

GALLİK ASİDİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ: DÜŞÜK MOLEKÜLER AĞIRLIKLIL BİLEŞENLER KULLANILARAK DOĞAL ORGANİK MADDE MODELLEMESİ

*Ceyda Senem UYGUNER-DEMİREL**

Alınma: 03.07.2018; kabul: 02.05.2019

Öz: Hümik asitler gibi, doğal polimerlerin yapısal alt birimlerinden birini temsil eden gallik asitler, sucul sistemlerde doğal organik madde bozunmasının bir ürünü olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, hümik maddelere yapısal olarak benzerlik gösteren küçük moleküler ağırlıklı gallik asit, model madde olarak değerlendirilmiştir. Gallik asidin fotokatalitik oksidasyonu, i) başlangıç madde konsantrasyonu, ii) fotokatalizör konsantrasyonu ve iii) fotokatalizör tipi gibi temel operasyon parametrelerinin etkisi araştırılarak incelenmiştir. Fotokatalizör olarak TiO₂ Degussa P-25, Hombikat UV-100, PC-10, PC-50 ve PC-105 kullanılmıştır. Gallik asidin zamana karşı fotokatalitik olarak giderimi, UV-vis ve floresans spektroskopik parametreler ve toplam organik karbon ölçümleri ile takip edilmiş ve birinci mertebeden kinetik model kullanılarak açıklanmıştır. Gallik asidin kinetik verilerinin, ana molekül olan hümik asidin fotokatalitik bozunma çalışmalarıyla ilişkilendirilebilmesi için karşılaştırmalı bir yaklaşım izlenmiştir. Gallik asidin farklı fotokatalizörler üzerindeki ön adsorpsiyon sonuçları, gallik asidin fotokatalitik giderim hızı ile doğru orantılı olarak ilişkilendirmiştir. Gallik asit giderim hız sabitlerinin UV₂₆₅ cinsinden karşılaştırılması; P-25> PC-10> UV-100> PC-105> PC-50 şeklinde sıralanırken, toplam organik karbon giderimi için hız sabitleri değişimi; PC-105> UV 100> PC-10> P-25> PC-50 olarak bulunmuştur. Test edilen çeşitli fotokatalizörler arasında PC-105' in, gallik asit giderimi için oldukça aktif olduğu bulunmuştur. PC-10 ve PC-50' nin küçük yüzey alanları göz önünde bulundurulduğunda, bu fotokatalizörlerin varlığında nispeten düşük giderim hızları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gallik asit, doğal organik madde, kinetik, fotokatalitik oksidasyon, TiO₂

Photocatalytic Degradation of Gallic Acid: Modelling of NOM Using a Lower Molecular Weight Compound

Abstract: Gallic acid is regarded as a product of natural organic matter decay in aquatic systems representing one of the structural subunits of natural polymers such as humic acids. In this work, the photocatalytic oxidation of gallic acid was investigated focusing on the effects of the major operating factors namely; i) initial substrate concentration, ii) photocatalyst loading and iii) photocatalyst type. The photocatalysts used were TiO₂ Degussa P-25, Hombikat UV-100, Millennium PC-10, Millennium PC-50 and Millennium PC-105. The photocatalytic removal of gallic acid with respect to irradiation time was followed by UV-vis and fluorescence spectroscopy as well as total organic carbon (TOC) measurements. The removal of gallic acid in terms of absorbance measurements at 265 nm (UV₂₆₅) and TOC was explained using pseudo first order kinetic model. A comparative approach was followed to relate data to previous photocatalytic degradation studies of the parent molecule; humic acids. The initial adsorption of gallic acid on different photocatalysts correlated well with the initial removal rates of gallic acid. The comparison of the intrinsic rates in terms of UV₂₆₅ could be ordered as; P-25>PC-10>UV-100>PC-105>PC-50 whereas for TOC it could be ordered as follows; PC-105>UV-100>PC-10>P-25>PC-50. Among the various photocatalysts tested, PC-105 was found to be highly active for gallic

* Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Hisar Kampüsü, 34342, Bebek, İstanbul, Türkiye
İletişim yazarı: Ceyda Senem Uyguner-Demirel (uygunerc@boun.edu.tr)

acid removal. Considering the lower surface areas of PC-10 and PC-50, relatively lower initial rates were attained.

Keywords: Gallic acid, kinetics, natural organic matter, photocatalytic oxidation, TiO₂

1. GİRİŞ

Hüyük asitlerin doğal su sistemlerini simüle eden çeşitli deney koşulları altında, TiO₂/UV prosesi kullanılarak fotokatalitik olarak giderimi, Bekbölet ve çalışma arkadaşları tarafından kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Bekbölet, 1996; Bekbölet ve diğ., 2002; Uyguner ve Bekbölet, 2005a; Uyguner ve Bekbölet, 2009; Uyguner-Demirel ve diğ., 2013). Araştırmaların bir çoğunda doğal organik maddeyi temsil eden model maddeler olarak kullanılmalarına rağmen, yapısal ve fonksiyonel karmaşıklıkları sebebiyle hüyük maddelerin yerine karboksilik ve fenolik kromoforik gruplar içeren düşük moleküler ağırlıklı organik asitler de kullanılabilir (Uyguner-Demirel ve Bekbölet, 2011; Uyguner-Demirel ve diğ., 2017). Diğer taraftan, tarımsal atıklardan ortaya çıkan polifenolik bileşikler, sucul ortamlarda sıklıkla bulunan öncelikli kirleticiler grubunu oluşturmaktadır. Fenolik bileşikler temsil sıklıkla kullanılan gallik asidin (GA) ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi detaylı olarak çalışılmıştır (Beltran ve ark., 2006; Giannakopoulos ve diğ., 2006; Gummy ve diğ., 2006; Kus ve diğ., 2006; Luna ve diğ., 2016). Literatürde GA'nin giderilmesi için yapılan diğer çalışmalar, Fenton ve foto-Fenton başta olmak üzere gelişmiş oksidasyon prosesleri, ozonlama, fotokatalitik ozonlama ve sonofotokataliz uygulamalarını içermektedir (Gernjak ve diğ., 2003; Carbajo ve diğ., 2006; Gummy ve diğ., 2006; Silva ve diğ., 2007; Quici ve Litter, 2009).

