

Metal-organik çerçevelerin su arıtımında uygulamaları

Mehmet PİŞKİN

¹Gıda İşleme Bölümü /Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye
² İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı/ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye

mehmetpiskin@comu.edu.tr Başlıca yazarın mail adresi

Özet –Temiz içme suyu sağlamanın zorluğu, insan tüketimi için olduğu kadar tarım, hayvancılık ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için de gerekli olduğundan günümüz insan uygarlığında büyük önem taşımaktadır. Hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme ile ekolojik çevre açısından bakıldığında, ağır metal iyonları veya zehirli gazlar gibi kirleticiler, çevre ve insan sağlığı üzerinde özellikle su kirliliği ve güvenli su temini açısından ciddi sorunlara yol açmıştır. Sudaki kirleticilerin giderilmesine yönelik çözümlere acilen ihtiyaç duyulmaktadır ve bu çözümler hem verimli hem de sürdürülebilir olmalıdır. Uyarlanabilir kimya ve mükemmel kimyasal stabiliteye sahip çok yeni, oldukça kristalli gözenekli gelişmiş adsorban ve katalizör olarak metal-organik çerçeveler, çeşitli tehlikeli kirleticilerin giderilmesi alanında umut verici özellikler göstermiştir. Bu çalışmada, metal-organik çerçevelerin son zamanlardaki ilerlemesine, özellikle su arıtımında çevresel uygulamalardaki kullanımlarına odaklanılmıştır. Son olarak, gelecekteki gelişmeler için metal-organik çerçevelerin zorlukları ve eğilimleri tartışılmakta ve araştırılmaktadır.

Anahtar Kelimeler –Metal-Organik Çerçeve, Organik Kirleticiler, Boyalar, Fotodegradasyon, Su Yakalama

I. GİRİŞ

Gözenekli koordinasyon ağları veya gözenekli koordinasyon polimerleri olarak da bilinen metal-organik çerçeveler (MOF'ler), çok yönlü yapıları, ultra yüksek spesifik yüzey alanları, kontrol edilebilir gözenekleri ve bol miktarda aktif bölgeleri göz önüne alındığında artan ilgiyi çekmiştir [1]. Ayrıca, doğru tek kristal yapıları sahip MOF'ler elde etmek mümkün olduğundan, MOF'lerin özellikleri ve yapıları arasındaki ilişkiyi açıklığa kavuşturmak kolaydır. Şimdiye kadar, MOF'ler gaz adsorpsiyonu/ayırma, kataliz (fotokataliz dahil), lüminesans, ilaç salımı, enerji, su tutma vb. alanlarda geniş çapta araştırılmıştır [2-8]. Son zamanlarda, MOF'ler, su arıtma ve hava kirliliği kontrolü gibi çevresel iyileştirme alanında araştırmacılardan büyük ilgi uyandırmıştır [9, 10]. 1995–2014 yılları arasındaki küresel araştırma durumunun bibliyometrik analizine dayalı olarak çevresel iyileştirmede MOF uygulamalarının araştırma eğilimleri önerilmiştir [11]. Tahmin edilen araştırma trendlerini yansıtan, çevresel iyileştirme alanında MOF uygulamasının araştırma

durumuna açıklık getirilmiştir [12]. Su arıtma araştırma alanında, MOF'ler yalnızca kirleticileri niteliksel ve/veya niceliksel olarak belirlemek için algılayıcı sensörler olarak hareket etmekte kalmaz, aynı zamanda verimli adsorbanlar veya katalizörler oldukları için kirleticileri de ortadan kaldırırlar. Ayrıca, bazı MOF'ler ve bunların kompozitleri, Ag⁺ veya Cu²⁺ gibi bazı metal iyonlarının yavaş salınımı veya fotokataliz gibi gelişmiş oksidasyon süreci (AOP) yoluyla anti-mikrobiyal ve alg büyümesinin engellenmesini sağlayabilir.

Bu çalışmada, su arıtma alanında MOF'lerin, MOF kompozitlerinin ve MOF türevlerinin gelişimini özetlemek için son teknoloji bir inceleme sunulmuş ve araştırma alanının perspektifleri için önerilerde bulunmuştur.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, metal-organik çerçevelerin çevresel olarak su arıtımındaki uygulamaları, meta veri analiz yöntemiyle sistematik olarak özetlenmiştir.

III. BULGULAR

A. ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTODEGRADASYONU

MOF'ler son zamanlarda, tehlikeli su kirleticilerinin uzaklaştırılması ve doğal özelliklerinden dolayı boyaların adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılmıştır. MOF-polimer kompozitlerinin su saflaştırmasına ilişkin ilk çalışmada [13], Cu-BTC MOF'u (veya HKUST-1) kaplamak için 3D baskılı bir akrilonitril bütadien stiren (ABS) şablonu kullanılmıştır. Çalışmada, dekontaminasyon aktivitesini değerlendirmek için model bileşik olarak metilen mavisi (MB) boyası kullanılmıştır. 10 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyonlu kompozitlerde boya giderim etkinliği sadece 10 dakikada sırasıyla %93,3 ve %98,3'e ulaşmış ve beş döngüden sonra bile %58 ve %68'in üzerinde tutulmuştur. Bu, boya ekstraksiyonu için 3D baskılı malzeme hakkındaki ilk rapordur. Bu 3D baskı tekniğinin ana avantajı, MOF tozlarının örneğin peletler şeklinde yeniden yapılandırılmasını gerektirmemesidir. fotopolimerizasyon, asit siyahı kirleticilerin sudan fotodegradasyonu için katalizör olarak kullanılan MOF-polimer kompozitlerinin sentezi için kullanılmıştır [14]. Cu-HKUST-1 ve Cr-MIL-53 MOF'ler, bir akrilat monomer trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) içine dahil edildi, ardından polimerizasyon yapılmıştır [14]. Yapısal karakterizasyon, bozulmamış yapıların korunmasıyla polimerik matris içinde başarılı MOF sızmasını ortaya çıkarmıştır [14]. Cr- MIL- 53/ polimer (%2) ve HKUTI- 1/ polimer (%2) kompozitler için 30 dakika UV lambası ışınması altında sudan kirletici giderimi sırasıyla %96 ve %90'a ulaştığını bunun MOF/polimer kompozitlerinin, 60 dakika sonra yalnızca %35'e düşen geleneksel titanyum dioksit-polimer kompozitlerinden daha yüksek bir performans gösterdiği bildirilmiştir [14]. Metilmetakrilat monomerin fotopolimerizasyonu yoluyla poli(2-dimetilaminoetil metakrilat kompoziti üretmek için aşılama yöntemi kullanılmıştır [15]. Bu yaklaşım, çevre dostu koşullar altında MOF'lerin yüzeyinde polimer fırçalar hazırlamak için oldukça kullanışlıdır. Hazırlanan kompozit, organik boyayı sudan başarıyla uzaklaştırdı [15]. Değişen miktarlarda (%28, 38 ve %42 kütle) Polidopamin (PDA) ile Fe-BTC'nin (MOF-100) (BTC: Benzen-1,3,5-trikarboksilik asit, trimesik asit), suya dayanıklı bir bileşimi geliştirilmiştir [16]. Kompozit, polimerik malzemenin omurgası

