



ZEOLİTİK İMİDAZOLAT KAFES YAPISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Elif Atay*, Aylin Altan

Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

Geliş/Received: 27.06.2023; Kabul /Accepted: 19.12.2023; Online baskı /Published online: 08.01.2024

Atay, E., Altan, A. (2024). Zeolitik imidazolat kafes yapısının sentezi ve karakterizasyonu. GIDA (2024) 49 (1) 52-67 doi: 10.15237/gida.GD23072

Atay, E., Altan, A. (2024). Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework. GIDA (2024) 49 (1) 52-67 doi: 10.15237/gida.GD23072

ÖZ

Zeolitik imidazolat kafes yapıları (ZIF'ler), geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, olağanüstü termal ve kimyasal kararlılık gibi ayırt edici özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. ZIF'lerin yüzey alanını etkileyen morfolojik özelliklerini kontrol edebilmek için sentezlenen yapıların oluşumunda önemli rol oynayan sentez parametrelerinin etkisinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, gıda alanında uygulama potansiyalinin geliştirilmesi için ZIF-67 yapılarının farklı koşullar altında sentezlenmesidir. Sentezlenen malzemelerin morfolojileri (FE-SEM, polarize ışık mikroskobu), yüzey alanları (BET), kimyasal yapıları (FTIR) ve kristallikleri (XRD) incelenmiştir. Sentez esnasında TEA kullanılması ve kobalt nitrat ile 2-mIM konsantrasyonunun artırılması dodekahedron yapının bozulmasına sebep olmuştur. Metanol miktarı azaltıldığında ise ZIF-67 nanoparçacıklarının boyutlarının arttığı belirlenmiştir. Dodekahedron morfolojiye sahip ZIF-67 nispeten yüksek bir nitrojen sorpsiyonu ve BET yüzey alanı göstermekle birlikte, karakteristik C-H ve C=N germe zirvelerine de sahiptir. Elde edilen ZIF-67 yüklü nanoliflerin; gıda kirleticilerinin adsorpsiyonu, gıda paketleme sistemlerinin geliştirilmesi, gaz depolama ve biyosensörler gibi gıda uygulamaları için umut verici olduğu düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: ZIF-67, nanoparçacık, morfoloji, elektroçirime yöntemi, nanolif

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK

ABSTRACT

The aim of this study was to synthesize ZIF-67 nanostructures under different conditions to develop its application potential in the food field. Surface morphologies (FE-SEM, polarized light microscopy), surface areas (BET), chemical structures (FTIR) and crystallinity (XRD) of the synthesized materials were investigated. The use of TEA and increasing the concentration of 2-mIM with cobalt nitrate during the synthesis caused the distortion of the dodecahedron structure of ZIF-67s. The results showed that the size of the ZIF-67 nanostructures increased when the amount of methanol was reduced. The synthesized ZIF-67 nanostructures with dodecahedron-shaped morphology showed relatively high nitrogen sorption, BET surface area and characteristic C-H and C=N stretching peak. The ZIF-67 loaded nanofibers are believed to hold promise for various food applications such as adsorption of food contaminants, development of food packaging systems, gas storage and biosensors.

Keywords: ZIF-67, nanoparticle, morphology, electrospinning, nanofiber

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: elifatayy@gmail.com

☎: (+90) 324 361 0001

☎: (+90) 324 361 0032

Elif Atay; ORCID no: 0000-0002-8362-8543

Aylin Altan; ORCID no: 0000-0002-8042-5644

GİRİŞ

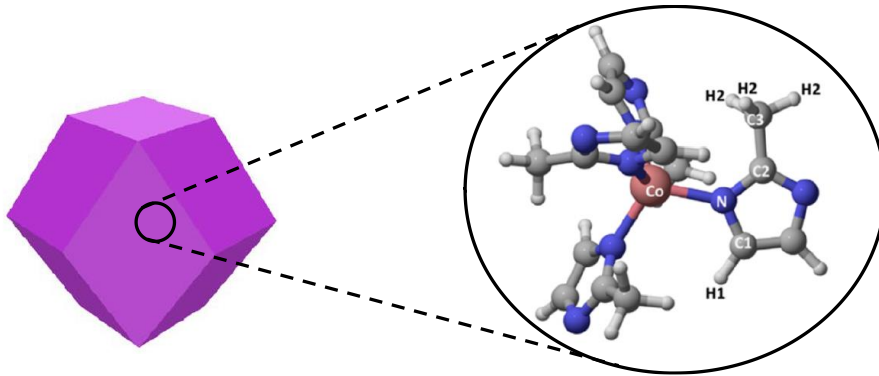
Günümüzde gıda alanında risklerin tespiti, ortadan kaldırılması ve kontrolünde kullanılan teknolojilerin geliştirilmesi ve ilerlemesine yönelik önemli çabalar sarf edilmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalar incelendiğinde, nanomalzemeler ve nanoteknolojinin önemi fark edilmektedir. Son yıllarda malzeme biliminin gelişmesiyle birlikte çeşitli karbon bazlı malzemeler (karbon nanotüpler ve grafen), manyetik nanoparçacıklar, metaller ve metal oksitler, kuantum noktaları ve metal-organik kafes yapıları (MOF) vb. gibi yeni malzemeler, arzu edilen özellikte materyallerin elde edilmesi için kullanılmaktadır (Zhang vd., 2020). Özellikle, metalik merkezlerin ve organik bağlayıcıların kendiliğinden bir araya gelmesiyle sentezlenen yeni bir gözenekli kristal malzeme sınıfı olan MOF'lar, gıda alanında büyük potansiyel göstermektedir. Gıda kirleticilerinin adsorblanması (ağır metaller, hormonlar ve toksik boyalar), biyoaktif molekül taşıyıcıları, katalizörler, gıda paketlenme sistemlerinin geliştirilmesi, gaz depolama, uçucu organik bileşikler algılama ve ayırma gibi farklı gıda uygulamalarında umut vaat etmektedirler (Magri vd., 2021). MOF'lar suda zayıf çözünmekle birlikte yüksek gözenekliliğe, yapısal kararlılığa ve yüzey-hacim oranına sahiptirler. İstenen koşullar altında tek tip gözenek şekilleri ve boyutlarının yanı sıra belirli işlevsellikler elde etmek için ayarlanabilen ve ayarlanabilen malzemelerdir (Magri vd., 2021). MOF yapılarının sentezi için, metallerin ve organik bağlayıcıların belirli sentez koşulları altında doğrudan reaksiyona girmeye zorlandığı bir yaklaşım yaygın olarak tercih edilmektedir. Solvotermal, hidrotermal, sonokimyasal, mekanokimyasal, elektrokimyasal ve mikrodalga gibi sentez yöntemleri metal organik kafes yapılarının üretilmesinde kullanılmaktadır (Chen vd., 2014). Solvotermal yöntem en yaygın kullanılan sentez yöntemi olmakla birlikte oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Çözücü olarak genellikle yüksek çözünürlükteki organik çözücüler (asetonitril, aseton, etanol, metanol, dimetilformamid, dietilformamid gibi) kullanılmaktadır. Çözücü olarak su kullanılması durumunda ise yöntem hidrotermal olarak

adlandırılmaktadır (Tranchemontagne vd., 2008). Sonokimyasal sentez yönteminde homojen ve nano boyutta MOF oluşumu gerçekleştirilebilmektedir (Son vd., 2008). Mekanokimyasal yöntem, bir bilyeli değirmen kullanılarak kısa sürelerde gerçekleştirilen yeşil ve verimli bir strateji olarak önemli bir potansiyel göstermektedir (Schlesinger vd., 2010). Endüstriyel ölçekte sürekli ve hızlı mikrokristal MOF üretimi elektrokimyasal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen MOF'lar metal tuzlarından kaynaklı anyonların reaksiyona katılmaması nedeniyle yüksek saflıktadır (Campagnol vd., 2014). Mikrodalga yöntemi ile sentezde enerji direkt reaksiyona girecek reaktiflere iletildiğinden ısı transferi daha etkilidir ve kimyasal reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşmektedir (Dong vd., 2015). Tüm bu yöntemler çözücü tipine, reaktiflerin konsantrasyonuna, başlangıç malzemelerinin molar oranına, reaksiyonun pH'ına, karşı iyonların varlığına, basınca, sıcaklığa ve zamana eşit derecede duyarlıdır. Kullanılan sentez koşullarının yanı sıra seçilen metal iyonları ve organik ligandlara bağlı olarak, MOF kristalleri farklı geometrilere (monoklinik, triklinik, trigonal, ortorombik, tetragonal, altıgen veya kübik) kristal yapıya sahip olabilmektedir (Magri vd., 2021).