Gummy ve arkadaşlarının bir çalışmasında atık su detoksifikasyonu için model bileşik olarak gallik asit kullanılmıştır. Farklı tiplerde TiO₂ katalizörler ile kinetik çalışmalar yapılmış ve fotokatalitik giderim hızının P-25 varlığında en yüksek olduğu bildirilmiştir (Gummy ve diğ., 2006). Bu çalışmanın sonuçları, fotokatalistlerin etkinliklerinin karşılaştırılması ve parçacık boyutu, kristal yapısı ve yüzey alanı gibi özelliklerin farklılıklarının tartışılarak açıklanmasına odaklanmıştır. Güneş enerjisinden yararlanılarak gerçekleştirilen pilot ölçekli başka bir deneysel çalışmada, gallik asit ve imidaklopridin, immobilize edilmiş çeşitli TiO₂ ince filmler üzerindeki giderimleri incelenmiş ve rapor edilmiştir (Kus ve diğ., 2006). Diğer bir çalışmada gallik asidin fotokatalitik giderimi CuO-TiO₂ kompozit numune kullanılarak UV-görünür bölge (UV-vis) LED ışığı altında incelenmiştir (Luna ve diğ., 2016).

Literatürdeki araştırmalardan farklı olarak, bu çalışmada, hüyük asitlerdeki ana kromoforik grupları içeren spesifik yapıları nedeniyle model bileşik olarak gallik asit seçilmiştir. Gallik asit gideriminin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlanmasıyla fotokatalitik oksidasyon mekanizmasının ve kinetiğinin anlaşılması amaçlanmıştır. Proses verimine etki eden; i) başlangıç substrat konsantrasyonu, ii) fotokatalizör konsantrasyonu ve iii) fotokatalizör çeşidi gibi faktörler dikkate alınarak, gallik asidin fotokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. Ana madde gideriminin değerlendirilmesi için UV-vis ve floresans spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. 265 nm dalga boyundaki absorbans (UV₂₆₅) ve TOK ölçümleri değerlendirilmiş ve fotokatalitik oksidasyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model kullanılarak, bu parametreler ile açıklanmıştır. Elde edilen veriler, hüyük asit makromolekülünün önceki fotokatalitik bozunma çalışmalarıyla (Bekbölet, 1996; Uyguner ve Bekbölet, 2005b; Uyguner-Demirel ve diğ., 2013) karşılaştırmalı olarak ilişkilendirmiştir.

2. MATERYEL VE YÖNTEM

2.1. Fotokatalitik Oksidasyon

Farklı konsantrasyonlarda (5,32x10⁻⁴ M; 1,06x10⁻³ M; 1,60x10⁻³ M ve 2,12x10⁻³ M) gallik asit monohidrat (3, 4, 5-trihidroksi benzoik asit C₇H₆O₅.H₂O; molekül ağırlığı: 188 g mol⁻¹) çözeltileri damıtılmış/ deiyonize su içinde hazırlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde, Degussa P-25, Hombikat UV-100 ve Millennium Inorganic Chemicals tarafından hazırlanan üç farklı katalizör: Millennium PC-10, Millennium PC-50 ve Millennium PC-105 kullanılmıştır. Bu TiO₂ fotokatalizörlerin özellikleri, literatürdeki mevcut referanslardan derlenip Tablo 1'de sunulmuştur (Herrmann ve diğ., 2002; Zertal ve diğ., 2004; Gummy ve diğ., 2006).

Tablo 1. TiO₂ örneklerinin özellikleri

Fotokatalizör	Kısaltma	Kristal yapısı	Yüzey alanı, m ² g ⁻¹	Partikül büyüklüğü, nm
Degussa P-25	P-25	%80 anataz, %20 rutil	55 ± 15	Anataz: 24 ± 2, Rutil: 37 ± 3
Millennium PC-10	PC-10	%100 anataz	11	66 ± 5
Millennium PC-50	PC-50	%100 anataz	45 ± 5	23 ± 5
Millennium PC-105	PC-105	%100 anataz	75-95	20 ± 5
Hombikat UV-100	UV-100	%100 anataz	189	< 10

UVA ışık kaynağı olarak kullanılan 125 W siyah ışıklı florasan lambanın (BLF) ışık yoğunluğu (300-500 nm, 365 nm'de maksimum emisyon), aktinometrik olarak potasyum ferriksalat yöntemi ile $2,85 \times 10^{16}$ quanta sn⁻¹ olarak belirlenmiştir (Hatchard ve Parker, 1956). Belirtilen deney koşulları altında hümitik asitin fotokatalitik oksidasyonuna dair elde edilen birinci derece hız sabiti değerleri Renk₄₃₆ ve UV₂₅₄ için sırasıyla $1,88 \times 10^{-2}$ dak⁻¹ ve $1,39 \times 10^{-2}$ dak⁻¹ olarak raporlanmıştır (Bekbölet ve diğ., 2002).

2.2. Analitik Ölçümler

Gallik asit konsantrasyonları UV-vis spektroskopisi ile Perkin Elmer λ 35 Spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. 212±2 nm ve 265±2 nm'deki absorpsiyon maksimumlarının değerlendirilmesi için 200-350 nm aralığındaki spektrum kaydedilmiştir. Lambert Beer kanununa uygun olarak, gallik asidin 265 nm'deki absorbansı (UV₂₆₅, m⁻¹) GA konsantrasyonu ile önemli ölçüde (R²=0,993) ilişkilidir. Bu sebeple, gallik asidin fotokatalitik degradasyonunu izlemek üzere bir parametre olarak UV₂₆₅ giderimi takip edilmiştir.

Gallik asidin floresans spektrumları 150W Xenon ark lambalı, kızıl-hassas fotoçoğaltıcı tüple donatılmış Perkin-Elmer LS 55 Luminesans Spektrometre cihazı ile emisyon tarama modunda takip edilmiştir. Emisyon spektrumları, 280-550 nm dalga boyu aralığında, 270 nm'lik sabit bir eksitasyon dalga boyunda taranmıştır (floresansın emisyon maksimumu, λ_{max}=365 nm). Fotokatalitik oksidasyon sırasında mineralizasyonun bir göstergesi olarak, örneklerin toplam organik karbon (TOK, mg L⁻¹) içeriği Shimadzu TOC-VWP Serisi (oksidasyon/NDIR yöntemi) toplam organik karbon analizörü ile ölçülmüştür.