üzerindeki ağır metal uzaklaştırma gruplarının yüksek yoğunluğuna atfedilebilecek büyük miktarlarda ağır metallerin (Hg^{2+} ve Pb^{2+}) sudan hızlı ve seçici bir şekilde elimine edilmesini sağlamıştır [16]. Kompozitlerin geliştirilmiş performansına rağmen, solüsyonda bulunan ince kompozit partiküllerin çok azı aktif malzemede bir kayba yol açmıştır [16]. Ca^{2+} iyonları kullanılarak çapraz bağlanan biyolojik olarak parçalanabilen poli(akrilik asit) (PAA) ve sodyum aljinat monomerleri kullanarak ince tozları Fe-BTC/PDA kompozit boncuklara dönüştürmek için bir yapılandırma yöntemi kullanılan çalışmada, elde edilen kompozit taneciklerin yalnızca bir gramının, 600 ppb'lik bir konsantrasyona sahip oldukça toksik Pb^{2+} içeren 10 L'den fazla suyu nötralize edebildiği bildirilmiştir [17]. Bileşik, ayrıca paladyum iyonlarının çıkarılmasında muazzam bir performans sergiledi ve 498 mg Pd^{2+} adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bildirilmiştir [17].

B. SU TUTMA

Son zamanlarda, su toplama ve üretimi için yolların geliştirilmesine büyük ilgi gösterilmiştir. MOF'ler, olağanüstü özelliklerinden dolayı atmosferik su hasadı için umut verici adsorbe edici malzemeler olarak araştırılmıştır. Su hasadı için MOF-polimer kompozitlerinin kullanımını vurgulayan çok fazla rapor bulunmamaktadır. Su yakalama için Cr-MIL-101 içinde N-izopropil akrilamidin (NIPAM) radikal polimerizasyonunun kullanıldığı bildirilmiştir [18]. Ortaya çıkan kompozitin hidrofilik ile hidrofobik karakteri sıcaklık değişimi ile kontrol edilebilir, dolayısıyla bu tip kompozitler su adsorpsiyonu için mükemmel malzemelerdir. %38 polimer içeren MOF-polimer kompozitleri, 25°C'de %96 bağıl nem altında ağırlığın %440'ını tutar; bu, herhangi bir su tutucu adsorban için açık ara en iyi bildirilen değerdir [19]. Benzer şekilde Ni-MOF-PDA'nın adsorpsiyon performansı, Ni-MOF için ağırlıkça %25,1'den Ni-MOF-PDA için ağırlıkça %44,1'e (%21,1) yükseldiği bildirilmiştir [20]. PDA içeriğindeki daha fazla artış, gözenek doldurma etkisinden kaynaklanabilecek adsorpsiyonda bir azalmaya yol açar [20].

C. LÜMİNESANS ALGILAMA YOLUYLA SUDAKİ KİRLETİCİLERİN TESPİTİ

MOF'lerin hızla büyüyen bir alt sınıfı olan lüminesan metal-organik çerçeveler (LMOF'ler),

algılama alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle artan ilgi çekmektedir. [21]. LMOF'ler, daha uzun lüminesans ömürleri, daha yüksek kuantum verimleri, daha yüksek hassasiyetleri ve hedeflere yönelik seçicilikleri sayesinde lüminesan algılamanın araştırma sıcak noktası haline gelen ışınımsal uyarım enerjisinin emilmesinden sonra foton emisyonu sergiler. [22]. LMOF'lerin emisyonuna yol açan çeşitli olasılıklar, ışığın hem soğurulmasında hem de emisyonunda yer alan farklı süreçler mevcuttur [23]. Son zamanlarda, LMOF'ler, aşağıdaki avantajlardan dolayı su ortamlarındaki çeşitli kirleticilerin lüminesan algılmasını gerçekleştirmek için sensörler olarak benimsenmiştir [24].

(i) MOF'ler çerçevesindeki aktif siteler, hedeflenen moleküllerin veya iyonların oldukça seçici tanınmasını sağlayabilir;

(ii) LMOF'lerdeki yüksek gözeneklilik ve düzenli kanal, hedeflenen numunelerin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu kolaylaştırabilir [24].

Yani, LMOF'ler hedeflenen kirleticilerin hem ön yoğunlaştırıcısı hem de dedektörü olarak hareket edebilir [24].

Şimdiye kadar, floresans söndürme (kapatma), floresans güçlendirme (açma) ve oranmetrik floresans dahil olmak üzere üç mekanizma tespit süreçlerine dahil edilmiş, burada floresans söndürme (kapatma) çoğunlukla pratik tespit için kullanılmıştır [25]. Şimdiye kadar, patlayıcılar, inorganik katyonlar, inorganik iyonlar, toksikler (H_2S , CN^- , organik amin, ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri, vb.) ve uçucu organik bileşikler (VOC'ler) dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere su numunelerindeki çeşitli kirleticileri tespit etmek için LMOF'ler uygulanmıştır [21].

