

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO NANOPARTICULADOS SOPORTADOS EN PVP Y SÍLICE

YURGENIS HENRÍQUEZ¹, LOURDES RIVAS¹, OLGIOLY DOMÍNGUEZ-QUINTERO², SUSANA MARTÍNEZ¹, LINDORA D'ORNELAS¹,
HEINZ KRENTZIEN¹, FERNANDO GONZÁLEZ-JIMÉNEZ³, LISSETTA D'ONOFRIO³, CARIBAY URBINA⁴, MARIE-JO CASANOVE⁵

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química

²Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. dominguchi@gmail.com

³Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Laboratorio de Magnetismo

⁴Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Biología, Centro de Microscopia

⁵CEMES-CNRS, 31055 Toulouse-Cedex, Francia

Recibido: octubre de 2007

Recibido en forma final revisado: julio de 2008

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (Ferrihidrita) estabilizadas en sílice y polivinilpirrolidona (PVP), $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ y $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$, obtenidos a partir de la hidrólisis de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NH_4OH . Ambos sistemas fueron caracterizados mediante ICP-OES, HRTEM, MET, espectroscopia de Mössbauer y XPS. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 1,7 nm para el $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ y entre 2 y 3nm para $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$, mostrando además una distribución estrecha de tamaños.

Palabras clave: Óxidos de hierro nanoestructurado, Nanopartículas, Óxidos de hierro, PVP.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES SUPPORTED ON PVP AND SILICA

ABSTRACT

In this work we report the syntheses of iron oxide nanoparticles (ferrihydrite) stabilized on silica and polyvinylpyrrolidone (PVP), $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ and $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$, from the hydrolysis of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with NH_4OH . Both systems were characterized by ICP-OES, HRTEM, MET, Mössbauer and XPS. The mean particle size for the $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ system was 1,7nm whereas for the $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$ it was between 2 and 3nm showing narrow size distribution.

Keywords: Nanostructured iron oxides, Iron oxides nanoparticles, Iron oxides, PVP.

INTRODUCCIÓN

Debido principalmente a las aplicaciones nanotecnológicas, en lo referente al almacenamiento de datos y a su posible capacidad catalítica a nivel nanoestructurado, entre otras aplicaciones, el hierro ha recibido mucha atención en los últimos 15 años en el área de nanomateriales. Esto se traduce en una gran variedad de métodos de síntesis de nanopartículas de este metal, entre las cuales cabe mencionar los siguientes: a) Reducción de FeCl_3 con $\text{N}(\text{octyl})_4[\text{BEt}_3\text{H}]$, bajo condiciones suaves de reacción, obteniendo partículas de 3 nm (Bönnemann *et al.* 1994; Bönnemann *et al.* 1996); b) Sonoquímicamente a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5-6 nm) y a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ (10nm) (Dantsin *et al.* 2000; Kesavan *et al.* 2002);

c) Termo descomposición del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en presencia de hexadecilamina como estabilizante y a temperatura de ebullición del anisol, reportando nanopartículas bimetalicas de NiFe entre 2,7 y 3,3nm (Dumestre *et al.* 2004). d) La obtención de redes de nanocubos de $\text{Fe}(0)$ mediante la reducción del complejo $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ con H_2 (Dumestre *et al.* 2004). e) Mediante la hidrólisis de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en dodecilsulfato de sodio (20nm) (Ocaña *et al.* 2006). También se han obtenido coloides de óxido de hierro a partir de: a) Coloides de $\text{Fe}(0)$ estabilizados con $\text{N}(\text{octyl})_4\text{Br}$, los cuales son oxidados lentamente mediante exposición al aire de las soluciones en THF, aquí se reportan partículas de 3 nm (Bönnemann *et al.* 1994; Bönnemann *et al.* 1996). Más recientemente se han reportado

la síntesis de nanomateriales de Fe(0) soportado sobre PV3A obteniéndose nanopartículas dispersas en el soporte entre 7,9 y 15 nm (Sun *et al.* 2007). b) Por hidrólisis de una mezcla acuosa de FeCl₂ y FeCl₃, en NaOH concentrado, estabilizados con PVA con tamaños entre 2,7-10nm (Tronc *et al.* 1995) y por hidrólisis de FeCl₂ en una mezcla de CH₃OH, H₂O y NaOH, estabilizadas por ácido algénico, con tamaños entre 4 y 15 nm (Kroll *et al.* 1996). d) Por reducción de FeCl₃ con polvo de magnesio obteniéndose nanopartículas de γ -Fe₂O de 9 a 54 nm (Saurav *et al.* 2001).

Estos nanomateriales tienen aplicaciones potenciales en catálisis, en registros y almacenamiento de datos en memorias magnéticas y más recientemente se ha determinado su potencial en aplicaciones médicas tales como en sistemas de descarga de drogas, (DDS); sensores magnéticos en imagenología de resonancia magnética y en terapia contra el cáncer (Neuberger *et al.* 2005; Portet *et al.* 2001; Ito *et al.* 2005; Iida *et al.* 2007).