Numunelerin toplam fenolik madde miktarı toplam polifenolik indeks (TPI) olarak tanımlanmış ve Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlenmiştir (Singleton ve Rossi, 1965; Blekas ve diğ., 2002). 2 mL numune, 10 mL damıtılmış/deiyonize su ve 0,5 mL Folin-Ciocalteu'nun fenol reaktifi (Merck) 25 mL'lik bir balon jöjeye eklenmiş ve kuvvetli bir şekilde çalkalanmıştır. 3 dakika sonra, 1,5 mL doymuş bir sodyum karbonat çözeltisi eklenmiş ve numune damıtılmış/deiyonize su ile hacme getirilmiştir. Oda sıcaklığında ve karanlıkta 1 saat beklemeye bırakılan örneklerin, spektrofotometrede 725 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi (R² = 0,998) $1,06 \times 10^{-4}$ M ila $2,12 \times 10^{-3}$ M aralığında standart GA çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Ön Denemeler

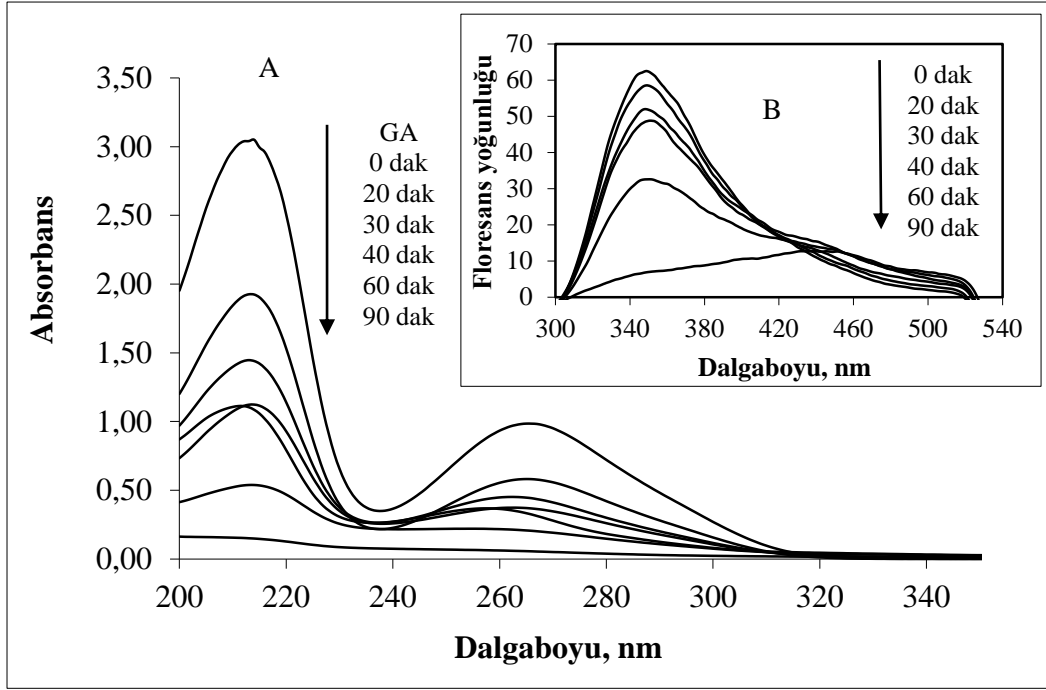
GA'nın fotokatalitik oksidasyonunun değerlendirilmesinden önce, GA'nın farklı koşullar altında davranışını gözlemleyebilmek için i) sadece UV ışımalarının varlığında ve ii) sadece katalizör varlığında (karanlık) ön deneyler yapılmıştır. Yaygın kullanımı, etkinliği ve kolay bulunabilirliği nedeniyle, referans standart olarak TiO₂ P-25 seçilmiştir. Gallik asidin ($2,12 \times 10^{-3}$ M) zamana göre (90 dakikaya kadar) fotolitik olarak giderimi, TOK ve UV₂₆₅ verileri ile değerlendirildiğinde (<% 5) önemsiz olarak kabul edilebilir.

Gallik asidin 265 nm'deki maksimum absorpsiyonu ve BLF lambasının emisyon spektrumu (300-400 nm) dikkate alındığında, belirtilen deney koşullarında substratın doğrudan fotolizi beklenmemektedir. Benzer sonuçlar, gallik asit, tirozol ve siringik asit karışımının 313 nm'de ($I_0 = 0,189 \text{ E sa}^{-1}$) ve 366 nm'de ($I_0 = 0,331 \text{ E sa}^{-1}$) ışık veren yüksek basınçlı bir civa lamba altında oksidasyonu için de rapor edilmiştir (Gimeno ve diğ., 2007). UVA ışığının fenolik bileşikler üzerinde herhangi bir etkisi olmamasına rağmen, 254 nm'de monokromatik ışık veren düşük basınçlı civa buharı lambası kullanılarak (gelen ışık şiddeti= $2,03 \times 10^{-6} \text{ E sn}^{-1}$), değişen pH koşullarında (pH 3-5) % 40 ila % 80 oranında gallik asit giderimi rapor edilmiştir (Benitez ve diğ., 2005).

Işıksız ortamda $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ TiO₂'nin gallik asit solüsyonuna anlık olarak eklenmesi ve sonrasında hiç bekletilmeden süzülüp uzaklaştırılması ile birlikte (t = 0 dak), % 14 UV₂₆₅ giderimi ve % 5 oranında TOK giderimi sağlanmıştır. Bununla birlikte, belirtilen parametreler açısından, 90 dakikaya kadar olan sürede (<% 5) daha fazla değişiklik gerçekleşmemiştir. Diğer taraftan, TiO₂ varlığında karanlık koşullar altında ve fotolitik oksidasyon sırasında zamana karşı TPI değişimleri değerlendirildiğinde, GA giderimi üzerinde hemen hemen hiçbir etkisi görülmemiştir.

3.2. Gallik Asidin Fotokatalitik Oksidasyonu

$2,12 \times 10^{-3}$ M gallik asidin fotokatalitik olarak giderimi sabit miktarda TiO₂ Degussa P-25 ($0,25 \text{ mg mL}^{-1}$) kullanılarak çalışılmıştır. UV-vis ve floresan spektrumlarının zamana karşı değişim profilleri Şekil 1'de gösterilmiştir. 90 dakikaya kadar artan fotokatalitik bozunma süresi boyunca gallik asidin tüm dalga boyu aralığındaki absorbanslarında hafif bir düşüş gözlemlenmekle beraber, orjinal spektrumu özelliğini korumaktadır. UV-vis spektral değişikliklere benzer şekilde, fotokatalitik olarak oksitlenmiş gallik asidin emisyon spektrumları da floresan yoğunluğunda (FI, $\lambda_{\text{max}} = 350 \pm 3 \text{ nm}$) kademeli bir düşüş göstermektedir (Şekil 1B). 60 dakikalık fotokatalitik oksidasyon sonrasında pik yüksekliğinde yaklaşık % 50'lik bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca, 90 dakikaya kadar uzayan reaksiyon süreci, absorbans spektrumunun kırmızı bölgeye kaymasına ve pik absorbansın giderimine yol açmıştır. Reaksiyon sırasında floresan yoğunluğunun azalması, fotokatalitik oksidasyon ile gallik asidin uzaklaştırılmasını gösteren entegre floresan alanlarına (FA) da yansımaktadır. GA absorbansı ortam pH'sına ($\text{pK}_{\text{a, karboksilik}}: 3,4$) bağlı olduğu düşünülerek, pH <3'te 272 nm olan absorpsiyon maksimumunun pH 7'de 260 nm'ye kaydığı Polewski ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Polewski ve diğ., 2002). Bu sonuçlara eşlik eder şekilde, floresans yoğunluğunda maksimum emisyonun kırmızı bölgeye kayması, spektrumun şeklinin ve kuantum veriminin değişimi gibi değişiklikler de bildirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon koşulları altında gallik asidin pH değerleri tayin edildiğinde 3,95'ten 4,95'e kadar değişen değerler bulunmuştur