D. SUDAKI KİRLETİCİLERİN ADSORPSİYONLA UZAKLAŞTIRILMASI

Metal şablonlardan ve organik ligandlardan yapılmış bir gözenekli malzeme sınıfı olarak MOF'ler, büyük gözeneklilikleri, uygun geometrik konfigürasyonları, bol fonksiyonel grupları ve yüzey yükleri sayesinde sudaki farklı kirleticileri uzaklaştırmak için etkili adsorbanlar olarak yaygın şekilde kullanılırlar [26]. MOF'lerin aktivitesinin adsorpsiyonu, doymamış koordinasyon bölgelerinin eklenmesi, organik bağlayıcılarda değişiklik ve kompozitlerin imalatıyla daha da artırılabilir [27]. Son zamanlarda, kinetik, kapasite, termodinamik ve adsorban rejenerasyonu gibi adsorpsiyon

davranışlarına yönelik içgüdü yapısı, hidrofobiklik, yüzey alanı, fonksiyonel grup, gözenek boyutu ve dağılımın etkileri araştırılmış ve açıklığa kavuşturulmuştur [28]. Elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı etkileşimleri, asit-baz etkileşimleri, doymamış koordinasyon düğümlerine zayıf koordinasyon etkileşimleri, π - π istifleme etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimlerin organik kirleticilerin MOF'ler üzerinde adsorpsiyonuna katkıda bulunduğu kabul edilmiştir [29]. Elektrostatik etkileşimler, iyon değişimi ve zayıf koordinasyon, MOF'ler ve ağır metaller, radyoaktif metal iyonları ve diğer inorganik iyonlar arasında adsorptif etkileşimlere neden olabilir [29].

ZIF-67 ve BUC-17 gibi MOF'lerin bazı organik kirleticilerin tercihli adsorpsiyonunu sergilemesi organik boya matrisini verimli bir şekilde ayırmak için bu MOF'lerle bir katı faz ekstraksiyonu (SPE) kolonu üreteceği, bu da gerçek çevresel numunelerde organik kirleticilerin konsantrasyonu ve ayrılmasında MOF olasılıkları sağladığı bildirilmiştir [30].

Şimdiye kadar, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri (PPCP'ler) [31], veteriner ilaçları [32], pestisitler [33], perflorlu bileşikler (PFC'ler) [34] ve sudaki yağ [35] gibi farklı ortaya çıkan organik kirleticilerin adsorptif olarak uzaklaştırılmasını sağlamak için artan miktarlarda MOF kullanılmıştır.

E. FOTOKATALİTİK KİRLETİCİ YOK ETME

Etkili yeni fotokatalizörlerin bir sınıfı olarak MOF'ler, UV-vis ışığın ışınlanması üzerine suyun parçalanmasından [36], CO_2 indirgemesinden [37], organik kirletici parçalanmasından [38] ve Cr(VI) indirgemesinden hidrojen/oksijen üretiminde kullanıldı [37].

Fotokatalizörler olarak, MOF'lerin fotokatalizi, kapsüllenmiş fotokatalitik türlerin yanı sıra metal-okso kümelerine, ligandlara/metaloligandlara atfedilebilir [39]. Son yıllarda, MOF'ler aşağıdaki avantajlardan dolayı artan bir ilgi görmektedir.

(i) MOF'lerin iyi tanımlanmış ve spesifik kristal yapıları, ilgili karakterizasyonları ve yapı-özellik ilişkisinin araştırılmasını kolaylaştırır.

(ii) Elektronik yapı ve aktif alanlar, verimli ışık kullanımı ve foto kaynaklı yük taşıyıcıların hızlı bir şekilde ayrılması için daha fazla uyarlanabilir ve değiştirilebilir.

(iii) İçsel büyük gözeneklilik, yüksek yüzey alanı ve düzenli kanallar, kirleticilerin yayılması ve ürünlerin boşaltılması için faydalıdır.

(iv) İkincil ve hatta üçlü yarı iletkenlerin veya iletkenlerin kombinasyonu, ışıktan yararlanmayı ve ışıkla üretilen etkili elektron-delik ayırımını daha da geliştirebilir [40].

Fotokatalizörler olarak MOF'lerde yeni bir çağ açan Zn₄O kümeleri ve tereftalik asitten oluşturulan MOF-5'in yarı iletken özelliğinin araştırıldığı çalışmada, MOF-5, 3.4 eV'lik bir bant enerjisiyle (500 nm ila 840 nm arasında değişen geniş bir absorpsiyon bandı sergilediği ayrıca MOF-5'in fotokatalitik aktivitesinin, ticari P25'e kıyasla üstün fotokatalitik fenol bozunma performansı gösterdiği bildirilmiştir [41].

Wang ve arkadaşları, 5.16 eV bant enerjisine sahip ZIF-8'in (zeolitik imidazolat çerçeve-8), oluşan OH radikallerinin yardımıyla metilen mavisini (MB) bozundurmak için UV ışığı tarafından uyarılabileceğini bildirdikleri çalışmada, OH radikallerinin oluşumu, prob molekülü olarak tereftalik asidi benimseyen floresans yaklaşımıyla tespit edilmiştir [42]. ZIF-8 üzerindeki fotokatalitik MB bozunma süreci, pseudo birinci dereceden bir kinetik modeli ile açıklanmıştır 82. ZIF-8'in 4.0 ila 12.0 arasındaki geniş bir pH aralığında verimli bozunma aktivitesi sergileyebildiği bulunmuştur [42]. Spesifik olarak, yüksek pH, ZIF-8'in yüzey yükü ve artan OH oluşumu nedeniyle MB'ye doğru adsorpsiyon ve bozunma performansını artırdığı belirlenmiştir [42]. Ayrıca, ZIF-8 üzerindeki MB bozunma yolu, elektron sprey iyonizasyonu (ESI) ile donatılmış HPLC-Q-TOF-MS'nin sonuçlarına dayanarak önerildiği bildirilmiştir [42].

