.

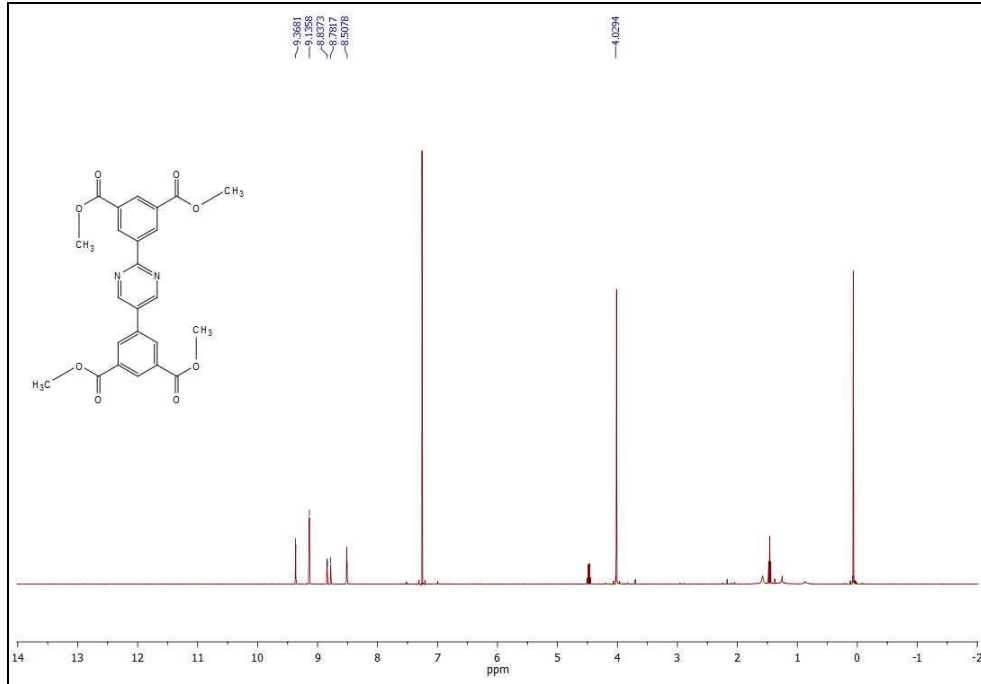


Şekil 2.5. Dimetil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)izoftalat (3) molekülünün ¹³C-NMR spektrumu.

UTSA-76 MOF yapısının sentezinde kullanılacak olan H₄L (5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalik asit) organik bağlayıcı molekülün sentezi; aşağıda şematize edilen (Şekil 2.6) bir dizi kimyasal tepkimeyle gerçekleştirildi. İki aşamalı gerçekleşen aşağıdaki tepkimelerin birinci aşamasına göre; 2,5-dibromopirimidin (1.18 g, 5 mmol), 5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) izoftalat (3.52 g, 11 mmol), K₃PO₄ (2.55g, 12 mmol) ve *tetrakis*(trifenilfosfino) palladyum(0) (0.3 g, 0.26 mmol) N₂ atmosferi altında kuru 1,4-dioksan (80 mL) içinde çözündü. Elde edilen karışım 80 °C sıcaklıkta 2 gün boyunca karıştırıldı. Çöken katı süzülerek ayrıldı ve 1,4-dioksan ile birkaç kez yıkandıktan sonra tolüende kristallendirildi. Ürüne (tetrametil-5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalat, **4**) ait verim: 56% (1.3 g). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 9.37 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.84 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.51 (s, 2H), 4.03 (s, 12H) ppm (Chen ve ark., 2010).

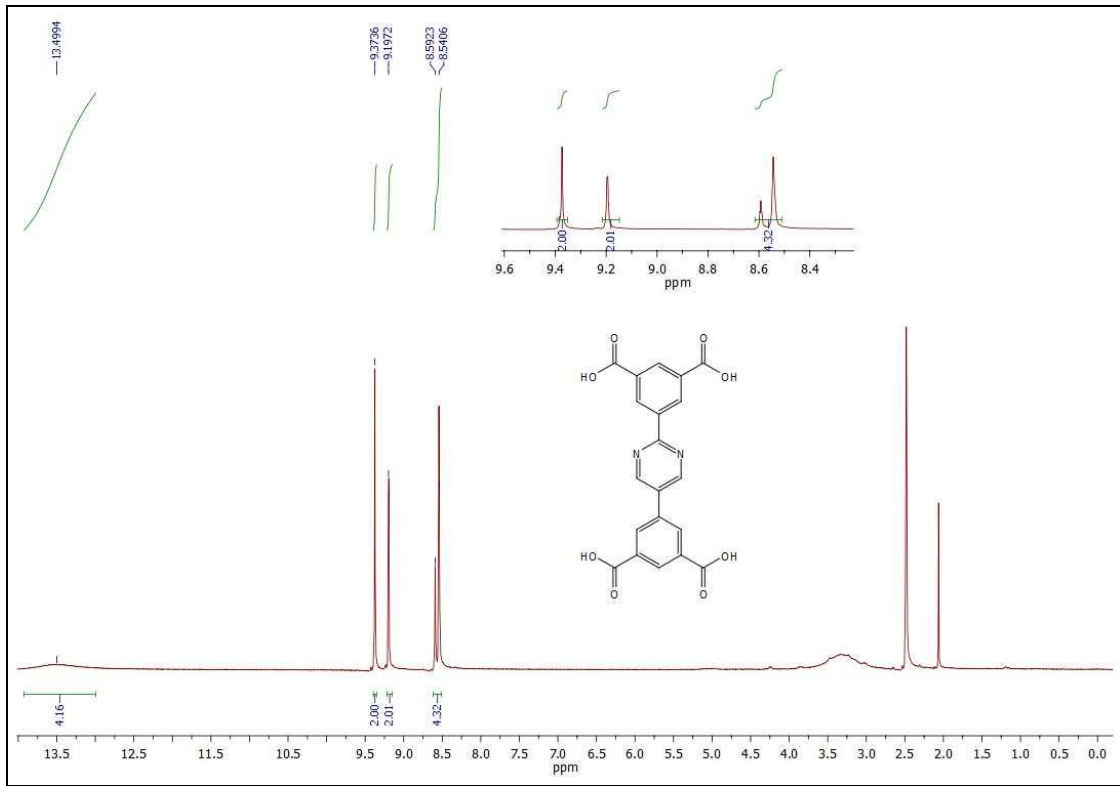


Şekil 2.6. 5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalik asit (5) molekülünün sentez protokolü.



Şekil 2.7. Tetrametil-5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalat (4) molekülünün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

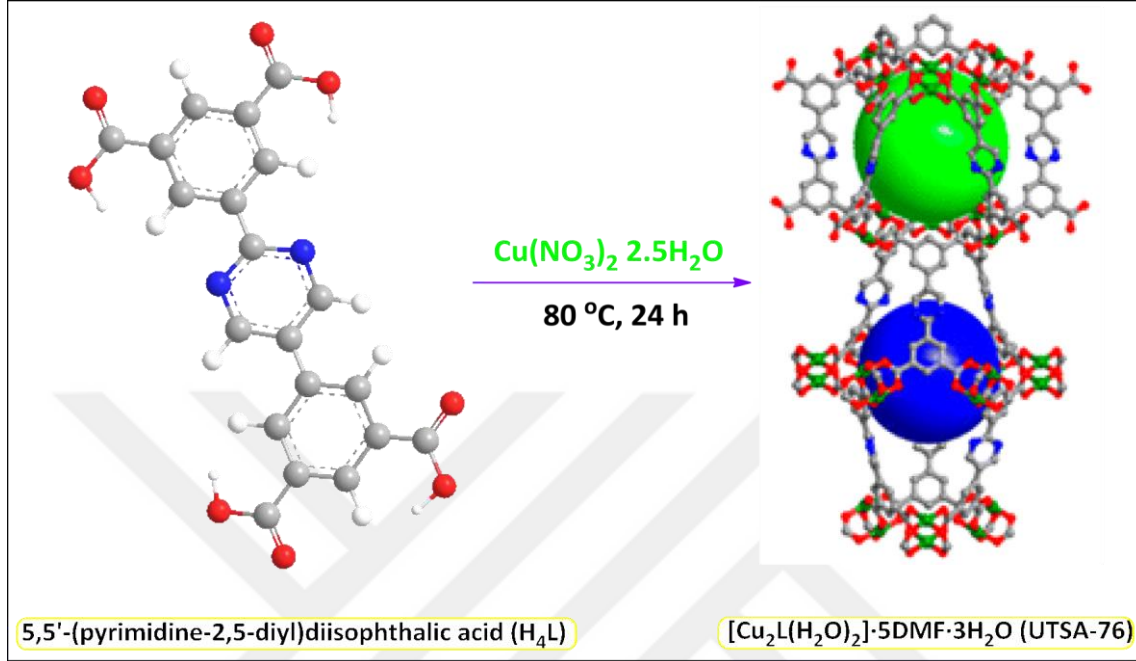
Tepkimenin ikinci aşamasına göre, tetrametil 5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalat (1.3 g, 2.8 mmol, 4) 50 mL THF içine alınarak 2 M KOH sulu çözeltisinden 75 mL eklendi. Karışım bir gece açık hale gelene kadar reflaks edildi. Ardından THF uzaklaştırıldı ve tepkime kabına HCl çözeltisi eklenerek çözeltinin pH değeri 2'ye getirildi. Son olarak elde edilen katı ürün süzülerek ayrıldı, birkaç kez saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Beyaz renkli toz ürüne (5,5'-(pirimidin-2,5-diil)diizoftalik asit, **H₄L**, **5**) ait verim: 1.08 g (%95). ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO, ppm): δ = 13.49 (s, 4H), 9.37 (s, 2H), 9.19 (s, 2H), 8.59 (s, 2H), 8.54 ppm.



Şekil 2.8. 5,5'-(Pirimidin-2,5-diil)diizoftalik asit (**5**) molekülünün ¹H-NMR spektrumu.

UTSA-76 sentezi için; organik bağlayıcı ligand, H₄L (15.0 mg, 0.037 mmol) ve Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (30.0 mg, 0.129 mmol) 8 mL çözücü karışımında (DMF/MeCN/H₂O, 6/1/1, v/v) çözüldükten sonra 20 mL hacimli bir kapaklı vial içine alındı. Daha sonra bu karışım üzerine 50 µL %37'lik HCl eklendi ve vial ağzı kapatılarak daha önceden sıcaklığı 80 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü ve birkaç kez DMF ile yıkandıktan

sonra $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip UTSA-76 MOF yapısı sentezlenmiş oldu (Li ve ark., 2015) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. UTSA-76 MOF yapısının genel sentez şeması.

2.2.2. Lewis bazık yapılı UTSA-76 MOF yapısının sulu çözeltilerden U (VI) giderimindeki adsorpsiyon etkinliklerinin test edilmesi

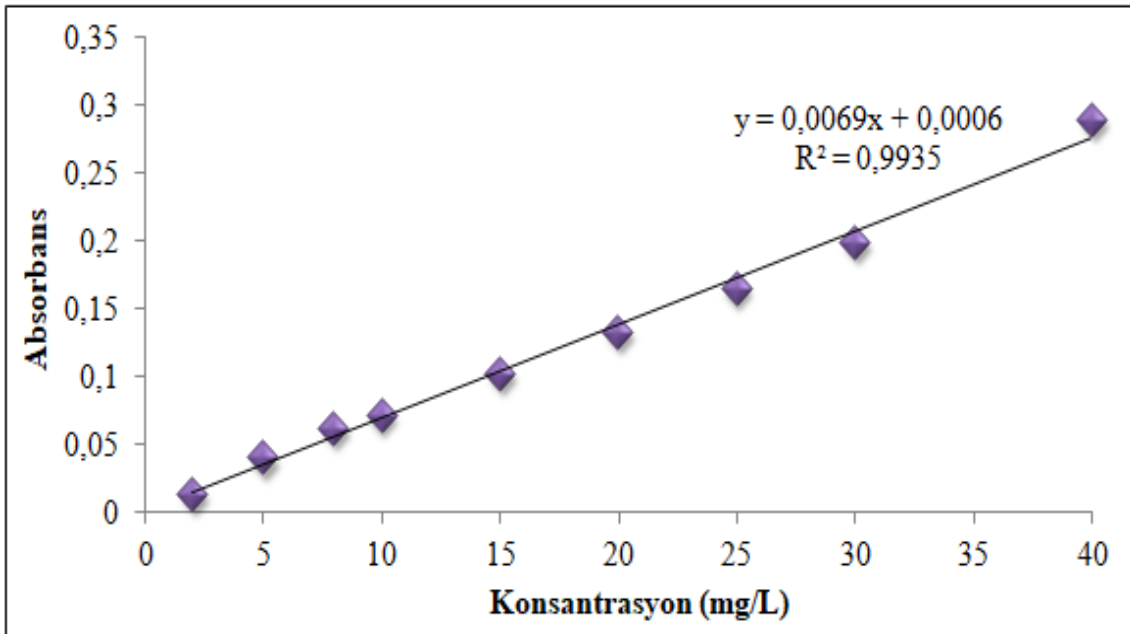
Adsorpsiyon çalışmaları kesikli yöntem (batch method) kullanılarak yürütüldü. Adsorpsiyon çalışmalarında çoklu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı. Sıcaklık, pH, karıştırma süresi ve çözelti derişimi parametrelerinin değişimi izlenerek sentezlenen MOF yapısının uranyum (VI) iyonunu adsorplama performansı değerlendirildi. Uranyumun adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin pH ayarlamaları, asetik asit (CH_3COOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak yapıldı. Standart olarak, uranil asetat ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzunun 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlandı. Adsorpsiyon işlemlerinde; 50 mL'lik erlenlerde sabit hacimde, istenilen derişim ve pH'ye ayarlanmış çözeltiler üzerine 200 μm partikül boyutunda hazırlanmış adsorbent örneğinden ilave edilerek istenilen sıcaklığa ayarlanmış bir manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla belirli karıştırma hızında ve sürede karıştırıldı. Bu sürenin sonunda adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği çözeltiler alınarak filtre kağıdıyla süzme işlemi yapıldı. Süzme işleminden sonra kalan çözeltideki uranyum derişimi Arsenazo-

III spektrofotometrik yöntemi kullanılarak UV spektrofotometresi ile belirlendi. Son çözeltide hesaplanan uranyum derişimleri yardımıyla bulunan adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildi.