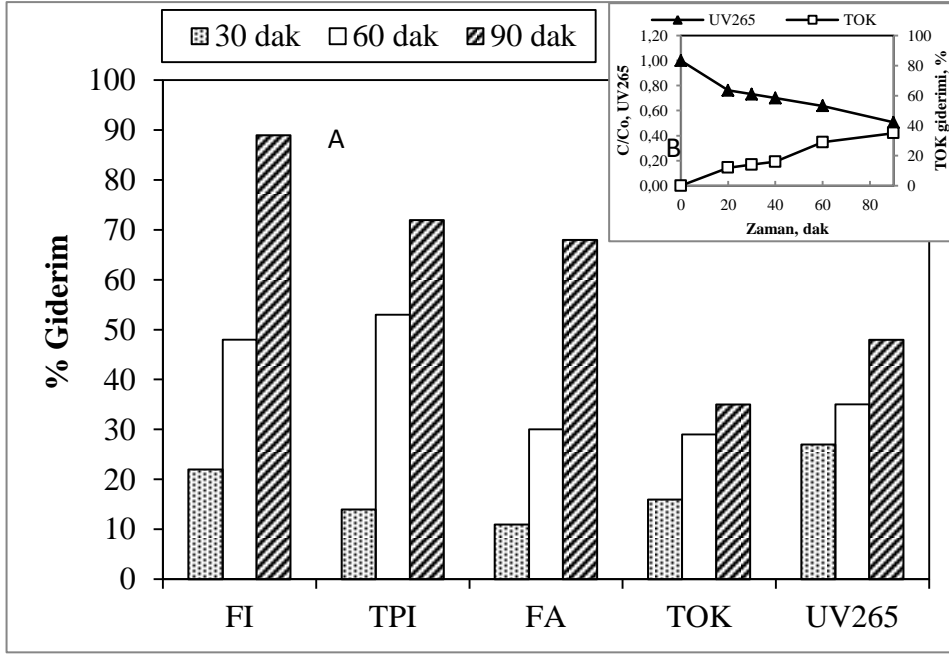
Şekil 1:

Gallik asit fotokatalitik degradasyonununun, A. UV-görünür bölge spektral değişimleri, B. Floresans değişimleri (emiyon taramalı spektra) ($[GA]=2,12 \times 10^{-3} M$, $P-25: 0,25 \text{ mg mL}^{-1}$)

Fotokatalitik oksidasyon süresince gallik asidin giderimi UV_{265} , floresans yoğunluğu (FI), 280 nm ila 500 nm arasında hesaplanan entegre floresan alan (FA) ve toplam fenolik indeks (TPI) olarak belirtilen parametreler ile değerlendirilmiştir (Şekil 2A).

UV-vis spektral değişikliklerine bağlı olarak, 60 dakikalık fotokatalitik oksidasyon sonrasında % 36 oranında gallik asit giderimi elde edilmiştir. Bununla beraber, emisyon spektrumlarının FI değerleri % 48'lik bir azalma gösterirken, % 29 TOK giderimi elde edilmiştir (Şekil 2B). 90 dakika fotokatalitik oksidasyondan sonra en yüksek giderim FI'da (% 89) sağlanmış, aromatik halkanın oksidasyon ile muhtemel bölünmesinden dolayı giderim oranları TPI (% 72), FA (% 66), UV_{265} (% 49) ve TOK (% 35) olarak sıralanmıştır. Benzer koşullar altında, başlangıç TOK değeri 15 mg L^{-1} olan ana bileşik, hümik asit ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ve $\lambda_{max} = 447 \text{ nm}$), gideriminde 60 dakika sonunda TOK'da % 40, FI'de % 44 azalma görülmüştür (Uyguner ve Bekbolet, 2005b).

Ayrıca, fotokatalitik oksidasyon sırasında kaydedilen gallik asidin maksimum floresan yoğunluk değişimleri zamana bağlı olarak üstel bir azalma gösterdiğinden, birinci dereceden kinetik hız sabitleri; $1,60 \times 10^{-3} M$ ve $2,12 \times 10^{-3} M$ gallik asit için $5,7 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ ve $2,4 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Floresan yoğunluğundaki ani azalma (% 89) 20 dakika sonunda belirgin olarak görülmekle birlikte, 30 dakikanın sonunda başlangıç konsantrasyonu $5,32 \times 10^{-4} M$ olan gallik asit için yaklaşık % 95 giderim elde edilmiştir. Öte yandan, % 52 ve % 22 oranında FI giderimleri sırasıyla $1,06 \times 10^{-3} M$ ve $2,12 \times 10^{-3} M$ gallik asit için elde edilmiştir.



Şekil 2:

A. Gallik asit giderim yüzdesi , B. Fotokataliz ile gallik asidin giderim profilleri
 ([GA]= $2,12 \times 10^{-3}$ M, P-25: $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$)

Fotokatalitik prosesin başlangıcından önce, önemli miktarda hidroksil radikal konsantrasyonunun oluşabilmesi için 40 dakikalık bir indüksiyon periyodu bildirilmiştir (Beltran ve diğ., 2006). Gummy ve arkadaşları (2006), gallik asit için de (konsantrasyon: 20 mg L^{-1} , TiO_2 : $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ P-25 ve PC-100, I_0 : 1000 W/m^2) karanlıkta yaklaşık $\leq 20\%$ 'lik bir ön adsorpsiyon rapor ederek benzer bir bozunma profili bildirmiştir. Karşılaştırılabilir deney koşullarında, GA'in fotokatalitik olarak giderimi parametreden bağımsız olarak birinci dereceden kinetik hız modelini temsil eden bir üstel azalma sergilemiştir (Şekil 2B). CO_2 ve H_2O gibi nihai ürünlerin oluşumunun yanı sıra malonik, pirüvik ve maleik asitlerle ilgili diğer üç muhtemel bileşenin varlığı da detaylı olarak açıklanmıştır (Beltran ve diğ., 2006). Bu organik bileşiklerin üst üste binen absorpsiyon bandlarının, UV_{265} parametresine olan etkisi ve reaksiyon ortamının TOK içeriği üzerindeki katkısı da hesaba katılmalıdır.