Wang ve arkadaşları, UV ışığının ışınlanması üzerine olağanüstü fotokatalitik Cr(VI) indirgemesi ve organik boya bozulması sergileyen bir 2D MOF Zn(bpy)L (BUC-21, H₂L=cis-1,3-dibenzil-2-imidazolidon-4,5-dikarboksilik asit, bpy= 4,4'-Bipiridin) tasarlamış ve hidrotermal olarak üretmişlerdir [43]. İlginç bir şekilde, BUC-21, aynı koşullar altında ticari P25'e göre üstün fotokatalitik Cr(VI) indirgeme aktivitesi gösterdi ve hem oluşan foto-indüklenmiş elektronlar hem de O₂ radikalleri, Cr(VI) indirgemesine katkıda bulunduğu bildirilmiştir [43].

Wang ve arkadaşları, görünür ışığı ve hatta gerçek güneş ışığını kullanmak için görünür ışık veya güneş ışığı altında Cr(VI) indirgemelerini gerçekleştirmek için BUC-21'i g-C₃N₄ nano-tabakalar [44], Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nano-tabakalar [45], N-K₂Ti₄O₉ [46] ve Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanopartiküller [47] ile modifiye ettiklerini bildirilmiştir [43]. BUC-21'e

yarı iletkenlerin dahil edilmesi, Cr(VI) indirgemelerini geliştiren foto kaynaklı elektronların ve deliklerin elektron boş bir değerlik bant durumuna hareket ederek, elektron değerlik bandına geri dönerek kararlı olduğunda, bir deşik yani bir boşluğu kaldırdığı süreç olan rekombinasyonunu engellediği bildirilmiştir [43].

Wang ve arkadaşları, ayrıca MIL-100(Fe) [48] and MIL-88A(Fe)'yi [49] modifiye etmek ve Cr(VI) indirgemesi ve tetrasiklin bozunması amacıyla foto kaynaklı elektronların ve deliklerin ayrılmasını artırmak için iletken polianilini tanıttığı çalışmada, Cr(VI)'nın Cr(III)'e dönüşümünü artırmak ve potansiyel Cr(OH)₃ oluşumunun üstesinden gelmek için, oluşan Cr(III)'ün reaksiyon sisteminden uzaklaştırılmasının esas olduğunu bildirmişlerdir [48,49].

Wang ve arkadaşları, aynı anda fotokatalitik Cr(VI) indirgeme ve adsorptif Cr(III) gidermenin yanı sıra iyi yeniden kullanılabilirlik ve kararlılık sağlayan BUC-21'i, modifiye etmek için titanat nanotüpü (TNT'ler) tanıttıkları bir çalışmada ise TNT'lerin katyon tutucular olarak dahil edilmesinin, Cr(VI)'ya indirgemesi için daha aktif yerler sağlamak üzere BUC-21 fotokatalizörünün yüzeyinden oluşan Cr(III)'ü adsorbe ettiği bildirilmiştir.

Toz MOF fotokatalizörlerinin zorlu geri kazanımı ve geri dönüştürülebilirliğinin üstesinden gelmek için Wang ve arkadaşları tarafından, reaktif tohumlama yönteminin yardımıyla α -Al₂O₃ substratları üzerinde UiO-66-NH₂(Zr/Hf) membranları hazırladıkları, UiO-66-NH₂(Zr/Hf) membranları, beyaz ışık ve gerçek güneş ışığı altında olağanüstü Cr(VI) azaltımı sağladığı; burada UiO-66-NH₂(Zr/Hf) membran, 20 döngü boyunca >%94 Cr(VI) (başlangıç konsantrasyonu 5 mg L⁻¹) indirgeme verimini koruduğu ve UiO-66-NH₂(Zr) membranı, UiO-66-NH₂(Zr) parçacıklarının α -Al₂O₃ substratının yüzeyinde iyi bir şekilde kaldığı sulu bir solüsyonda kararlı oldukları ayrıca gerçek göl suyundan simüle edilen su numuneleri kullanılarak fotokatalitik Cr(VI) indirgemesi yapıldığında bile, UiO-66-NH₂(Zr) membranı 120 dakikada %97'lik bir indirgeme verimliliği elde ederek gerçek atık su arıtımı için potansiyel uygulamaya işaret ettiği bildirilmiştir [51].

F. FENTON BENZERİ VE SÜLFAT RADİKAL BAZLI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İşığın ışınlanması üzerine, bazı MOF'ler sadece fotoindüklenmiş elektron-boşluk çiftleri üretmekle kalmaz, aynı zamanda H_2O_2 'nin bozunmasını katalize ederek OH radikalleri üretir; burada H_2O_2 elektronları yakalayarak OH verir ve elektron-delik çiftlerinin ayrılmasını arttırır [52]. Ayrıca bazı MOF'ler, PDS veya PMS'yi aktive etmek ve SO_4^{2-} radikalleri üretmek için katalizör olarak kullanılabilir [53]. Son zamanlarda, artan sayıda MOF, Fenton benzeri AOP ve sülfat radikali ileri oksidasyon işlemi (SR-AOP) yoluyla organik kirletici madde giderimini gerçekleştirmek için katalizör olarak kullanılmıştır [54].

Quan ve arkadaşları, MIL-88B-Fe'yi fenolü parçalamak için heterojen Fenton benzeri bir katalizör olarak araştırmış ve MIL-88B-Fe'nin Fe_2O_3 , α -FeOOH, Fe_3O_4 , MIL-53-Fe ve MIL-101-Fe'ye göre daha üstün bir fenol bozunma aktivitesi gösterdiğinin belirlenmesi, çok sayıda aktif bölgeye, artırılmış Fe(III)/Fe(II) redoks döngüsüne ve MIL-88B-Fe'nin esnek yapısına atfedebileceği bildirilmiştir [55].