Zeolitik imidazolat kafes yapıları (ZIF) kendi kendine montaj yaklaşımıyla oluşturulan MOF'ların yeni ve özel bir alt grubudur. ZIF'larda farklı olarak organik bağlayıcılar yerine imidazol bağlayıcılar kullanılmaktadır (Chen vd., 2014). ZIF'lar tetrahedral biçimli geçiş metallerinin (Fe, Co, Cu, Zn) imidazol bağlayıcılar kullanılarak uygun çözücü içinde reaksiyona girmesiyle oluşan kristal yapılardır (Zhang vd., 2020). ZIF'ların termal ve nem stabilitesi MOF türleri ile kıyaslandığında daha yüksektir. ZIF'ların sahip olduğu M-Im-M bağ uzunluğu ise MOF'ların sahip olduğu Si(Al)-O-Si(Al)' bağından daha uzundur (Zhang vd., 2020). M-Im-M bağ uzunluğundan kaynaklı ZIF yapılarının sahip olduğu büyük gözenek ve küçük kristal boyutu, bu yapıya yüksek yüzey alanı sağlamaktadır. Ultra yüksek gözeneklilik, üniform gözenek yapısı, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutları ve yüksek kimyasal stabilite dâhil olmak üzere bu

yapıların sahip olduğu benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikler, gıda uygulamalarında büyük avantaj sunmakta ve ilgi görmelerini sağlamaktadır (Liu vd., 2018). ZIF malzemeleri farklı koşullar altında sentezlendiğinde yapıları ayarlanabilmekte ve çeşitliliği artırılabilir (Zhang vd., 2020). ZIF'lardan biri olan dodekahedron morfolojiye sahip ZIF-67, metal iyon (Co^{2+}) ve organik bileşik (2-metilimidazol) kullanılarak sentezlenmektedir (Şekil 1). Yüksek stabilitesi, kolay, çevre dostu ve oda sıcaklığında sentezlenmesi nedeniyle ZIF-67, en çok dikkat çeken tipik ZIF'lardan biri haline gelmiştir (Zhong vd., 2018). ZIF-67'nin nanoyapıları ve ortalama parçacık boyutları, deney koşulları altında kontrol

edilerek ayarlanabilmektedir (Liu vd., 2020). Sahip oldukları güçlü Co–N bağları nedeniyle ZIF-67 nanoyapıları ısıtma sırasında deforme olmamaktadır. ZIF-67 nanoyapıları gaz adsorpsiyonu, moleküler ayırma, elektrokimyasal kataliz, sensörler ve benzeri gibi çeşitli uygulamalar için büyük potansiyel sunmaktadır (Zhong vd., 2018). Ayrıca elektrokimyasal uygulamalardaki performanslarının geliştirilmesi için, ZIF-67 yapılarının elektriksel iletkenliklerinin artırılması onları ilgi çekici hale getirmektedir. Bunun için aktif iletken maddelerin kapsülmesi veya iletken kaplama yapılması gibi çeşitli stratejiler araştırılmaktadır (Arif vd., 2020).



Şekil 1. ZIF-67'nin temel dodekahedron yapısı
Figure 1. The basic dodecahedron unit of ZIF-67

Günümüzde, karbondioksit yayıcılar/emiciler, etanol yayıcılar, etilen emiciler, aroma salıcı/emici sistemler, nem ve oksijen tutucular ile zaman-sıcaklık göstergeleri gibi gıdanın faydalı ömrünü uzatmak için farklı aktif gıda temas malzemeleri üzerinde çalışılmaktadır. Literatüre göre MOF ve alt üyesi ZIF'ların verimli etilen süpürücüler olduğu belirtilmiştir (Bracone vd., 2016). Gıdaların kalitesi ve güvenliği mikroorganizma popülasyonu ile yakından ilişkilidir. Buna göre son zamanlarda, MOF ve alt üyesi ZIF'lar gıda kaynaklı hastalıkların ana nedenlerinden biri olan bakterilerin büyümesini azaltabilen veya önleyebilen antibakteriyel madde taşıyıcıları olarak ortaya çıkmaktadır (Liu vd., 2018; Zhong vd., 2018; Liu vd., 2020; Arif vd., 2020; Bracone vd., 2016; Alvarez vd., 2017; Gutierrez, 2018a; Gutierrez vd., 2017). Ayrıca gıda endüstrisinde kontrollü salım sistemleri aktif moleküllerin ince

bağırsakta daha iyi adsorpsiyonu için hedeflenen bölgede serbest bırakılmasını sağladığından yoğun ilgi çekmektedir. Aktif molekül yüklü yenilebilir γ -siklodekstrin, potasyum ve zirkonyum temelli MOF ve ZIF'lar gastrointestinal koşullar altında kontrollü salım yapılmasını sağlamaktadır (Gutierrez, 2018b; Gutierrez ve Alvarez, 2017; Ma vd., 2020). Bunlara ek olarak, MOF ve ZIF'lar son zamanlarda polimerik gıda ambalaj malzemeleri için aktif dolgu maddeleri olarak dikkat çekmektedir. Dolgu maddesi olarak kullanıldıklarında daha dirençli, opak ve su buharına karşı daha az geçirgen ambalaj malzemesi elde edilebilmekte ve nano-paketleme yapılabilmektedir (Sharanyakanth ve Radhakrishnan, 2020; Zhao vd., 2020). Biyokatalizörler, yüksek alan-hacim oranları sayesinde hammaddelerin ürünlere dönüşüm oranlarını artırmaktadır. Ancak bu malzemelerin

sentezi çok kontrol edilebilir değildir ve tekrar üretilebilirlikleri düşüktür. Güvenli ve ekonomik biyokatalizörlerin geliştirilmesi için MOF ve ZIF yapılarından faydalanılmaktadır (Samui vd., 2020; Navarro-Sanchez vd., 2019). Bunlarla birlikte, temel olarak gıdaların kimyasal kalitesini ve güvenliğini test etmek için sensörler tasarlanırken MOF ve ZIF malzemeleri kullanılabilir. Sahip oldukları özellikler sayesinde sensörün tepki gösterme hızını artırırken, hedef maddenin tespit limitini azaltmaktadırlar (Liu ve Yin, 2016; Hatamluyi vd., 2020). Gıda katkı maddeleri olarak işlev görebilen ve birçok gıda uygulamasında kullanılabilen aktif bileşikler ve enzimler düşük termal ve fizikokimyasal stabiliteye sahiptir. MOF ve ZIF yapıları kullanılarak gerçekleştirilen stabilizasyon sayesinde kullanım potansiyelleri artmaktadır (Gutierrez, 2019; Feng vd., 2015; Chen vd., 2018). Bu umut verici sonuçlara rağmen, MOF ve ZIF malzemelerinin gıda alanındaki araştırmaları çok kapsamlı değildir. Bu sebeple bu alanda daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Nanoteknoloji tabanlı elektroegirme prosesi, fonksiyonel nanomalzemelerin tasarımı ve geliştirilmesi için kullanılan elektrohidrodinamik yöntemlerden biridir. Elektroegirmenin ana avantajları, sistemin basitliği, düşük maliyeti ve kısa sürede çok yönlü liflerin elde edilmesidir. Nanolifler sahip oldukları yüzey/hacim oranı, gözeneklilik ve mekanik direnç sayesinde biyosensörler için dikkat çeken nanomateriyaller haline gelmektedirler. Nanoliflerin geniş yüzey alanı, nanoliflerin yüksek miktarda biyomolekül içermesini ve analitler ile verimli bir şekilde etkileşime girerek biyosensör duyarlılığının artmasını sağlar. Ayrıca nanoliflerin yüksek gözenekliliği, daha fazla erişebilirlik ve kütle transferine karşı direncin düşük olmasını sağlayarak algılama yüzeyi boyunca analit difüzyonunu artırır. Nanolifli membranlar, biyoreseptörlerin etkin immobilizasyonunu sağlar ve bu sayede analizlerin iyi bir hassasiyette ve seçicilikte yapılması sağlanır (Altan ve Yılmaz, 2021). Genel olarak elektroegirme düzeneği yüksek voltaj güç kaynağı, şırınga sisteminden oluşan besleme ünitesi ve topraklanmış bir toplayıcıdan oluşmaktadır. Polimer çözeltisine

yüksek elektrik voltajı uygulandığında iğne ucundaki çözelti damlası elektrik ile yüklenmekte ve iki elektrot arasında oluşturulan yüksek voltaj sayesinde bir çekim alanı oluşmaktadır. Alan oluşturulduktan sonra çözelti damlası Taylor konisi olarak bilinen koni formunu almaktadır. Elektriksel kuvvet polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yendiğinde polimer çözeltisi Taylor konisinin ucundan çıkarak polimer jeti oluşturur. Yüklü olan polimer jeti güçlü elektrik kuvveti sayesinde uzayarak çözücünün de buharlaşmasıyla birlikte lif halinde toplama plakasında rastgele bir şekilde birikir (Atay ve Altan, 2021).