3.3. Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin Operasyonel Parametreler ile Değerlendirilmesi

Fotokatalitik degradasyon verilerinin kinetik modellenmesi, literatürde sıklıkla ifade edildiği gibi, sözde birinci mertebeden reaksiyon hız modeli ile detaylı bir şekilde açıklanmıştır;

$$\text{Hız} = R = -dC/dt = k C \quad (1)$$

Bu eşitlikte; t zamanı (dak), C gallik asit konsantrasyonunu (UV_{265} , m^{-1} ya da TOK, mg L^{-1}) ve k sözde birinci mertebeden reaksiyon hız sabitini (dak^{-1}) göstermektedir.

3.3.1. Başlangıç Madde Konsantrasyonunun Etkisi

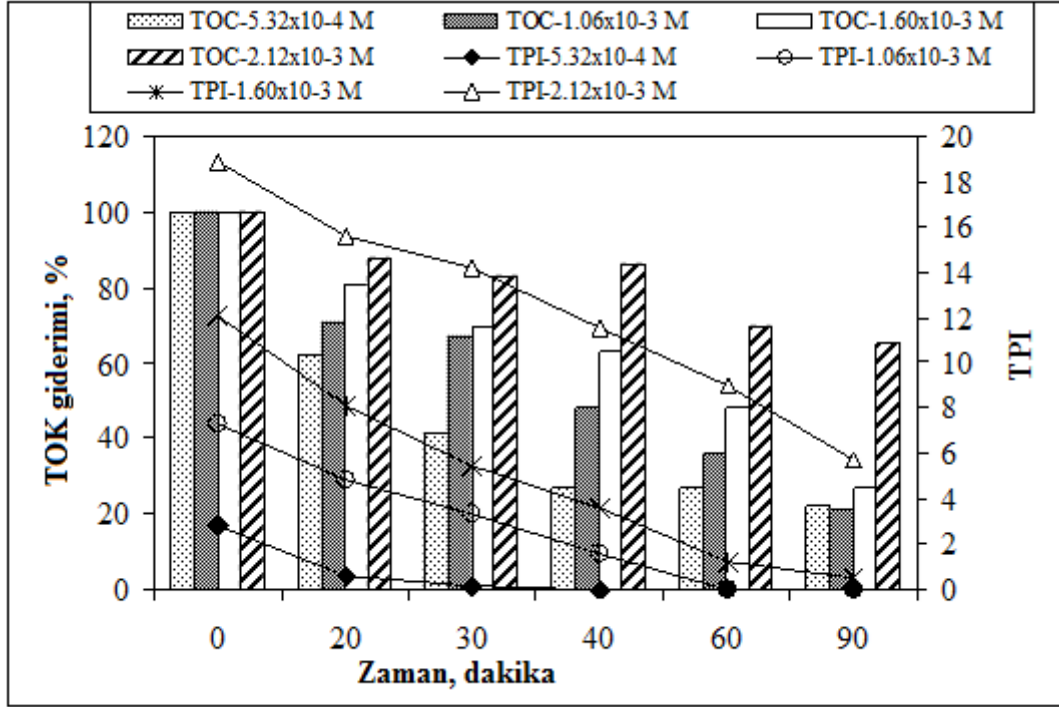
Gallik asidin fotokatalitik degradasyon hızına olan etkisini incelemek amacıyla, başlangıç konsantrasyonu $5,32 \times 10^{-4}$ M; $1,06 \times 10^{-3}$ M; $1,60 \times 10^{-3}$ M ve $2,12 \times 10^{-3}$ M aralığında değiştirilmiş ve sabit miktarda TiO_2 P-25 ($0,25 \text{ mg mL}^{-1}$) kullanılarak deneyler yapılmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Gallik asidin fotokatalitik degradasyon yalancı birinci derece reaksiyon kinetik model parametreleri

	UV ₂₆₅			TOK		
	k, dak ⁻¹	t _{1/2} dak	Hız, m ⁻¹ dak ⁻¹	k, dak ⁻¹	t _{1/2} dak	Hız, mg L ⁻¹ dak ⁻¹
Başlangıç konsantrasyonunun etkisi [M], TiO ₂ miktarı= 0,25 mg mL ⁻¹						
5,32x10 ⁻⁴	5,96x10 ⁻²	12	1,22	3,23x10 ⁻²	21	8,44x10 ⁻²
1,06x10 ⁻³	3,62x10 ⁻²	19	1,53	1,73x10 ⁻²	40	8,84x10 ⁻²
1,60x10 ⁻³	1,62x10 ⁻²	43	1,14	1,45x10 ⁻²	48	1,03x10 ⁻¹
2,12x10 ⁻³	6,89x10 ⁻³	100	0,70	4,80x10 ⁻³	144	4,35x10 ⁻²
TiO ₂ miktarının etkisi (mg mL ⁻¹), [GA]=2,12x10 ⁻³ M						
0,25	6,89x10 ⁻³	100	0,70	4,80x10 ⁻³	144	4,35x10 ⁻²
0,50	2,11x10 ⁻²	33	2,15	5,74x10 ⁻³	121	5,35x10 ⁻²
1,0	2,96x10 ⁻²	23	2,92	1,05x10 ⁻²	66	9,80x10 ⁻²

Fotokatalitik degradasyon sırasında, UV-vis ve floresan spektroskopik profillerde başlangıç gallik asit konsantrasyonuna bağlı olarak ufak değişiklikler görülmekle birlikte, spektraların genel şekillerini koruduğu gözlemlenmektedir (Şekil 1). Degradasyon verilerinin UV₂₆₅ ve TOK açısından kinetik modellenmesi, reaksiyon hız sabitlerinin 10⁻² ve 10⁻³ dak⁻¹ aralığında olduğunu göstermektedir (Tablo 2).