2.2.3. Arsenazo-III yöntemi ile spektrofotometrik uranyum tayini

Adsorpsiyon işlemi sonrası süzüntüden 0.2 mL alındı, 5 mL'lik balon jöjeye konuldu. 1 mL kloroasetik asit/sodyum asetat (pH 2.5) tamponu ve 0.1 mL %0.1'lik (A/A) Arsenazo-III reaktifi katıldı. Saf su ile 5 mL'ye tamamlandı. 10 dk beklerek spektrofotometrede 650 nm'de absorbansı ölçüldü (Arsenazo-III uranyumun spektrofotometrik olarak tayinine izin veren organik bir reaktiftir. Uranyum ile kırmızı renkli kompleks oluşturur. Maksimum adsorpsiyon dalga boyu 650 nm'dir) (Kaynar, 2011).

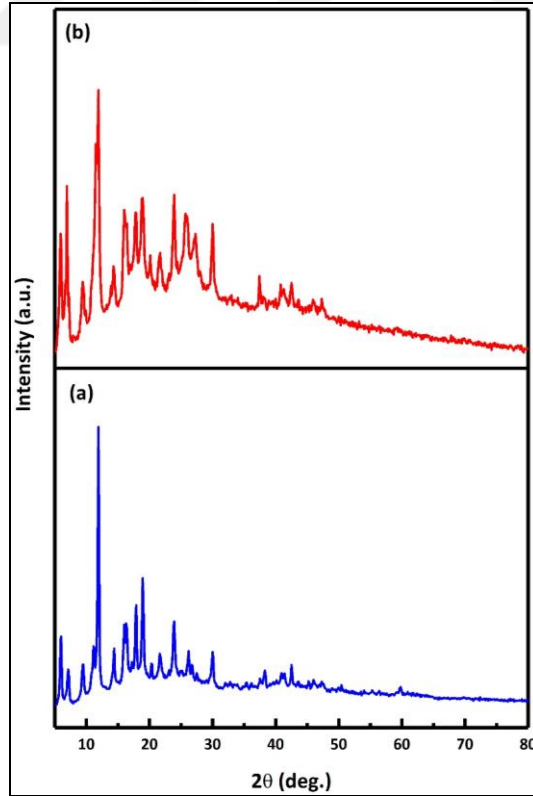
Derişim-adsorbans grafiğini oluşturmak amacıyla; farklı derişimlerde hazırlanan her bir uranyum çözeltisi için yukarıdaki işlem tekrarlanarak 650 nm'de adsorbans değerleri okundu. Uranyum için bulunan adsorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek Şekil 2.10'da verilen kalibrasyon değişim grafiği elde edildi. Uranyum için hazırlanan bu grafikten yararlanılarak adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığı anda sulu çözeltide kalan uranyum derişimi hesaplandı.



Şekil 2.10. Arsenazo-III yöntemi için kalibrasyon grafiği.

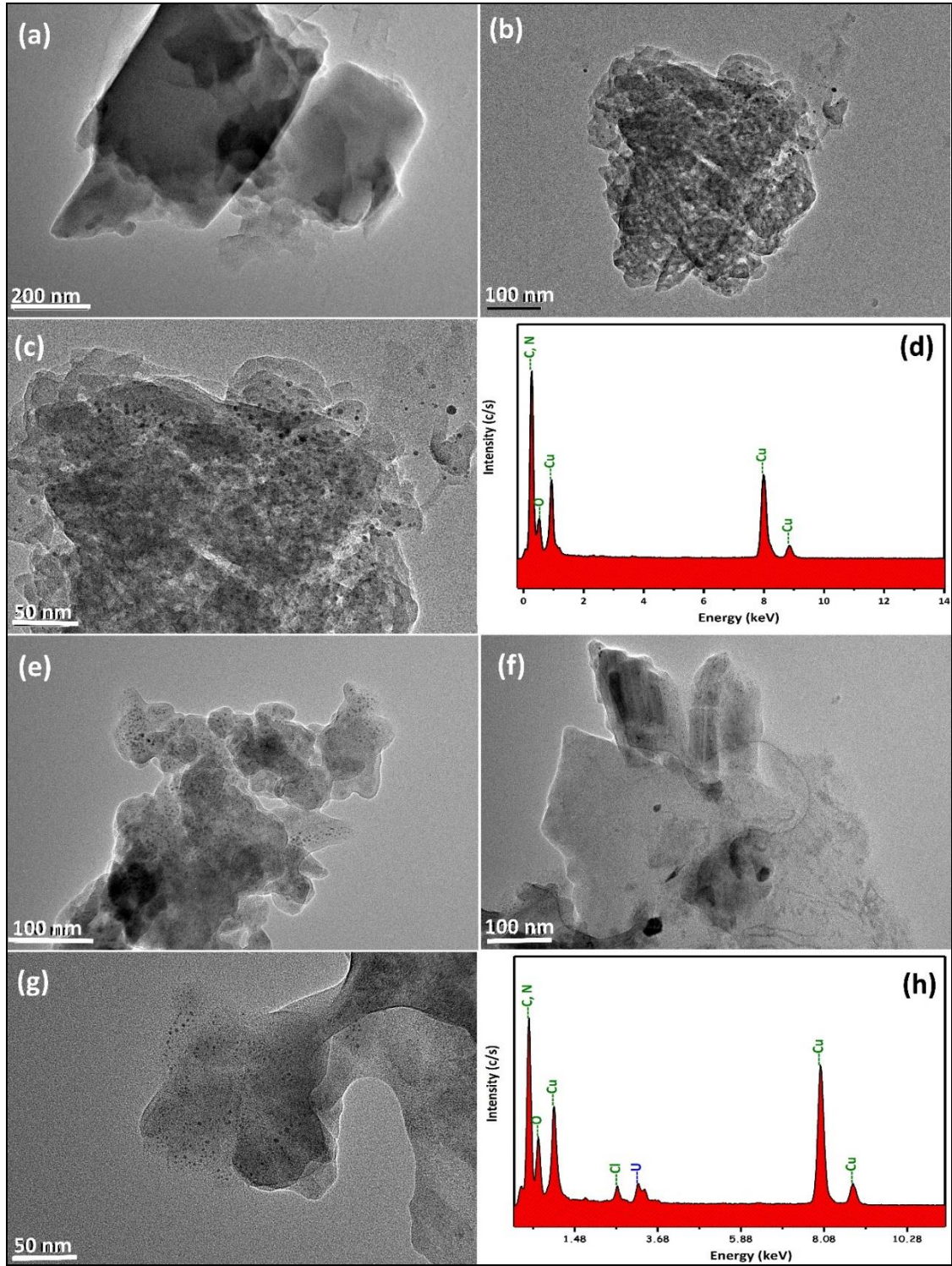
3. BULGULAR

Tez çalışmasında UTSA-76 MOF yapısının sentezinde ligand olarak kullanılan H₄L, Suzuki çapraz bağlanma tepkimeleri yoluyla sentezlenmiştir. Ligandın sentezine ilişkin detaylı sentez protokolleri ile karakterizasyon spektrumları (¹H ve ¹³C-NMR) önceki bölümde verilmiştir. Çalışmada, U (VI) iyonunun sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla adsorbent olarak kullanılan UTSA-76 MOF yapısı, P-XRD, TEM, TEM-EDX, SEM ve SEM-EDX haritalama teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 3.1, adsorpsiyon işleminden önce ve sonra UTSA-76 MOF yapısının $2\theta = 5-80^\circ$ aralığında alınan P-XRD desenlerini göstermektedir. UTSA-76 MOF yapısının geniş açılı P-XRD deseninden anlaşıldığı üzere adsorpsiyon öncesi karakteristik Bragg piklerinin (Chen ve ark., 2010; Li ve ark., 2014), adsorpsiyon işlemi sonrasında da herhangi bir değişime uğramadığı görülmüştür. Bu durum UTSA-76 MOF yapısının kristal yapısını koruduğunun önemli bir kanıtı olarak değerlendirilmektedir.



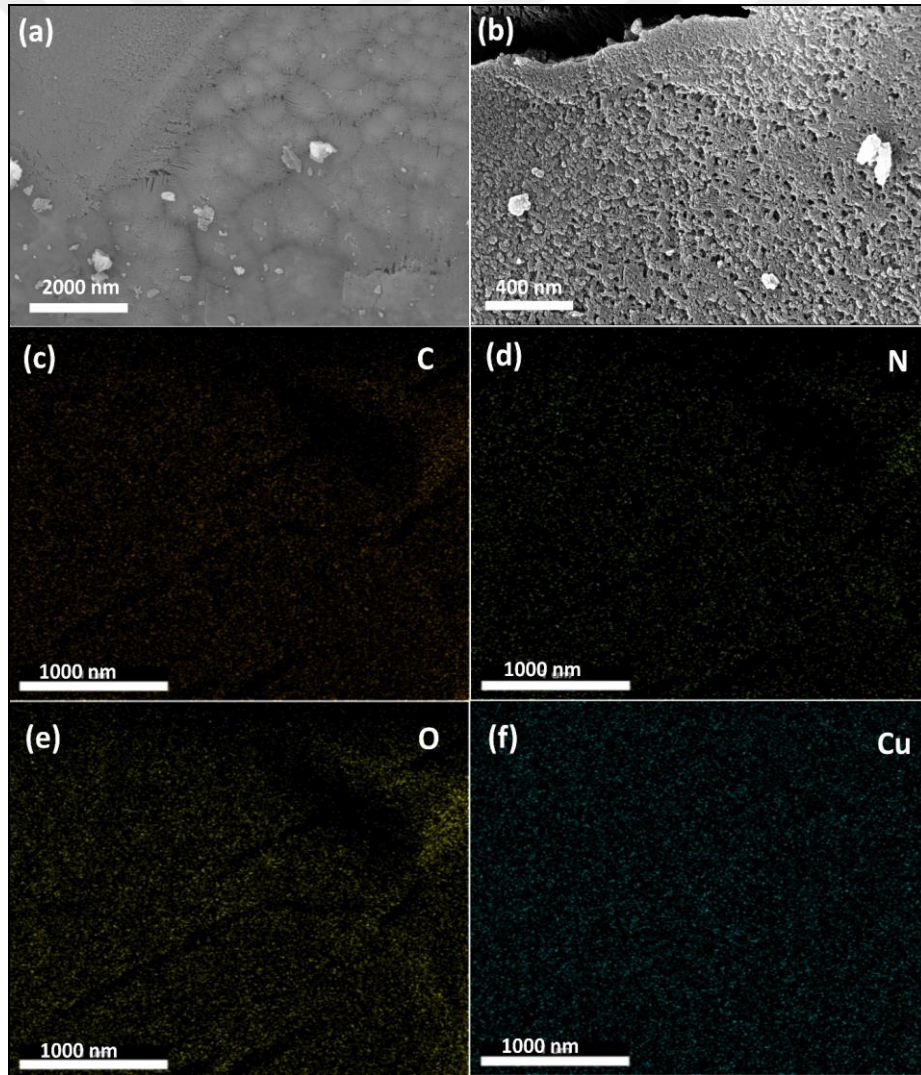
Şekil 3.1. Sulu ortamdan U (VI) iyonunun adsorpsiyon işleminden önce (a) ve sonra (b) UTSA-76 MOF yapısının $2\theta = 5-80^\circ$ aralığında alınan P-XRD desenleri.