Polilaktik asit (PLA), ucuz ve doğada bol miktarda bulunan şeker kamışı, nişasta ve mısır gibi hammaddelerden elde edilmektedir. Laktidin polimerizasyonu ve laktik asidin dehidrasyonu yöntemleri kullanılarak sentezlenen doğal polimerlerdendir. Biyobozunur polimerlerden olan PLA, düşük maliyetli, sürdürülebilir, güvenli ve kolay ulaşılabilir (Akbari vd., 2015). Ayrıca gıda ile teması uygun olan PLA, sahip olduğu bariyer ve mekanik özelliklerinden dolayı gıda sektöründe kullanım potansiyeline sahiptir. Elektroegirme yöntemine uygun bir polimer olmakla birlikte, üstün mekanik özelliklere sahip, işlenebilir ve bariyer özellikleri açısından güçlüdür (Zhang vd., 2017).

ZIF-67'lerin performansları farklı boyut ve morfolojilerinden büyük ölçüde etkileneceğinden, kristallerin boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek önemlidir. Ancak literatür araştırmalarına göre, ZIF-67 materyalinin farklı koşullar altında sentezi ve karakterizasyonu nadiren araştırılmıştır (Liu vd., 2020; Guo vd., 2016; Mostafazadeh vd., 2018). Ayrıca gıda alanında ZIF-67 materyali ile elektroegirme yönteminin birlikte kullanıldığı yalnızca iki çalışma bulunmaktadır. Pahang ve arkadaşları (2023) çalışmalarında elektroegirme yöntemi kullanarak p(ST-Co-AC)/Co-ZIF-67/kitosan bazlı nanolif elde etmişlerdir. Co-ZIF-67@kitosan kafes yapısının p(ST-Co-AC) içerisine dâhil edilmesiyle, nanoliflerin gözeneklilik özelliklerinin ve yüzey alanının arttığı görülmüştür. Geliştirilen bu materyal, elma, domates, bal ve süt gibi gıda numunelerinde pestisit kalıntı analizi için kullanılmıştır. Elde

edilen sonuçlar, geliştirilen materyalin pestisitlerin ön konsantrasyon tahmini için umut verici olabileceğini göstermiştir. Diğer bir çalışmada ise ZIF-67 içeren poliakrilonitril (PAN) nanolifleri kullanılarak bir nanokompozit malzeme sentezlenmiştir (Riaz vd., 2020). Gözenekli 1D lif yapısına, çoklu katalitik aktif bölgelerine ve yüksek elektrik iletkenliğine bağlı olarak sentezlenen bu nanokompozit malzemenin H_2O_2 algılama uygulamaları için yeni fırsatlar açabileceği çalışmada belirtilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde PLA biyopolimeri, ZIF-67 nanomateryali ile elektroğürme yöntemini içeren herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, gıda alanında uygulama potansiyalinin geliştirilmesi için ZIF-67 yapılarının farklı koşullarda sentezlenmesi ve incelenmesidir. Bu kapsamda ZIF-67 malzemesi farklı koşullar altında (kobalt miktarı değişimi, 2-metilmidazol (2-mIM) miktarı değişimi, metanol miktarı değişimi, trietilamin (TEA) miktarı değişimi, amonyum hidroksit miktarı değişimi ve yıkama işlemi) sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin morfolojileri (FE-SEM, polarize ışık mikroskobu), yüzey alanları (BET), kimyasal yapıları (FTIR) ve kristallikleri (XRD)

belirlenmiştir. Elektroğürme yöntemi ile ZIF-67 yüklü nanolifler elde edilmiş ve morfolojik görüntüleri incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Kobalt nitrat heksahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), amonyum hidroksit (NH_4OH) ve metanol Merck (Darmstadt, Almanya), kloroform ($CHCl_3$) Carlo Erba (Val-de-Reuil, Fransa), trietilamin (TEA), 2-metilmidazol (2-mIM) ve dimetilformamit (DMF) ise Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından satın alınmıştır. Polilaktik asit (PLA) biyopolimeri, Natureworks (Blair, Nebraska, USA) firmasından temin edilmiştir.

Deney tasarımı

Zeolitik imidazolat kafes yapılarını elde etmek kobalt nitrat heksahidrat miktarı %1.43, 3.59 ve 7.18 (a/h), 2-mIM miktarı %3.24, 8.11 ve 16.22 (a/h), metanol miktarı 10 ve 25 mL, TEA miktarı %8, amonyum hidroksit miktarı %30 ve yıkama işlemi için de saf su ve kloroform kullanılmıştır. Deney tasarımı detaylı olarak Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deney tasarımı
Table 1. Experimental design

Deney	Kobalt miktarı (%)	2-mIM miktarı (%)	MeOH miktarı (mL)	Trietilamin (TEA) miktarı (%)	Amonyum hidroksit miktarı (%)	Yıkama	ZIF eldesi
1	1.43	3.24	25	0	0	Saf su	+
2	3.59	8.11	10	0	0	Saf su	+
3	1.43	3.24	25	8	0	Saf su	+
4	1.43	3.24	25	8	30	Saf su	-
5	3.59	8.11	10	8	0	Saf su	+
6	7.18	16.22	10	0	0	Saf su	+
7	3.59	8.11	10	8	0	Kloroform	+

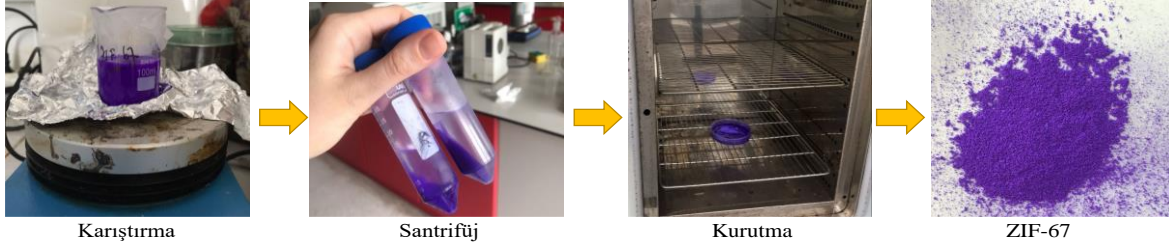
ZIF-67 sentezi

ZIF-67 sentezi Meshkat ve diğerlerinin (2020) metoduna göre solvotermal yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Meshkat vd., 2020). Deney tasarımına göre belirlenen miktarlarda kobalt nitrat heksahidrat ve 2-mIM çözeltileri metanol içerisinde ayrı ayrı hazırlanmıştır. Daha sonra her

iki çözelti kuvvetli karıştırma altında hızla karıştırılmış ve koyu mor renk bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözelti oda koşullarında (25 °C) bir gece karıştırılmıştır. Karıştırmanın ardından çözelti 4500 rpm'de 30 dk santrifüjlenmiştir. Supernatanttan ayrılan kısım saf su ile yıkanmış ve kurutmak için 100°C bir etüvde

gece boyu bekletilmiştir (Şekil 2). Farklı koşullardaki ZIF-67 sentezi deney tasarımına göre gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımına göre

üretilen malzemelerin sentez verimi Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır (Geçgel, 2020).



Şekil 2. ZIF-67 sentezi için deney basamakları
Figure 2. Experimental steps for ZIF-67 synthesis

$$\text{ZIF sentez verimi (\%)} = \frac{\text{Sentezde üretilen ZIF miktarı}}{\text{Teorik olarak üretilmesi gereken ZIF miktarı}} \times 100 \quad (1)$$

ZIF-67 karakterizasyonu

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Elde edilen ZIF-67 nanoparçacıklarının morfolojik yapılarını analiz etmek için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (FEI, Quanta 650, USA) kullanılmıştır. Toz halindeki örnekler numune tutucusu üzerine yerleştirilerek platin kaplama işleminin ardından taramalı elektron mikroskobunda görüntülenmiştir.

Yüzey alanı ölçümü (BET)

ZIF-67 nanoparçacıklarının spesifik yüzey alanlarını değerlendirmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli kullanılmıştır (Flihh ve Ammar, 2021; Konno vd., 2020; Yin vd., 2019; Li vd., 2016). Ölçüm için nanoparçacıklar sıvı azot ile farklı basınçlarda dengelenmiş ve deneysel adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile elde edilen izoterm verileri ile malzemelerin yüzey alanları ve gözeneklilikleri belirlenmiştir. Tüm ölçümler üç paralel halinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ortalama \pm standart sapma olarak rapor edilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre analizi (FTIR)

Kobalt nitrat heksahidrat ve 2-mIM kullanılarak elde edilen malzemelerin C-H, C=C gibi gerilme gruplarından dolayı meydana gelen etkileşimler

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) (Jasco FT/IR-6700, Japan) kullanılarak belirlenmiştir (Yin vd., 2021). Örneklerin FTIR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğü ile elde edilmiştir.

