

PAPER DETAILS

TITLE: Krom ve Seryum İçeren Titanyum-Sütunlu Bentonit Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Performansı

AUTHORS: Fatma TOMUL

PAGES: 66-77

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/264452>



MAKÜ FEBED
ISSN Online: 1309-2243
<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/makufebed>

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 8(1): 66-77 (2017)
The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 8(1): 66-77 (2017)

Araştırma Makalesi / Research Paper

Krom ve Seryum İçeren Titanyum-Sütunlu Bentonit Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Performansı

Fatma TOMUL *

*Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Burdur

Geliş Tarihi (Received): 30.12.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 30.03.2017

✉ Sorumlu Yazar (Corresponding author)*: ftomul@mehmetakif.edu.tr

☎ +90 248 2133090 📠 +90 248 2133099

ÖZ

Bu çalışmada, krom ve seryum/krom-titanyum-sütunlu bentonit katalizörler sentez sonrası emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri SEM/EDS, XRD, N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon, TGA/DTA ve FTIR analiz teknikleri ile incelenmiş ve katalitik performansları diklofenakın ıslak peroksit oksidasyonunda değerlendirilmiştir. Titanyum-sütunlu bentonit katalizörün XRD deseninde katman bozulmalı yapının olduğu görülmüştür. Ayrıca Titanyum-sütunlu bentonit katalizörün XRD deseninde kristalin faz olarak sadece TiO₂'nin anataz fazı gözlenmiş, krom ve seryum/krom emdirilmiş örneklerde ise anataz fazı ile birlikte Cr₂O₃ ve/veya CeO₂ fazları da gözlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçları XRD sonuçlarını doğrulamıştır. 77 K N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizlerinden yüksek bağıl basınçlarda plato oluşmayan ve H3 Tip histerezis içeren Tip IIb. izotermi elde edilmiştir. Titanyum-sütunlu bentonit katalizörün yüzey özelliklerinin krom ve seryum/krom emdirmeden sonra azaldığı görülmüştür. FTIR spektrumlarında, Ti-sütun açıcılar ile sütunlandırma ile Bronsted ve Lewis pik şiddetlerinde artma gözlenmişken, seryum/krom emdirme ile bu etkinin daha da arttığı görülmüştür. Katalitik performans çalışmaları, Titanyum-sütunlu bentonit katalizörün katalitik aktivitesinin krom emdirme ile azaldığını, seryum/krom emdirme ile arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Titanyum, krom, seryum/krom, sütunlu bentonit, sentez, karakterizasyon, katalitik performans.

Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Titanium-Pillared Bentonite Catalysts Containing Chromium and Cerium

ABSTRACT

In this study, chromium and cerium/chromium-titanium-pillared bentonite catalysts were prepared by impregnation after synthesis. The physicochemical properties of the catalysts were examined by SEM-EDS, XRD, N₂-adsorption/desorption, FTIR and TGA/DTA analysis techniques and their catalytic performances were evaluated in catalytic wet peroxide oxidation of diclofenac. The XRD pattern of the titanium-pillared bentonite catalyst showed that the layer had a distorted structure and the subsequent layer of the chromium and cerium/chromium impregnated layer was preserved. Furthermore, in the XRD pattern of the titanium-pillared bentonite catalyst, only the anatase phase of TiO₂ was observed as the crystal phase, while the Cr₂O₃ and/or CeO₂ phases with the anatase phase were observed in chromium and seryum/chromium impregnated samples. Chemical analysis results confirm the

XRD results. At 77 K N₂-adsorption/desorption isotherm analysis revealed that no plateau was formed at high relative pressures and Type IIb isotherm containing H3 Type hysteresis was obtained. The surface properties of the titanium-pillared bentonite catalyst were decreased after chromium and cerium/chromium impregnation. FTIR spectra showed an increase in Bronsted and Lewis peak intensities for pillaring with Ti-pillareng agents, while this effect was further enhanced by cerium/chrome impregnation. Catalytic activity studies have shown that the catalytic activity of the titanium-pillared bentonite catalyst is reduced by chromium impregnation, increased by cerium/chromium impregnation.

Keywords: Titanium, chromium and cerium, pillared bentonite, synthesis, characterization, catalytic performance

GİRİŞ

Son yıllarda çevresel ortamlarda endokrin bozucu olarak tanımlanan mikro kirleticilerin görülmesi ve bunların çevresel ortamlarda yaşayan canlılara olan olumsuz etkilerinin ortaya konması, hem bu kirleticilerin belirlenmesine hem de giderilmesine yönelik çalışmaların giderek önem kazanmasına yol açmıştır (Omar ve ark., 2016; Tapia-Orozco ve ark., 2016). Mikro kirleticilerin giderilmesinde, katalitik ıslak peroksit oksidasyonu (CWPO), adsorpsiyon, ozonlama, ultrafiltrasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Gmurek ve ark., 2017). Ancak, CWPO yöntemleri ile organik kirleticilerin giderilmesinde, yüksek degradasyon ve oksidasyon kapasitesine sahip hidroksil radikalleri farklı reaksiyon adımları ile oluşturulur. Bu yüksek reaktif radikaller bozunma ve tam oksidasyona yol açan zincir reaksiyonlarını başlatır (Hofmann ve ark., 2002). Diğer taraftan, birim hacimde sağlanan yüksek verim, daha geniş pH aralığında çalışma olanağı, kolay katalizör geri kazanım ve rejenerasyon işlemlerinin sağladığı ekonomik ve çevreci avantajlar homojen katalitik ıslak peroksit oksidasyon yönteminden daha çok heterojen katalitik ıslak peroksit oksidasyon yönteminin tercih edilmesini sağlamaktadır (Tomul ve Karakuş 2016). Bu açıdan değerlendirildiğinde heterojen katalitik ıslak peroksit oksidasyon tepkimelerinde kullanılacak ve CWPO'ların verimliliğini artıracak ekonomik ve çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Sütunlu killer, yüksek yüzey alan, homojen gözenek dağılımı, yüksek termal ve hidrotermal dayanıklılık ve yüzey asidik özelliklerinden dolayı katalizör ve katalitik olarak aktif fazlar için katalizör desteği olarak yaygın teknolojik kullanıma sahiptir (Figuera, 1988; Ding ve ark., 2001; Gil ve ark., 2010; Vicente ve ark., 2013). Katalizör destek malzemesi olarak kullanıldığı uygulamalarda katalizörlerde aktif bileşen olarak Ag, V, Zr, Ce, Cu, Fe, Cr ve Mn gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır (Carriazo ve ark., 2010; Bineesh ve ark., 2013; Boxiong ve ark., 2014; González-Rodríguez ve ark., 2015; Yuan ve ark., 2015; Liang ve ark., 2016; Turgut Basoglu ve Balci, 2016).

Literatürde Cr ve/veya Ce/Cr gibi tek ve/veya ikili metalik aktif bileşen içeren Ti-sütunlu killerin katalitik aktiviteleri klorlu uçucu organik bileşiklerin bozunması (Zym ve ark., 2015), düşük derişimli klorobenzenin bozunması

(Zuo ve ark., 2015), NO oksidasyonu (Zhang ve ark., 2013) ve n-bütülin oksidasyonu (Yang ve ark., 2014) reaksiyonlarında incelenmiş ve bu reaksiyonlarda etkin olduğu belirlenmiştir. Ancak, Ti-sütunlu kil destekli Ce-Cr katalizörler çeşitli katalitik tepkimelerde etkin olmasına rağmen hem Ti-sütunlu kil destekli Cr ve/veya Ce/Cr katalizör sentezi hem de bu katalizörler ile organik kirleticilerin katalitik ıslak peroksit oksidasyon reaksiyonu ile giderilmelerine yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır.

