

Schiff Bazı Türevi İmmobilize Edilmiş Silika Jel Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakırın Uzaklaştırılması

İlkay Hilal GÜBBÜK, Ziya Erdem KOÇ, Mustafa ERSÖZ¹

Selçuk Üniv. Fen Edeb. Fak. Kimya Bölümü Kampus, KONYA

Özet: Bu çalışmada schiff bazı türevi olan izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazonun silika yüzeyine, 3- kloropropiltrimetoksisilan bileşiği vasıtası ile immobilizasyonu çalışılmıştır. Immobilizasyon aşamasında silika jel aktifleştirilerek, 3- kloropropiltrimetoksisilan bileşiği ile silanlaştırılmış, klor grubu üzerinden schiff bazının bağlanması gerçekleştirilmiştir. Immobilizasyon reaksiyonları infrared spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Sentezlenmiş olan yeni adsorban için Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır bakır iyonunun adsorpsiyonuna, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, pH, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: silika jel, immobilizasyon, adsorpsiyon.

The Removal Of Copper Ions From Aqueous Solutions Using Silica Gels Immobilized With Schiff Base Derivative

Abstract: In this study, the immobilization of isonitroacetophenone 4-aminobenzoylhydrazone on silica gel was studied by using of 3-chloro trimethoxysilane coupling agent. In the immobilization stage, firstly silica gel activated followed by silanization and anchoring of schiff base to chloride group were obtained. The immobilization reaction was confirmed through infrared spectroscopy and elemental analysis instruments. New adsorbent was evaluated for adsorption of Cu(II) metal ion. For this metal ion the effects of solution adsorbent quantity, sorption time, pH, metal ion concentration and temperature on the adsorption were investigated.

Key words: Silica gel, immobilization, adsorption.

Giriş

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması konusu, teknolojik olarak geniş bir araştırma sahasına sahip olmasının yanında maliyeti oldukça yüksek geri kazanım proseslerine ihtiyaç duymaktadır [1]. Metallerin çoğunun farklı seviyede toksik özellik içermesi sebebi ile biyolojik sistemlere etkileri de farklı olmaktadır. Bu nedenle çevrenin temizlenmesi ve kirliliklerin azaltılması için analitik alanda farklı çalışmalar yapılmaktadır. Metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması için, çöktürme, reçine kullanımı, membran filtrasyon ve adsorpsiyon teknikleri gibi pek çok metot uygulamaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla adsorban madde

¹ E-mail: ersozm@gmail.com

olarak kullanılan bileşikler arasında, suda bulunan farklı iyonları adsorplama kapasiteleri sebebi ile aktif kömür, kırmızı çamur, alümina kullanılmaktadır. Ancak bu adsorbanlar gözenek yapılarının uniform olmaması ve çok düşük seçiciliğe sahip olmaları gibi sebeplerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. Bu düşüncelerden yola çıkarak çözücülerden ve sulardan değerli maddelerin geri kazanılması ve toksik özellik taşıyan maddelerin uzaklaştırılması için yeni adsorban geliştirme çalışmaları güncelliğini korumaktadır [2, 3, 4]. Katı destek madde üzerine kovalent bağlanma yolu ile gelişmiş ve yüksek seçiciliğe sahip adsorban materyaller elde edilebilmektedir. Bu sebeple inorganik oksitler ve organik polimerler kullanılmıştır ve bu yapılar çeşitli şelatlaştırıcı gruplar kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir [5, 6, 7, 8]. Bu önemli destek maddeleri arasında silika jel, yüksek termal özelliği, kimyasal ve mekanik sağlamlığı ve fonksiyonel bileşikler ile kimyasal modifikasyona elverişli olması sebebi ile önemli bir avantajdır [9, 10, 11].