Por lo antes mencionado, en el trabajo aquí descrito se planteó la generación de un método de síntesis, sencillo y económico, que asegurara la producción de nanopartículas de óxidos de hierro, así como estudiar el efecto que el soporte pueda tener sobre las propiedades del nanomaterial de hierro sintetizado.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Generales

El polímero polivinilpirrolidona (PVP), utilizado como agente estabilizante, tiene un peso molecular promedio de 55.000 y fue producido por Aldrich. Previo a su uso, la PVP fue pretratada a 70°C bajo vacío, durante dos horas. La sílice (Gomasil G-200) contiene 98,8 % de SiO₂, 0,69 % de Na₂SO₄ y presenta un tamaño de grano promedio de 0,5 μ m. La sílice, donada por Rhodia Sílices de Venezuela C.A, fue activada a 300 °C bajo vacío durante 72 horas previo a su uso. Después de la activación, la SiO₂ presentó un área específica BET de 169 m²/g.

Síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro estabilizadas en sílice y PVP

Como ejemplo se describe la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro estabilizadas en sílice. Se disuelven 5g (18,5mmoles) de FeCl₃·6H₂O en 50mL de agua y se vierte sobre una suspensión de sílice en 400mL de agua, tal que el porcentaje de metal sea un 10% p/p en relación con la sílice. Esta suspensión se deja bajo agitación durante 24 horas, luego se gotea un exceso de solución de NH₄OH diluido y se agita durante 24 horas más. Cuando el soporte es sílice se precipita y se decanta el sobrenadante y el sólido obtenido es lavado con agua fría a fin de eliminar todo el exceso de NH₄OH y hierro no adsorbido; finalmente se seca al vacío con calentamiento suave.

Para el sistema soportado sobre PVP, ésta no decanta, por lo cual se seca bajo vacío a 60°C; una vez obtenido el sólido seco, éste se lava varias veces con agua fría a fin de eliminar el exceso de hierro no adsorbido. En este procedimiento, debido a la alta solubilidad del PVP en agua, parte de ésta se pierde en los lavados, lo que trae como consecuencia que se obtenga un altísimo porcentaje de hierro en el sistema soportado en PVP.

A partir de estas síntesis se obtiene un sólido color pardo opaco [Fe_xO_y/SiO₂], cuyo análisis elemental arrojó un porcentaje de hierro de 6.5±0.2 % p:p. y un sólido negrusco brillante, [Fe_xO_y/PVP] con 26,0±0,2 % p:p de metal.

Caracterización de los sistemas nanoestructurados

Los análisis elementales (% p/p de metal), se determinaron por espectroscopía de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma (ICP-OES), en un equipo de la casa Thermo Jarrel ASH, modelo IRTFIS H12.

Los análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET), se realizaron en un microscopio JEOL JEM 1220 operando a un voltaje de aceleración de 120kV. Los análisis de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), se realizaron en un microscopio Philips CM30 de resolución 0.19nm, en el Centro de Elaboración de Materiales y de Estudios Estructurales de la Universidad Paul Sabatier en Toulouse, Francia.

Para estos análisis se colocó una gota de la suspensión del sólido en tetrahidrofurano, sobre una rejilla de cobre de 150 ó 200 mesh, cubierta con colodión/grafito o sólo grafito.

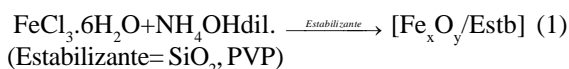
Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) fueron hechos en un equipo marca Escalab 220i-XL, con fuente de MgK α (1253,6eV), empleando una potencia de 400 vatios. Las señales fueron deconvolucionadas con el programa XPS Peak Fitting versión 4.1. Todos los espectros fueron calibrados con la señal de energía de enlace de los electrones 1s del carbón (284,6eV).

Los espectros de ⁵⁷Fe Mössbauer fueron registrados en un espectrómetro Wissel-Electronik de aceleración constante con una señal de velocidad simétrica triangular y una unidad de movimiento marca Wissel. La unidad de variación de temperatura consta de un circuito cerrado de helio marca Cryo Industries of America, Inc. La fuente radioactiva de ⁵⁷Co está incluida en una matriz de rodio. El desplazamiento isomérico se reporta con referencia a á-Fe. Para la adquisición del espectro, el sólido molido (200-300mg) se colocó en un porta muestras de aluminio y se mezcló con resina epóxica.

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas en un equipo comercial SQUID en un campo de 100 Gauss en «zerofield cooling» ZFC y «field cooling» FC desde 4,2K hasta temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sistemas nanoestructurados de óxido de hierro estabilizados sobre sílice y polivinilpirrolidona (PVP), $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ y $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$, fueron obtenidos a partir de la hidrólisis de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NH_4OH , de acuerdo con la ecuación (1).



Estos materiales fueron caracterizados mediante ICP-OES, HRTEM, MET, Mössbauer y XPS. En el caso del óxido estabilizado con sílice, también fue posible medir la susceptibilidad magnética en un magnetómetro SQUID.