Belirtilen aralıktaki GA konsantrasyonunun değiştirilmesi, yalancı birinci derece hız sabitlerinin UV₂₆₅ için dokuz kat ve TOK için yedi kat azalmasına sebep olmuştur. 20 dakika içerisinde absorpsiyon maksimumunun yok olmasından da gözlemlenebildiği gibi, düşük gallik asit konsantrasyonunda (5,32x10⁻⁴ M) fotokatalitik olarak giderim daha etkili olmuştur. Fenolik bileşiklerin fotokatalitik olarak giderim çalışmaları, giderim hız oranlarının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olabileceğini göstermektedir. Altta yatan reaksiyon mekanizması, reaktif oksijen türlerinin fotojenerasyonuna ve ara maddelerin oluşumuna bağlı olarak, substratlarla ardışık reaksiyonuna dayanmaktadır (Arana ve diğ., 2007).



Şekil 3:

Fotokataliz ile toplam organik karbon giderimi ve toplam fenolik indeks değişimi (TiO₂ P-25: 0,25 mg mL⁻¹)

Karşılaştırılabilir şartlar altında, toplam fenolik indeks değerleri sırasıyla, 5,32x10⁻⁴ M; 1,06x10⁻³ M; 1,60x10⁻³ M ve 2,12x10⁻³ M gallik asit için 4,90; 10,22; 15,86; 20,22 olarak hesaplanmıştır (Şekil 3). Işınlanma süreleri arttıkça, aromatik halkanın oksidasyonla bölünmesinden dolayı, fenolik indeks hızla azalmıştır. 30 dakikalık bir ışınlanma süresinden sonra, TPI giderimleri sırasıyla, 5,32x10⁻⁴ M; 1,06x10⁻³ M ve 1,60x10⁻³ M GA için % 96, % 68 ve % 65 olarak elde edilmiş, daha yüksek bir konsantrasyon (2,12x10⁻³ M) seçildiğinde ise, TPI sadece % 15 oranında azalmıştır. Diğer taraftan, incelenen konsantrasyon aralığına bakılmaksızın, gallik asidin TOK giderimi üzerinden hesaplanan yarılanma süresinde (t_{1/2}, dak) TPI'nin yaklaşık % 85'inin giderildiği belirlenmiştir. Literatürdeki bir çalışmada, TPI, fenolik bileşikler için bir gösterge parametresi olarak kullanılmıştır (Silva ve diğ., 2007). Karakteristik olarak zeytinyağı atıksularında bulunan GA ve diğer benzer yapıdaki organik asitlerden oluşan bir sentetik karışıma fotokatalitik oksidasyon uygulandığında (400 W, TOK: 433 mg L⁻¹; 0,75 mg mL⁻¹ TiO₂) 180 dakikada yaklaşık % 50 TPI giderimi elde edilmiştir (Silva ve diğ., 2007).

3.3.2. Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Fotokatalitik degradasyon ile 2,12x10⁻³ M gallik asitin giderimi, farklı miktarlarda Degussa P-25 (0,25 mg mL⁻¹; 0,50 mg mL⁻¹; 1,0 mg mL⁻¹) kullanılarak incelenmiştir (Tablo 3).

Degradasyon giderim hızı, TiO₂ miktarları ile orantılı bir şekilde artarken, degradasyon süresinin artması ile birlikte hem UV-vis hem de floresans spektrumlarında benzer bir şekilde azalan profiller görülmektedir. Genel olarak, artan fotokatalizör miktarı, substrat için daha fazla yüzey alanı sağlayarak reaksiyon ara maddelerin, fotokataliz öncesinde ve esnasında absorbe edilmesine imkan verir. Sonuç olarak, yalancı birinci derece hız sabitleri, artan yüzey alanına göre UV₂₆₅ için yaklaşık dört kat ve TOK için iki kat artmıştır. Ortaya çıkan etki sonucunda, Tablo 3'ten görüldüğü üzere yarılanma süreleri azalmıştır (UV₂₆₅ için 23 dakika ve TOK için

66 dakika). Buna göre 0,2 mg mL⁻¹ ila 1,0 mg mL⁻¹ aralığında TiO₂ P-25 kullanıldığında, gallik asidin giderim hız sabitleri 0,80-2,83 sa⁻¹ olarak rapor edilmiştir (Gumy ve diğ., 2006).

3.3.3. Fotokatalizör Tipinin Etkisi

Tablo 1'de verildiği gibi fotokatalizör çeşidinin etkisi, sabit gallik asit konsantrasyonu (2,12x10⁻³ M) ve fotokatalizör miktarı (1,0 mg mL⁻¹) ile farklı TiO₂ örnekleri kullanılarak incelenmiştir.

Gallik asidin en yüksek giderimi, sırasıyla UV₂₆₅ ve TOK parametreleri ile ifade edildiği gibi UV-100 ve PC-105 kullanılarak elde edilmiştir (Tablo 3). Karşılaştırılabilir yüzey alanlarında (45 m² g⁻¹ versus 50 m² g⁻¹) her iki parametre için gallik asit giderim hızı, P-25 varlığında PC-50'den yaklaşık 1,5 kat daha etkili görünmektedir.

Tablo 3. Farklı fotokatalizörler varlığında gallik asit gideriminin kinetik model parametrelerinin karşılaştırılması ([GA] = 2,12x10⁻³ M, fotokatalizör miktarı: 1,0 mgmL⁻¹)

Fotokatalizör	Birinci derece hız		Intrinsik hız	
	UV ₂₆₅ m ⁻¹ dak ⁻¹	TOK mg L ⁻¹ dak ⁻¹	UV ₂₆₅ m ⁻¹ dak ⁻¹ /m ²	TOK mg L ⁻¹ dak ⁻¹ /m ²
P-25	2,92	0,0980	1,06	0,0356
UV-100	8,07	0,608	0,854	0,0644
PC-10	0,489	0,0243	0,889	0,0442
PC-50	1,15	0,0728	0,510	0,0324
PC-105	3,18	0,3708	0,848	0,0989

Gallik asidin farklı fotokatalizörlere ön adsorpsiyonlanma verimi, ölçülen parametreden bağımsız olarak, gallik asidin başlangıçtaki giderilme hızı ile doğru orantılı bir korelasyon göstermektedir. Işıksız ortamda farklı TiO₂ katalizörlerinin anlık olarak eklenmesiyle, gallik asidin adsorpsiyon ile % giderim oranları; UV-100> PC-105> P-25> PC-50> PC-10. PC-10 ve PC-50 olarak sıralanmaktadır. PC-10 and PC-50 katalizörlerinin düşük yüzey alanları göz önünde bulundurulduğunda, nispeten düşük başlangıç hızları elde edilmiştir.