Bu çalışmada, Titanyum-sütunlu bentonit (Ti-SB), krom emdirilmiş-Ti-sütunlu bentonit (Cr@Ti-SB) ve seriyum/krom emdirilmiş-titanyum sütunlu bentonite (Ce/Cr@Ti-SB) katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin morfolojisi, kristal yapı, yüzey özellikleri ve fonksiyonel gruplar SEM, kimyasal analiz, X-ışını kırınım desenleri, N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm ve amonyak adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik performansları diklofenakın (DCF) katalitik ıslak peroksit oksidasyonu reaksiyonunda değerlendirilmiştir. Katalizör miktarı, pH, sıcaklık, kirleticiler derişimi ve H₂O₂/DCF oranının katalitik performans üzerine etkisini belirlemek için oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Sütunlu bentonit sentezi

Sütunlu bentonit, Hançılı yöresi bentonit (HB) kil örneği kullanılarak sentezlenmiştir. Destek malzeme olarak Ti-sütunlu bentonit sentezi ve metal emdirme ile katalitik özellikleri geliştirilmiş sütunlu bentonit sentezi literatür şartlarında yürütülmüştür.

Destek malzemesi olarak TiCl₄ in hidrolizi ile Ti-sütunlu bentonit sentezi

Destek malzemesi olarak Ti-sütunlu bentonit üretiminin basamakları, Chmielarz ve ark. (2011), tarafından öngörülen üretim reçetesinde bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. Titanyum kaynağı olarak titanyum(IV)klorür kullanılmıştır. Titanyum sütunlama çözeltisi hazırlamak için, 6,5 mL 6 M HCl çözeltisi üzerine, 11 mL titanyum (IV) klorür (TiCl₄) karıştırılarak oda sıcaklığında damla damla (0,425 mL/dak) ilave edildik-

ten sonra Ti^{+4} ve H^+ derişimi 0,82 M ve 0,11 M olacak şekilde damla damla saf su ilave edilmiştir. Sütunlama çözeltisi bentonit süspansiyonuna ilave edilmenden önce 15 saat karıştırılarak bekletilmiş ve 10 mmol/g Ti/bentonit oranını sağlayacak şekilde kütlece % 1'lik bentonit süspansiyonuna damla damla (0,5 mL/dak) ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 24 saat 25°C de karıştırılarak bekletildikten sonra, santrifüj ile katı faz sıvı fazdan ayrılmış, gümüş nitrat ile test edilerek klorür iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkanmış ve 60°C de 16 saat kurutulmuştur. Elde edilen ürün 2,22°C/dakika ısıtma hızında 400°C'ye ısıtılmış, bu sıcaklıkta 3 saat kalsine edilmiş ve Ti-SB olarak kodlanmıştır.

Katalitik bölgelerin sütunlu bentonit yapısı içerisine emdirmeye yöntemi ile yerleştirilmesi

Zuo ve ark. (2015) tarafından çalışılmış olan üretim basamakları takip edilmiştir. Emdirme yöntemi ile sütunlu bentonit yapısına krom ve seryum/krom yerleştirilmiş Ti-sütunlu bentonit için, Ti-sütunlu bentonitten 1g alınıp, krom emdirmeye için 100 mL 0,02 M krom nitrat çözeltisine, Ce/Cr emdirmeye için ise her iki katyonu da içeren ve Ce/Cr mol oranı 1:1 olan Ce/Cr çözeltisine eklenmiştir. Seryum kaynağı olarak seryum nitrat kullanılmıştır. Süspansiyonlar 18 saat ortam sıcaklığında karıştırılarak bekletildikten sonra, 60°C de kuruyuncaya kadar karıştırılmıştır. Elde edilen ürünler 105°C de 16 saat tekrar kurutulduktan sonra, 2,22°C/dakika ısıtma hızında 400°C'ye ısıtılmış, bu sıcaklıkta 3 saat kalsine edilmiş ve emdirilmiş metal katyonu belirtilerek Cr@Ti-SB ve Ce/Cr@Ti-SB şeklinde kodlanmıştır.

Karakterizasyon Çalışmaları

SEM-EDS analizleri

Sentezlenen örneklerin Taramalı Elektron Mikroskopu görüntüleri ve kimyasal bileşimleri QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskopu ile bir arada çalışan Enerji Saçılım Spektrometre (SEM-EDS) (FEI Company, Oregon, USA) cihazı ile elde edilmiştir.

X-ışını kırınım desenleri

Sütunlu bentonit örneklerinin kristal yapısı, katmanlar arası uzaklık değerleri ve yapıya metal yerleştirme başarısı hakkında bilgi edinmek için örneklerin X-ışını kırınım desenleri (XRD) 2θ (yansıma açısı) = 1° - 70° aralığında 0,02 adım aralığında ve 0,25 ($2\theta/s$) tarama hızında dalga boyu 0,15406 nm olan $CuK\alpha$ ışın kaynaklı Rigaku Ultima-IV model X-ışını Kırınım Cihazı (Rigaku Company, Japan) ile elde edilmiştir.

Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi

Örneklerin, azot adsorbsiyon izoterm ölçümleri Quantachrome Autosorb-6B model Yüzey Karakterizasyon cihazı (Quantachrome Corporation, USA) ile yapılmıştır. P/P_0 'ın $10^{-5} < P/P_0 < 0,99$ olduğu aralıkta çalışılmıştır. Örnekler, cihazda ölçüm yapılmadan önce neminden arındırılması amacıyla 105°C'ye ayarlanmış etüvde bir gece bekletilmiştir. Etüvden alınan örnek cihazın içindeki degaz ünitesinde gözeneklerin açılması amacıyla 300°C'de yaklaşık 5 saat bekletilmiştir. Daha sonra belirtilen basınç aralığında örnekler için azot adsorbsiyon/desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Çok nokta BET yüzey alan (S_{BET}) değerleri azot adsorbsiyon izotermi 0,05 $< P/P_0 < 0,30$ aralığındaki adsorblanan azot hacim değerlerinden belirlenmiştir. Örneklerin toplam gözenek hacim değerleri (V_t), $P/P_0 \sim 0,99$ değerindeki adsorpsiyon verisinden bulunmuştur. Mikro gözenek hacim (V_{μ}) ve dış yüzey alan (S_{ext}) değerleri ise V-t grafiğinden belirlenmiştir.

FTIR spektrumları

Örneklerin FTIR spektrumları Perkin Elmer Frontier model FTIR (Perkin Elmer Corporation, USA) cihazı ile elde edilmiştir. Analizler oda sıcaklığında, KBr pellet tekniği ile 4 cm^{-1} çözünürlükte, 4000-400 cm^{-1} bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki asit sitelerin tipi ve dağılımı, 1 hafta amonyak buharında tutularak amonyağa doyurulduktan sonra örneklerin spektrumları alınarak belirlenmiştir.