Şekil 3.2 (a-c), UTSA-76 MOF yapısının adsorbent olarak kullanılmadan önce sırasıyla 200, 100 ve 50 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3.2 (d) ise 100 nm ölçekli TEM görüntüsünün seçili bir bölgesinden alınan TEM-EDX spektrumunu göstermektedir. Spektrum, UTSA-76 MOF yapısını oluşturan Cu, C, O ve N elementlerinin varlığını ortaya koymaktadır. Diğer taraftan, Şekil 3.2 (e-g), adsorbent olarak UTSA-76 MOF yapısı kullanıldıktan sonra sırasıyla 100 ve 50 nm ölçekli TEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3.2 (h)'de verilen ve 50 nm ölçekli TEM görüntüsünün seçilen bir bölgesinden alınan TEM-EDX spektrumu ise uranyum elementinin yanı sıra UTSA-76 MOF yapısında bulunan Cu, C, O ve N elementlerinin varlığını açık olarak göstermektedir. Bu durum, UTSA-76 yapısına uranyum adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin önemli bir kanıtı olarak kabul edilmektedir.

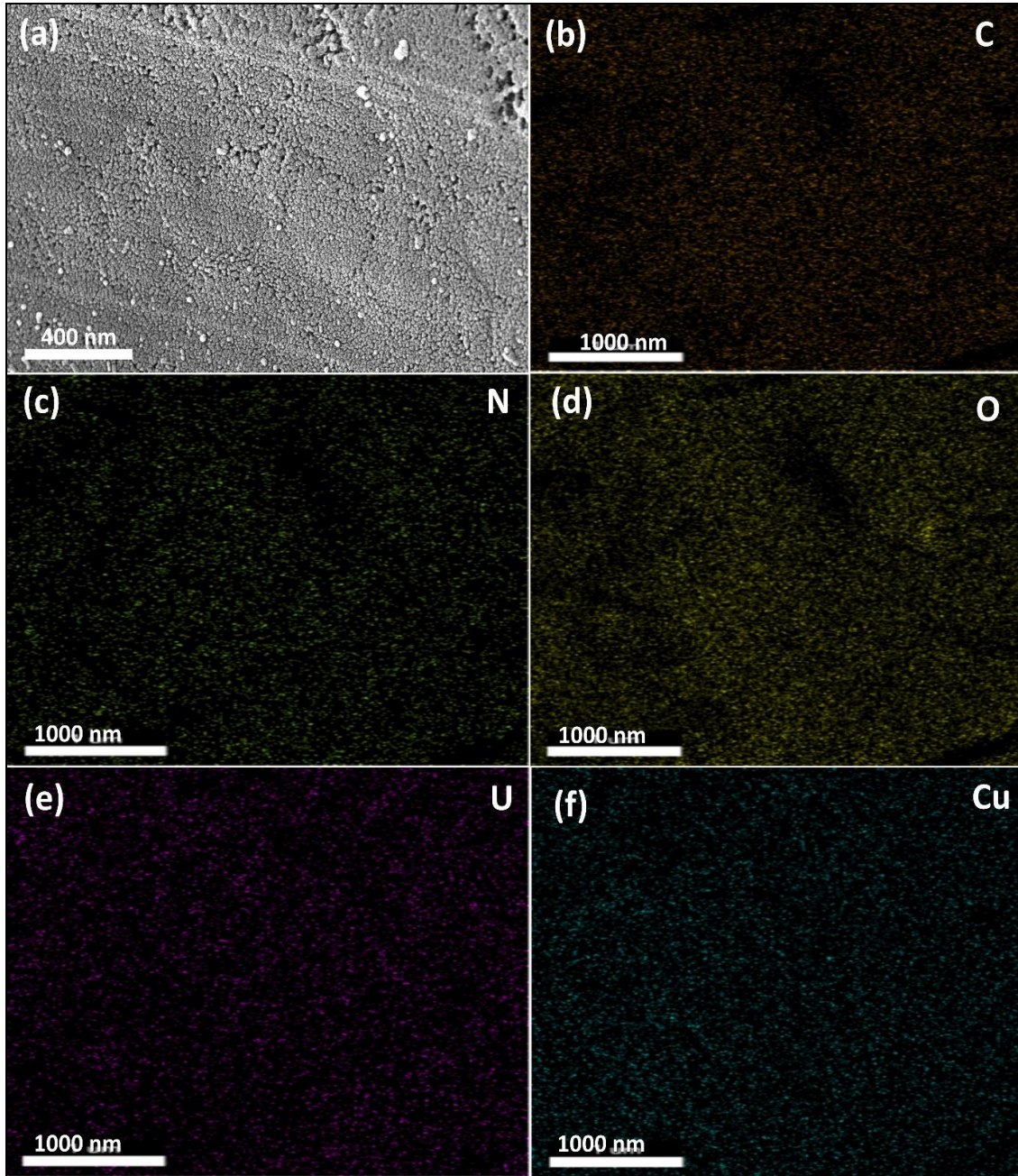


Şekil 3.2. (a-c) Farklı ölçeklerde alınmış UTSA-76 MOF yapısının adsorpsiyon öncesi TEM görüntüleri, (d) Seçilen bölgeden alınmış TEM-EDX spektrumu, (e-g) UTSA-76 MOF yapısının adsorpsiyon sonrası farklı ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri ve (h) seçilen bölgeden alınmış TEM-EDX spektrumu.

UTSA-76 MOF yapısının adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki morfolojileri ayrıca alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.3 ve 3.4, sırasıyla adsorpsiyon işleminden önce ve sonra, UTSA-76 MOF yapısının farklı ölçekteki SEM görüntülerini ve EDX haritalamalarını göstermektedir. Şekil 3.3 (c-f), UTSA-76'nın SEM görüntülerinde seçilen bir bölgede C, N, O ve Cu elementlerinin varlığını teyit etmektedir. Bununla birlikte, Şekil 3.4 (b-f)'de verilen ve adsorpsiyon işlemi sonrasında izole edilen malzemeye ait EDX haritalama görüntüleri, UTSA-76'nın yapısında yer alan C, N, O ve Cu elementlerinin yanısıra uranyum elementini göstermektedir. Bu da adsorpsiyon işleminin başarılı bir biçimde gerçekleştiğinin diğer önemli bir kanıtı olarak değerlendirilmektedir.



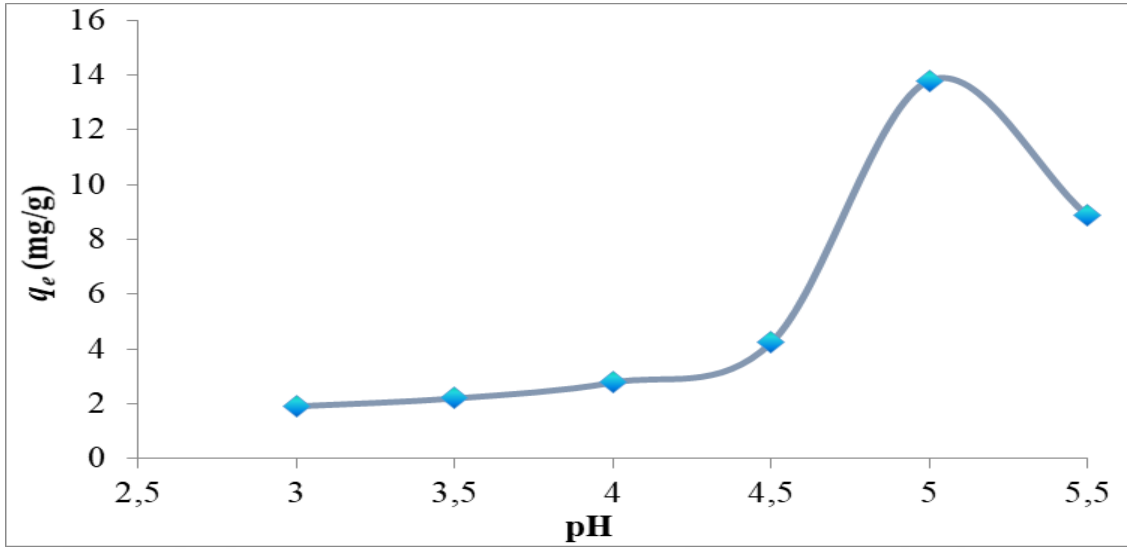
Şekil 3.3. (a-b) UTSA-76'nın SEM görüntüleri, (c-f) karşılık gelen elementel haritalama görüntüleri: (c) C, (d) N, (e) O ve (f) Cu elementleri.



Şekil 3.4. (a) adsorpsiyon işleminin sonunda izole edilmiş malzemenin SEM görüntüsü, (b-f) karşılık gelen elementel haritalama görüntüleri: (b) C, (c) N, (d) O, (e) U ve (f) Cu elementleri.

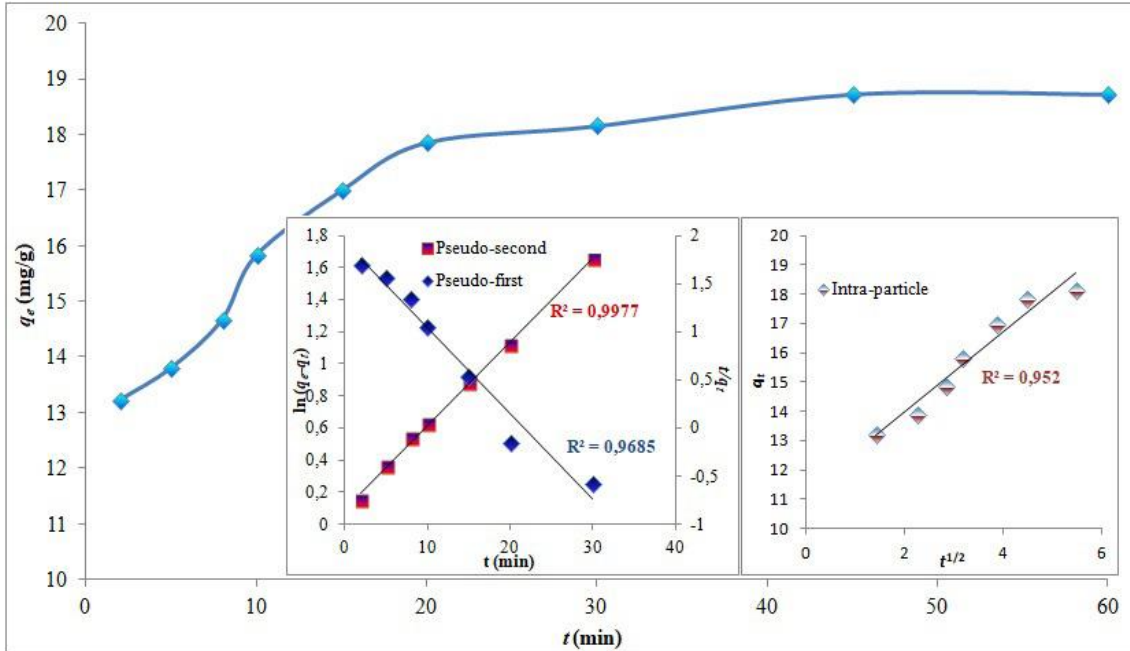
Hazırlanıp karakterize edilen UTSA-76 MOF yapısı adsorbent olarak sulu çözeltilerden U(VI) iyonunun giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Kesikli yöntemle yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon üzerine etki eden dört farklı parametre incelenmiştir. Bu parametreler; pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık etkisidir.