X-Işını difraktometresi (XRD)

ZIF-67 nanoparçacıklarının yapısını ve kristallliğini belirlemek için X-ışını difraktometresi (XRD) (Rigaku, SmartLab, Japan) kullanılmıştır (Zhong vd., 2022; Yan vd., 2022). Kristallik değerleri Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kristallik (\%)} = \frac{\text{Kristal tepe alanları}}{\text{Toplam alan}} \times 100 \quad (2)$$

Elektroegirme yöntemi ile ZIF-67 yüklü nanolif üretimi

ZIF-67 yüklü PLA nanoliflerinin üretimi tek başlıklı elektroegirme cihazı (NE 100, Inovenso, Türkiye) ile yapılmıştır. Yapılan ön denemelere göre PLA'nın çözelti içerisindeki konsantrasyonu %8.5, uygulanacak voltaj 8 kV, akış hızı 2 mL/sa ve besleme ünitesi ile toplayıcı arasındaki mesafe 15 cm olarak belirlenmiştir. Çözücü olarak kloroform (CHCl_3) ve dimetilformamid (DMF) (9:1 h/h) kullanılmıştır. ZIF-67 nanoparçacıkları polimer ağırlığı üzerinden %0.2 (a/a) olacak şekilde PLA çözeltisine eklenmiştir. PLA biyopolimeri temelli ZIF-67 yüklü nanoliflerin morfolojik yapıları ve boyutları gibi özelliklerini analiz etmek için taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. Nanoliflerin lif çapları hesaplanırken Image J (Image J, NIMH, Maryland, USA) görüntü analiz programı

kullanılmıştır. Alınan her bir görüntüde en az 100 farklı ölçüm yapılmıştır.

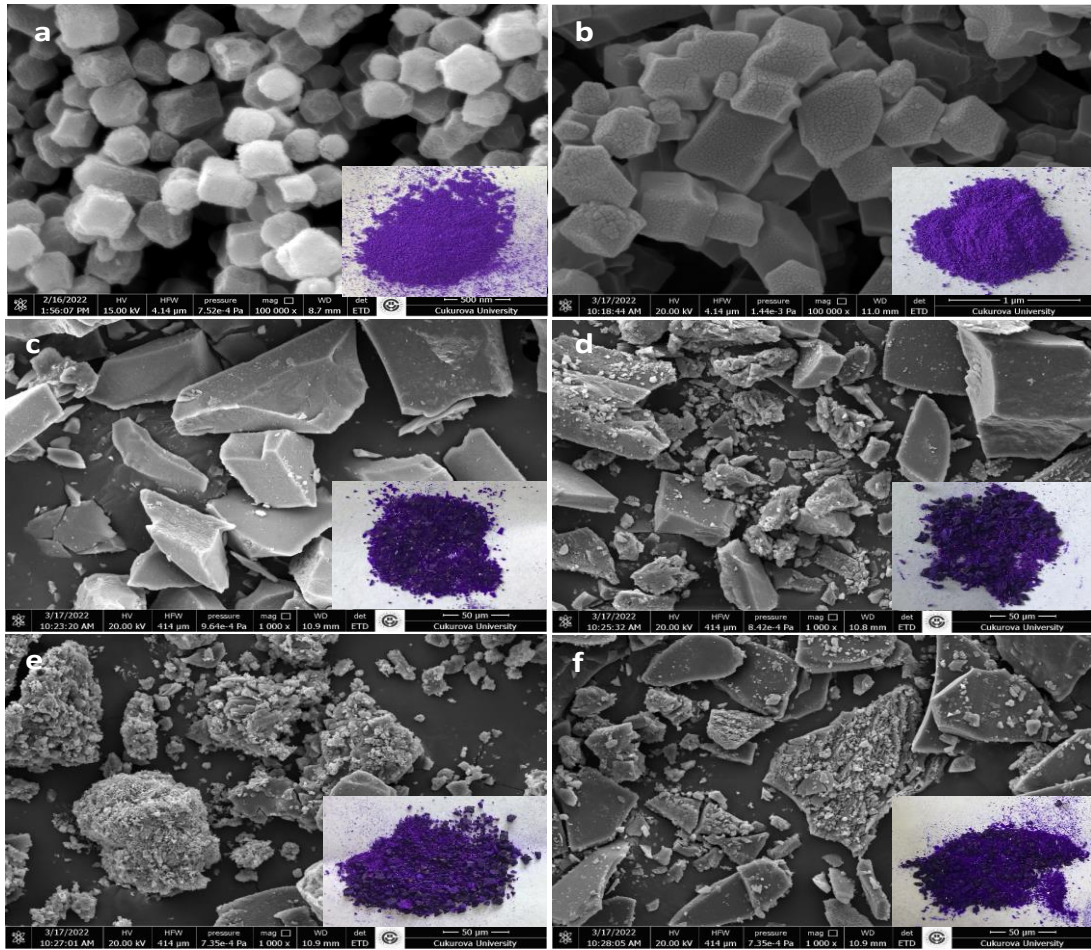
BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Morfolojik analiz

Sentezlenen ZIF-67 malzemelerinin homojen ve yüksek yüzey-hacim oranına sahip olması gıda uygulamalarında etkinliklerinin geliştirilmesi ve uygulama alanındaki başarısı açısından önemlidir. Malzemelerin morfolojilerinin sahip oldukları yüzey-hacim oranı sayesinde işlevsellikleri artmaktadır.

Farklı koşullar altında sentezlenen ZIF-67'lerin morfolojileri Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3a'daki görüntüye sahip ZIF-67 daha önce bildirilenlere benzer olarak dodekahedron morfolojiye sahiptir

(Liu vd., 2020). Sentezlenen malzemenin 500 nm'den küçük boyutlarda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). Şekil 3a ve 3b'de, elde edilen ZIF-67 morfolojilerinde, farklı metanol miktarı için belirgin bir değişiklik gözlenmemekle birlikte, metanol miktarının azalması dodekahedron yapının bozulmasına sebep olmuştur. Ayrıca sentez esnasında kullanılan metanol miktarının 25 mL'den 10 mL'ye azaltılması ile birlikte nanoparçacıkların boyutlarının arttığı belirlenmiştir. Metanol miktarı 25 mL iken nanoparçacıkların boyutu 344 ± 76 nm, metanol miktarı 10 mL'e azaltıldığında ise nanoparçacık boyutu 401 ± 78 nm olmuştur (Şekil 4). Elde edilen mor renkli makroyapıya sahip ZIF-67'lerin dijital görüntülerine göre, TEA içermeyen örneklerde daha küçük boyutlu toz oluşumu gözlenmiştir.



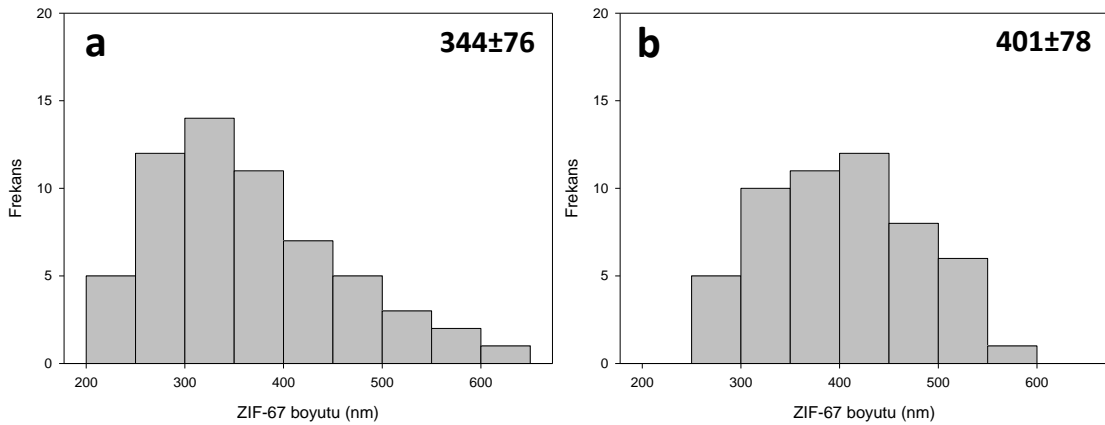
Şekil 3. ZIF-67 nanoparçacıklarının FE-SEM ve dijital görüntüleri a)deney 1, b)deney 2, c)deney 3, d)deney 5, e)deney 6, f)deney 7

Figure 3. FE-SEM and digital images of ZIF-67 nanoparticles a)run 1, b)run 2, c)run 3, d)run 5, e)run 6, f)run 7