MIL-88B-Fe ve H_2O_2 arasındaki reaksiyondan üretilen hidroksil radikalleri, fenol bozunmasını tamamlamak için birincil reaktif oksidatif türler olarak görev yapmıştır. Yu ve arkadaşları, bir MIL-53(Fe)- H_2O_2 -görünür ışık sisteminin klofibrin asit (CA) ve karbamazepin (CBZ)'ye karşı bozunma performansını test edilmiştir [56]. Elektrostatik etkileşim ve p-p etkileşimleri nedeniyle hem CA hem de CBZ, MIL-53(Fe) üzerine yaklaşık olarak sırasıyla $0,80 \text{ mmol g}^{-1}$ ve $0,57 \text{ mmol g}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir. CA ve CBZ, MIL-53(Fe)- H_2O_2 -görünür ışık sisteminde, yük taşıyıcıların ışıkla uyarılmış MIL-53(Fe) fotokatalizöründe üretildiğinde ve H_2O_2 'nin sinerjistik etkisi, artan bozunmaya katkıda bulunmasıyla etkili bir şekilde bozunabileceği bildirilmiştir [56].

Wang ve arkadaşları, oda sıcaklığında yüksek verimli MIL-88A(Fe) ürettikleri ve görünür ışığın ışınlanmasıyla rodamin B (RhB) ve bisfenol A (BPA) bozunması için Fenton benzeri AOP gerçekleştirmek için katalizör olarak MIL-88A(Fe) kullanmışlar ve çalışmada, OH radikalleri tarafından BPA bozunmasının bozunma yolu, LC-MS sonuçları temelinde araştırılmıştır [57]. MOF'lerin foto-Fenton performansını daha da artırmak için, uyarılmış elektron deliği çiftlerinin ayrılmasını etkili bir şekilde hızlandırmak için

MOF'ler içindeki bazı yarı iletkenler veya iletken organik polimerlerle bileşimler oluşturma stratejisi kullanıldığı bildirilmiştir [57].

Wang ve arkadaşları, diklofenak sodyum ve BPA'nın beyaz ışık altında etkili bir şekilde parçalanmasını sağlamak için bir foto-Fenton AOP katalizörü olarak g-C₃N₄/MIL-100(Fe) oluşturduklarını bildirmişlerdir [58]. İletken polimer PANI'nin MIL-88A(Fe) içine dahil edilmesi, MIL-88A'yı stabilize ettiği ve beyaz ışık altında foto Fenton AOP aracılığıyla BPA'yı indirgemek için kullanılan yük taşıyıcılarının mobilizasyonunu geliştirdiği bildirilmiştir [49].

İlk kez, Chang ve arkadaşları, ZIF-67 (kobalt 2-metilimidazol) dozajı, reaksiyon sıcaklığı, pH, UV ışığı ve ultrasonikasyon gibi bazı faktörlerin peroksimonosülfatın (PMS)'nin aktivasyonuna yönelik olduğu organik boya (RhB) bozunması için peroksimonosülfatı aktive etmek üzere heterojen bir katalizör olarak ZIF-67 araştırmışlar ve daha yüksek sıcaklıkların, daha güçlü UV ışınlanmasının ve daha kuvvetli ultrasonikasyonun, ZIF-67 üzerinden PMS aktivasyonu yoluyla RhB ayrışmasını artırdığını bildirmişlerdir [59].

MIL-53(Fe) bir zamanlar MB renk giderimi elde etmek için bir fotokatalizör olarak kabul edilmiş ancak, tek tek MIL-53(Fe)'nin fotokatalitik performansı, foto kaynaklı yük taşıyıcıların hızlı bir şekilde yeniden birleştirilmesi nedeniyle tatmin edici olmadığı bildirilmiştir [60].

Zhang ve arkadaşları, elektron deliği çiftlerinin ayrılmasını hızlandırmak için harici bir elektron alıcısı olarak persülfatı (PS) tanıtmışlar; bu, MIL-53(Fe)-PS-LED görünür ışık sisteminde asit turuncu 7'ye (AO7) doğru gelişmiş bozunma aktivitesi gösterdiği bildirmişlerdir [61].

Bir elektron alıcısı olarak PS'den kaynaklanan foto kaynaklı elektron deliği çiftlerinin hızlı ayrılmasının yanı sıra PS aktivasyonu yoluyla daha fazla reaktif radikal oluşumunun, MIL-53(Fe)-PS-vis sisteminde artırılmış AO7 bozulmasına katkıda bulunduğu ve araştırma sonuçları, kirli su ıslahı amacıyla PS'yi aktive etmek için katalizörler olarak çok yönlü MOF'lerin potansiyel uygulamaları hakkında fikir verdiği bildirilmiştir [61].

Wang ve arkadaşları, bilyeli öğütme işlemi yardımıyla bir Bi₁₂O₁₇C₁₂-MIL-100(Fe) kompoziti ürettiklerini; optimum Bi₁₂O₁₇C₁₂-MIL-100(Fe) kompozit, beyaz ışık aydınlatmasının ışınlanması üzerine BPA bozulması için PS'nin (SR-AOP)

yüksek verimli aktivasyonunu sergilediği bildirmişlerdir [62].

SR-AOP BPA bozunması, 3.0 ila 11.0 arasındaki geniş bir pH aralığında gerçekleştirildiğini ve mükemmel PS aktivasyon performansı, hem PS aktivasyonu için MIL-100(Fe)'ye hem de yük taşıyıcıların hızlı ayrılmasının ve hızlandırılmış SO_4^{2-} radikallerinin oluşumunun sağlandığı uygun bant konumlarına sahip $Bi_{12}O_{17}C_{12}$ 'ye atfedilerek BPA bozunma yolu, LC-MS temelinde önerildiği ve DFT hesaplamaları kullanılarak doğrulandığı bildirilmiştir [62].