Destek maddelerin yüzeyleri üzerine çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran molekülleri bağlayarak, bu yapılar modifiye edilmektedir. Modifikasyon işlemleri için en önemli metotlardan birisi kendiliğinden toplanma (self assembly) işlemidir. Kendiliğinden toplanma (self assembly), atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve bazı belli yapıların herhangi bir dış müdahale olmaksızın kendilerini düzenli bir molekül geometrisine sahip olacak şekilde düzenlemeleri işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışmada aktif hale getirilmiş silika jel yüzeyine silanlama reaktifi olan 3-kloropropiltrimetoksisilan bileşiği bağlanmış ve daha sonra bu yapının klor fonksiyonel uç grubundan izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiği immobilize edilmiştir. Oluşturulan bu yeni yapı infrared spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edildikten sonra adsorpsiyon çalışmasında adsorban madde olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, pH, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır.

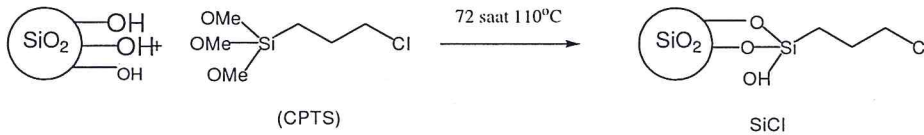
Deneyel Kısım

Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadırlar. adsorban madde olarak silika jel 60 (0,063-0,200 mm), silanlama reaktifi olarak 3-(kloropropil)trimetoksisilan (%98), CPTS, katalizör olarak trietilamin, çözücü olarak kuru toluen, yıkama çözeltilisi olarak etanol, %99,diklorometan, %99, asetonitril, %99 ve adsorpsiyon çalışması için $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Ayrıca yüzeyin modifikasyonu işleminde kullanılan izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon literatüre göre sentezlenmiştir [12].

Silika jelin CPTS ile reaksiyonu

Ticari olarak temin edilen silika jel yüzeyi sıcaklığı ayarlı etüvde azot atmosferinde 12 saat 423,15 K de bekletilerek aktif hale getirilmiştir [13, 14, 15]. 20 g aktive edilmiş silika jel 100 ml kuru toluende 1 saat azot atmosferinde karıştırılarak bekletilmiştir. Karışıma 10.66 mmol (3-kloropropil) trimetoksisilan (CPTS) bileşiği eklendikten sonra ve 72 saat inert atmosferde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon süzöldükten sonra sırası ile saf su, toluen ve etanol ile yıkanmıştır ve daha sonra oda sıcaklığında vakum altında 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Reaksiyon mekanizması Şekil 1 de verilmiştir;

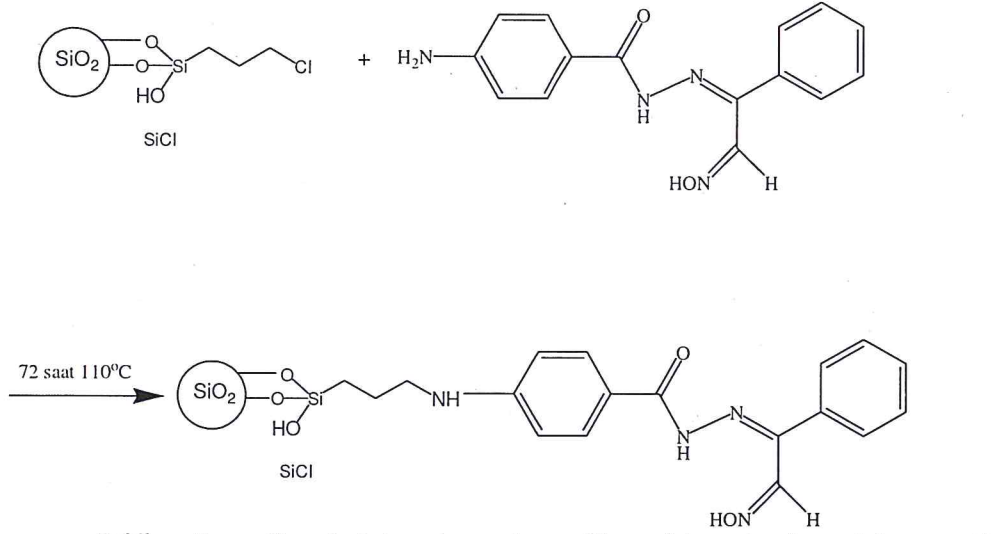


Şekil 1 Silika jel yüzeyine CPTS bileşiğinin immobilizasyonu.

Benzofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiğinin immobilizasyonu

50 ml kuru toluene 5,0 g Si-Cl numunesi ilave edilmiş ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5,0 g izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiği ortama ilave edilerek 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırmaya devam edilmiştir. Ortama trietilamin ilave edilerek 72 saat süresince geri soğutucu altında, azot atmosferinde karıştırılmıştır. Oluşan immobilize silika

jel, bileşiği toluen ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurutulmuştur. Şekil 2 de immobilizasyon şeması görülmektedir;



Yüzey karakterizasyonu

Sentezlenmiş olan yapıyı aydınlatmak için karakterizasyon metotlarından IR spektroskopisi kullanılmıştır. IR spektroskopisi, KBr diskleri halinde FTIR spektrometresinden alınmıştır.

Buna göre, ticari olarak temin edilen ve hiçbir işlem uygulanmamış silika jel de 3400 cm^{-1} de yaygın bir pik görülmektedir. Silika jel aktive edildikten sonra ise bu pik daha keskin hale gelmiştir. Bu pikin sebebi bu dalga boyunda görülen suyun piki olmasıdır. Aktivasyon işlemi silika jel ısı ile muamele edildiği için silika jele fiziksel olarak bağlanmış olan su uzaklaşmış ve yüzeyde sadece kararlı -OH ler kalmıştır. Bu sebeple pik daha keskin bir görünüm kazanmıştır. -Cl uç grulu silika jel yüzeyleri oluşturulduktan sonra bu fonksiyonel uç gruplardan izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiği immobilize edilmiştir. Elde edilen modifiye yapılar ait IR grafiklerinde; kaybolan -OH lerin yerinde $1090\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ de Si-O-Si bağları, 1643 cm^{-1} de C=O bağları, $3320\text{-}3344\text{ cm}^{-1}$ de N-H bağları, 1500 cm^{-1} de benzen halkalarının görünmesi ile immobilizasyon işleminin gerçekleştiği anlaşılmaktadır [16, 17].

Karakterizasyon metotlarından Elementel analiz yöntemi kullanılmış ve organik molekül immobilize edilmiş ve orjinal silika jele ait %C, %H, ve %N oranları mukayese edilmiş ve veriler Tablo 1 de gösterilmiştir. immobilize olmamış silika jele göre immobilize olmuş olan silika jelin C, N, ve H oranlarındaki bu artış immobilizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir [18].

Tablo 1. immobilize edilmiş ve edilmemiş silika jele ait %C, %H, ve %N değerleri.

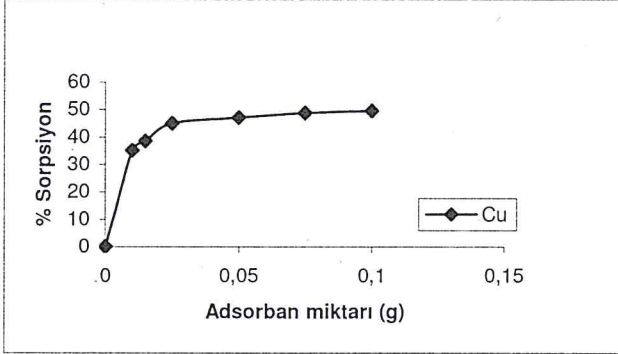
| | %C | %H | %N | mmol/g |
|-----------------------|-------|------|------|--------|
| SiO ₂ | 0 | 0 | - | - |
| Si-Cl | 7.20 | 0.84 | - | 1.2 |
| İmmobilize Silika jel | 31.70 | 2.81 | 8.19 | 1.40 |