Kullanılan çözücü, zeolitik imidazolat kafes yapılarının kristalizasyon sürecinde ve nihai özelliklerinde çok önemli rol oynayan bir parametredir. Protik çözücülerden olarak bilinen metanol, kristalleşme hızını değiştirebilmekte ve kütle transferini artırarak zeolitik imidazolat kafes yapılarının parçacık boyutunu ayarlayabilmektedir. Ayrıca, metanolün düşük viskozitesi daha fazla yayılmaya ve dolayısıyla yüksek kristalleşme hızına izin vermektedir (Tezerjani vd., 2021). Lai ve diğerleri (2014) yaptıkları çalışmada daha düşük miktarda metanol altında sentezlenen ZIF nanoparçacıklarının daha büyük parçacık boyutuna sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Zeolitik imidazolat kafes yapılarının sentezini etkileyen bir diğer unsurda kullanılan TEA miktarıdır. Şekil 3c, 3d ve 3e’de farklı miktarlarda TEA proton giderici ajan olarak kullanılmıştır (Khan vd., 2018). TEA yardımı olmadan sentezlenen malzemeler düzenli kristal yapı gösterirken, TEA varlığında sentezlenen ZIF-67’nin SEM görüntülerinde düzenli kristal yapı gözlenmemiştir. Literatürde TEA ilavesi ile ilgili

farklı sonuçlar bulunmaktadır. Khan ve diğerleri (2018) TEA’nın malzemeleri sentezlemek için çok önemli ve gerekli olduğunu ancak fazla kullanımının reaksiyonu olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir. Liu ve diğerleri (2020) ise TEA yardımı olmadan hazırlanan malzemelerin düzenli kristal yapı göstermediğini, TEA varlığında sentezlenen ZIF-67’nin SEM görüntülerinde ise düzenli kristal yapının gözlendiğini bildirmişlerdir. Bu durum sonucunda TEA ilavesinin kristal oluşumu için faydalı olduğunu ortaya koymuşlardır. Li ve diğerleri (2016) ise TEA ilavesi olmayan malzemelerle karşılaştırıldığında, sentez sırasında TEA kullanıldığında kafes yapı partiküllerinin çok daha küçük boyutlu olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sentez verimi de kullanılan TEA miktarından etkilenmektedir. Çalışma sonuçlarına göre TEA miktarındaki artış sentez verimini artırmıştır (Çizelge 2). Khan ve diğerleri (2018) TEA miktarı artırıldığında yüksek verim gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Reaksiyona giren bağlayıcılar üzerinde gruplar oluşturabilen metal çözeltilerinde fazla TEA kullanılması durumunda ise sentez veriminin düşeceğini belirtmişlerdir.



Şekil 4. ZIF-67 nanoparçacıklarının boyut dağılımı a)deney 1, b)deney 2

Figure 4. Particle diameter distributions with mean particle diameter of ZIF-67 a)run 1, b)run 2

Sonuçlar incelendiğinde sentez verimini etkileyen diğer faktörlerin ise kullanılan kobalt miktarı ve yıkama işlemi olduğu belirlenmiştir. Sentez esnasında kullanılan kobalt miktarı arttıkça sentez verimi artmaktadır. Reaksiyona giren metal çözeltileri miktarı arttıkça sentez veriminin artması

beklenen bir sonuçtur. Yıkama işleminde saf su yerine kloroform kullanılması da sentez verimini olumlu etkilemiştir. Su ve kloroform polar çözücülerdir. Dielektrik sabitleri kıyaslandığında ise suyun dielektrik sabiti 80.6 iken, kloroformun dielektrik sabiti 4.8’dir. Çözücülerin dielektrik

sabiti ne kadar büyük ise, yüklü partikülleri birbirinden ayırma yeteneği de o kadar kolaylaşmaktadır. Dielektrik sabiti düşük olan

kloroform yıkama işleminde kullanıldığında sentez verimini olumlu etkilemiş ancak morfolojiye fayda sağlamamıştır.

Çizelge 2. ZIF-67 nanoparçacıklarının sentez verimi (%), BET yüzey alanı (m^2/g), gözenek çapı (\AA) ve hacmi (cm^3/g)

Table 2. Synthesis efficiency (%), BET surface area of ZIF-67 (m^2/g), pore diameter (\AA) and volume (cm^3/g) of ZIF-67 nanoparticles

Deney	Sentez verimi (%)	BET yüzey alanı S_{BET} (m^2/g)	Gözenek çapı (\AA)	Gözenek hacmi (cm^3/g)
1	9.43±1.2	1252.85±97.78	6.22	0.21
2	27.38±3.4	182±24.75	4.52	0.13
3	57.00±5.7	1.83±0.41	-	-
4	0	0	-	-
5	68.50±4.4	1.60±0.35	-	-
6	87.00±6.4	0.88 ±0.14	-	-
7	88.50±5.4	0.93±0.11	-	-

ZIF-67 malzemesinin başarılı bir şekilde sentezlenebilmesi için kobalt nitrat ve 2-mIM miktarının uygun olması gerekmektedir. Şekil 3b ve 3e incelendiğinde, kobalt nitrat ve 2-mIM miktarının artırılması, morfolojinin bozulmasına neden olmuştur. Liu ve arkadaşları (2020) çalışmalarında ZIF-67 malzemelerinin düşük miktarda 2-mIM ve kobalt nitrat kullanarak başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve kristal yapının oluştuğunu ifade etmişlerdir. Literatürde sentezlenen malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla amonyum hidroksit kullanıldığı görülmüştür (Khan vd., 2018). Bizim sonuçlarımıza göre ise amonyum hidroksit ZIF-67 malzemesinin oluşumunu engellemiştir. Ayrıca yıkama işleminde saf su yerine kloroform kullanılması morfolojik sonuçları etkilememiştir (Şekil 3f).

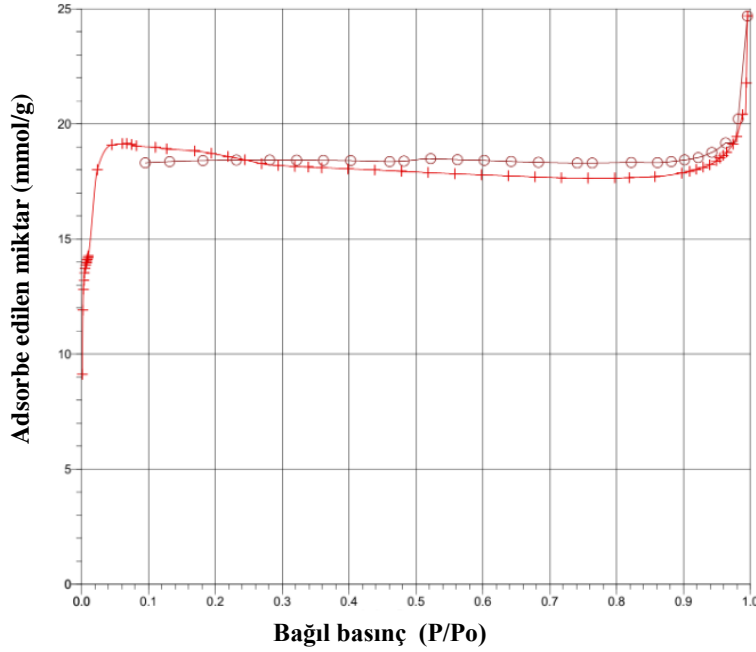
ZIF-67 karakterizasyonu

Zeolitik imidazolat kafes yapılarının karakterizasyonunda yüzey alanı gibi parametrelerin belirlenmesi önemlidir. Yüzey alanında beklenen değerden sapmalar ZIF'in uygun şekilde saflaştırılmadığını veya aktive edilmediğini göstermektedir (Geçgel, 2020). Gıda uygulamalarında işlevselliklerinin artması için ZIF'ların yüksek yüzey alanına sahip olması istenmektedir. Şekil 5 ve Çizelge 2, sentezlenen ZIF-67 malzemelerinin N_2 adsorpsiyon

izotermelerini ve BET yüzey alanlarını göstermektedir. Çalışmada TEA olmadan elde edilen ZIF-67'lerin yüzey alanı 1252.85 ve 182 m^2/g 'dir (Çizelge 2). Literatürde ZIF-67 için BET yüzey alanı sonuçları 200-1600 m^2/g arasında değişmektedir (Flihh ve Ammar, 2021; Konno vd., 2020; Yin vd., 2019; Li vd., 2016). Sentezlenen ZIF-67 nispeten yüksek bir nitrojen sorpsiyonu ve BET yüzey alanı göstermektedir. Sentez esnasında kullanılan metanol miktarının azaltılmasının nanoparçacık boyutunu artırmasının bir sonucu olarak, nanoparçacıkların yüzey alanı 1252.85'den 182 m^2/g 'a düşmüştür. Dodekahedron morfolojiye sahip olmayan malzemelerin yüzey alanının 2 m^2/g 'ın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2). Yüksek yüzey alanının yanında, ZIF-67 yapılarının diğer bir belirgin özelliği büyük gözenek boyutuna sahip olmalarıdır. Malzemelerin gözenek boyutlarının belirlenmesi karakterizasyonun önemli bir adımıdır. Sentezlenen ZIF-67 yapılarının gözenek çapı ve hacmi Çizelge 2'de verilmiştir. Gözenek çapı ve hacmi sonuçları, yüzey alanı sonuçlarını destekler niteliktedir. Yüzey alanı 1252.85 ve 182 m^2/g olan malzemelerin gözenek çapı ve gözenek hacmi sırasıyla 6.22 ve 4.52 \AA ve 0.21 ve 0.13 cm^3/g olarak belirlenmiştir. TEA olmadan elde edilen dodekahedron morfolojiye sahip ZIF-67 için, düşük bir bağıl basınçta ($P/P_0 < 0.1$) yüksek bir sorpsiyon adımı olduğu belirlenmiştir (Şekil 5).