IV. TARTIŞMA

Şimdiye kadar, sudaki çeşitli kirleticileri tespit etmek için giderek daha fazla LMOF geliştirildi [21]. Bununla birlikte, gerçek su numunelerindeki pratik uygulama ile saf sudan simüle edilmiş su numunelerine dayalı laboratuvar ölçekli araştırma arasında büyük bir boşluk vardır. Pratik uygulamalarda, bir arada bulunan iyonlardan, kromadan ve bulanıklıktan kaynaklanan bazı girişimlerin üstesinden gelinmesi gerekir. Ayrıca, LMOF'ler kullanılarak üretilen bazı cihazlar, gerçek atık sudaki kirleticileri çıplak gözle tespit etmek için geliştirilebilir, bu da LMOF'lerin sensör malzemeleri olarak geliştirilmesini daha da zorlayacaktır [21].

PFOS'un SCU-8 üzerinden hızlı adsorpsiyonunu açıklığa kavuşturmak ve karşılık gelen adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için tüm atom moleküler dinamikleri (MD) simülasyonları gerçekleştirilmiştir [31-35].

Erken adsorpsiyon sürecinin güçlü elektrostatik ve Van der Waals etkileşimleri tarafından yönlendirildiğini, ardından hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler olduğunu ortaya koymuştur [63].

As-O-Zr koordinasyonu, hidrojen bağı etkileşimi ve ayrıca π - π istifleme etkileşimleri, X-ışını absorpsiyon ince yapısı (EXAFS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile doğrulanan güçlü adsorpsiyon performansına katkıda bulunmuştur [64].

Hem UiO-67(Zr)-NH₂ hem de UiO-67(Zr)-2NH₂, dünyanın içme suyu standartlarını karşılamak için sırasıyla Sağlık Örgütü ve Çin'in yüzey suyu standartları, hem simüle edilmiş doğal atık su hem de gerçek atık sudaki 5 mg L⁻¹ kadar

düşük konsantrasyonlarda p-ASA'yı ortadan kaldıracaktır [64].

MIL-88A/CF kullanılarak inşa edilen sabit yataklı bir kolon, simüle edilmiş atık su akışından hem inorganik hem de organik arsenik kirleticileri sürekli olarak temizlemiş, büyük ölçekli pratik uygulamalar elde etmek ve kirlenmiş suyu arıtmak için MOF'leri uyarlamak için yeni bir yaklaşım sağlamıştır [64].

Genel olarak, geleneksel sorpsiyon genellikle kendiliğinden olduğundan, desorpsiyon kimyasalların veya enerjinin yardımıyla elde edilebilir [64].

Desorpsiyonu tetikleyen bir tür uyarıcı olarak ışık, yüksek uzamsal ve zamansal doğrulukla ince ayar yapılabilirlik, çevreye zarar vermeme, taşıma sınırlamalarının olmaması, yan ürün üretimi olmaması ve bol güneş ışığı mevcudiyeti gibi bazı avantajlar nedeniyle oldukça arzu edilir. Bu çalışmalar, ışık kontrollü desorpsiyonu düşük bir maliyetle ve daha fazla kirlilik olmadan gerçekleştirme imkânı sağlamıştır [64].

Emsal adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, adsorbanlar olarak MOF'ler, büyük adsorpsiyon kapasiteleri ve hızlı adsorpsiyon kinetikleri gibi bazı avantajlar göstermiştir. Bununla birlikte, MOF'lerin nispeten zayıf su stabilitesi, daha fazla uygulamayı engellemiştir. Spesifik olarak, gerçek suda bir arada bulunan iyonlar yalnızca adsorpsiyon performansını etkilemez, aynı zamanda MOF'lerin stabilitesini de yok eder. Bu noktadan itibaren, kirleticilerin bir matristen adsorptif olarak uzaklaştırılmasını sağlamak için adsorbanlar olarak MOF'lerin araştırılması gelecekte odaklanmalı ve araştırılmalıdır [64].

Şimdiye kadar, MOF'ler ve MOF kompozitleri üzerinden atık sudan fotokatalitik kirletici giderimi, organik kirleticilerin bozunması ve Cr(VI) indirilmesi alanlarında artan ilgiyi çektiği bildirilmiştir [65].

Bununla birlikte, gerçek kirli suyu arıtmak amacıyla MOF'leri fotokatalizör olarak benimsemek için bazı zorlukların ve endişelerin üstesinden gelinmeli ve ele alınmalıdır [65].

Bazı MOF'ler, organik kirletici bozunması için karşılık gelen aktif türleri üretmek üzere H₂O₂'nin bozunmasını veya PS'nin aktivasyonunu katalize etmek için demir ve kobalt gibi çoklu oksidasyon durumlarına sahip metal şablonlardan yapılıdır [62]. Fenton benzeri süreci katalize etmek veya PS sürecini aktive etmek için katalizörler olarak

MOF'lerin endişeleri ve zorlukları, fotokatalizörler olarak MOF'ler ile ilgili araştırmalar mevcuttur [62]. Ayrıca, reaksiyon sürecinde inorganik iyonlar ve çözünmüş organik madde gibi bir arada bulunan maddenin etkisi de dikkate alınmalıdır [62].

Son olarak, hedeflenen kirleticilerin bozunmasından kaynaklanan ara ürünlerin toksisitesi hem model hesaplamaları hem de deneysel analiz kullanılarak değerlendirilmelidir.