Adsorpsiyon işlemlerindeki pH değişimi; çözeltideki uranyum gibi radyonüklid iyonlarının tayininde, bu iyonlarının çökmesinde ve adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonizasyonunda oldukça etkilidir. pH değişiminin etkisini değerlendirmek için, U (VI)'nın UTSA-76 üzerine adsorpsiyonu, 5 mg adsorbent/10 mL uranil çözeltisinin faz oranında 10 mg/L uranil çözeltisi derişiminde 3.0 ile 6.0 arasında değişen farklı pH'larda test edilmiştir. Dengede (q_e) adsorbe edilmiş uranyum miktarlarının artan pH değerleri ile arttığı ve pH 5.0'da maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği bulunmuştur. Farklı pH değerlerinde uranyum (VI) iyonlarının farklı kimyasal formlarda bulunabileceği bilinmektedir. H_3O^+ ve UO_2^{2+} arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle H_3O^+ ve UO_2^{2+} iyonlarının pH 1.0-4.0 arasında adsorpsiyonunda bir rekabet olduğu gözlenmiştir. UTSA-76 MOF yapısındaki serbest karboksilat iyonları öncelikle daha asidik bir ortamda hidronyum iyonları ile protonlanır, bu da uranil iyonlarının düşük adsorpsiyon kapasitesiyle sonuçlanır (Liu ve ark., 2019). pH arttıkça, hidronyum iyonlarının bağlandığı yüzey aktif bölgelerde deprotonasyon başlar ve uranilin $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)^{5+}$ gibi hidroksil katyonları oluşur. pH 4.0'ın üzerinde, elektrostatik itmenin azalması nedeniyle, pozitif yüklü uranil iyonları yüzey gruplarına bağlanır ve böylece adsorpsiyon kapasiteleri artar. pH alkalın (bazik bölge) değerlerine yükselir ve adsorpsiyon daha da azalırsa anyonik uranil kompleksleri, $UO_2(OH)_3^-$, $(UO_2)_3(OH)_7^-$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ ve $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ oluşur (Yin ve ark., 2018). Sonuç olarak, aşırı asidik veya bazik çözeltilerde, protonlama ve kompleksleşme nedeniyle U (VI) adsorpsiyonunun önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. UTSA-76 MOF yapısı için değişen pH değerlerine karşı hesaplanan adsorpsiyon verimlerine ait sonuçlar Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. U (VI) iyonunun UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi.

Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı optimum temas süresi, 2 ila 90 dakika arasındaki bir dizi deneyle belirlenmiştir. Bu deneylerde, pH (5.0), uranil derişimi (10 mg/L), sıcaklık (25 °C) ve adsorbent miktarı (0.005 g) sabit tutulmuştur. UTSA-76 üzerine yapılan uranil iyon adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon kapasitesinin zamanla arttığını ve adsorpsiyonun 45 dakikada dengeye ulaştığını göstermiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. UO_2^{2+} 'nin zamana bağlı adsorpsiyon kapasitesi ve pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik grafikleri, C_0 (U(VI)) = 10 mg/L, pH = 5.0, m/V = 0.005 g/10 mL.

Adsorpsiyon kinetiğinin yorumlanması pseudo birinci derece (Lagergren, 1898), pseudo ikinci derece (Ho ve McKay, 1999) ve partikül içi difüzyon (Weber ve Morris, 1963) kinetik modelleri kullanılarak yapılmıştır. Aşağıda verilen kinetik modellerin doğrusal matematiksel denklemlerine bağlı olarak çizilen grafikler, Şekil 3.6'da gösterilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + I \quad (5)$$

burada; q_e ve q_t , sırasıyla denge ve t zamanında (mg/g) adsorbe edilen radyonüklid miktarıdır. Hız sabitleri; pseudo birinci dereceden k_1 (1/dak), pseudo ikinci dereceden k_2 (g/mg.min) ve partikül içi difüzyon için K_{id} (mg/g.min^{1/2})'dir.

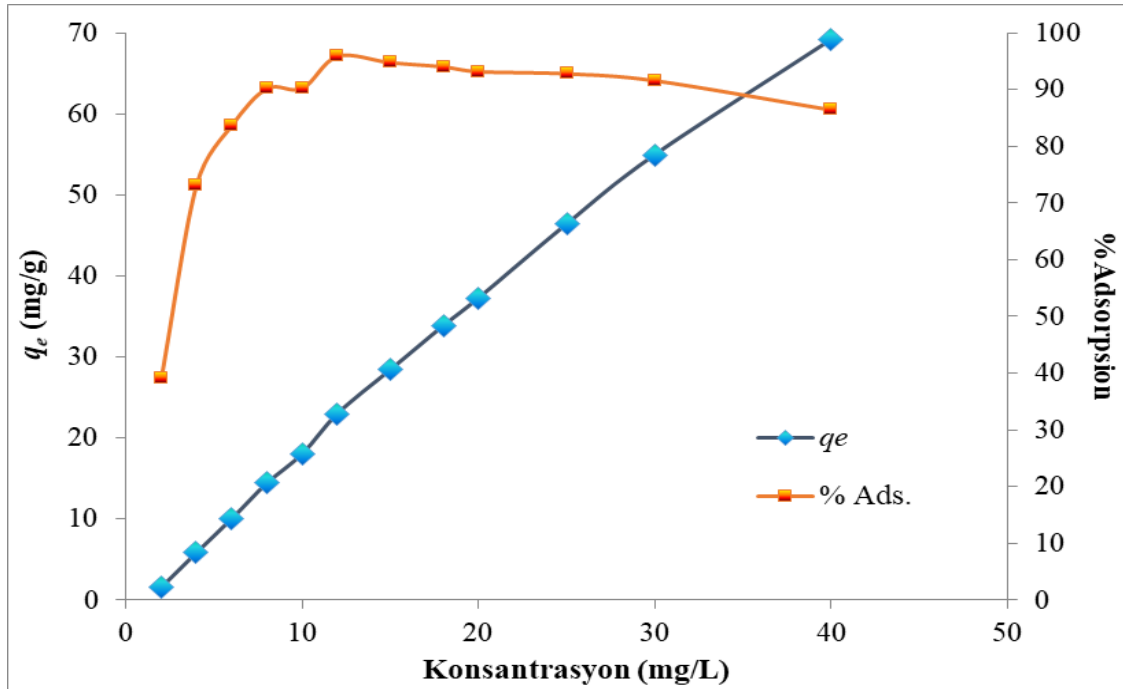
Çizelge 3.1'de verilen kinetik parametreler değerlendirildiğinde, UTSA-76'ya uranyum (VI) adsorpsiyonu için en uygun kinetik model, pseudo ikinci dereceden kinetik model gibi görünmektedir. Pseudo ikinci dereceden kinetik model düşük derişimlerde adsorpsiyon davranışını açıklamak için kullanılır. Çözelti derişim (C_0) değerleri düşük olmakla birlikte, adsorpsiyon kinetikleri pseudo ikinci derece kinetik ile daha iyi açıklanabilirken, C_0 değerleri ne kadar yüksek olursa, adsorpsiyon kinetiği pseudo birinci derece kinetiğe uygun olduğu söylenebilir (Weber ve Morris, 1963). Pseudo ikinci derece kinetik, adsorbent ve adsorbat arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerden kaynaklanan kemisorpsiyon içeren yüzey adsorpsiyonudur (Azizian, 2004). Adsorpsiyon işlemi pseudo ikinci dereceden kinetiğe uysa da, bu model adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için yeterli değildir. Deneysel verileri yorumlamak için, adsorpsiyon işleminin hız sınırlama adımını belirlemek önemlidir. Bu amaçla Weber ve Morris tarafından tanımlanan partikül içi difüzyon kinetiği, adsorpsiyon işleminde yer alan mekanizmayı belirlemek için en sık kullanılan modeldir (Robati, 2013). Bu model için çizilen grafikte çoklu doğrusal bölgelerin varlığı, adsorpsiyon işleminde iki veya daha fazla adım olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerden çekilen partikül içi difüzyon grafiğinde iki doğrusal bölge belirlenmiştir: İlki

film difüzyonunu, ikincisi de partikül içi difüzyonu temsil etmektedir (Şekil 3.6). Grafik orjinden geçerse, partikül içi difüzyon adsorpsiyon işleminin hız sınırlama aşamasını belirler, eğer değilse, bir film difüzyon hız sınırlama aşamasıdır. Sonuç olarak, uranyum (VI)'nın UTSA-76'ya adsorpsiyonunda film difüzyonuna ek olarak, pseudo ikinci derece kinetiğin de etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.1. UO_2^{2+} katyonunun UTSA-76'ya adsorpsiyonuna ilişkin kinetik parametreler

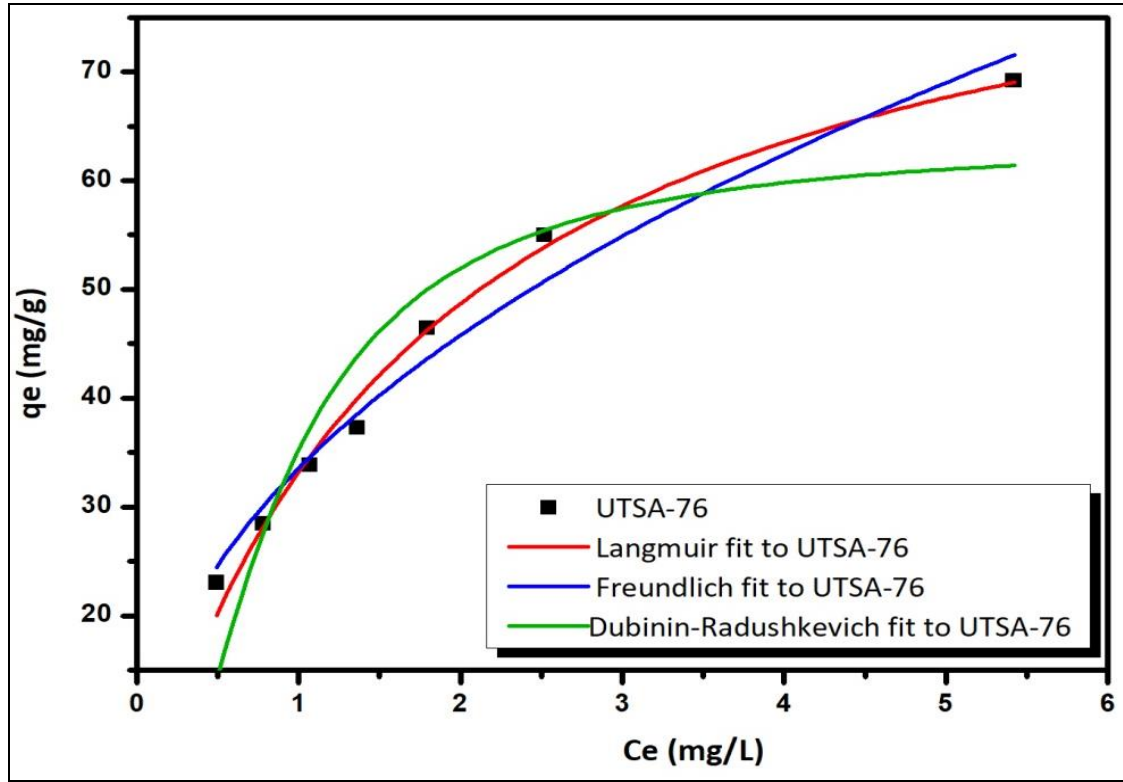
Pseudo-birinci-derece			Pseudo-ikinci-derece			Partikül-içi-difüzyon		
k_1	q_{e1}	R^2	k_2	q_{e2}	R^2	K_{id}	I	R^2
(1/min)	(mg/g)		(g/mg.min)	(mg/g)		(mg/g.min ^{1/2})		
0.089	6.92	0.969	0.0304	19.12	0.998	1.368	11.243	0.952
Deneysel değer			q_{exp} (mg/g)			18.724		

Uranil iyonunun çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak (pH; 5.0, t ; 45 min, m/V ; 0.005 g adsorbent/10 mL uranil çözeltisi) derişimleri 2 ila 40 mg/L arasında olan uranil çözeltileri kullanılmıştır. Uranil iyon derişimi arttığında, UTSA-76'ya adsorbe edilen uranil yüzdesinin arttığı ve başlangıç derişimi 12 mg/L'ye ulaştığında adsorpsiyon dengesinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. U (VI) iyonunun UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunda başlangıç derişimi etkisi.

UTSA-76 üzerindeki uranyum (VI) adsorpsiyonunun denge değerdendirmeleri için, çözelti derişimi için deneysel verilerin sonuçları Freundlich (Freundlich, 1907), Langmuir (Langmuir, 1918) ve Dubinin-Radushkevich (Dubinin ve Radushkevich, 1947) izotermlerine uygulanmış ve izoterm grafikleri Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Çözelti derişiminin UO_2^{2+} adsorpsiyonu üzerine etkisi ve doğrusal olmayan izoterm grafikleri.