TGA/DTA Analizleri

TGA/DTA analizi sentezlenen örneklerin termal kararlılığını belirlemek için yapılmıştır. Analiz için Seiko SII TG 7200 model TG/DTA (Seiko Holdings Corporation, Japan) cihazı kullanılmıştır. Analiz 0-800°C aralığında ve azot gazı kullanılarak yapılmıştır.

Katalitik ıslak peroksit oksidasyon çalışmaları

Katalitik ıslak peroksit oksidasyon deneysel çalışmaları, sürekli karıştırmalı kesikli cam reaktör sisteminde yürütülmüştür. Reaktör 100 mL diklofenak çözeltisi ile doldurulduktan sonra başlangıç pH'sı sodyum hidroksit veya nitrik asit çözeltisi ile istenen pH değerlerine ayarlanmıştır. Sistem tepkimenin gerçekleştirilmesi istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra istenen katalizör miktarını elde edecek şekilde katalizör ilave edilmiştir. Hidrojen peroksit çözeltisi (0,2 mol/L) diklofenak içeren çözeltiye tepkime başlangıcında tek basamakta ve değişik H_2O_2/DCF mol oranlarında ilave edilmiştir. Örnekler belirli zaman aralıklarında alınmış ve analize kadar buzdolabında ($4 \pm 1^{\circ}\text{C}$) bekletilmiştir.

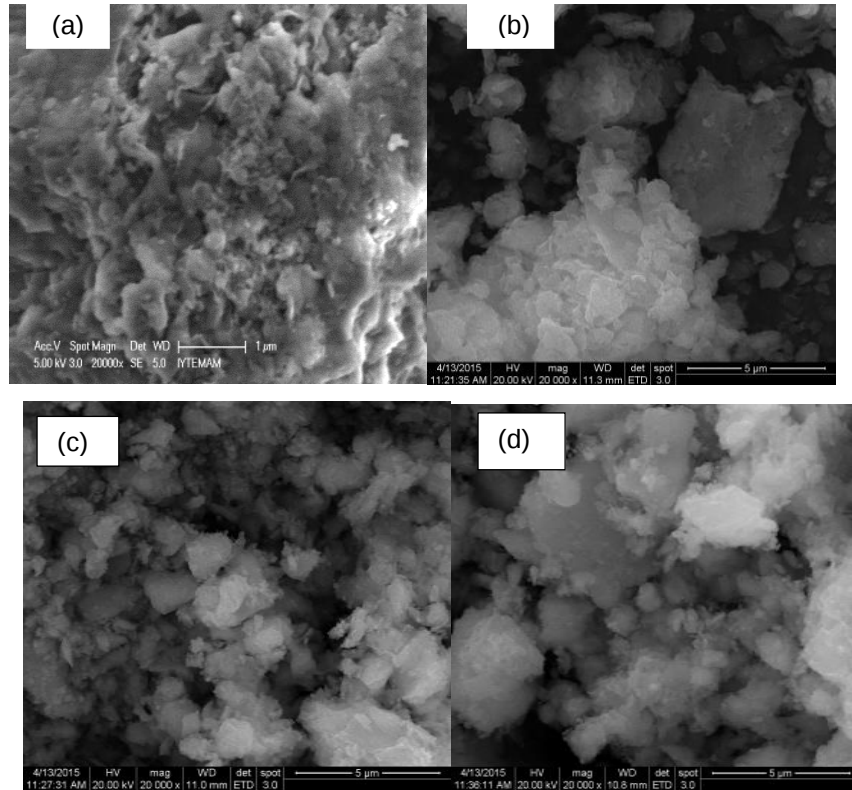
Yukarıda belirtilen deneysel koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda çözeltide kalan diklofenak analizleri SHIMADZU marka yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. HPLC ölçümlerinde ters faz olarak, 150×4,6 mm boyutlarına sahip, C-18, 5µm çaplı Kromasil 100 kolonu kullanılmıştır. Mobil faz olarak, 40/60 (hacim/hacim) oranında asetonitril/su kullanılmıştır. Mobil faz debisi 1,0 mL/dak olarak seçilmiş ve ölçümler 190 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyon çalışmaları

SEM-EDS Analiz sonuçları

Ti-SB, Cr@Ti-SB ve Ce/Cr@Ti-SB katalizörlerin yüzey yapısının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen FE-SEM analizleri ile elde edilen yüzey fotoğrafları HB örneğinin yüzey fotoğrafı ile birlikte Şekil 1'de verilmiştir. HB örneğinin SEM fotoğrafı, yüzeyin tabakalı yapıda olduğunu göstermektedir. Ti-sütun elemanları ile sütunlandırma sonucunda farklı boyutlara sahip parçacıkların varlığı ile birlikte farklı büyüklüklere sahip gelişigüzel dağılmış gözeneklerin olduğu görülmüştür. Ti-SB yapısına Cr ve Ce/Cr emdirilmesi ile Ti-SB örneğinde var olan bazı gözeneklerin bloke olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1. (a) HB (b) Ti-SB (c) Cr@Ti-SB ve (d) Ce/Cr@Ti-SB örneklerin FE-SEM fotoğrafları

Sentezlenen ürünlerin kimyasal bileşimi, HB örneğinin kimyasal bileşimi ile birlikte Tablo 1'de özetlenmiştir. Başlangıç kil örneğinin Ti-sütun açıcı elemanlarla sütunlandırılması, tabakalar arasındaki değişebilir katyonların azalması ve TiO₂ içeriğinin oluşması ile sonuç-

lanmıştır. Krom ve seryum/krom emdirmeden sonra sütunlu killerin TiO₂ içeriğinde az da olsa azalma ile birlikte krom ve seryum/krom içeriklerinin arttığı görülmüştür (Tablo 1).

Tablo 1. Hançılı Bentonite (HB) ve sentezlenen sütunlu bentonitlerin enerji dağılım spektroskopisi ile elde edilen kimyasal bileşimleri

Örnek kodu	Metal oksitler (% m/m)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CeO ₂
HB	68,19	19,22	5,33	3,85	0,87	1,56	0,98			
Ti-SB	45,08	12,89	3,01	1,91	0,12	0,39	0,48	36,04		
Cr@Ti-SB	40,18	10,84	4,87	1,45	0,19	0,46	4,84	26,87	10,31	
Ce/Cr@Ti-SB	35,61	9,52	2,88	1,85	0,17	0,26	1,85	31,60	11,06	5,26

X-Işını Kırınım Desenleri

400°C'de kalsine edilmiş Ti-SB, Cr@Ti-SB ve Ce/Cr@Ti-SB örneklerin 10-70° aralığındaki X-ışını kırınım desenleri Şekil 2'de HB örneği ile birlikte gösterilmiştir. Ti-sütunlu kil için literatürle uyumlu olarak 1-10° aralığındaki X-ışını kırınım deseninde 001 düzleminde belirgin pik gözlenmemiştir. Bu nedenle bu aralıktaki XRD desenleri gösterilmemiştir. Sütunlu killerin XRD desenlerinde 001 düzleminde pik gözlenmemesi, farklı boyutlara sahip sütun elemanlarının varlığı ve bu sütun elemanlarının kil tabakaları arasında gelişigüzel dağılımının sonucu olarak katman bozulmalı yapının oluştuğunu göstermektedir (Jagtap ve ark., 2006; Chen ve ark., 2012; Shen ve ark., 2015). Diğer taraftan, Ti-SB örneğinde kristalin faz olarak sadece TiO₂'nin anataz fazı gözlenmiş (2θ=25,38°) (Na ve ark., 2009; Chmielarz ve ark., 2011; Lu ve ark., 2011), Cr ve Ce/Cr emdirilmiş örneklerde ise anataz fazı ile birlikte Cr₂O₃ (2θ=34,29°, 36,87°, 42,37°, 58,36 ve 66,28°) ve CeO₂ (2θ=67,64°) fazları da gözlenmiştir (<http://www.webmineral.com/MySQL/xray.php>). Bu sonuçlar titanyum, krom ve seryumun yapıya yerleştiğini göstermektedir. EDS ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları da bu sonuçları doğrulamaktadır (Tablo 1).