Düşük bir bağıl basınçta adsorbe edilen N_2 hacminin ani artışının sebebinin, sahip olduğu çok miktardaki mikro gözenekler olduğu düşünülmektedir (Yin vd., 2019). Elde edilen sorpsiyon adımının mikro gözenekli bir Tip I izotermi olduğu görülmüştür. ZIF-67, birbirine kuvvetli bir şekilde tutunmuş Co–N bağı ve N–

Co–N açısından oluşmaktadır. Bu sebeple, ZIF-67'nin denge adsorpsiyon miktarı yüksektir ve adsorbe edilen maddeler kolayca desorbe edilmemektedir (Krokidas vd., 2016). Dodekahedron morfolojiye sahip olmayan malzemelerin ise gözenek hacmi ve boyutu hesaplanamamıştır.



Şekil 5. Dodekahedron biçimli morfolojiye sahip ZIF-67'nin N_2 adsorpsiyon izotermi
Figure 5. N_2 adsorption isotherm of the ZIF-67 with dodecahedron-shaped morphology

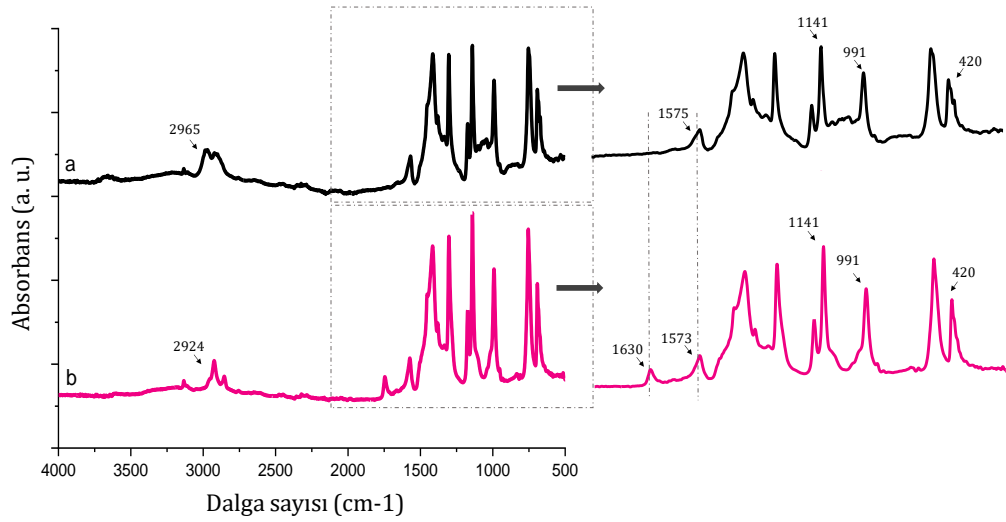
Kobalt nitrat heksahidrat ve 2-mIM kullanılarak elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Dodekahedron morfolojiye sahip olan ZIF-67 nanoparçacığının 2965 cm^{-1} 'de, dodekahedron morfolojiye sahip olmayan ZIF-67 nanoparçacığının ise 2924 cm^{-1} 'deki pik yapısı C–H grubu gerilmesinden dolayı meydana gelmektedir. C=N gerilmesinin sebep olduğu keskin pik yapıları 1575 ve 1573 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1141 ve 991 cm^{-1} 'de oluşan pik yapısı C=N gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Literatürde ZIF-67 için karakteristik FTIR pikleri 3300 cm^{-1} (N–H), 3000 cm^{-1} (C–H), 1590 cm^{-1} (C=N), 1145 cm^{-1} (C=N), 990 cm^{-1} (C=N) ve 420 cm^{-1} (Co–N) olarak verilmiştir (Meshkat vd., 2020; Yin vd., 2021; Liu vd., 2021; Li vd., 2018). Dodekahedron morfolojiye sahip olmayan nanoparçacıkta 1630 cm^{-1} 'de ZIF-67 için

karakteristik olmayan bir pik yapısı gözlenmiştir. 1630 cm^{-1} 'de oluşan bu pik yapısının nanoparçacıkların yüzeyindeki TEA kalıntısının neden olduğu geçici C–N titreşiminden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Qin et vd., 2011).

Sentezlenen ZIF-67 nanoyapısının XRD deseni Şekil 7'de gösterilmiştir. ZIF-67'lerin XRD modeli 2θ 'da 7.32° , 10.36° , 12.70° , ve 18.00° 'de zirvelere sahiptir. ZIF-67'nin standart XRD zirveleri $2\theta = 7.39^\circ$, 10.36° , 12.79° , 14.71° , 16.45° , 18.01° , 22.19° , 24.64° ve 26.72° 'de iyi bir şekilde tanımlanmaktadır (Zhong vd., 2022). Bu temel pikler dışında elde edilen piklere, tepkimeye girmemiş maddelerin ya da yapının içindeki konuk moleküllerin neden olabileceği düşünülmektedir (Geçgel, 2020). Piklerin yüksek şiddetli olması, sentezlenen maddelerin kristal bir yapıda

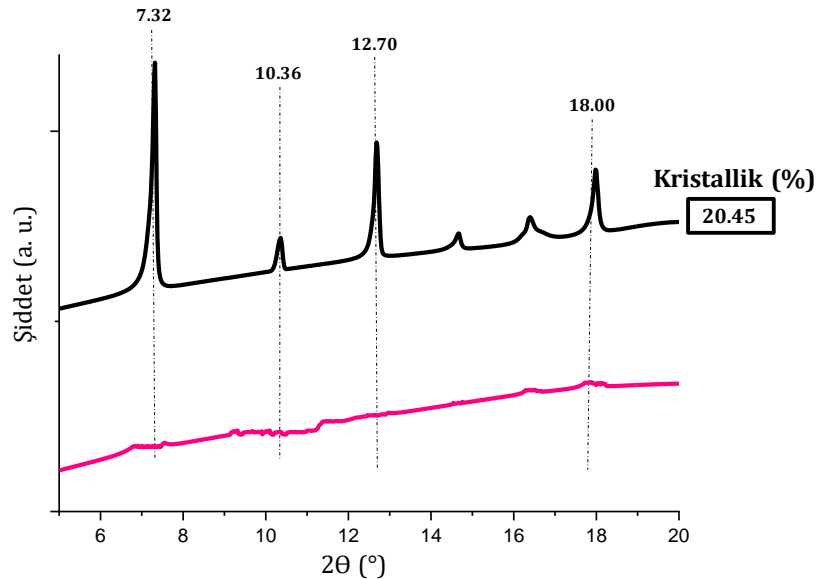
olduğunu göstermektedir. Dodekahedron morfolojiye sahip numunenin kristallığı %20.45 olarak belirlenirken, dodekahedron morfolojiye

sahip olmayan numunede kristallik gözlemlenmemiştir.



Şekil 6. ZIF-67 nanoparçacıklarının FTIR spektrumları a)ZIF-67'nin FTIR spektrumları a)dodekahedron morfolojiye sahip numune (deney 1), b)dodekahedron morfolojiye sahip olmayan numune (deney 3) ⁻¹

Figure 6. FTIR spectra of ZIF-67 nanostructures a) sample with dodecahedron-shaped morphology (run 1), b) sample without dodecahedron-shaped morphology (run 3)



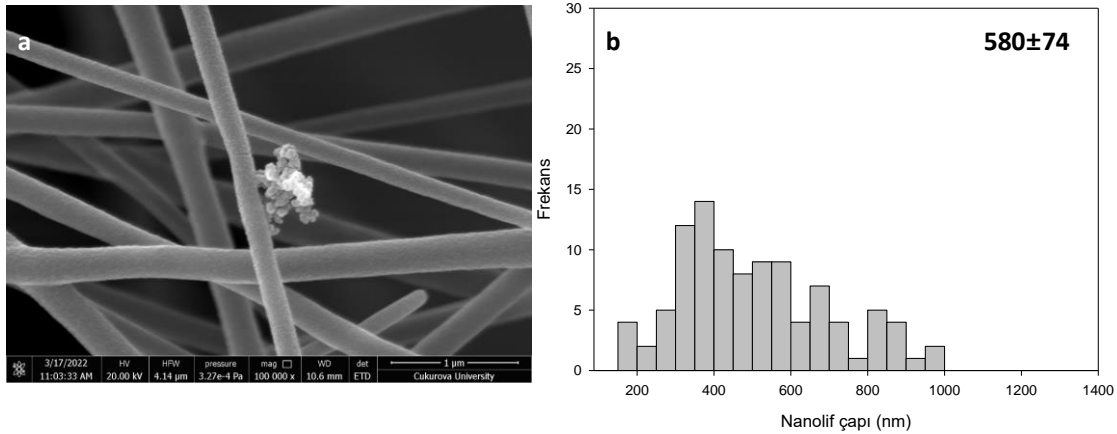
Şekil 7. ZIF-67 nanoparçacıklarının XRD desenleri a)dodekahedron morfolojiye sahip numune (deney 1), b)dodekahedron morfolojiye sahip olmayan numune (deney 3)