Adsorpsiyon dengesi için kullanılan doğrusal olmayan izoterm denklemleri ve bu denklemlerden izotermilerin hesaplanan parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. İzoterm için çizilen grafiklerde korelasyon katsayıları dikkate alındığında, UTSA-76’da U (VI)’nın adsorpsiyon dengesi Langmuir izotermiyle daha iyi açıklanabilir. Langmuir denge izotermi, uranyum iyonlarının tek bir katmanda homojen olarak dağılmış bağlanma bölgelerine ve adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplara adsorpsiyonunu belirtir. Boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değeri hesaplanan Langmuir parametrelerinden b değeri kullanılarak belirlenmiştir. $0 < R_L < 1$ aralığında R_L değeri ($R_L = 0.128$), adsorpsiyon işleminin UTSA-76 üzerinde uranyum (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Adsorbent ve adsorbat arasındaki

adsorpsiyonun uygunluğunu belirleyen bir başka parametre, Freundlich izoterm denkleminde hesaplanan n değeridir. Adsorbent ve adsorbat arasındaki adsorpsiyonun lehine başka bir belirleyici de n değerinin büyüklüğüdür. n değeri 1 ile 10 arasındaysa, adsorpsiyon koşullarının uygun olduğu sonucu çıkarılır (Treybal, 1981; McKay ve ark., 1982). Freundlich izoterm denkleminde hesaplanan n değeri 2.2348 olduğundan, uranil iyonları ile UTSA-76 arasındaki adsorpsiyon koşullarının uygun olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı Dubinin-Radushkevich izoterm modeli yardımıyla belirlenebilir. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerji değeri (E), adsorpsiyon olayında etkili tepkime mekanizması hakkında bir fikir verir. E değeri 8-16 kJ/mol aralığındaysa, iyon değişiminin söz konusu olduğu, E 8 kJ/mol'den azsa, fiziksel kuvvetlerin adsorpsiyonda etkili olduğu, 16 kJ/mol'den fazla olduğunda, adsorpsiyondaki etkili mekanizmanın kimyasal olduğu sonuçları çıkarılabilmektedir (Helferrich, 1962; Singh ve Pant, 2004). Çizelgeye göre UTSA-76 üzerinde uranyum (VI) adsorpsiyonu için hesaplanan E değeri 1.58 kJ/mol olduğundan, adsorpsiyon işleminin zayıf van der Waals fiziksel kuvvetleri tarafından kontrol edildiği ve fiziksel adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.2. UO_2^{2+} 'in UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm denklemleri ve hesaplanan izoterm parametreleri

*Freundlich	$K_f(\text{mg/g})$		n	R^2
	33.58		2.2348	0.9708
**Dubinin-Radushkevich	$q_m(\text{mg/g})$	$\beta(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E(\text{kJ/mol})$	R^2
	63.57	0.1998	1.58	0.8392
***Langmuir	$q_{\max}(\text{mg/g})$	R_L	$b(\text{L/mg})$	R^2
	91.309	0.128	0.57	0.9863

Doğal ve atık sulardaki radyoaktif iyonlar eser miktarda (ppb seviyesi) olmasına rağmen, bu seviyeler bile halk sağlığı için bir risk oluşturabilmektedir. WHO ve EPA tarafından içme suyunda önerilen uranyum maruziyet derişimi 30 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Bu nedenle, adsorpsiyon işleminden sonra çözeltideki radyoaktif iyon derişimleri, insan sağlığını tehdit etmeyen seviyelerde olmalıdır ve bu, adsorpsiyon deneylerinin düşük derişimlerde gerçekleştirilmesini gerektirmektedir. Bu yüksek lisans çalışmasının belki

de en dikkat çekici yanı, adsorpsiyon çalışmalarının düşük çözelti derişimi ve düşük adsorbent miktarı ile yapılması ve buna rağmen adsorpsiyon etkinliği ile adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek değerlerde olmasıdır. Çizelge 3.3'te verilen karşılaştırma tablosuna göre, uranyum adsorpsiyon çalışmalarının çoğu yüksek derişimlerde gerçekleştirildiğinden, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması beklenmektedir. Bu bağlamda önemli olan ise düşük derişimlerde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbent malzemelerin geliştirilmesidir. Fasfous ve Dawoud tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarına göre bir değerlendirme yapıldığında (Fasfous ve Dawoud, 2012), bu yüksek lisans çalışmasından elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle sentezlenen ve U (VI) adsorpsiyonu için kullanılan UTSA-76 MOF yapısının çok düşük derişimlerde bile mükemmel bir performansa sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Farklı adsorbentler kullanılarak U (VI) adsorpsiyonundan elde edilen maksimum adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

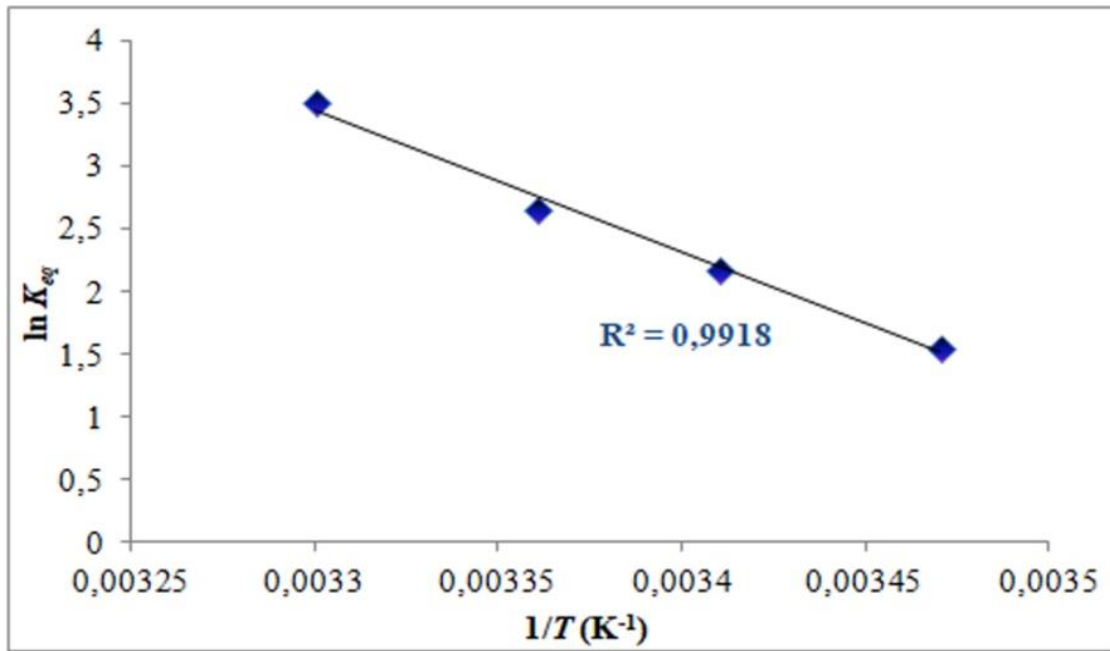
Adsorbent	C ₀ (mg/L)	Adsorbent dozajı (g)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
MOFs (HKUST-1)	10-800	0.03	840.3	(Feng ve ark., 2013)
Multi-activity graphene oxide	478.7	0.01	935	(Yang ve ark., 2019)
Polypyrrole	50-300	0.05	87.72	(Abdi ve ark., 2017)
Multiwalled carbon nanotubes	5-50	0.01	39.5	(Fasfous ve Dawoud, 2012)
Chitosan/bentonite composite	25-300	0.025	49.09	(Anirudhan ve ark., 2019)
Acid-resistant MOFs	5-200	0.004	350	(Bai ve ark., 2015)
UTSA-76	5-40	0.005	91.31	Bu çalışma

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalarda, UTSA-76 üzerindeki uranyum (VI) adsorpsiyonunun, 10-40 °C sıcaklık aralığında yapılan sıcaklık deneylerine göre sıcaklıkla arttığı ve adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu tespit edilmiştir. Standart entropi değişimi (ΔS°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) gibi termodinamik parametreler, U (VI) iyonlarının adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunu termodinamik olarak belirlemek için Van't Hoff denklemleri (Atkins ve Paula, 2006; Dickerson ve Geis, 1976) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

burada; K_{eq} termodinamik dağılım katsayısı, R gaz sabiti (8.314 J/mol×K) ve T sıcaklıktır (K). Termodinamik parametreler (ΔS° ve ΔH°) $\ln K_{eq}$ ile $1/T$ grafiğinin (Şekil 3.9) doğrusal denklemi kullanılarak hesaplanırken, ΔG° değerleri denklem 7 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.9. U (VI)'nın UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunun Van't Hoff eğrisi.

Çizelge 3.4. U (VI)'nın UTSA-76 üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)			
		288 K	293 K	298 K	303 K
94.26	0.34	-3.66	-5.36	-7.06	-8.76



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu yüksek lisans tezinde; sulu çözeltilerden uranyum iyonlarının uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla, Lewis bazik gruplar içeren UTSA-76 kodlu MOF yapıya sahip adsorbent bir malzeme kaynakçaya göre sentezlenmiştir. Gerek MOF yapısının sentezinde ligand olarak kullanılan organik bileşiğin (H₄L) sentezi gerekse UTSA-76 MOF yapısının hazırlanması sonrası detaylı karakterizasyon çalışmaları başarıyla gerçekleştirilerek, kaynakça verileriyle oldukça uyumlu oldukları anlaşılmıştır. Daha sonra UTSA-76 MOF yapısı kullanılarak U (VI) katyonunun adsorpsiyonu için bir dizi deney gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak uranyum iyonlarının adsorpsiyonu; kinetik ve termodinamik açılarından değerlendirilmiştir. Adsorbent malzemenin sentez ve karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, uranyum iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu kesikli yöntemle ve spektrofotometrik Arsenazo-III metodu kullanılarak araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden; temas süresi, sıcaklık, pH ve başlangıç derişimi etkisi incelenerek optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. UTSA-76 üzerine U (VI) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini belirlemek için yapılan deneyler sonucunda adsorbent için adsorpsiyon veriminin zamanla arttığı ve adsorpsiyon dengesinin UTSA-76 için 45. dakikada kurulduğu gözlenmiştir. Temas süresi için yapılan deneylerden elde edilen deneysel veriler, adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Değişen temas süreleri ile elde edilen adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon kinetiğine uygulanmasıyla, pseudo birinci derece hız eşitliği, pseudo ikinci derece hız eşitliği ve partikül içi difüzyon modelinin uranyum adsorpsiyonuna uygunluğu incelenmiştir. Uranyum (VI) iyonlarının UTSA-76 ile adsorpsiyonu çalışmalarında; daha yüksek korelasyon katsayısına sahip olması ve hesaplanan q_e değerinin deneysel q_{exp} değerine daha yakın sonuçlar vermesi nedeniyle adsorpsiyon mekanizmasının pseudo ikinci derece hız eşitliğine uyduğu görülmüştür. Kinetiğin ikinci dereceden olması, hızı belirleyen basamağın kompleks oluşumu veya iyon değişimi gibi kimyasal bir süreçle gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ispatlamaktadır. Partikül içi difüzyon modelinde ise çizilen grafiğin doğrusal olması, adsorpsiyonda partikül içi difüzyonun varlığını gösterir. Ancak bu doğrunun orijinden geçmemesi hız sınırlama

basamağının sadece partikül içi difüzyondan kaynaklanmadığını, sınır tabaka difüzyonunun (film difüzyonu) ve diğer kinetik modellerin de özellikle pseudo ikinci derece hız eşitliğinin adsorpsiyon hızını kontrol edebileceğini göstermektedir. Uranyum (VI) iyonlarının UTSA-76 adsorpsiyonuna pH etkisini değerlendirmek için yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon veriminin pH arttıkça arttığı ve UTSA-76 için $\text{pH} = 5.0$ değerinde maksimuma ulaştığı görülmüştür. UTSA-76 üzerine U (VI) adsorpsiyonunda çözeltinin pH değişiminin ortamdaki iyonlarının varlığını değiştirdiği ve adsorpsiyon verimini etkilediği bilinmektedir. $\text{pH} 1.0-4.0$ arasında H_3O^+ ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda bir yarışma söz konusudur. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimine bu değer üzerinde ulaşılmıştır. Sulu çözeltilerde $\text{pH} < 2.5$ 'ta uranil iyonları oldukça stabildir. $\text{pH} 4.0$ 'te baskın tür olarak UO_2^{2+} ön plana çıkmaktadır. $\text{pH} < 5.0$ olduğunda baskın tür UO_2^{2+} 'dir. Uranyum (VI) iyonları adsorpsiyonunda pH'nin $5.0-5.5$ aralığı en iyi verimin alındığı aralığı oluşturmaktadır. $\text{pH} 7.0$ 'nin üzerinde UO_2^{2+} iyonları izlenemez, çünkü hidroksit iyonlarının oluşumu nedeniyle çökme başlar. Bu nedenle yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon veriminde düşme gözlenmektedir. Sabit sıcaklıkta, değişen uranyum başlangıç derişimleri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir. Uranyum iyonlarının UTSA-76 adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun izoterm grafikleri ve izoterm parametreleri incelendiğinde; UTSA-76 üzerine uranyum (VI) iyonu adsorpsiyonunun, Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. Hesaplanan Langmuir parametrelerinden b değeri kullanılarak boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değerleri belirlenmiştir. UTSA-76 üzerine uranyum (VI) adsorpsiyonu için hesaplanan R_L değerleri sırasıyla 0.128 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin $0 < R_L < 1$ aralığında yer alması adsorpsiyon prosesinin uranyum (VI) iyonu adsorpsiyonu için elverişli olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu belirleyen bir diğer parametre de Freundlich izoterm eşitliğinden hesaplanan n değeridir. Uranyum (VI) adsorpsiyonu için hesaplanan n değerinin $1 < n < 10$ aralığında bulunması ($n = 2.2348$), adsorbent üzerine uranyum (VI) adsorpsiyonunun favori ve olumlu olduğu anlamına gelmektedir. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değeri, adsorpsiyon olayında etkin olan tepkime mekanizması hakkında fikir vermektedir. Eğer E değeri $8-16 \text{ kJ/mol}$ aralığında ise iyon değiştirmenin söz konusu