0,25 mg mL⁻¹ UV-100 kullanıldığında, yalancı birinci derece reaksiyon hızı sabitleri, sırasıyla UV₂₆₅ için k = 2,29x10⁻² dak⁻¹ ve TOK için k = 1,38x10⁻² dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, her iki parametreye göre değerlendirildiğinde, fotokatalizör miktarının dört kat artışı ile hız sabitinde de dört kat artış elde edilmiştir (UV₂₆₅ için k = 8,83x10⁻² dak⁻¹ ve k = 6,70x10⁻² dak⁻¹). Bununla birlikte, benzer koşullar altında, P-25 varlığında UV₂₆₅ cinsinden hesaplanan reaksiyon hız sabitinde dört kat artış elde edilirken, TOK'un giderim hız sabitinde iki kat artış elde edilebilmiştir. Ayrıca, üç saatlik uzun ışınlama koşullarında, düşük TiO₂ miktarları (0,25 mg mL⁻¹) kullanıldığında, P-25 varlığında UV₂₆₅'in tamamı giderilirken, PC-10, PC-50 ve PC-105 için sırasıyla % 72, % 86 ve % 93'lük giderim elde edilmiştir. 90 dakikalık fotokatalitik ışınlamadan sonra gallik asidin FI değerlerinin yüzde giderimlerinin karşılaştırılması, belirtilen parametreler üzerinden hesaplanan yalancı birinci derece hız oranlarının karşılaştırılmasına benzer bir sıralama göstermiştir (UV-100> PC-105> P-25> PC-50> PC-10).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alan faktörünü ortadan kaldırmak ve nispi karşılaştırmaları yapabilmek için, katalitik yüzey alanlarına dayanan fotokatalizör etkinliklerinin

“intrinsik fotokatalitik aktivite” olarak karşılaştırılması yaygın bir uygulamadır (Bekbölet ve diğ., 2002; Schlafani ve Herrmann; 1996). Gallik asidin yalancı birinci dereceden giderim hızı oranlarında anlamlı farklılıklar görülmesine rağmen, yüzeye göre hız oranının normalize edilmesi, UV-100, PC-10 ve PC-105 için UV_{265} parametresi açısından neredeyse benzer intrinsik fotokatalitik aktivitelerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. İntrinsik fotokatalitik hız değerleri, PC-10 haricinde, yalancı birinci derece hız değerlerinden daha düşük bulunmuştur. PC-10 için hesaplanan intrinsik fotokatalitik hız değerleri, yalancı birinci derece hız değerinden iki kat daha yüksektir. Bu nedenle, fotokatalitik aktivitenin her zaman yüzey alanına bağlı olmadığı, daha ziyade aktif yüzey alanlarının varlığına bağlı olduğu vurgulanabilir (Schlafani ve Herrmann; 1996).

Kullanılan diğer fotokatalizörler ile karşılaştırıldığında daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen, literatürde TiO_2 P-25 varlığında gallik asit giderimi için daha yüksek giderim hızları rapor edilmiştir (Gumy ve diğ., 2006). Genel olarak, anataz kristal yapısının, rutil formdan daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, anataz ve rutil (ör., Degussa P-25) karışımlarının neden her iki fazdan daha iyi fotoaktiviteye sahip olduğu tam olarak açıklanamamıştır (Rincon ve Pulgarin, 2003). Literatürde, farklı tipteki organiklerin giderilmesi için belirtilen fotokatalistlerin de kullanıldığı çalışmalarda çelişkili sonuçlar bildirilmiştir (Herrmann ve diğ., 2002; Uyguner-Demirel ve diğ., 2017). GA'nın hız ve hız sabitlerindeki farklılıklar, esas olarak kristal yapı (anataza karşı rutil), yüzey alanı ve parçacık boyutu gibi TiO_2 örneklerinin fizikokimyasal özellikleri ile ilgilidir.

Substrat olarak 4-klorofenolün kullanıldığı bir çalışmada, Degussa P-25 ve Hombikat UV-100 TiO_2 örneklerinin fotokatalitik etkinliklerindeki farklılıklar, partikül büyüklüğü, yapı, aktif boyut yoğunluğu ve yüzey alanı ile ilişkilendirilmiştir (Guillard ve diğ., 1999). Düşük yüzey alanına sahip fotokatalistler için, ara ürünlerin adsorplanmasındaki azalmanın, fotodegradasyon giderim hızında azalmaya neden olduğu sonucuna varılmıştır. Öte yandan, yüksek yüzey alanlı katalizörlerde daha düşük TOK giderimi elde edilmiştir. Orta yüzey alanına ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip Degussa P-25'in, UV-100'den (yüzey alanı, $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) daha etkin olduğu bulunmuştur (Guillard ve diğ., 1999). Yüzey alanı etkisiyle ilgili olarak, mezo-gözenekli dokunun TiO_2 fotokatalizör performansını arttırdığı ve daha yüksek fotoreaktiviteye yol açtığı bildirilmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip malzemeler çok miktarda organik molekülü adsorbe edebilir. Diğer taraftan, elektron ve boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızının artıp, fotoaktivitenin düşmesinin sebebi, yüksek yüzey alanlı fotokatalistler için, genel olarak, kristal yapıdaki kusurlar ile ilişkilendirilmiştir (Saadoun ve diğ., 1999). Mezoporların varlığından dolayı, kütle transferi nispeten yavaş olabilir ve oluşan ara ürünler, aktif elektron-boşluk çiftleşmesini destekleyerek, aktif türlerle geri tepkimeye girebilecek şekilde tutulabilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı özelliklerdeki TiO_2 fotokatalizörler varlığında gallik asidin fotokatalitik giderimi araştırılmış ve sonuçlar UV-vis ve floresan spektroskopisi açısından değerlendirilmiştir. Test edilen çeşitli fotokatalizörler arasında PC-105'in, gallik asit degradasyonu için oldukça etkin olduğu bulunmuştur. Gallik asidin fotokatalitik olarak giderimi, yalancı birinci derece reaksiyon ile modellenmiş ve benzer koşullar altında hümik asit giderimi referans alındığında reaksiyon hızı sabitlerinin aynı büyüklük derecesinde ($\approx 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$) olduğu bildirilmiştir. Gallik asidin farklı fotokatalizörler üzerindeki adsorpsiyonu, gallik asidin fotokatalitik giderim hızı ile doğru orantılı bir korelasyon göstermektedir. Gallik asidin intrinsik hız giderimi UV_{265} parametresi ile karşılaştırıldığında; P-25 > PC-10 > UV ile 100 > PC-105 > PC-50 olarak sıralanmaktadır. TOK cinsinden giderim ise; PC-105 > UV-100 > PC-10 > P-25 > PC-50 olarak bulunmuştur. PC-10 ve PC-50' nin düşük yüzey alanları göz önünde bulundurulduğunda, beklendiği üzere, nispeten düşük giderim hızları elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Yazar, Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Fonu'na sağlanan finansal destek (Proje No: 06S106) için teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Arana, J., Lopez, V.M.R., Melian, E.P., Reyes, M.I.S., Rodriguez, J.M.D., Diaz, O.G. (2007) Comparative study of phenolic compounds mixtures, *Catalysis Today*, 129, 177-184, doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.063.
2. Bekbölet, M. (1996) Destructive removal of humic acids in aqueous media by photocatalytic oxidation with illuminated titanium dioxide, *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31,4, 845-858, doi:10.1080/10934529609376392.
3. Bekbölet, M., Süphandağ, A.S., ve Uyguner, C.S., (2002) An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids, *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 148, 121-128, doi:10.1016/S1010-6030(02)00081-3.
4. Beltran, F.J., Gimeno, O., Rivas, F.J. ve Carbajo, M., (2006) Photocatalytic ozonation of gallic acid in water, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1787-1796, doi: 10.1002/jctb.1605.
5. Benitez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., Leal, A.I., ve Garcia, C. (2005) Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Journal of Hazardous Materials*, B126, 31-39, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.040.
6. Blekas, G., Psomiadou, E., Tsimidou, M., Boskou, D., (2002) On the importance of total polar phenols to monitor the stability of Greek virgin olive oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 340-346, doi: 10.1002/1438-9312(200206)104:6<340::AID-EJLT340>3.0.CO;2-L.
7. Carbajo, M., Beltran, F.J., Medina, F., Gimeno, O. ve Rivas, F.J. (2006) Catalytic ozonation of phenolic compounds. The case of gallic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 177-186, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.04.019.
8. Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R. ve Fernandez-Alba, A.R., (2003) Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere*, 50, 71-78, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00403-4.
9. Giannakopoulos, E., Stathi, P., Dimos, K., Gournis, D., Sanakis, Y. ve Deligiannakis, Y., (2006) Adsorption and radical stabilization of humic-Acid analogues and Pb²⁺ on restricted phyllosilicate clay, *Langmuir*, 22, 16, 6863-6874, doi: 10.1021/la053273m.
10. Gimeno, O., Carbajo, M., Lopez, M. J., Melero, J. A., Beltran, F., Rivas, F. J. (2007) Photocatalytic promoted oxidation of phenolic mixtures: An insight into the operating and mechanistic aspects, *Water Research*, 41 (20), 4672-4684, doi: 10.1016/j.watres.2007.06.042.
11. Guillard, C., Disdier, J., Herrmann, J.M., Lehaut, C., Chopin, T., Malato, S., Blanco, J. (1999) Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol, *Catalysis Today*, 54, 217-228, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00184-4.