Figure 7. XRD design of ZIF-67 nanostructures a)sample with dodecahedron-shaped morphology (run 1), b)sample without dodecahedron-shaped morphology (run 3)

ZIF-67 yüklü nanoliflerin morfolojik analizi

ZIF-67 nanoyapılarının gıda kirleticilerinin adsorpsiyonu, gıda ambalaj sistemlerinin geliştirilmesi, gaz depolama ve sensör gibi farklı gıda uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Materyalin spesifik yüzey alanını arttırmak, sensörlerin algılama özelliklerini iyileştirmek için tercih edilen en güçlü stratejilerden biridir. Bir algılama malzemesinin yüzey alanının artırılması sonucu, ortamla etkileşim yeteneği o kadar yükselmektedir. Malzemelerin yüzey fonksiyonelliği ve boyutu göz önüne alındığında, sensörlerin performansını iyileştirmek ve yeni algılama sistemleri tasarlamak için nanomateryaller önemli bir rol oynamaktadır. Zeolitik imidazolat kafes yapıları, ultra yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutları ve yüksek termal ve kimyasal stabilite dâhil olmak üzere benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle farklı gıda uygulamalarında büyük ilgi görmektedir (Liu vd., 2018). Fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesini

destekleyen diğer önemli nanomateryal elektroçirime yöntemi ile elde edilen nanoliflerdir. Bu nanoliflerin fonksiyonel özellikleri morfolojilerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle nanoliflerde boncuklu yapıların oluşmaması ve çap dağılımının homojen olması istenmektedir. Şekil 8'de sentezlenen PLA biyopolimeri temelli ZIF-67 yüklü nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen morfolojisi gösterilmiştir. Elde edilen nanoliflerde boncuklu yapı gözlenmemiş, homojen ve düzenli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 8). ZIF-67 nanoparçacıkları nanoliflerinin yüzeyinde istenildiği gibi tutunduğu gözlenmiştir. PLA'nın polimer ağırlığı üzerinden %0.2 (a/a) oranında ZIF-67 nanoparçacıklarının ilave edilmesinin tüm yüzeyleri kaplamadığı ve yeterli olmadığı belirlenmiştir (Şekil 8a). Önümüzdeki dönemde yapılacak çalışmalarda kullanılan ZIF-67 nanoparçacıklarının miktarı (%) artırılması gerekmektedir.



Şekil 8. Elektroçirime yöntemi ile elde edilen PLA biyopolimeri temelli ZIF-67 yüklü nanoliflerin morfolojisi (a) ve çap dağılımı (b)

Figure 8. Morphology (a) and particle diameter distributions with average fiber diameter of ZIF-67 loaded nanofibers based on PLA biopolymer obtained by electrospinning (b)

SONUÇ

Yapılan bu çalışma sonucunda sentez parametrelerinin ZIF-67 malzemelerinin morfolojileri, yüzey alanları, kimyasal yapıları ve kristallikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ayrıca, elektroçirime yöntemi kullanılarak ZIF-67 yüklü nanolifler elde edilmiş ve morfolojileri incelenmiştir. Sentez parametrelerinde

değişiklikler yapılmasıyla ZIF-67'lerin karakteristik özelliklerinin etkileneceği ve farklı morfolojilerde malzemelerin elde edilebileceği görülmüştür. Sentez parametrelerinin kontrol edilmesiyle ZIF-67 malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebileceği belirlenmiştir. Elde edilen malzemelerin dodekahedron morfolojide, yüksek kristallikte ve

gözenekli yapıya sahip olmasının farklı gıda uygulamaları açısından fayda sağlayacağı düşünülmektedir. ZIF-67 malzemelerinin dâhil edildiği nanofiberlerin gıda kirleticilerinin adsorblanması, gıda paketleme sistemlerinin (aktif ve akıllı) geliştirilmesi ve biyosensör uygulamaları için ilham vereceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince (BAP), 2021-1-TP3-4179 nolu proje ile desteklenmiştir. Elif Atay, 100/2000 ve 2211-A BİDEB Doktora Burs Programı kapsamındaki finansal desteklerinden dolayı Yüksek Öğretim Kurulu'na (YÖK) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) içtenlikle teşekkür etmektedir.

KAYNAKLAR

Akbari, A., Majumder, M., Tehrani, A. (2015). Polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites, *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, 283-297, doi.org/10.1007/978-3-642-45229-1_45.

Altan, A., Yılmaz, M. (2021). Advances in biosensors based on electrospun micro/nanomaterials for food quality control and safety. *Biosensors in Agriculture: Recent Trends and Future Perspectives*, 243-274, doi: 10.1007/978-3-030-66165-6_13.

Alvarez, K., Fama, L., Gutiérrez, T. J. (2017). Physicochemical, antimicrobial and mechanical properties of thermoplastic materials based on biopolymers with application in the food industry, In M. Masuelli & D. Renard (Eds.), *Advances in Physicochemical Properties of Biopolymers*, Part 1: 358–400, Bentham Science Publishers, doi: 10.2174/9781681084534117010015.

Arif, D., Hussain, Z., Sohail, M., Liaqat, M. A., Khan, M. A., Noor, T. (2020). Non-enzymatic electrochemical sensor for glucose detection based on Ag@TiO₂@ metal-organic framework (ZIF-67) nanocomposite. *Frontiers in Chemistry*, 8:573510, doi.org/10.3389/fchem.2020.573510.

Atay, E. Altan, A. (2021). Nanoencapsulation of black seed oil by coaxial electrospraying: characterisation, oxidative stability and *in vitro* gastrointestinal digestion. *International Journal of Food Science & Technology*, 56, 4526, doi.org/10.1111/ijfs.15209.

Bracone, M., Merino, D., Gonz'alez, J., Alvarez, V. A., Gutiérrez, T. J. (2016). Nanopackaging from natural fillers and biopolymers for the development of active and intelligent films. In S. Ikram, & S. Ahmed (Eds.), *Natural Polymers: Derivatives, Blends and Composites* (pp. 119–155), New York: Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-63485-853-3.

Campagnol, N., Souza, E. R., De Vos, D. E., Binnemans K., Fransær, J. (2014). Luminescent terbium-containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. *Chemical Communications*, 2014, 50, 12545-12547, doi.org/10.1039/C4CC05742B.

Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y., Xia, Y. (2014). Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 16811, doi.org/10.1039/C4TA02984D.

Chen, H., Qiu, Q., Sharif, S., Ying, S., Wang, Y., Ying, Y. (2018). Solution-phase synthesis of platinum nanoparticle-decorated metal-organic framework hybrid nanomaterials as biomimetic nanoenzymes for biosensing applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (28), 24108–24115, doi.org/10.1021/acsami.8b04737.

Dong, W., Liu, X. D., Shi, W., Huang, Y. (2015). Metal–organic framework MIL-53(Fe): facile microwave-assisted synthesis and use as a highly active peroxidase mimetic for glucose biosensing. *RSC Advances*, 5, 17451–17457, doi.org/10.1039/C4RA15840G.

Feng, D., Liu, T.-F., Su, J., Bosch, M., Wei, Z., Wan, W. vd. (2015). Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation. *Nature Communications*, 6 (1), doi.org/10.1038/ncomms6979.