olduğu, $E < 8$ kJ/mol ise adsorpsiyon olayında fiziksel kuvvetlerin etkin olduğu ve $E > 16$ kJ/mol olması durumunda adsorpsiyonda etkin olan mekanizmanın kimyasal olduğu sonucuna varılmaktadır. UTSA-76 üzerine uranyum (VI) adsorpsiyonu için hesaplanan E değerleri sırasıyla 1.58 kJ/mol olduğu için, adsorpsiyon prosesinin fiziksel kuvvetler tarafından kontrol edildiği ve UTSA-76 tarafından uranyum iyonları adsorpsiyonunun zayıf van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. Uranyum iyonlarının değişen sıcaklıklarda UTSA-76 üzerine adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlarla adsorpsiyon termodinamiği de değerlendirilmiştir. Van't Hoff eşitliği yardımıyla çizilen $(1/T)$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiğinden standart adsorpsiyon entalpi değişimi (ΔH°) ve standart adsorpsiyon entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu parametreler kullanılarak standart adsorpsiyon serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri hesaplandı. UTSA-76 MOF yapısı kullanılarak yapılan uranyum adsorpsiyonu çalışmalarında, artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin artması ve termodinamik parametrelerden ΔH° 'ın pozitif değerde bulunması ($\Delta H^\circ > 0$) adsorpsiyon mekanizmalarının endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Ayrıca kullanılan adsorbent için; ΔG° 'nin sıcaklık arttıkça daha büyük negatif değerlere ulaşması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden yani istemli olarak yürüme eğiliminin arttığını göstermektedir. Kendiliğinden oluşan bu tür olaylarda düzensizlikte de artış olduğu için entropi de artmaktadır. Kullanılan adsorbent için adsorpsiyon entropisinin pozitif değerde bulunması ($\Delta S^\circ > 0$) katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını göstermektedir.



KAYNAKLAR

- Abdi, S., Nasiri, M., Mesbahi, A. ve Khani, M., 2017. Investigation of uranium (VI) adsorption by polypyrrole. **Journal of Hazardous Materials**, **332**: 132-139.
- Adamantiades, A. ve Kessides, I., 2009. Nuclear power for sustainable development: current status and future prospects. **Energy Policy**, **37**(12): 5149-5166.
- Al-Kady, A. S., 2012. Optimized and validated spectrophotometric methods for the determination of trace amounts of uranium and thorium using 4-chloro-N-(2, 6-dimethylphenyl)-2-hydroxy-5-sulfamoylbenzamide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **166**: 485-491.
- Anirudhan, T., Lekshmi, G. ve Shainy, F., 2019. Synthesis and characterization of amidoxime modified chitosan/bentonite composite for the adsorptive removal and recovery of uranium from seawater. **Journal of Colloid and Interface Science**, **534**: 248-261.
- Anonim, 2019. HKUST-1'in yapısı. <https://www.chemtube3d.com/mof-hkust-1-2/> Erişim tarihi: 03.11.2019.
- Aoyama, Y., 1998. Functional organic zeolite analogues: **Design of Organic Solids**. Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry Kyushu University, Fukuoka, Japan.
- Asif, M. ve Muneer, T., 2007. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **11**(7): 1388-1413.
- Atci, E. ve Keskin, S., 2012. Atomically detailed models for transport of gas mixtures in ZIF membranes and ZIF/polymer composite membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **51**(7): 3091-3100.
- Atkins P, De Paula J. 2006. **Physical Chemistry** (8th ed.). W.H. Freeman and Company, United States, New York, USA.
- Ayati, A., Shahrak, M. N., Tanhaei, B. ve Sillanpää, M., 2016. Emerging adsorptive removal of azo dye by metal-organic frameworks. **Chemosphere**, **160**: 30-44.
- Azizian S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. **276**: 47-52
- Baati, T., Njim, L., Neffati, F., Kerkeni, A., Bouttemi, M., Gref, R., Najjar, M. F., Zakhama, A., Couvreur, P., Serre, C., Horcajada, P., 2013. In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron (III) metal-organic frameworks. **Chemical Science**, **4**(4): 1597-1607.
- Bai, Z.-Q., Li, Z.-J., Wang, C.-Z., Yuan, L.-Y., Liu, Z.-R., Zhang, J., Zheng, L.-R., Zhao, Y.-L., Chai, Z.-F., Shi, W.-Q., 2014. Interactions between Th (IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations. **RSC Advances**, **4**(7): 3340-3347.
- Bai, Z.-Q., Yuan, L.-Y., Zhu, L., Liu, Z.-R., Chu, S.-Q., Zheng, L.-R., Zhang, J., Chai, Z.-F., Shi, W.-Q., 2015. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U (VI) sorption. **Journal of Materials Chemistry A**, **3**(2): 525-534.
- Balcı, A., 2018. **Astrazon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu** (Yüksek Lisans Tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.

- Başıoğlu, S., 2014. *Uranyumun Asidik Atık Çözeltilerinden Geri Kazanılmasında TBP İmpregne Edilmiş Katıların Kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Başural, Y., 1996. *Çeşitli Adsorbanlarla Fosfat Giderilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J., 2013. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, **85**: 1715-1724.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı:2735. 1111. İstanbul.
- Bhadra, B. N., Vinu, A., Serre, C., Jhung, S. H., 2019. MOF-Derived carbonaceous materials enriched with nitrogen: Preparation and applications in adsorption and catalysis. *Materials Today*, **25**: 88-111.
- Biemmi, E., Christian, S., Stock, N. ve Bein, T., 2009. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**(1-2): 111-117.
- Bilir, M., 2009. *Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin Ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Kilis Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Boldyrev, V. V., 2006. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, **75**(3): 177.
- Bozkaya, O., 2010. *Civa İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-vinil Piridin Aşılınmış poli(etilen tereftalat) Lifler ile Seçimli Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. ve Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**(2): 309-319.
- Butova, V. V. e., Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A. ve Lamberti, C., 2016. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, **85**(3): 280.
- Chaikittisilp, W., Ariga, K. ve Yamauchi, Y., 2013. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(1): 14-19.
- Chen, B., Wang, L., Xiao, Y., Fronczek, F. R., Xue, M., Cui, Y. ve Qian, G., 2009. A luminescent metal-organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**(3): 500-503.
- Chen, B., Wang, L., Zapata, F., Qian, G. ve Lobkovsky, E. B., 2008. A luminescent microporous metal-organic framework for the recognition and sensing of anions. *Journal of the American Chemical Society*, **130**(21): 6718-6719.
- Chen, B., Yang, Y., Zapata, F., Lin, G., Qian, G., Lobkovsky, B. E., 2007. Luminescent Open Metal Sites within a Metal-Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Advanced Materials*, **19**: 1693-1696.
- Chen, C., Zhang, M., Guan, Q. ve Li, W., 2012. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101 (Cr). *Chemical Engineering Journal*, **183**: 60-67.

- Chen Z, Xiang S, Liao T, Yang Y, Chen YS, Zhou Y, Zhao D, Chen B, 2010. A new multidentate hexacarboxylic acid for the construction of porous metal-organic frameworks of diverse structures and porosities. **Crystal Growth Design**, **10**: 2775-9.
- Chiu, H.-C., Hsiue, T. ve Chen, W.-Y., 2004. FTIR-ATR measurements of the ionization extent of acrylic acid within copolymerized methacrylated dextran/acrylic acid networks and its relation with pH/salt concentration-induced equilibrium swelling. **Polymer**, **45**(5): 1627-1636.
- Choi, H. J. ve Suh, M. P., 1999. Synthesis, crystal structure, and properties of a 3-D network assembled by nickel (II) macrocyclic complex and terephthalato bridge. **Inorganic Chemistry**, **38**(26): 6309-6312.
- Cohen, S. M., 2012. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, **112**(2): 970-1000.
- Cravillon, J., Münzer, S., Lohmeier, S.-J., Feldhoff, A., Huber, K. ve Wiebcke, M., 2009. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, **21**(8): 1410-1412.
- Çelik, F., 2013, **Uranyum Geri Kazanımı İçin Çok Tabakalı Nanoreaktörlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu** (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, İzmir.
- Çepni, D. M., 2018. **Bazı Yeni Bakır Esaslı Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi Ve Karakterizasyonu** (Yüksek Lisans Tezi). Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Çilgi, G., 2012. **Bazı Uranyum Tuzlarının Farklı Ortamlarda Termal Bozunma Reaksiyonlarının İncelenmesi** (Doktora Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption—from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, **93**(1-3): 135-224.
- DeCoste, J. B., Peterson, G. W., 2014. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals. **Chemical Reviews**, **114**(11): 5695-5727.
- Dickerson RE, Geis I., 1976. **Chemistry, Matter, and the Universe**. W.A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, USA.
- Diñçer, A., 2007. **Sepiyolit Ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Poliakrilamid Adsorpsiyonu** (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Do, D.D., 1998. **Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics, Series on Chemistry Engineering**. Imperial College Press, 145, Singapore.
- Dubinin, M., 1947. **The equation of the characteristic curve of activated charcoal**. Paper presented at the Dokl. Akad. Nauk. SSSR.
- 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 isoreticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, **295**: 469-472.
- El-Maghrabi, H. H., Abdelmaged, S. M., Nada, A. A., Zahran, F., El-Wahab, S. A., Yahea, D., Hussein, G. M., Atrees, M. S., 2017. Magnetic graphene based nanocomposite for uranium scavenging. **Journal of Hazardous Materials**, **322**: 370-379.
- Elmas, A., 2014. **Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması** (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Eral, M., 2011. Ders Notları I-II, **Nükleer Yakıt Teknolojisi I**. Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Eroğlu, G., Şahiner, M., 2017. **Dünyada ve Türkiye’de Uranyum ve Toryum**. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Serisi:3, Ankara.
- Fasfous, I. I. ve Dawoud, J. N., 2012. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. **Applied Surface Science**, **259**: 433-440.
- Feng, Y., Jiang, H., Li, S., Wang, J., Jing, X., Wang, Y. ve Chen, M., 2013. Metal–organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **431**: 87-92.
- Ferey, G., 2001. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry. **Chemical Materials**, **13**: 3084-3098.
- Ferey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surblé, S., Dutour, J. ve Margiolaki, I., 2004. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction. **Angewandte Chemie International Edition**, **43**(46): 6296-6301.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, **57**(385471): 1100-1107.
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, **57**(1): 385-470.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2013. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, **341**(6149): 1230444.
- Gagnon, K. J., Perry, H. P. ve Clearfield, A., 2012. Conventional and unconventional metal–organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs. **Chemical Reviews**, **112**(2): 1034-1054.
- Gao, Q., Hu, J., Li, R., Xing, Z., Xu, L., Wang, M., Guo, X., Wu, G., 2016. Radiation synthesis of a new amidoximated UHMWPE fibrous adsorbent with high adsorption selectivity for uranium over vanadium in simulated seawater. **Radiation Physics and Chemistry**, **122**: 1-8.
- Güneş, S., 2016. **Portakal (Citrus Sinensis L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı** (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Gürboğa, G., 2004. **Sezyum ve Stronsiyum Adsorpsiyonu İçin TiO₂-SiO₂ Jel Küreciklerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi** (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Hafizovic, J., Bjørgen, M., Olsbye, U., Dietzel, P. D. C., Bordiga, S., Prestipino, C., Lamberti, C., Lillerud, K. P., 2007. The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities. **Journal of the American Chemical Society**, **129**(12): 3612-3620.
- Hagrman, P. J., Hagrman, D., Zubietta, J., 1999. Organic–inorganic hybrid materials: From “simple” coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. **Angewandte Chemie International Edition**, **38**(18): 2638-2684.
- Haque, E., Jun, J. W., Jhung, S. H., 2011. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). **Journal of Hazardous Materials**, **185**(1): 507-511.