Adsorpsiyon çalışması

Adsorpsiyon üzerine sorbent miktarının etkisinin incelenmesi

Belirli konsantrasyonda hazırlanmış olan metal çözeltisinden 10 ar mL alınarak 0.01, 0.015, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 g olarak tartılan adsorbanlar ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 3 de adsorban miktarlarına karşı Cu(II) iyonlarının sorpsiyonundaki değişim görülmektedir. Bu

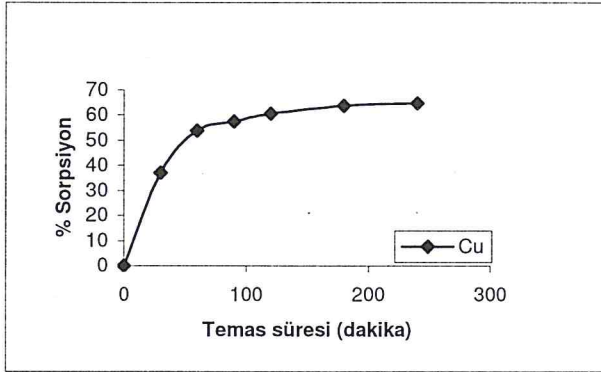
grafikten de anlaşılacağı gibi başlangıç adsorban miktarı ile birlikte sorpsiyon artmakta ve belirli bir değerden sonra ise adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir.



Şekil 3. Adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonunun değişimi

Metal sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

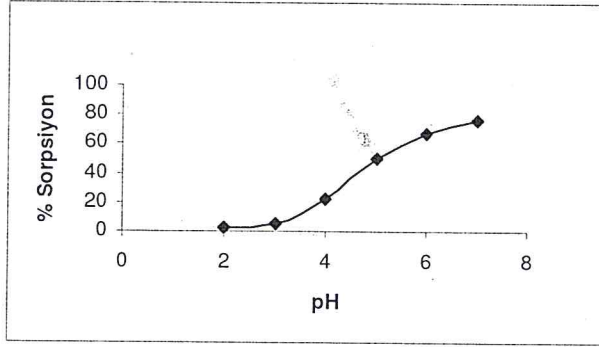
Optimum miktarda tartılan adsorbanlara 10 mL, 1.10^{-4} M bakır çözeltisi ilave edilmiştir. Belli zaman aralıklarında (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 240, 300, 360 dakika) metal çözeltileri ile adsorban maddeler karıştırılmış ve süspansiyon süzöldükten sonra belirli hacme tamamlanarak oluşturulan çözeltilerin metal içerikleri AAS cihazında ölçülmüştür. Modifiye silika jel yüzeyi ile Cu(II) çözeltisinin temas süresine karşı çizilen metal sorpsiyonu grafiği Şekil 4 de verilmiştir.



Şekil 4. Cu(II) iyonlarının zamanla sorpsiyonundaki değişim.

Metal sorpsiyonuna pH'nın etkisi

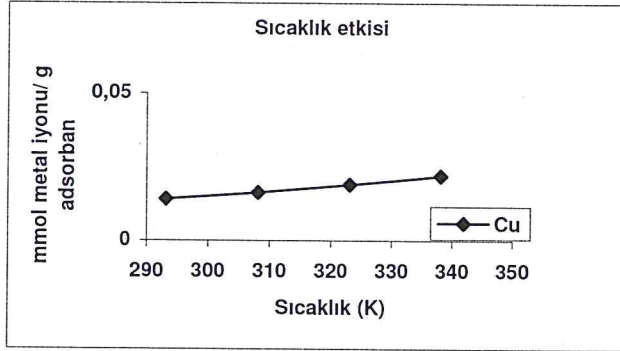
Optimum adsorban miktarına göre alınan adsorban maddeler pH sı 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 olarak ayarlanmış metal çözeltileri ile muamele edilmiştir. Çözeltinin pH sı 0.1 M HNO₃ ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 1.10^{-4} M ve pH sı ayarlanmış metal çözeltisinden 10 mL alınarak karıştırıcı ile oda sıcaklığında daha önce belirlenmiş olan optimum reaksiyon süresinde (90 dakika) 2 saat karıştırılmıştır. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra süspansiyon süzülerek süzöntü kısmı belirli bir hacme tamamlanmış ve AAS cihazında metal içeriği ölçülmüştür. % Sorpsiyona karşı pH değişimini veren grafik Şekil. 5 de verilmiştir.