Azot Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm davranışı

HB ve bütün sütunlu kil örneklerinin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 3'te gösterilmiştir. HB kil örneğinin adsorpsiyon izotermi IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) sınıflandırmasına göre mikro ve mezo gözeneklerin her ikisini de içeren katılar için karakteristik olan tip IV izoterme, sütunlu

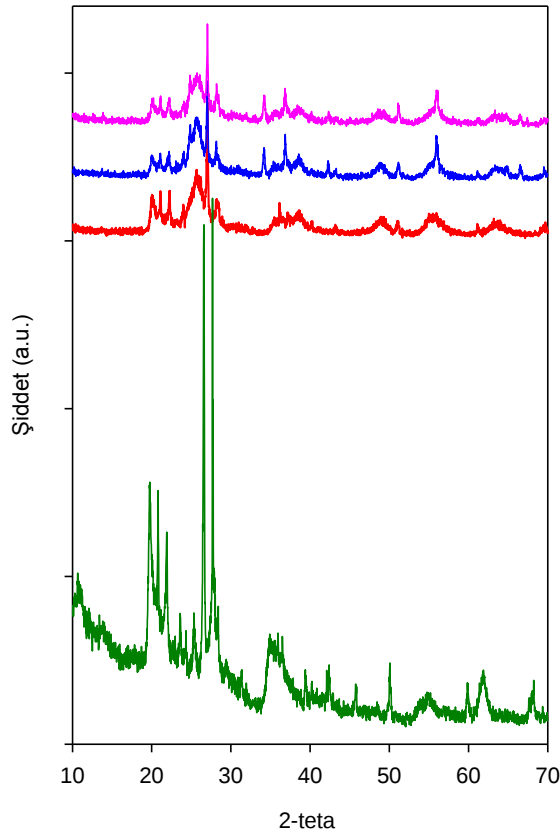
killerin (Ti-PB, Cr@TPB ve Ce/Cr@Ti-PB) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ise aynı sınıflandırmaya göre yüksek bağıl basınçlarda plato oluşmayan ve H3 Tip histerezis içeren Tip IIb izoterme benzerdir. H3 Tip histerezis paralel tabakalar arasında slit şeklindeki gözeneklerin oluştuğuna işaret etmektedir (Rouquerol vd., 1999; Lowell ve ark., 2004).

Yüzey alan değerleri

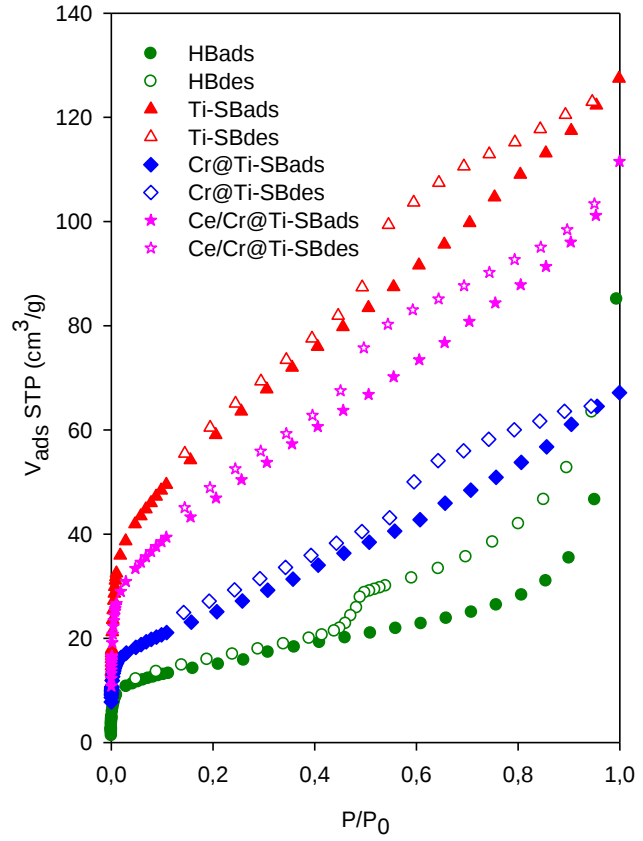
HB ve sütunlu killerin yüzey alan ve gözenek parametreleri Tablo 2'de özetlenmiştir. Ti-SB örneği için elde edilen yüzey alan ve gözenek parametreleri değerlerinin başlangıç kil örneğinden daha yüksek olması sütunlandırma işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak Ti-SB için 212 m²/g ve 117 m²/g olarak gözlenen S_{BET} ve S_{ext} yüzey alan değerlerinin her ikisinin de seryum/krom ve özellikle krom emdirme ile önemli düzeyde azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar krom emdirme ile önemli ölçüde gözeneklerin bloke olduğunu göstermektedir (Tablo 2).

Gözenek Hacim Değerleri

Ti-SB örneğinin toplam gözenek hacmi 0,196 cm³ g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Krom emdirme ile toplam gözenek hacminde çok büyük azalma gözlenmesine rağmen, seryum/krom emdirilmiş örnekte, toplam gözenek hacminin önemli ölçüde azalmadığı görülmüştür. Ti-SB örneği için V-t grafiğinden elde edilen mikrogözenek hacim değeri (V_{μ,t}) 0,038 cm³ g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Seryum/krom emdirme ile mikro gözenek hacim değerinin önemli ölçüde azalmadığı gözlenmiştir. Ancak krom emdirilmesi ile yukarıda da belirtildiği gibi mikro gözeneklerin önemli bir kısmının bloke olduğu görülmüştür.