- Haque, E., Lee, J. E., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Chang, J.-S., Jegal, J., Jhung, 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): 535-542.
- Harbuzaru, B. V., Corma, A., Rey, F., Jordá, J. L., Ananias, D., Carlos, L. D., Rocha, J., 2009. A miniaturized linear pH sensor based on a highly photoluminescent self-assembled europium (III) metal-organic framework. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**(35): 6476-6479.
- Hartmann, M., Kunz, S., Himsl, D., Tangermann, O., Ernst, S., Wagener, A., 2008. Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. *Langmuir*, **24**(16): 8634-8642.
- Hayes, B. L., 2002. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing, Matthews, Kuzey Karolina.
- He, J., Yan, Z., Wang, J., Xie, J., Jiang, L., Shi, Y., Yuan, F., Yu, F., Sun, Y., 2013. Significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdS embedded on metal-organic frameworks. *Chemical Communications*, **49**(60): 6761-6763.
- Helferrich F. 1962. *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, USA.
- Hepşen, T., 1976. *Muğla Yatağan Bölgelerindeki Uranyumlu Linyitlerden Uranyumun Değerlendirilmesi* (Doktora Tezi). İTÜ, Nükleer Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Hinks, N. J., McKinlay, A. C., Xiao, B., Wheatley, P. S., Morris, R. E., 2010. Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, **129**(3): 330-334.
- Ho, Y.-S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**(5): 451-465.
- Horikoshi, S., Serpone, N., 2013. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Weinheim, Almanya.
- Hu, J.-S., Lei, Z., Pan, C.-L., He, J., 2014. A new 2D $\rightarrow$ 3D polythreaded framework constructed on an N-centered tripodal linker and copper (I). *Mendeleev Communications*, **24**(5): 290-292.
- Hu, J.-S., Zhang, X.-M., Xing, H.-L., He, J., Shi, J.-J., 2013. Construction of an unusual 3D framework based on v-shaped imidazolyl and oxalate ligands. *Mendeleev Communications*, **23**: 231-232.
- Huang, A., Bux, H., Steinbach, F., Caro, J., 2010. Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**(29): 4958-4961.
- Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., Yan, Y., 2003. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, **58**(2): 105-114.
- Huang, S., Pang, H., Li, L., Jiang, S., Wen, T., Zhuang, L., Hu, B., Wang, X., 2018. Unexpected ultrafast and high adsorption of U (VI) and Eu (III) from solution using porous Al_2O_3 microspheres derived from MIL-53. *Chemical Engineering Journal*, **353**: 157-166.

- Huang, X. C., Lin, Y. Y., Zhang, J. P., Chen, X. M., 2006. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazoles with unusual zeolitic topologies. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**(10): 1557-1559.
- Huo, S.-H., Yan, X.-P., 2012. Metal-organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, **22**(15): 7449-7455.
- Iftikhar, A. R., Bhatti, H. N., Hanif, M. A., Nadeem, R., 2009. Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **161**(2-3): 941-947.
- IAEA, 1972. Numerical Reactor Calculations. IAEA, Vienna, Austria.
- International Energy Agency (IEA), 2015. *Energy and Climate Change; World Energy Outlook Special Report*. OECD Publishing, Paris, France.
- İncili, G., 2013. *Yatağan Termik Santrali Kül Dağındaki Uranyumun Kül ve Topraktaki Davranışının ve Yeraltı Sularına Geçişinin Deriştirilerek İncelenmesi* (Doktora Tezi). Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla.
- James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Frišćić, T., Grepioni, F., Harris, K. D., Hyett, G., Jones, W., Krebs, A., Mack, J., Maini, L., Orpen, A. G., Parkin, I. P., Shearouse, W. C., Steed, J. W., Waddell, D. C., 2012. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews*, **41**(1): 413-447.
- Janiak, C., 2003. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, **14**: 2781-2804.
- Jhung, S. H., Lee, J., Chang, J., 2005. Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. *Bulletin-Korean Chemical Society*, **26**(6): 880.
- Jhung, S. H., Lee, J. H., Yoon, J. W., Serre, C., Fgrey, G., Chang, J.S., 2007. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability. *Advanced Materials*, **19**: 121-124.
- Karayel, G., 2018, *Yüzey Baskılı Doğal Polimerlerle Uranyumun Zenginleştirilmesi ve Tayini* (Yüksek Lisans Tezi). Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Kaynar, Ü.H., 2011. *İnorganik ve Organik Katyonlarla Modifiye Edilen Kula Volkanitlerinin Uranyum Adsorpsiyonlarının İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Kerimbaeva, G., 2018. *Sudaki Uranyumun Biyoteknolojik Arıtımı* (Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kertmen, M., 2006. *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Keskin, S., Kızılel, S., 2011. Biomedical applications of metal organic frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**(4): 1799-1812.
- Khan, N. A., Kang, I. J., Seok, H. Y., Jhung, S. H., 2011. Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101. *Chemical Engineering Journal*, **166**(3): 1152-1157.

- Kharecha, P. A., Hansen, J. E., 2013. Prevented mortality and greenhouse gas emissions from historical and projected nuclear power. *Environmental Science & Technology*, **47**(9): 4889-4895.
- Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Lemenovskii, D. A., Majouga, A. G., Zyk, N. V., Schröder, M., 2001. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver (I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **222**(1): 155-192.
- Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. i., 2004. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**(18): 2334-2375.
- Klimakow, M., Klobes, P., Thünemann, A. F., Rademann, K., Emmerling, F., 2010. Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chemistry of Materials*, **22**(18): 5216-5221.
- Koçer, O., 2013. *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malahit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Lagergren, S. K., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, **24**: 1-39.
- Lan, A., Li, K., Wu, H., Olson, D. H., Emge, T. J., Ki, W., Hong, M., Li, J., 2009. A luminescent microporous metal–organic framework for the fast and reversible detection of high explosives. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**(13): 2334-2338.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **38**(11): 2221-2295.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40**(9): 1361-1403.
- Li, B., Wen, H. M., Wang, H., Wu, H., Tyagi, M., Yildirim, T., Zhou, W., Chen, B., 2014. A porous metal-organic framework with dynamic pyrimidine groups exhibiting record high methane storage working capacity. *Journal of American Chemical Society*, **136**: 6207–10.
- Li, B., Wen, H. M., Wang, H., Wu, H., Yildirim, T., Zhou, W., Chen, B., 2015. Porous Metal-Organic Frameworks With Lewis Basic Nitrogen Sites For High-Capacity Methane Storage. *Energy & Environmental Science*, **8**: 2504-2511.
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., Yaghi, O., 1998. Establishing microporosity in open metal–organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC) (BDC= 1,4-benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, **120**(33): 8571-8572.
- 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**: 276–279.
- Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P. ve Dong, J., 2009. Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(3): 1377-1382.
- Li, L., Ma, W., Shen, S., Huang, H., Bai, Y., Liu, H., 2016. A combined experimental and theoretical study on the extraction of uranium by amino-derived metal–organic frameworks through post-synthetic strategy. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**: 31032–31041.

- Li, S.-L., Xu, Q., 2013. Metal–organic frameworks as platforms for clean energy. *Energy & Environmental Science*, **6**(6): 1656-1683.
- Li, Z.-Q., Qiu, L.-G., Xu, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z.-Y., Jiang, X., 2009. Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: an efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters*, **63**(1): 78-80.
- Liédana, N., Lozano, P., Galve, A., Téllez, C., Coronas, J., 2014. The template role of caffeine in its one-step encapsulation in MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B (Fe)}$. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**(9): 1144-1151.
- Liu, R., Wang, Z. Q., Liu, Q. Y., Luo, F., Wang, Y. L., 2019. A Zinc MOF with carboxylate oxygen-functionalized pore channels for uranium(VI) sorption. *European Journal of Inorganic Chemistry* (5): 735–739.
- Liu, W., Jiao, T., Li, Y., Liu, Q., Tan, M., Wang, H., Wang, L., 2004. Lanthanide coordination polymers and their Ag^+ -modulated fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, **126**(8): 2280-2281.
- Luo, B.-C., Yuan, L.-Y., Chai, Z.-F., Shi, W.-Q., Tang, Q., 2016. U (VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **307**(1): 269-276.
- Manson, B., Thomas, H.P., Hans, W.L., 1981. *Nuclear Chemical Engineering*. Sydney. Toronto: McGraw-Hill Education, New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore.
- McKay, G., Blair, H. S., Gardner, J. R., 1982. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*. **27**(8): 3043–3057
- McKinlay, A. C., Xiao, B., Wragg, D. S., Wheatley, P. S., Megson, I. L., Morris, R. E., 2008. Exceptional behavior over the whole adsorption– storage– delivery cycle for NO in porous metal organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **130**(31): 10440-10444.
- Meng, F., Fang, Z., Li, Z., Xu, W., Wang, M., Liu, Y., Zhang, J., Wang, W., Zhaob, D., Guo, X., 2013. Porous Co_3O_4 materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(24): 7235-7241.
- Mertz, J. L., Fard, Z. H., Malliakas, C. D., Manos, M. J., Kanatzidis, M. G., 2013. Selective Removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Ni^{2+} by $\text{K}_2 \times \text{Mg} \times \text{Sn}_{3-x} \text{S}_6$ ($x= 0.5-1$)(KMS-2) Relevant to Nuclear Waste Remediation. *Chemistry of Materials*, **25**(10): 2116-2127.
- Mezenner, N. Y., Bensmaili, A., 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, **147**(2-3): 87-96.
- Morozan, A., Jaouen, F., 2012. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy & Environmental Science*, **5**(11): 9269-9290.
- Moulton, B., Zaworotko, M. J., 2002. Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules: Molecular crystals. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **6**(2): 117-123.
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastre, J., 2006. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, **16**(7): 626-636.

- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., Chacha, J., 2008. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. ***Journal of Hazardous Materials***, **158**(2-3): 605-614.
- Öter, Ç., 2018. *Sulu Çözeltilerden U(VI) ile Th(IV)'ün Farklı Adsorbanlarla Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Sentetik Radyoaktif Atık Sulara Uygulanması* (Doktora Tezi). Van YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Özdemir, Y., 2005. *Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Kinetiği* (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özer, D., 2016, *Bor İçeren Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları* (Doktora Tezi). HÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özkan, Y., 2005. *Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.
- 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): 10186-10191.
- Pekel, N. ve Güven, O., 2003. Separation of uranyl ions with amidoximated poly (acrylonitrile/N-vinylimidazole) complexing sorbents. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, **212**(2-3): 155-161.
- Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O., 2001. Use of amidoximated acrylonitrile/N-vinyl 2-pyrrolidone interpenetrating polymer networks for uranyl ion adsorption from aqueous systems. ***Journal of Applied Polymer Science***, **81**(10): 2324-2329.
- Phillips, C. E., 1989. *Cobalt MOF-5 : a novel catalyst for CO₂ conversion to carbonates*. Electronic Theses and Dissertations. Paper 1134. <https://doi.org/10.18297/etd/1134>, University of Louisville, Louisville, USA.
- Pichon, A., James, S. L., 2008. An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends. ***Crystal Engineering Communications***, **10**(12): 1839-1847.
- Pichon, A., Lazuen-Garay, A., James, S. L., 2006. Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. ***Crystal Engineering Communications***, **8**(3): 211-214.
- Pidko, E. A., Hensen, E. J. M., 2013. *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*. (Eds; Xamena, F. X. L., Gascon, J.). Royal Society of Chemistry, Cambridge, Britan.
- Preetha, C. R., Gladis, J. M., Rao, T. P., Venkateswaran, G., 2006. Removal of toxic uranium from synthetic nuclear power reactor effluents using uranyl ion imprinted polymer particles. ***Environmental Science & Technology***, **40**(9): 3070-3074.
- Qiu, L.-G., Li, Z.-Q., Wu, Y., Wang, W., Xu, T., Jiang, X., 2008. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. ***Chemical Communications***, **(31)**: 3642-3644.
- Ritman, K., Milburn, J., 1988. Acoustic emissions from plants: ultrasonic and audible compared. ***Journal of Experimental Botany***, **39**(9): 1237-1248.