Flihh, S. M., Ammar, S. H. (2021). Fabrication and photocatalytic degradation activity of

- core/shell ZIF-67@CoWO₄@CoS heterostructure photocatalysts under visible light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100595, doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100595.
- Geçgel, C. (2020). Fonksiyonelleştirilmiş metal organik kafes yapıların sentezi, karakterizasyonu ve katalitik etkileri, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mersin.
- Guo, C., Xing, T., Lou, Y., Chen, J. (2016). Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 235, 107-112, doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.021.
- Gutierrez, T. J. (2018a). Active and intelligent films made from starchy sources/blackberry pulp. *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (6), 2374–2391, doi.org/10.1007/s10924-017-1134-y.
- Gutierrez, T. J. (2018b). Processing nano- and microcapsules for industrial applications. In C. M. Hussain (Ed.), *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, 989–1011. Elsevier Publishers, doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00057-2.
- Gutierrez, T. J. 2019. Antibiofilm enzymes as an emerging technology for food quality and safety. In M. Kuddus (Ed.), *Enzymes in Food Biotechnology: Production, Applications, and Future Prospects*, 321–342. doi.org/10.1016/B978-0-12-813280-7.00019-0.
- Gutierrez, T. J., Alvarez, K. (2017). Biopolymers as microencapsulation materials in the food industry. In M. Masuelli & D. Renard (Eds.), *Advances in Physicochemical Properties of Biopolymers*, Part 2: 296–322. Bentham Science Publishers, doi: 10.2174/9781681085449117010009.
- Gutierrez, T. J., Ponce, A. G., Alvarez, V. A. (2017). Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 283–292, doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.052.
- Hatamluyi, B., Rezayi, M., Beheshti, H. R., Boroushaki, M. T. (2020). Ultra-sensitive molecularly imprinted electrochemical sensor for patulin detection based on a novel assembling strategy using Au@Cu-MOF/N-GQDs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 318, 128219, doi.org/10.1016/j.snb.2020.128219.
- Khan, I. U., Othman, M. H. D., Jilani, A., Ismail, A. F., Hashim, H., Jaafar, J., Rahman, M. A., Rehman, G. U. (2018). Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption. *Arabian Journal of Chemistry*, 11 (7), 1072-1083, doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.012.
- Konno, H., Nakasaka, Y., Yasuda, K., Omata, M., Masuda, T. (2020). Surfactant-assisted synthesis of nanocrystalline zeolitic imidazolate framework 8 and 67 for adsorptive removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution. *Catalysis Today*, 352, 220-226, doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.036.
- Krokidas, P., Castier, M., Moncho, S., Sredojevic, D. N., Brothers, E. N., Kwon, H., Jeong, H., Lee, J., Economou, I. G. (2016). ZIF-67 framework: A promising new candidate for propylene/propane separation. Experimental data and molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 8116–8124, doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00305.
- Lai, L. S., Yeong, Y. F., Che Ani, N., Lau, K. K., Azmi, M. S. (2014). Effect of the solvent molar ratios on the synthesis of zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) and its performance in CO₂ adsorption. *Trans Tech Publications*, 625, 69–72, doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.625.69.
- Li, X., Li, J., Shi, Y., Zhang, M., Fan, S., Yin, Z., Qin, M., Lian, T., Li, X. (2018). Rational design of cobalt and nitrogen co-doped carbon hollow frameworks for efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 45-52, doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.067.
- Li, Y., Zhou, K. He, M., Yao, J. (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous*

- Materials*, 234, 287-292, doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.039.
- Liu, L., Zhou, Y., Liu, S., Xu, M. (2018). The applications of metal-organic frameworks in electrochemical sensors. *ChemElectroChem*, 5, 6-19. doi.org/10.1002/celc.201700931.
- Liu, W., Yin, X.-B. (2016). Metal-organic frameworks for electrochemical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 75, 86-96, doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.011.
- Liu, X., Wang, B., Cheng, J., Meng, Q., Song, Y., Li, M. (2020). Investigation on the capture performance and influencing factors of ZIF-67 for hydrogen sulfide. *Separation and Purification Technology*, 250, 117300, doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117300.
- Liu, Y., Huo, Y., Wang, X., Yu, S., Ai, Y., Chen, Z., Zhang, P., Chen, L., Song, G., Alharbi, N. S., Rabah, S. O., Wang, X. (2021). Impact of metal ions and organic ligands on uranium removal properties by zeolitic imidazolate framework materials. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123216, doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123216.
- Ma, P., Zhang, J., Liu, P., Wang, Q., Zhang, Y., Song, K., vd. (2020). Computer-assisted design for stable and porous metal-organic framework (MOF) as a carrier for curcumin delivery. *LWT-Food Science and Technology*, 120, 108949, doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108949.
- Magri, A., Petriccione, M., Gutiérrez, T.J. (2021). Metal-organic frameworks for food applications: A review. *Food Chemistry*, 354, 129533, doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129533.
- Meshkat, S., Kaliaguine, S., Rodrigue, D. (2020). Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 235, 116150, doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116150.
- Mostafazadeh, N., Ghoreyshi, A. A., Pirezadeh, K. (2018). Optimization of solvothermally synthesized zif-67 metal organic framework and its application for CR (VI) adsorption from aqueous solution. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 15 (4), 27-47, doi.org/20.1001.1.17355397.2018.15.4.3.6.
- Navarro-Sanchez, J., Almora-Barrios, N., Lerma-Berlanga, B., Ruiz-Pernía, J. J., Lorenz-Fonfria, V. A., Tunon, I., Martí-Gastaldo, C. (2019). Translocation of enzymes into a mesoporous MOF for enhanced catalytic activity under extreme conditions. *Chemical Science*, 10 (14), 4082-4088, doi.org/10.1039/C9SC00082H.
- Pahang, F., Amini, S., Ebrahimzadeh, H., Kandeh, S. H. (2023). Electrospun poly(ST-Co-AC)/Co-ZIF-67@Chitosan composite nanofibers as a sorbent with superior reusability for pesticide residues analysis in food samples. *Microchemical Journal*, 188, 108476, doi.org/10.1016/j.microc.2023.108476.
- Qin, W., Yang, C., Yi, R., Gao, G. (2011). Hydrothermal synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanocubes. *Journal of Nanomaterials*, 159259, doi:10.1155/2011/159259.
- Riaz, M.A., Yuan, Z., Mahmood, A., Liu, F., Sui, X., Chen, J., Huang, Q., Liao, X., Wei, L., Chen, Y. (2020). Hierarchically porous carbon nanofibers embedded with cobalt nanoparticles for efficient H₂O₂ detection on multiple sensor platforms. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 319, 128243, doi.org/10.1016/j.snb.2020.128243.
- Samui, A., Happy, Sahu, S. K. (2020). Integration of α -amylase into covalent organic framework for highly efficient biocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291, 109700, doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109700.
- Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M., Mehring, M. (2010). Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132 (1-2), 121-127, doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.02.008.
- Sharanyakanth, P. S., Radhakrishnan, M. (2020). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. *Trends Food Science and Technology*, 104, 102-116, doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.004.

- Son, W.J., Kim, J., Ahn, W.S. (2008). Sonochemical synthesis of MO5. *Chemical Communications*, 6336–6338, doi.org/10.1039/B814740J.
- Tezerjani, A. A., Halladj, R., Askari, S. (2021). Different view of solvent effect on the synthesis methods of zeolitic imidazolate framework-8 to tuning the crystal structure and properties. *RSC Advances*, 11, 19914–19923, doi.org/10.1039/D1RA02856A.
- 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, 8553–8557, doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036.
- Yan, Y., Wang, Z., Ding, T., Zhang, H. (2022). Preparation and application of Co₃O₄ catalysts from ZIF-67 membranes over paper-like stainless steel fibers in isopropanol combustion. *Journal of Solid State Chemistry*, 308, 122880, doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122880.
- Yin, J., Tang, H., Liu, D., Huang, T., Zhu, L. (2021). Application of ZIF-67 as a crosslinker to prepare sulfonated polysulfone mixed-matrix membranes for enhanced water permeability and separation properties. *Water Science & Technology*, 84, 1, 144, doi.org/10.2166/wst.2021.202.
- Yin, K., Zhang, H., Yan, Y. (2019). High efficiency of toluene adsorption over a novel ZIF-67 membrane coating on paper-like stainless steel fibers. *Journal of Solid State Chemistry*, 279, 120976, doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120976.
- Zhang, J., Tan, Y., Song, W.-J. (2020). Zeolitic imidazolate frameworks for use in electrochemical and optical chemical sensing and biosensing: A review. *Microchimica Acta*, 187: 234, doi.org/10.1007/s00604-020-4173-3.
- Zhang, M., Zhao, X., Zhang, G., Wei, G., Su, Z. (2017). Electrospinning design of functional nanostructures for biosensor applications. *Journal of Materials Chemistry*, 5 (9), 1699 – 1711, doi.org/10.1039/C6TB03121H.
- Zhang, R., Belwal, T., Li, L., Lin, X., Xu, Y., Luo, Z. (2020). Nanomaterial-based biosensors for sensing key foodborne pathogens: Advances from recent decades. *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety*, 19, 1465–1487, doi.org/10.1111/1541-4337.12576.
- Zhao, J., Wei, F., Xu, W., Han, X. (2020). Enhanced antibacterial performance of gelatin/chitosan film containing capsaicin loaded MOF's for food packaging. *Applied Surface Science*, 510, 145418, doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145418.
- Zhong, G., Liu, D., Zhang, J. (2018). The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 6: 1887–1899, doi.org/10.1039/C7TA08268A.
- Zhong, R., Liao, H., Deng, Q., Zou, X., Wu, L. (2022). Preparation of a novel composite photocatalyst BiOBr/ZIF-67 for enhanced visible-light photocatalytic degradation of RhB. *Journal of Molecular Structure*, 1259, 132768, doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132768.