Şekil 2. (a) HB (b) Ti-SB (c) Cr@Ti-SB ve (d) Ce/Cr@Ti-SB örneklerin X-ışını kırınım desenleri, ♦: TiO₂; ◆: Cr₂O₃; ☆: CeO₂



Şekil 3. HB ve sütunlu bentonit katalizörlerin N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Tablo 2. HB ve sütunlu kil katalizörlerin yüzey özellikleri

Örnek kodu	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{ext} (m ² g ⁻¹)	V_t (cm ³ g ⁻¹)	V_μ (cm ³ g ⁻¹)	d_{ort} (nm)
HB	53	39	0,072	0,006	5,44
Ti-SB	212	117	0,196	0,038	3,70
Cr@Ti-SB	91	65	0,103	0,011	4,56
Ce/Cr@Ti-SB	167	97	0,172	0,028	4,09

FTIR spektrumları

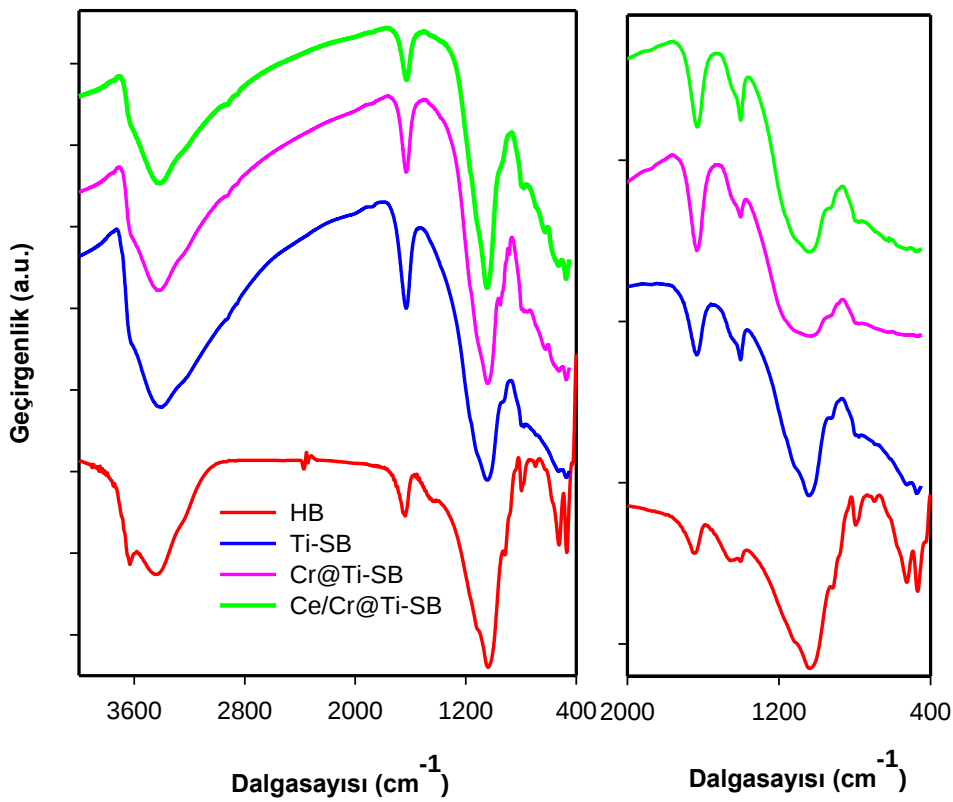
Tüm örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4'te başlangıç kil örneği ile birlikte gösterilmiştir. FTIR spektrumları literatüre göre değerlendirilmiştir (Smith 1998; Madejová 2003). HB için O-H gerilim ve H-O-H bükülme titreşimleri 3632 cm⁻¹ ve 1636 cm⁻¹ dalga sayılarında, Si-O-Si gerilme, Si-O ve Al-O bükülme titreşimlerinden kay-

naklanan bantlar ise sırasıyla 1032, 524 ve 468 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenmiştir. Ti-sütun açıcılar ile sütunlandırma ve krom ve seryum/krom emdirme işlemlerinden sonra başlangıç kilinin karakteristik titreşimlerinin bazılarında değişimler görülmüştür. Ti-SB örneğinde, başlangıç kil örneğinde 3632 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen O-H gerilim bandının kaybolduğu, 3446 cm⁻¹ dalga sayısında tabakalar arası ve yüzeye adsorplan-

miş sudan kaynaklanan pikin ise hem genişliğinin hem de şiddetinin arttığı, 1636 cm^{-1} dalga sayısında yüzey hidroksil gruplarından kaynaklanan H-O-H bükülme titreşim bandının pik şiddetinin ise sütunlandırmadan sonra önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar Ti-sütun açıcılar ile bu grupların etkileşimini ve tabakalar arasındaki su içeriğinin arttığını göstermektedir (Zhou ve ark., 2010). Ancak bu pik şiddetlerinde Cr ve Ce/Cr emdirmeden sonra ise azda olsa azalma gözlenmiştir.

Amonyak adsorpsiyonundan sonra, HB için 1400 cm^{-1} ve 1636 cm^{-1} dalgasayılarında Bronsted ve Lewis asit sitelerine adsorplanmış amonyağı karakterize eden

bantların varlığı görülmüştür (Tomul, 2011; Chmielarz ve ark., 2004, 2011; Khalfallah Boudali ve ark., 2006). Ti-sütun açıcılar ile sütunlandırmadan sonra her iki bant şiddetlerinin de arttığı, Cr emdirme ile 1400 cm^{-1} 'deki bant şiddeti azalırken, 1636 cm^{-1} 'deki bant şiddetinin arttığı, Ce/Cr emdirmeden sonra ise her iki bant şiddetinde arttığı gözlenmiştir. Bu davranış HB yapısına yerleştirilen titanyumun, Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin oluşumunu artırdığını, krom emdirme ile Bronsted asit merkezlerinin azaldığını, Lewis asit merkezlerinin arttığını, seryum/krom emdirme ile ise Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin her ikisinde arttığını göstermektedir.



Şekil 4. HB ve sütunlu kil örneklerinin (a) amonyak adsorpsiyonundan önce $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki (b) amonyak adsorpsiyonundan sonra $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FTIR grafikleri

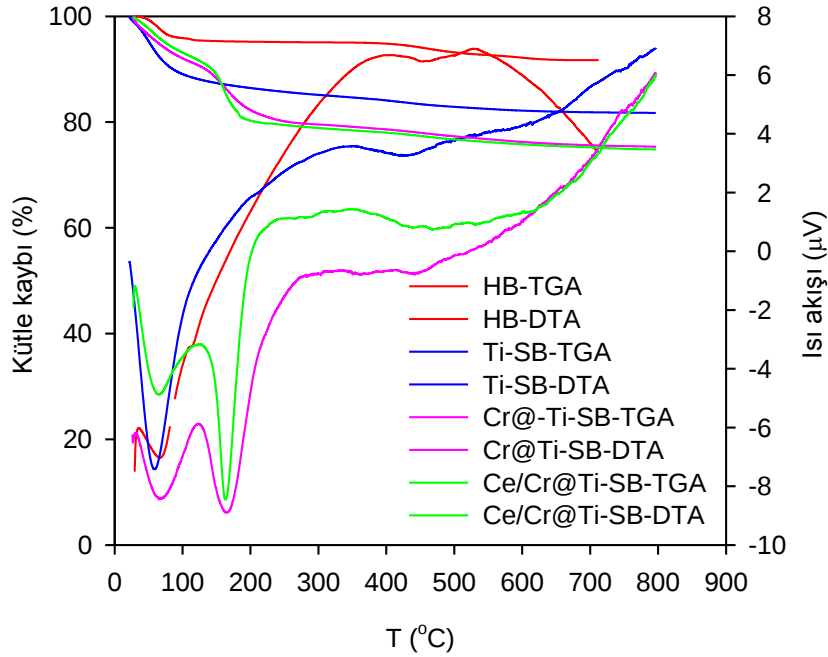
TGA/DTA Analizleri

Sütunlu killerin ısı davranışını incelemek için $25\text{-}800^\circ\text{C}$ aralığında eşzamanlı TGA/DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen üç örneğin TGA/DTA eğrileri HB ile birlikte Şekil 5'te gösterilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, Ti-SB için gözlenen TGA profili başlangıç kil örneği HB'nin TGA profiline benzerken, Cr ve Ce/Cr emdirilmiş örnekler için birbirine benzer ancak