12. Gummy, D., Rincon, A.G., Hajdu, R., Pulgarin, C., (2006) Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy*, 80, 10, 1376-1381, doi: 10.1016/j.solener.2005.04.026.
13. Hatchard, C.G. ve Parker, C.A., (1956) A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical, *Proceedings of Royal Society London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 235, 518-536, doi: 10.1098/rspa.1956.0102
14. Herrmann, J. M., Guillard, C., Disdier, J., Lehaut, C., Malato, S. ve Blanco, J., (2002) New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 281-294, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00265-X.
15. Kus, M., Gernjak, W, Ibanez, P.F., Rodriguez, S.M., Galvez, J.B., ve Icli, S., (2006) A comparative study of supported TiO₂ as photocatalyst in water decontamination at solar pilot plant scale, *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME*, 128, 331–333, doi:10.1115/1.2210494.
16. Luna, A.L., Valenzuela, M.A., Colbeau-Justin, C., Vázquez, P., Rodriguez, J.L., Juan, R. Avendano, J.R., Alfaro, S., Tirado, S., Garduno, A. ve De la Rosa, J.M., (2016) Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 52, 140–148, doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.044.
17. Polewski, K., Kniat, S. ve Slawinska, D. (2002) Gallic acid, a natural antioxidant, in aqueous and micellar environment: spectroscopic studies, *Current Topics in Biophysics*, 26, 217-227.
18. Quici N. ve Litter, M. I., (2009) Heterogeneous photocatalytic degradation of gallic acid under different experimental conditions, *Photochemistry and Photobiological Sciences*, 8, 975-984, doi: 10.1039/B901904A.
19. Rincon, A.G., ve Pulgarin, C., (2003) Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 263-284, doi:10.1016/S0926-3373(03)00076-6.
20. Saadoun L., Ayllon, J.A., Becerril, J.J., Peral, J., Domenech, X. ve Clemente, R.R. (1999) 1,2-diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania, *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 269-277, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00031-4.
21. Schlafani, A. ve Herrmann, J.M. (1996) Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 32, 13655-13661, doi: 10.1021/jp9533584.
22. Silva, M. T., Nouli, E., Carmo-Apolinario, A.C., Xekoukoulotakis, N.P. ve Mantzavinos, D., (2007) Sonophotocatalytic/H₂O₂ degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents, *Catalysis Today*, 124, 232–239, doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.057
23. Singleton, V.L. ve Rossi, J.A. (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158, <http://www.ajevonline.org/content/16/3/144.full.pdf+html>
24. Uyguner, C.S. ve Bekbölet, M., (2005b) Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy, *Catalysis Today*, 101, 267-274, doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.011

25. Uyguner, C.S. ve Bekbölet, M., (2009) Application of photocatalysis for the removal of natural organic matter in simulated surface and ground waters, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 12, 11, 87-92, doi: 10.1515/jaots-2009-0110.
26. Uyguner, C.S., Bekbölet, M. (2005a) A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins, *Desalination*, 176, 1-3, 167-176, doi: 10.1016/j.desal.2004.11.006.
27. Uyguner-Demirel, C.S., Birben, C., Bekbolet, M., (2013) Key role of common anions on the photocatalytic degradation profiles of the molecular size fractions of humic acids, *Catalysis Today*, 209, 122-126, doi: 10.1016/j.cattod.2012.11.020.
28. Uyguner-Demirel, C.S., Birben, N.C., Bekbölet, M., (2017) Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review, *Catalysis Today*, 284, 202–214, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.030.
29. Uyguner-Demirel, C.S., Birben, NC. ve Bekbölet, M. (2017) Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review, *Catalysis Today*, 284, 202–214, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.030.
30. Zertal, A., Molnár-Gábor, D., Malouki, M.A., Sehili, T., Boule, P., (2004) Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 83–89, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.015.