Şekil 5. Adsorpsiyonunun pH değeri ile değişimi

Metal sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

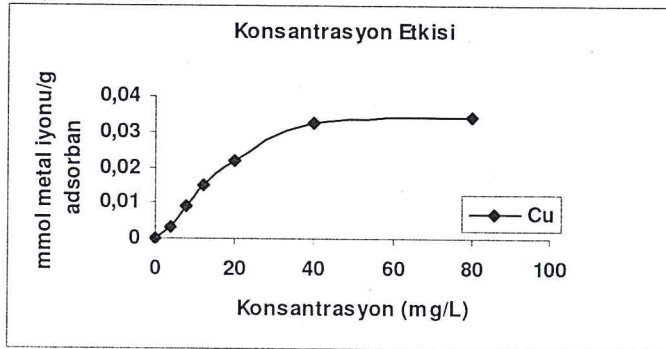
Modifiye silika jel değişik sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35 °C) 1.10^{-4} M metal çözeltisi ile 120 dakika muamele edilmiştir. Daha sonra süzülerek belli hacme tamamlan çözeltilerin AAS cihazında metal konsantrasyonu ölçülmüştür. Sıcaklıkla metal sorpsiyonunun değişimi Şekil 6 da görülmektedir.



Şekil 6. Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.

Metal Sorpsiyonuna Konsantrasyon Etkisi

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'dan farklı konsantrasyonlarda (2, 4, 6, 8, 12, 20, 40 $mg L^{-1}$) hazırlanan çözeltiler modifiye edilmiş silika jel ile muamele edilerek, adsorban ve metal iyonu arasında meydana gelen etkileşim ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, Cu(II) çözeltisi 90 dakikalık optimum adsorpsiyon süresi boyunca adsorban madde ile muamele edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 7 de verilmektedir.



Şekil 7. Adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi.

Sonuç ve Tartışma

Ticari olarak temin edilen silika jel herhangi bir reaksiyona tabi tutulmadan önce ve immobilizasyon reaksiyonundan sonra infrared spektroskopisi ve elementel analiz metotları kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlardaki değişiklikler immobilizasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Sentezlenen bu immobilize yapı kesikli kap adsorpsiyon çalışmasında adsorban madde olarak kullanılmıştır.

Buna göre, adsorpsiyon üzerine sorbent miktarının etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, başlangıç adsorban miktarı ile birlikte sorpsiyon artmakta ve belirli bir değerden sonra ise adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Şekil 3. de görülen grafikte 0,025 g adsorban madde miktarı maksimum adsorpsiyonu sağlamış ve devamındaki çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir sabit değerine ulaştığı ve bu değerinden sonra adsorpsiyonun değişmeyerek aynı değerde devam ettiği görülmüştür. Adsorpsiyon çalışmasında 90 dakika süreye kadar sorpsiyon zamanla artmış ancak daha sonra zamanın artması ile sorpsiyon artmamıştır. Bu sebeple çalışmalar bu sürede tamamlanmıştır.