V. SONUÇLAR

Gelişmekte olan bir fonksiyonel malzeme sınıfı olarak, su iyileştirmesini gerçekleştirmek için artan sayıda MOF benimsenmiştir. Ancak, gerçek su arıtımında potansiyel uygulama için yüksek maliyet ve düşük su stabilitesi gibi bazı engellerin aşılması gerekir. Tüm sentez stratejileri arasında çevre dostu mekanokimyasal yöntem, hafif reaksiyon koşullarında kısa sürede düşük maliyetli yüksek verimli MOF'ler üretmek için ideal bir yoldur. Bu yaklaşım, sülfatlar, nitratlar, perkloratlar ve klorür iyonları gibi karşı iyonların etkisinden arınmış mekanik güç yardımıyla metal oksitler veya metal hidroksitler ve karşılık gelen organik bağlayıcılar arasında elde edilebilir. Daha da önemlisi, reaktanlar arasındaki reaksiyon kesinlikle stokiometrik bir oranı takip eder ve herhangi bir tehlikeli kimyasal emisyonu olmaz. MOF'lerin su stabilitesine gelince, organik karboksilat ligandları ile bağlanan "sert" metal iyonlarının veya imidazolat bağlayıcılarla yumuşak metal iyonlarının sulu çözeltilerde yüksek stabiliteye sahip MOF'ler üretebileceğine inanılıyordu. Şimdiye kadar, MOF'lerin toksisitesi, ilaç verme alanında endişe kaynağıydı. Çevre iyileştirme malzemeleri olarak MOF'lerin gerçek uygulamasından önce doldurulması gereken büyük bir boşluk var. MOF'lerin gerçek ortamda transferi, taşınması, etkisi ve toksisitesi dikkate alınmalıdır. Ayrıca, ikincil kirlilikten kaçınmak amacıyla kullanılmış MOF'lerin nasıl ele alınacağına ve yeniden kullanılacağına dikkat edilmelidir. Ortaya çıkan fonksiyonel malzemeler olarak MOF'lerin, su iyileştirmenin geleceğinde çok yönlü özelliklerini gösterebileceğine inanılmaktadır. Örneğin, toz MOF'lerin fotokatalitik aktivitesi tatmin ediciydi, ancak bunları geri kazanmak ve geri dönüştürmek zordur. Bu noktada, MOF'lerin bazı substratlar üzerinde immobilizasyonu, yukarıda belirtilen ikilemi çözmek için etkili bir yaklaşımdır. Işığın ve hatta güneş ışığının kullanımı için, bulanıklık,

kroma ve birlikte var olan maddelerin fotokataliz üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır. Çalışma sırasında, MOF'lardan sızan organik bağlayıcılar ve metal iyonlarına dikkat edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Y. Bian, R. Wang, S. Wang, C. Yao, W. Ren, C. Chen and L. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 15807.
- [2] J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1477.
- [3] D. Li, H.-Q. Xu, L. Jiao and H.-L. Jiang, *EnergyChem*, 2019, 1, 100005.
- [4] R. Goswami, S. C. Mandal, N. Seal, B. Pathak and S. Neogi, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 19471.
- [5] K. Suresh and A. J. Matzger, *Angew. Chem.*, 2019, 131, 16946.
- [6] H. E. Emam, R. M. Abdelhameed and H. B. Ahmed, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 104386.
- [7] N. Hanikel, M. S. Prevot and O. M. Yaghi, *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15, 348.
- [8] C.-S. Liu, C.-X. Sun, J.-Y. Tian, Z.-W. Wang, H.-F. Ji, Y.-P. Song, S. Zhang, Z.-H. Zhang, L.-H. He and M. Du, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, 91, 804.
- [9] S. Bolisetty, M. Peydayesh and R. Mezzenga, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 463.
- [10] X. Ma, Y. Chai, P. Li and B. Wang, *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52, 1461.
- [11] C.-C. Wang and Y.-S. Ho, *Scim*, 2016, 109, 481.
- [12] J. Li, L. Wang, Y. Liu, Y. Song, P. Zeng and Y. Zhang, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2020, 27, 19265.
- [13] Z. Wang, J. Wang, M. Li, K. Sun, C. J. Liu, "Three-dimensional printed acrylonitrile butadiene styrene framework coated with Cu-BTC metal-organic frameworks for the removal of methylene blue," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 4–10, 2014.
- [14] C. Brahmı, M. Benlifa, C. Vaulot, L. Michelin, F. Dumur, F. Millange, M. Frigoli, A. Airoudj, F. Morlet-Savary, L. Bousselmi, J. Lalevée, "New hybrid MOF / polymer composites for the photodegradation of organic dyes, *Eur. Polym. J.*, vol 154, pp. 110560, 2021.
- [15] L. Hou, L. Wang, N. Zhang, Z. Xie, and D. Dong, "Polymer brushes on metal-organic frameworks by UV-induced photopolymerization," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 37, pp. 5828–5834, 2016
- [16] D. T. Sun, L. Peng, W. S. Reeder, S. M. Moosavi, D. Tiana, K. B. David, O. Emad, W. L. Queen, "Rapid, Selective Heavy Metal Removal from Water by a Metal-Organic Framework/ Polydopamine Composite," *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, pp. 349–356, 2018.
- [17] S. Yang, L. Peng, O. A. Syzgantseva, O. Trukhina, I. Kochetygov, A. Justin, D. T. Sun, H. Abedini, M. A. Syzgantseva, E. Oveisi, G. Lu, W. L. Queen, "Preparation of Highly Porous Metal-Organic Framework Beads for Metal Extraction from Liquid Streams," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, pp. 13415–13425, 2020.
- [18] F. Zhao, X. Zhou, Y. Liu, Y. Shi, Y. Dai, G. Yu, Super moisture-absorbent gels for all-weather atmospheric water harvesting. *Adv. Mater.* 31, (2019) 1806446.