diğer örneklerden farklı TGA profilleri elde edilmiştir. Bütün örnekler için en yüksek kütle kayıpları $25\text{-}150^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, en düşük kütle kayıpları ise HB için $150\text{-}400^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, sütunlu bentonite örnekleri için ise $400\text{-}800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki bölgede gözlenmiştir (Şekil 5). $25\text{-}150^\circ\text{C}$ aralığında oluşan kütle kayıpları tabakalar arasında var olan suyun uzaklaştırmasından kaynaklanırken, $300\text{-}800^\circ\text{C}$ aralığındaki bölgede oluşan kütle kayıpları sütun açıcı

elemanların ve kil tabakalarının dehidroksilasyonu ve sütun açıcılara bağlı suyun uzaklaştırılmasından da kaynaklanabilmektedir (Tomul, 2012). Sütunlu bentonit örneklerin kütle kayıpları kalsinasyon sıcaklığı açısından değerlendirildiğinde 400°C kalsinasyon sıcaklığında Ti-SB örneği için yaklaşık % 15,9'lık bir kütle kaybı gözlenmiş bu örnek için toplam kütle kaybının ise yaklaşık %18,3 olduğu belirlenmiştir. Cr@Ti-SB ve Ce/Cr@Ti-SB örnekleri için ise 400°C sıcaklıkta sırasıyla % 21,3 ve % 22,0 kütle kayıpları gözlenmiştir.

Toplam kütle kaybı bu örneklerde sırasıyla % 24,6 ve % 25,1 olarak belirlenmiştir. TG eğrilerinde gözlenen bu farklılıklar, dehidratasyon ve dehidroksilasyon süreçlerindeki farklılıklar ile açıklanabilir. Dehidratasyon ve dehidroksilasyon süreçlerindeki farklılıklar ise kullanılan titanyum ve aktif metal kaynağına bağlı olarak tabakalararası ve dış yüzeylerde farklı türlerin varlığı ve hidrasyon enerjilerinin farklı olması ile açıklanabilir (Tomul ve ark., 2016).



Şekil 5. HB ve sütunlu bentonit örneklerinin TGA/DTA eğrileri

HB ve Ti-SB örneğin DTA eğrisinde birincisi 100°C'nin altında, ikincisi ise 400-450°C aralığında olmak üzere iki endotermik pik gözlenmiştir. İlk endotermik pik fiziksel suyun yapıdan uzaklaştığını gösterirken ikinci endotermik pik ise dehidroksilasyona eşlik eden sıcaklık geçişlerini göstermektedir. Cr ve Ce/Cr emdirmeden sonra 200°C'nin altındaki bölgede gözlenen iki endotermik pik fiziksel su ile birlikte sütun açıcılara bağlı suyun kademeli olarak uzaklaştırılması ile açıklanabilir (Zhou ve ark., 2014)

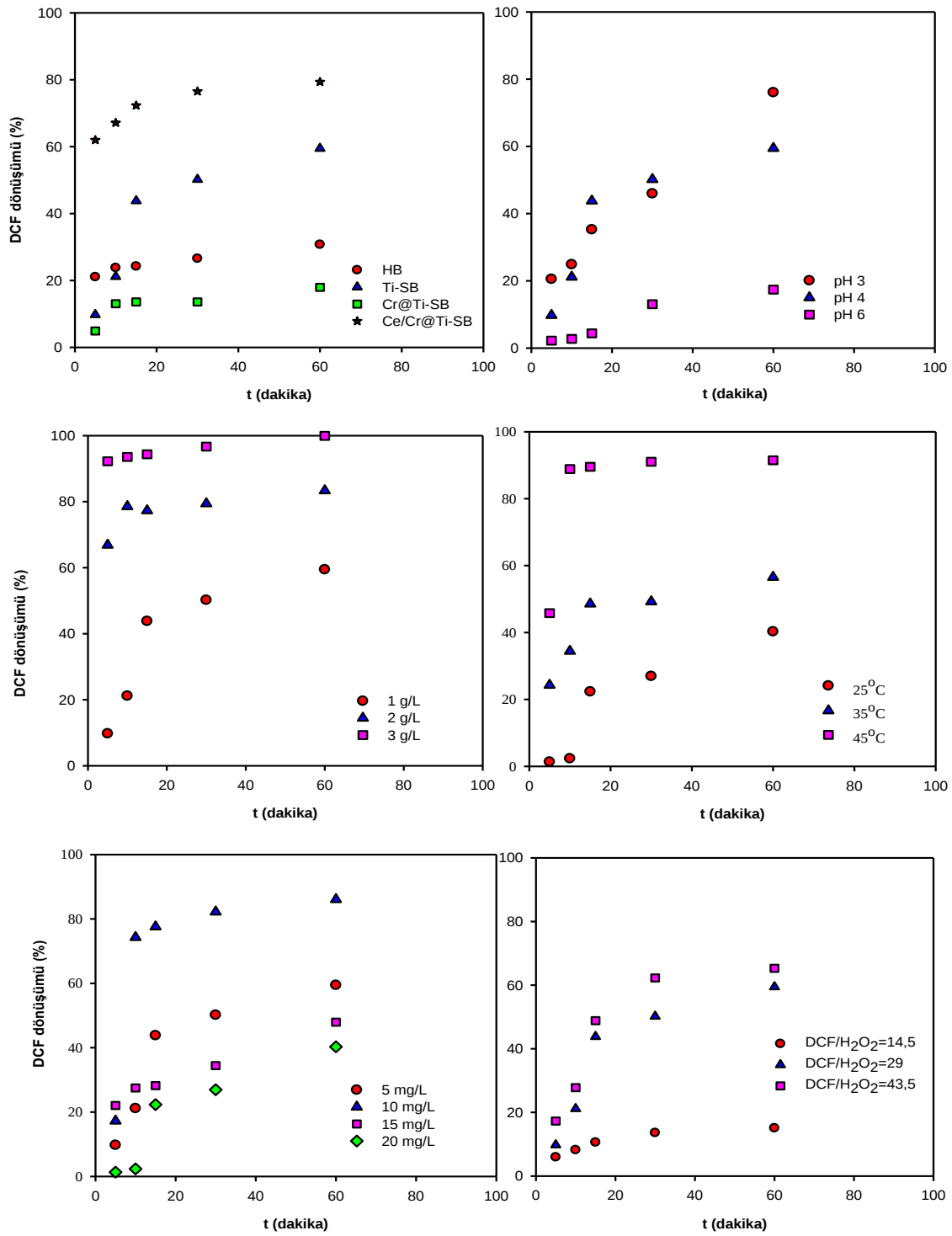
Katalitik performans çalışmaları

HB ve Ti-SB, Cr@Ti-SB, Ce/Cr@Ti-SB örneklerin diklofenakın katalitik ıslak peroksit oksidasyon reaksiyonundaki katalitik performans sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Katalitik performans sonuçlarına göre katalitik performansları incelenen tüm sütunlu örneklerin baş-