İmmobilize silika jel kullanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında pH'nın adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Burada da optimum pH değerleri ortalama 5.5 olarak bulunmuştur. Bakır metalinin katı yüzeyine adsorpsiyonunun pH artmasına bağlı olarak arttığı ve giderek bir optimum pH değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. pH değeri 3 ve bu değer altındaki protonlanmanın kolay olması sebebiyle yüzeye metal tutunması azalırken ve adsorpsiyon kapasitesi düşerken bu değer üzerinde adsorpsiyon pH artışı ile arttığı ve pH 5.5-6'nın üzerinde sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Sonuç olarak düşük pH değerlerinde ($pH \leq 3$) sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır, çünkü bu pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin yüzeye tutunmasını engeller. Bununla beraber $pH > 9$ değerlerinde çalışılmamıştır çünkü kuvvetli bazik ortamlarda silika jel yapısı dejenere olmaktadır [19].

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi çalışılmasında grafikten de görülebileceği gibi immobilize olmuş bileşiklerin her biri için de bakır iyonunun adsorpsiyonu sıcaklık ile artmıştır.

Son olarak adsorpsiyon üzerine konsantrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da konsantrasyon artması ile adsorpsiyon önce artmış ancak belirli bir değere ulaştıktan sonra konsantrasyonun artması adsorpsiyonu etkilememiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmada katı adsorban madde kullanılarak kesikli sistem adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katı madde olarak pek çok avantajından dolayı silika jel tercih edilmiştir. Silika jelin sahip olduğu avantajların yanında seçiciliğinin düşük olması gibi dezavantajı da bulunmaktadır. Bu sebeple ticari silika jelin direk olarak belirli bir veya birkaç metalin seçimli adsorpsiyonu için kullanılması pek mümkün olmamaktadır. Silika jeli daha seçimli hale getirmek için bazı organik maddelerin immobilizasyonu ile bu yüzeyler modifiye edilmek suretiyle immobilizasyon işlemi kimyasal bağlanma yolu ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için silanlama reaktifi olan 3-klorotrimetoksisilan bileşiği aktif silika jel ile muamele edilmiş ve -Cl fonksiyonel uç gruplu silikalar elde edilmiştir. Bu fonksiyonel grup üzerinden, izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiği bağlanarak immobilizasyon daha ileri basamağa götürülmüştür. Elde edilen tekli tabaka yapıların karakterizasyonu, IR ve elementel analiz, metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yapıların kesikli sistem ile adsorpsiyon çalışmaları Cu(II) metaline karşı yapılmıştır. Sonuçta;

- Adsorpsiyon çalışmalarında schiff bazı türevi ile immobilize edilmiş silika jel adsorban madde olarak kullanılmış ve silika jel yüzeyinin gramı başına 1,45 mmol organik bileşik immobilize edilmiştir.
- Kesikli kap adsorpsiyon çalışmalarında, sorbent miktarı artarken % sorpsiyon artmış ve 0.025 g da sorpsiyon maksimum değerine ulaşmıştır. Daha sonra sorbent miktarının artması ile % sorpsiyon değişmeyerek sabit değerde devam etmiştir. Bulunan miktar optimum sorbent miktarları olarak alınmıştır.
- Zamanın sorpsiyon üzerine etkisi çalışması yapılmıştır. Sonuçta zamanla önce adsorpsiyon artmış ancak, 90 dakika süreden sonra artmadan sabit değerde devam etmiştir. 90 dakika süre optimum adsorpsiyon süresi olarak kabul edilmiştir.

- pH 2-7 aralığında bakır çözeltileri kullanılarak pH ile sorpsiyonun değişimi çalışılmış ve % sorpsiyonun pH ile arttığı tespit edilmiştir. pH değeri 2-3 civarında iken sorpsiyon çok düşük, pH 5-5.5 civarında ise en yüksek olarak tespit edilmiştir. Dolayısı ile pH artması ile % sorpsiyon artmıştır.
- Değişik konsantrasyon aralığında (mg L^{-1}) bakır çözeltileri ile sorpsiyon değerinin değişimi çalışılmıştır. Burada da bakır konsantrasyonu artması ile % sorpsiyon artmış ve belirli bir konsantrasyon değerinde (20 mg L^{-1}) sabit kalmıştır.