- Robati, D., 2013. Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. **Journal of Nanostructure Chemistry**, **3**: 55.
- Rodrigues, A., 1986. **Ion Exchange: Science and Technology**. Nato ASI-Series No. 107. Martinus Nijhoff Publishers, 614p., Dordrecht, Netherlands.
- Rowsell, J. L., Yaghi, O. M., 2004. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, **73**(1-2): 3-14.
- Ryder, M. R., Tan, J.-C., 2014. Nanoporous metal organic framework materials for smart applications. **Materials Science and Technology**, **30**(13): 1598-1612.
- Saini, K., Singh, P., Bajwa, B. S., 2016. Comparative statistical analysis of carcinogenic and non-carcinogenic effects of uranium in groundwater samples from different regions of Punjab, India. **Applied Radiation and Isotopes**, **118**: 196-202.
- Santos, J. S., Teixeira, L. S., Dos Santos, W. N., Lemos, V. A., Godoy, J. M., Ferreira, S. L., 2010. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: an overview. **Analytica Chimica Acta**, **674**(2): 143-156.
- Saravanan, K., Nagarathinam, M., Balaya, P., Vittal, J. J., 2010. Lithium storage in a metal organic framework with diamondoid topology-A case study on metal formates. **Journal of Materials Chemistry**, **20**(38): 8329-8335.
- Sarıkaya, Y., 1997. **Fizikokimya**, Gazi Büro Kitabevi. Baskı, Ankara.
- Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M., Mehring, M., 2010. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. **Microporous and Mesoporous Materials**, **132**(1-2): 121-127.
- Seader, J. D., Henley, E. J., Roper, D. K., 1998. **Separation Process Principles** (Cilt 25): Wiley New York, USA.
- Senturk, I., Buyukgungor, H., 2013. Equilibrium and kinetic studies on the biosorption of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol by live *Aspergillus niger*. **Ekoloji**, **22**(88): 1-12.
- Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C.-H., Chang, J.-S., 2009. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu (II)-trimesate mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**, **119**(1-3): 331-337.
- Shearer, G. C., Chavan, S., Ethiraj, J., Vitillo, J. G., Svelle, S., Olsbye, U., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P., 2014. Tuned to perfection: ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66. **Chemistry of Materials**, **26**(14): 4068-4071.
- Shen, K., Zhang, M., Zheng, H., 2015. Critical factors influencing the structures and properties of metal-organic frameworks. **Crystal Engineering Communications**, **17**(5): 981-991.
- Shen, Y., Bai, J., 2010. A new kind CO_2/CH_4 separation material: Open ended nitrogen doped carbon nanotubes formed by direct pyrolysis of metal organic frameworks. **Chemical Communications**, **46**(8): 1308-1310.
- Siebert, W., 1991. From sandwich and triple-decker to organometallic polymers. **Russian Chemical Reviews**, **60**(7): 784.
- Silva, P., Vilela, S. M. F., Tome, J. P. C., Almeida Paz, F. A., 2015. Multifunctional Metal-Organic Frameworks: from Academia to Industrial Applications. **Chemical Society Reviews**, **44**: 6774-6803.

- Singh, T. S., Pant, K., 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, **36**(2): 139-147.
- Stock, N., Biswas, S., 2012. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, **112**(2): 933-969.
- Subramanian, S., Zaworotko, M. J., 1995. Porous solids by design: $[\text{Zn} (4,4'\text{-bpy})_2 (\text{SiF}_6)]_n \cdot x\text{DMF}$, a single framework octahedral coordination polymer with large square channels. **Angewandte Chemie International Edition in English**, **34**(19): 2127-2129.
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae T.-H., Long, J. R., 2012. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, **112**(2): 724-781.
- Sun, Y., Shao, D., Chen, C., Yang, S., Wang, X., 2013. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline. **Environmental Science & Technology**, **47**(17): 9904-9910.
- 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): 14261-14263.
- Tahiroğlu Tarhan, F., 2018. **Çevresel Su Örneklerindeki Uranyumun Çeşitli Mikro Ekstraksiyon Teknikleri ile Deriştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini** (Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H., 1991. Wastewater engineering. **Management**, **7**: 1-4.
- Tian, G., Geng, J. X., Jin, Y. D., Wang, C. L., Li, S. Q., Chen, Z., Wang, H., Zhao, Y. S., Li, S. J., 2011. Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5. **Journal of Hazardous Materials**, **190**: 442-450.
- Tian, G., Teat, S. J., Zhang, Z., Rao, L., 2012. Sequestering uranium from seawater: binding strength and modes of uranyl complexes with glutarimidedioxime. **Dalton Transactions**, **41**(38): 11579-11586.
- Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., Yaghi, O. M., 2008. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron**, **64**(36): 8553-8557.
- Treybal RE. 1981. **Mass Transfer Operations**, McGraw-Hill, New York, USA.
- Tu, T. N., Nguyen, M. V., Nguyen, H. L., Yuliarto, B., Cordova, K. E., Demir, S., 2018. Designing bipyridine-functionalized zirconium metal-organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications. **Coordination Chemistry Reviews**, **364**: 33-50.
- Uçan, M., 2002. **Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi** (Doktora Tezi), Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- 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**: 209-213.
- Vidya, K., Gupta, N. M., Selvam, P., 2004. Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. **Materials Research Bulletin**, **39**: 2035-2048.

- Vinogradova, S. V., Vinogradova, O. g. V., 1975. Coordination polymers with inorganic main chains. *Russian Chemical Reviews*, **44**(6): 510.
- Visa, M., Duta, A., 2013. Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems. *Journal of Hazardous Materials*, **244**: 773-779.
- Wang, C., DeKrafft, K. E., Lin, W., 2012. Pt nanoparticles@photoactive metal organic frameworks: efficient hydrogen evolution via synergistic photoexcitation and electron injection. *Journal of the American Chemical Society*, **134**(17): 7211-7214.
- Wang, S., Ariyanto, E., 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**(1): 25-31.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89**(2): 31-60.
- Wong, K. L., Law, G. L., Yang, Y. Y., Wong, W. T., 2006. A highly porous luminescent terbium-organic framework for reversible anion sensing. *Advanced Materials*, **18**(8): 1051-1054.
- Wu, Y., Pang, H., Yao, W., Wang, X., Yu, S., Yu, Z., Wang, X., 2018. Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U (VI): batch experiments and spectroscopy study. *Science Bulletin*, **63**(13): 831-839.
- Xiao, Y., Wang, L., Cui, Y., Chen, B., Zapata, F., Qian, G., 2009. Molecular sensing with lanthanide luminescence in a 3D porous metal-organic framework. *Journal of Alloys and Compounds*, **484**(1-2): 601-604.
- Xu, X., Cao, R., Jeong, S., Cho, J., 2012. Spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃ anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries. *Nano Letters*, **12**(9): 4988-4991.
- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J., 2003. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**: 705-714.
- Yalçın, A., 2016. *Adi Fiğ'den Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yalçıntaş, E., 2011. *Kuvvetli Bazık Anyon Değiştirici Reçine ile AUC Prosesi Çözeltilerinden Uranyumun Kazanılmasının İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Yan, S., Hua, B., Bao, Z., Yang, J., Liu, C., Deng, B., 2010. Uranium (VI) removal by nanoscale zerovalent iron in anoxic batch systems. *Environmental Science & Technology*, **44**(20): 7783-7789.
- Yang, P., Liu, Q., Liu, J., Zhang, H., Li, Z., Li, R., Liu, L., Wang, J., 2017. Interfacial growth of a metal-organic framework (UiO-66) on functionalized graphene oxide (GO) as a suitable seawater adsorbent for extraction of uranium (VI). *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(34): 17933-17942.
- Yang, P., Zhang, H., Liu, Q., Liu, J., Chen, R., Yu, J., Hou, J., Bai, X., Wang, J., 2019. Nano-sized architectural design of multi-activity graphene oxide (GO) by chemical post-decoration for efficient uranium (VI) extraction. *Journal of Hazardous Materials*, **375**: 320-329.

- Yang, S. J., Nam, S., Kim, T., Im, J. H., Jung, H., Kang, J. H., Wi, S., Park, B., Park, C. R., 2013. Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, **135**(20): 7394-7397.
- Yang, W., Bai, Z.-Q., Shi, W.-Q., Yuan, L.-Y., Tian, T., Chai, Z.-F., Wang, H., Sun, Z.-M., 2013. MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient U (VI) sorption material. *Chemical Communications*, **49**(88): 10415-10417.
- Yap, M. H., Fow, K. L., Chen, G. Z., 2017. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. *Green Energy & Environment*, **2** (3): 218-245.
- Yıldız, N., 2004. *Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu*. Ankara Üniversitesi, Ankara Üniversitesi Bilimsel Projeler Araştırma Müdürlüğü, Ankara.
- Yilmaz, G., Keskin, S., 2012. Predicting the performance of zeolite imidazolate framework/polymer mixed matrix membranes for CO₂, CH₄, and H₂ separations using molecular simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**(43): 14218-14228.
- Yin Y, Pan D, Li P, Liu P, Wu H, Wu W. 2018. Retardation of hexavalent uranium in muscovite environment: a batch study. *Radiochimica Acta*, **106**(7): 559–567
- Yuan, W., Garay, A. L., Pichon, A., Clowes, R., Wood, C. D., Cooper, A. I., James, S. L., 2010. Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu₃(BTC)₂ (BTC= 1,3,5-benzenetricarboxylate). *Crystal Engineering Communications*, **12**(12): 4063-4065.
- Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., Wuc, C., 2009. Studies on Biosorption Equilibrium and Kinetics of Cd²⁺ by Streptomyces sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials*, **164**: 423–431.
- Yurt, F., 1990. *Uranyumun Seyreltik Sulu Çözeltilerden, İnorganik Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyonunun Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Yutkin, M., Zavakhina, M., Samsonenko, D., Dybtsev, D., Fedin, V., 2010. Porous homo-and heterochiral cobalt (II) aspartates with high thermal stability of the metal-organic framework. *Russian Chemical Bulletin*, **59**(4): 733-740.
- Yutkin, M. P., Zavakhina, M. S., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., 2013. Synthesis and characterization of expected and unexpected topologies of homochiral porous metal (II) malate frameworks. *Inorganica Chimica Acta*, **394**: 367-372.
- Zahoor, M., 2011. *Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon Membran Hidrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması* (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zavakhina, M. S., Samsonenko, D. G., Virovets, A. V., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., 2014. Homochiral Cu(II) and Ni(II) malates with tunable structural features. *J. Solid State Chemistry*, **210**: 125-129.
- Zavakhina, M. S., Yutkin, M. P., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., 2011. Synthesis and structure of homochiral polymeric praseodymium tartrate. *Russian Chemical Bulletin*, **60** (11): 2425-2428.
- Zhang, J.-P., Zhang, Y.-B., Lin, J.-B., Chen, X.-M., 2012. Metal azolate frameworks: from crystal engineering to functional materials. *Chemical Reviews*, **112**(2): 1001-1033.

- Zhang, J.-Y., Zhang, N., Zhang, L., Fang, Y., Deng, W., Yu, M., Wang, Z., Li, L., Liu, X., Li, J., 2015. Adsorption of uranyl ions on amine-functionalization of MIL-101 (Cr) nanoparticles by a facile coordination-based post-synthetic strategy and X-ray absorption spectroscopy studies. *Scientific Reports*, **5**: 13514.
- Zhang, L., Wang, L. L., Feng, X. F., Luo, M. B., Luo, F., 2016. Coumarin-modified microporous-mesoporous Zn-MOF-74 showing ultra-high uptake capacity and photo-switched storage/release of U^{VI} ions. *Journal of Hazardous Materials*, **311**: 30-36.
- Zhou, H.-C., Long, J. R., Yaghi, O. M., 2012. Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, **112**(2): 673-674.



ÖZ GEÇMİŞ

1991 yılında Mersin'in Tarsus ilçesinde doğdu. İlköğretim Mithatpaşa İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimi Tarsus Akdeniz Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında ÖSYM tarafından Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'ne yerleştirildi ve 2014 yılında mezun oldu. 2017 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

Bildiriler

- ✓ Öztürk, M., Zorer, Ö. S., Gülcan, M., “Efficient removal of radioactive uranium from aqueous solutions using high surface area metal-organic framework: UTSA-76”, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 June 2019, Paper ID:1260.
- ✓ Öztürk, M., Zorer, Ö. S., Gülcan, M., “ZJU-5 Metal-Organic Framework Structure: Synthesis, Characterization and Uranium Adsorption Properties”, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 June 2019, Paper ID:1261.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 22/05/2020

Tez Başlığı / Konusu:

UTSA-76 Metal Organik Kafes Yapısının Sentezi, Tanımlanması ve Radyoaktif Uranyum (VI) Giderimi İçin Adsorbent Olarak Kullanılması

Yukarıda başlığı/konusu belirtilen tez çalışmamın Bulgular, Tartışma ve Sonuç kısımlarından oluşan toplam 21 sayfalık kısmına ilişkin, 22/05/2020 tarihinde şahsim tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % **8 (sekiz)**'dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


 25/06/2020
 Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Mehmet ÖZTÜRK

Öğrenci No: 17910002075 (ORCID ID: 0000-0001-5656-1470)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Statüsü: Y. Lisans ☒

Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