langıç HB örneğinden çok daha yüksek katalitik performans gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 6a). Ancak Ti-SB katalizörün katalitik performansının krom emdirmeden sonra azaldığı, seryum/krom emdirmeden sonra ise arttığı görülmüştür. Ti-SB örneği için 60 dakikalık reaksiyon süresinde % 57'lik DCF dönüşümü elde edilmiş iken, krom emdirilmesi ile bu değerin %17 seviyelerine azaldığı, seryum/krom emdirilmesi ile %80 seviyelerine yükseldiği gözlenmiştir. Ancak elde edilen bu sonuçlar çalışılan deneysel koşullarda 60 dakikalık oksidasyon süresinin tam dönüşüm için yetersiz olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu sonuçlar, diklofenakın katalitik ıslak peroksit oksidasyonunda seryum/krom ikili metalik merkezlerin daha aktif olduğuna işaret etmektedir. Ancak reaksiyon sırasında aktif metalin çözeltiye geçişi problemi ile karşılaşıldığı için, katalitik performans çalışmaları Ti-SB örneği ile yürütülmüş ve pH, katalizör miktarı, sıcaklık, diklofenak derişimi ve diklofe-

nak/peroksit oranı gibi parametrelerin katalitik performans üzerine etkileri incelenmiştir. pH'ın oksidasyon hızına etkisi başlangıç pH'sı 3, 4 ve 6 olarak değiştirilerek incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6b'de gösterilmiştir. pH deneyleri 25°C sıcaklık, 5 mg/L diklofenak başlangıç derişimi ve 1 g/L katalizör miktarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6b'de görüldüğü gibi pH artışı ile diklofenak dönüşüm değerlerinin azaldığı gözlenmiştir (Cheng ve ark., 2015). Diğer taraftan, katalizör miktarının oksidasyon hızına etkisini belirlemek için Ti-SB katalizörü kullanılarak 1 g/L, 2 g/L ve 3 g/L katalizör miktarında katalitik performans çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 6c'de gösterilmiştir. Katalizör miktarının 1 g/L değerinden 3 g/L değerine artırılması ile oksidasyon hızının önemli ölçüde artarak 60 dakikalık reaksiyon süresinde diklofenak dönüşümünün % 57 değerinden yaklaşık % 100 değerine ulaştığı görülmüştür. Sıcaklığın DCF giderimi üzerindeki etkisini belirlemek için 25°C-45°C aralığında, 20 mg/L DCF, pH 4 ve 1 g/L Ti-SB deneysel koşullarda çalışılmış ve sonuçlar Şekil 6d'de gösterilmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 35°C'ye yükseltilmesi ile DCF dönüşüm değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemesine rağmen, sıcaklığın 35°C'den 45°C'ye yükseltilmesi ile DCF dönüşüm değerlerinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bu davranış sıcaklık artışı ile hidroksil radikali oluşumunun arttığına işaret etmektedir. Diklofenak derişiminin katalitik ıslak perok-

sit oksidasyonuna etkisi, 5-20 mg/L derişim aralığında, pH 4 ve 25°C'de, 1 g/L Ti-SB katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Diklofenak derişiminin 5 mg/L'den 10 mg/L'ye artırılması ile diklofenak dönüşüm değerlerinin önemli ölçüde artarak 60 dakikalık oksidasyon süresinde % 59 değerinden % 86 düzeyine ulaştığı gözlenmiştir. Ancak 10 mg/L'den daha yüksek diklofenak derişimlerinde diklofenak dönüşümünün önemli düzeyde azaldığı görülmüştür. Bu davranış, kirletici derişimi arttıkça katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin diklofenak molekülü tarafından kaplanması, katalizörün etkinliğini engelleyerek hidroksil radikali oluşumunu azaltması ile açıklanabilir. H_2O_2/DCF molar oranının diklofenak dönüşümü üzerine etkisini incelemek için, diklofenakın karbon-dioksit ve suya tam mineralizasyonu için gerekli teorik stokiyometrik oranla ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2+29H_2O_2\rightarrow 14CO_2+33H_2O+2HCl$ tepkimesine göre) birlikte, teorik stokiyometrik oranının yarısı ve 1,5 katı oranlarda oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6f'de gösterilmiş ve oksidasyon hızının H_2O_2/DCF oranına bağlı olduğu, diklofenak dönüşümünün H_2O_2/DCF oranının artışı ile arttığı gözlenmiştir. Bu davranış, H_2O_2/DCF oranının artışı ile katalizör yüzeyinde hidrojen peroksitin hidroksil radikaline ayrışmasından dolayı hidroksil radikali derişiminin artması ile açıklanabilir (Tomul ve Karakuş, 2016).



Şekil 6. Sütunlu bentonit katalizörlerin katalitik performansları **(a)** pH 4, $t=25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{kat}}=1 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=29$ ve 5 mg/L DCF **(b)** pH 3, 4 ve 6, $t=25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{kat}}=1 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=29$ ve 5 mg/L DCF **(c)** $m_{\text{kat}}=1 \text{ g/L}$, 2 g/L ve 3 g/L , pH 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=29$ ve 5 mg/L DCF **(d)** $T=25^{\circ}\text{C}$, 35°C ve 45°C , pH 4, $m_{\text{kat}}=1 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=29$ ve 5 mg/L DCF **(e)** pH 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{kat}}=1 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=29$ ve $5-20 \text{ mg/L}$ DCF **(f)** $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=14,5$; 29 ve $43,5$, pH 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{kat}}=1 \text{ g/L}$, 5 mg/L DCF

SONUÇLAR

Bu çalışmada, krom ve seryum/krom içeren titanyum-sütunlu bentonit katalizörler, sentez sonrası emdirmeye yöntemi ile sentezlenmiştir. EDS analiz sonuçları, titanyum, krom ve seryumun yapıya yerleştiğini göstermiştir. Hançılı Bentonitin titanyum ile sütunlandırılması ile adsorplanan toplam gaz hacmi ve yüzey alan değerlerinde artış gözlenmiş, krom emdirmeye ile Ti-sütunlu bentonitlerin yüzey özelliklerinin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. HB örneği için IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV. izoterm davranışı gözlenmesine rağmen, sütunlu örneklerde tip IIb izoterm davranışı gözlenmiştir. X-ışını kırınım analizleri, Ti-sütun elemanları ile sütunlandırma ile kil tabakalarının paralel olmayan düzenini karakterize eden katman bozulmalı yapının oluştuğunu ve bu yapının krom ve seryum/krom emdirmeye ile de korunduğunu göstermiştir. Sütunlandırma işleminden sonra kil mineraline ait temel FTIR bantlarının korunduğu gözlenmiştir. Amonyak adsorpsiyonu sonrası elde edilen spektrumlar, sütunlandırma ile kimyasal adsorpsiyon merkezi olan Bronsted ve fiziksel adsorpsiyon merkezi olan Lewis asit bölgelerinde pik şiddetlerinde artışa neden olmuştur. Bronsted ve Lewis asit sitelerine ait pikler, yapısına seryum/krom yerleştirilmiş Ti-sütunlu bentonit örneğinde daha belirgin gözlenmiştir. Krom emdirmeye ile Bronsted asit sitelerinin arttığı görülmüştür. Ti-SB için HB ile benzer TGA/DTA profili gözlenmiş, krom ve seryum/krom emdirilmiş örnekler için birbirine benzer ancak diğer örneklerden farklı TGA profilleri elde edilmiştir. Ti-SB örneğin katalitik performansının seryum/krom emdirmeye ile önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Ti-SB katalizörü ile 5 mg/L DCF, $m_{\text{kat}}=3$ g/L, pH=4, $T=25^{\circ}\text{C}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCF}=29$ oksidasyon koşullarında yaklaşık % 100 DCF dönüşümüne 60 dakikalık reaksiyon süresinde ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK BİDEP 2209-A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Projeleri Destek Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje Başvuru No:1919B01101007). Kimyager Derya KARAKUŞ'a deneylerin yürütülmesindeki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Basoglu, F. T., Balci, S. (2016). Catalytic properties and activity of copper and silver containing Al-pillared bentonite for CO oxidation. *Journal of Molecular Structure*, 1106: 382-389.
- Bineesh, K.V., Kim, M.I., Lee, G.H., Selvaraj, M., Park, D.W.(2013). Catalytic performance of vanadia-doped alumina-pillared clay for selective oxidation of H_2S . *Applied Clay Science*, 74; 127-134.
- Boxiong, S., Hongqing, M., Chuan, H., & Xiaopeng, Z. (2014). Low temperature NH_3 -SCR over Zr and Ce pillared clay