- [19] A. Karmakar, P. G. M. Mileo, I. Bok, S. Peh, J. Zhang, H. Yuan, G. Maurin, D. Zhao, "Thermo- Responsive MOF/ Polymer Composites for Temperature- Mediated Water Capture and Release," *Angew. Chemie*, 132 (2020) 11096– 11102.
- [20] L. Peng, S. Yang, D. T. Sun, M. Asgari, W. L. Queen, "MOF/ polymer composite synthesized using a double solvent method offers enhanced water and CO₂ adsorption properties," *Chem. Commun.*, vol. 54, pp. 10602– 10605, 2018.
- [21] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 3242.
- [22] P. Samanta, S. Let, W. Mandal, S. Dutta and S. K. Ghosh, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7, 1801.
- [23] S. A. A. Razavi and A. Morsali, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 415, 213299.
- [24] K. Muller-Buschbaum, F. Beuerle and C. Feldmann, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, 216, 171.
- [25] P. S. Nayab and M. Shkir, *Sens. Actuators, B*, 2017, 251, 951.
- [26] L. Joseph, B.-M. Jun, M. Jang, C. M. Park, J. C. Munoz-Senmache, A. J. Hernandez-Maldonado, A. Heyden, M. Yu and Y. Yoon, *Chem. Eng. J.*, 2019, 369, 928.
- [27] Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao and Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2018, 337, 351.
- [28] N. A. Khan, Z. Hasan and S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, 2013, 244, 444.
- [29] Z. Hasan and S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 283, 329.
- [30] J.-J. Li, C.-C. Wang, H.-F. Fu, J.-R. Cui, P. Xu, J. Guo and J.-R. Li, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 10197.
- [31] Y. Yin, M. Shi, Y. Ren, S. Wang, M. Hua, J. Lu, W. Zhang and L. Lv, *Chem. Eng. J.*, 2020, 387, 124196.
- [32] J. Imanipoor, M. Mohammadi, M. Dinari and M. R. Ehsani, *J. Chem. Eng. Data*, 2020, 66, 389.
- [33] R. M. Abdelhameed, H. Abdel-Gawad and H. E. Emam, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9, 105121.
- [34] K. Liu, S. Zhang, X. Hu, K. Zhang, A. Roy and G. Yu, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49, 8657.
- [35] K. Jayaramulu, F. Geyer, M. Petr, R. Zboril, D. Vollmer and R. A. Fischer, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605307.
- [36] H. Luo, Z. Zeng, G. Zeng, C. Zhang, R. Xiao, D. Huang, C. Lai, M. Cheng, W. Wang and W. Xiong, *Chem. Eng. J.*, 2020, 383, 123196.
- [37] C.-C. Wang, Y.-Q. Zhang, J. Li and P. Wang, *J. Mol. Struct.*, 2015, 1083, 127.
- [38] C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang and G. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2831.
- [39] X. Liang, L. Chen, L. Zhang and C.-Y. Su, *Chin. Sci. Bull.*, 2017, 63, 248.
- [40] C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang and G. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2831.
- [41] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabre's i Xamena and H. Garcia, *Chem. - Eur. J.*, 2007, 13, 5106.
- [42] H.-P. Jing, C.-C. Wang, Y.-W. Zhang, P. Wang and R. Li, *RSC Adv.*, 2014, 4, 54454.
- [43] F.-X. Wang, X.-H. Yi, C.-C. Wang and J.-G. Deng, *Chin. J. Catal.*, 2017, 38, 2141.
- [44] X. H. Yi, F. X. Wang, X. D. Du, P. Wang and C. C. Wang, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, 33, e4621.
- [45] C. Zhao, Z. Wang, X. Li, X. Yi, H. Chu, X. Chen and C.-C. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2020, 389, 123431.
- [46] X. Wang, Y.-X. Li, X.-H. Yi, C. Zhao, P. Wang, J. Deng and C.-C. Wang, *Chin. J. Catal.*, 2021, 42, 259.
- [47] X. Wei, P. Wang, H. Fu, C. Zhao and C.-C. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 2020, 129, 110903.
- [48] D.-D. Chen, X.-H. Yi, C. Zhao, H. Fu, P. Wang and C.-C. Wang, *Chemosphere*, 2020, 245, 125659.
- [49] D. D. Chen, X. H. Yi, L. Ling, C. C. Wang and P. Wang, *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, 34, e5795.
- [50] X. Wang, W. Liu, H. Fu, X.-H. Yi, P. Wang, C. Zhao, C.-C. Wang and W. Zheng, *Environ. Pollut.*, 2019, 249, 502.
- [51] X.-D. Du, X.-H. Yi, P. Wang, W. Zheng, J. Deng and C.-C. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2019, 356, 393.
- [52] T. Yang, D. Yu, D. Wang, T. Yang, Z. Li, M. Wu, M. Petru and J. Crittenden, *Appl. Catal., B*, 2021, 286, 119859.
- [53] D. Huang, G. Zhang, J. Yi, M. Cheng, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, C. Zhou and W. Xue, *Chemosphere*, 2020, 127672.
- [54] Y. Zhang, J. Zhou, X. Chen, L. Wang and W. Cai, *Chem. Eng. J.*, 2019, 369, 745.
- [55] C. Gao, S. Chen, X. Quan, H. Yu and Y. Zhang, *J. Catal.*, 2017, 356, 125.
- [56] Y. Gao, G. Yu, K. Liu, S. Deng, B. Wang, J. Huang and Y. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2017, 330, 157.
- [57] H. Fu, X.-X. Song, L. Wu, C. Zhao, P. Wang and C.-C. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 2020, 125, 110806.
- [58] X. Du, X. Yi, P. Wang, J. Deng and C.-C. Wang, *Chin. J. Catal.*, 2019, 40, 70.
- [59] K.-Y. A. Lin and H.-A. Chang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2015, 53, 40.
- [60] J.-J. Du, Y.-P. Yuan, J.-X. Sun, F.-M. Peng, X. Jiang, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen and J.-F. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 190, 945.
- [61] Y. Gao, S. Li, Y. Li, L. Yao and H. Zhang, *Appl. Catal., B*, 2017, 202, 165.
- [62] C. Zhao, J. Wang, X. Chen, Z. Wang, H. Ji, L. Chen, W. Liu and C.-C. Wang, *Sci. Total Environ.*, 2021, 752, 141901.
- [63] Y. Li, Z. Yang, Y. Wang, Z. Bai, T. Zheng, X. Dai, S. Liu, D. Gui, W. Liu, M. Chen, L. Chen, J. Diwu, L. Zhu, R. Zhou, Z. Chai, T. E. Albrecht- Schmitt and S. Wang, *Nat. Commun.*, 2017, 8, 1354.
- [64] C. Tian, J. Zhao, X. Ou, J. Wan, Y. Cai, Z. Lin, Z. Dang and B. Xing, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52, 3466.
- [65] J.-W. Wang, F.-G. Qiu, P. Wang, C. Ge and C.-C. Wang, *J. Cleaner Prod.*, 2021, 279, 123408.