Kaynaklar

1. Bascetin, E., Haznedaroğlu, H., Erkol, A.Y., **The adsorption behaviour of cesium on silica gel**, Applied Radiation and Isotopes, 59, 5-9 (2003).
2. Prado, A. G. S., Airoidi, C., **Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid**, Analytica Chimica Acta, 432, 201-211 (2001).
3. Sales, J. A. A., Airoidi, C., **Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel-thermodynamics of cation-nitrogen interaction at solid/liquid interface**, Journal of Non-Crystalline Solids, 330, 142-149 (2003).
4. Zolfigol, M.A., Madrakian, T., Ghaemi, E., Afkhami, A., Azizian, S., Afshar, S., **Synthesis of morpholinated and 8-hydroxyquinolinated silica gel and their application to water softening**, Green Chemistry, 4, 611-614 (2002).
5. Borgo, C.A., Gushikem, Y., **Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: Preparation, characterization, and selective adsorption of Li^+ , Na^+ , and K^+ from aqueous solution**, Journal of Colloid and Interface Science, 246, 343-347 (2002).
6. Zaporozhets, O.A., Tsyukalo, L.Y., **Xylenol orange adsorbed on silica surfaces as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy**, Talanta, 58, 861-868 (2002).
7. Prado, A. G. S. and Airoidi, C., **The pesticide 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) immobilized on silica gel surface**, Journal of Colloid and Interface Science, 236, 161-165 (2000).
8. Goswami, A., Singh, A.K., **Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination**, Analytica Chimica Acta, 454, 229-240 (2002).
9. Santos, E. A., Pagano, R. L., Simoni, J. A., Airoidi, C., Cestari, A. R., Viera, E. F. S., **The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silica gel**, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 201, 275-282 (2002).
10. Viera, E.F.S., Cestari, A.R., Simoni, J.A., Airoidi, C., **Use of titration to determine thermochemical data for interaction of cations with mercapto-modified silica gel**, Thermochimica Acta, 328, 247-252 (1999).
11. Cestari, A.R., Viera, E.F.S., Nascimento, A.J.P., Oliveira, F.J.R., Bruns, R.E., Airoidi, C., **New factorial desing to evaluate chemisorption of divalent metals on aminated silicas**, J Colloid and Interfaces Sci., 241, 45-51 (2001).
12. Güp, R., Koç, Z.E., **Synthesis and investigation extraction properties of acetophenone and isonitroacetophenone 4-aminobenzoylhydrazones**, Fen Dergisi.
13. Sales, J. A. A., Faira, P.F., Prado, A. G. S., Airoidi, C., **Attachment of 2-aminomethylpyrrodine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations**, Polyhedron, 23, 719-725 (2004).
14. Prado, A.G.S., Tosta, A.H., Airoidi, C., **Adsorption, separation, and thermo chemical data on the herbicide picloram anchored on silica gel and its cation interaction behaviour**, J Colloid and Interface sci., 269, 259-264 (2004).
15. Meyer, T., Prause, S., Spange, S., Friedrich, M., **Selective ion pair adsorption of cobalt and copper salts on cationically produced poly(1,3-divinylimidazolid-2-one)/silica hybrid particles**, Journal of Colloid and Interface Science, 236, 335-342 (2001).
16. Mahmoud, M.E., El-Essawi, M.M., Kholeif, S.A., Fathalla, E.M.I., **Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized-amine derivatives**, Analytica Chimica Acta, 525, 123-132 (2004).

17. Benito, J. G., **The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging**, Journal of colloid and interface science, 267, 326-332 (2003).
18. Sales, J. A. A., Prado, A. G. S., Airoldi, C., **The incorporation of propane- 1,3-diamine into silyant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes**, Polyhedron, 21, 2647-2651 (2002).
19. Prado, A.G.S., Arakaki, L.N.H., Airoldi, C., **Adsorption and separation of cations on chemically modified silica gel synthesis via the sol-gel process**, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2206-2209 (2001).