- based catalysts. *Fuel Processing Technology* 119: 121-129.
- Carriazo, J.G., Moreno-Forero, M., Molina, R.A., Moreno, S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. *Applied Clay Science*, 50; 401-408.
- Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X., Li, F. (2012). Synthesis and photocatalytic performances of the TiO_2 pillared montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 235– 236: 186– 193.
- Cheng, H., Song, D., Liu, H., Qu, J. (2015). Permanganate oxidation of diclofenac: The pH-dependent reaction kinetics and a ring-opening mechanism. *Chemosphere*, 136; 297-304.
- Chmielarz L., Kustrowski P., Zbroja M., Gil-Knap B., Datka J., Dziembaj R (2004). SCR of NO by NH_3 on alumina or titania pillared montmorillonite modified with Cu or Co: Part II. Temperature programmed studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 53, 47-61.
- Chmielarz, L., Piwowarska, Z., Kuśrowski, P., Węgrzyn, A., Gil, B., Kowalczyk, A., Dudek, B., Dziembaj, R., Michalik, M. (2011). Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNOx process. *Applied Clay Science* 53: 164-173.
- Ding, Z., Klopogge, J.T., Frost, R.L. (2001). Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. *Journal of Porous Materials*, 8; 273–293.
- Figueras, F. (1988). Pillared clays as catalysis, *Catalysis Review Science Engineering*. 30: 457-499.
- Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A., Pillared Clays and Related Catalysts, Springer, 2010.
- Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., Ledakowicz, S. (2017). Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds—A review. *Chemical Engineering Journal* 310:437-456.
- González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M. A., Gil, A., Korili, S. A. (2015). Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Applied Clay Science*, 118: 124-130.
- Hofmann, J., Freier, U., Weeks, M., Hohmann, S. (2007). Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1): 447-451.
- <http://www.webmineral.com/MySQL/xray.php>
- Jagtap, N., Ramaswamy, V. (2006). Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Applied Clay Science* 33: 89–98.
- Khalfallah Boudali, L.K., Ghorbel, A., Grange, P. (2006). SCR of NO by NH_3 over V_2O_5 supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 305: 7–14.
- Liang X, Qi F, Liu P, Wei G, Su X, Ma L, He H, Lin X, Xi Y, Zhu Y, Zhu R. (2016). Performance of Ti-pillared montmorillonite supported Fe catalysts for toluene oxidation: The effect of Fe on catalytic activity. *Applied Clay Science*, 132-133: 96-104.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. (2004). Characterization of porous solids and powders: Surface area pore size and density. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 213-228.

- Lu, G., Li, X., Qu, Z., Zhao, Q., Zhao, L., Chen, G. (2011). Copper-ion exchanged Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO by propylene. *Chemical Engineering Journal*, 168: 1128–1133.
- Madejová J. (2003). FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31:1-10.
- Michalik-Zym, A., Dula, R., Duraczyńska, D., Kryściak-Czerwenka, J., Machej, T., Socha, R. P., Wisła-Walsh, E. (2015). Active, selective and robust Pd and/or Cr catalysts supported on Ti-, Zr- or [Ti, Zr]-pillared montmorillonites for destruction of chlorinated volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174: 293-307.
- Na, P., Zhao, B., Gu, L., Liu, J., Na, J. (2009). Deep desulfurization of model gasoline over photoirradiated titanium-pillared montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70: 1465–1470.
- Omar, T.F.T., Ahmad, A., Aris, A. Z., Yusoff, F. M. (2016). Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85: 241-259.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press, London, pp. 165-234.
- Shen B., Chen J., Yue S. (2015). Removal of elemental mercury by titanium pillared clay impregnated with potassium iodine. *Microporous Mesoporous Materials*, 203: 216–223.
- Smith, B. (1998). *Infrared Spectral Interpretation A Systematic Approach*, CRC Press, New York.
- Tapia-Orozco, N., Ibarra-Cabrera, R., Tecante, A., Gimeno, M., Parra, R., Garcia-Arrazola, R. (2016). Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3): 3122-3142.
- Tomul, F. (2011). Effect of ultrasound on the structural and textural properties of copper-impregnated cerium-modified zirconium-pillared bentonite. *Applied Surface Science*, 258(5): 1836-1848.
- Tomul, F. (2012). Influence of synthesis conditions on the physicochemical properties and catalytic activity of Fe/Cr-pillared bentonites. *Journal of Nanomaterials*, 2012: 3.
- Tomul, F., Basoglu, F. T., Canbay, H. (2016). Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 360: 579-593.
- Tomul, F., Karakuş, D. (2016). Naproksenin Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7.2: 125-132.
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., 2013. Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Second Edition, Part A: Fundamentals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 523-557.
- Yang, S., Huang, Q., Zhou, R. (2014). Influence of interactions between chromium and cerium on catalytic performances of CrO_x-CeO₂/Ti-PILC catalysts for deep oxidation of n-butylamine. *Chinese Science Bulletin*, 59(31): 3987-3992.
- Yuan, L., Xiaojiao, C., Jingwei, G., Shimin, Z., Ping, N. (2015). Fe/Ti co-pillared clay for enhanced arsenite removal and photo oxidation under UV irradiation. *Applied Surface Science*, 324: 179–187.
- Zhang, J., Zhang, S., Cai, W., Zhong, Q. (2013). The characterization of CrCe-doped on TiO₂-pillared clay nanocomposites for NO oxidation and the promotion effect of CeO_x. *Applied Surface Science*, 268: 535-540.
- Zuo, S., Ding, M., Tong, J., Feng, L., Qi, C. (2015). Study on the preparation and characterization of a titanium-pillared clay-supported CrCe catalyst and its application to the degradation of a low concentration of chlorobenzene. *Applied Clay Science*, 105–106: 118–123.