El análisis elemental para el material $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ dio como resultado $6,5 \pm 0,2$ % de Fe (p/p: Fe/sílice). Para el material $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$ se obtuvo un 26,0 % de Fe (p/p: Fe/PVP). El porcentaje en peso obtenido para cada uno de los sistemas se debe esencialmente a las diferencias en las propiedades de solubilidad de cada soporte (ver parte experimental).

Mediante el análisis de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) para el sistema $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ (figura 1-

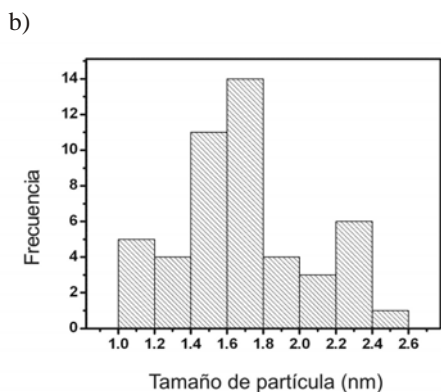
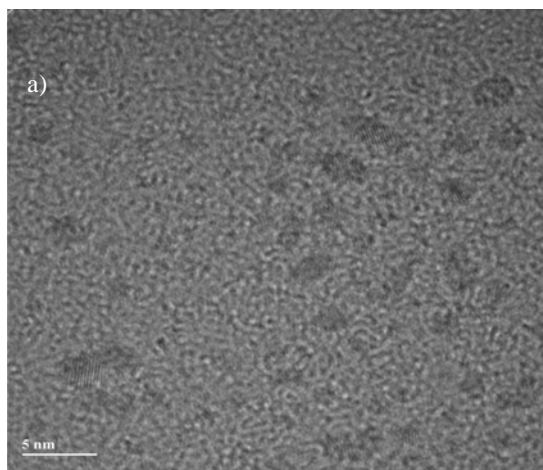


Figura 1. Sistema nanoestructurado $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$. a) Micrografía de HRTEM. b) Histograma de distribución de tamaño de partícula.

a), se pudo apreciar nanopartículas muy bien dispersas en la sílice, de tamaño promedio 1,7 nm y con una distribución relativamente estrecha de tamaño (1,0-2,5nm) (figura 1-b).

Mediante el análisis TEM se pudo determinar que el material $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$ está compuesto por nanopartículas (figura 2-a) que se encuentran bien dispersas en el polímero, con un tamaño promedio de 11 nm, aun cuando existen áreas donde se observa una mayor aglomeración. Cabe destacar que este resultado fue determinado mediante microscopía electrónica de baja resolución. Ambos materiales presentan una gran estabilidad al aire.

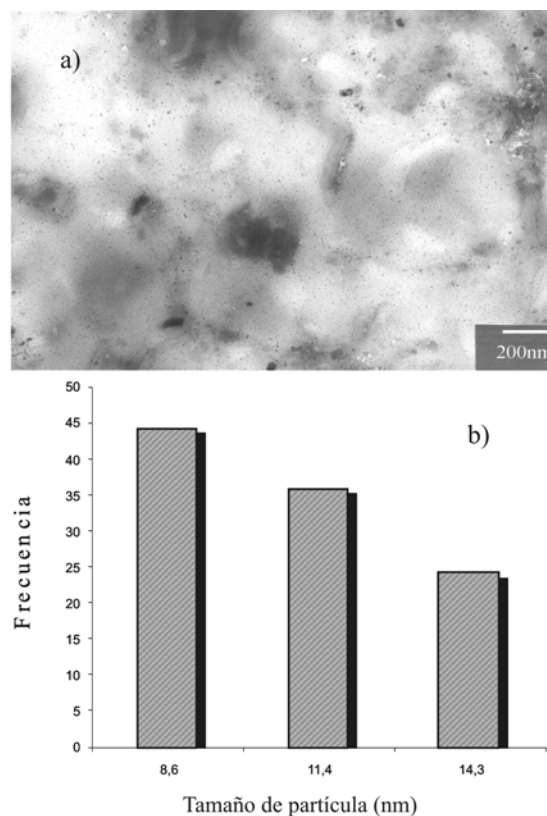


Figura 2. Sistema nanoestructurado $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}$. a) Micrografía de TEM. b) Gráfico de barra de distribución de tamaño de partícula.

En la figura 3, se muestra el análisis de XPS para el sistema $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$. En la región Fe 2p, se observan dos señales, a energías de enlace de 712 eV ($2p_{3/2}$) y 725,7 eV ($2p_{1/2}$) (figura 3-a). La energía de enlace a 712 eV, se puede asignar a especies de Fe^{+3} , tales como Fe_2O_3 , óxido mixto Fe_3O_4 (Fe(II)-Fe(III)) o a la especie FeO (Wagner *et al.* 1997; Brion 1980). En la región O1s (figura. 3-b), se observan dos señales; a 532,8 eV, asignable al oxígeno del SiO_2 y a 530,3 eV, asignable al oxígeno de óxidos de Fe^{+3} (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH) (Wagner *et al.* 1997; Clayton *et al.* 1986). En la figura 3-c se muestran los espectros XPS correspondientes al estado de energía 2p del Si en el sistema $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$.

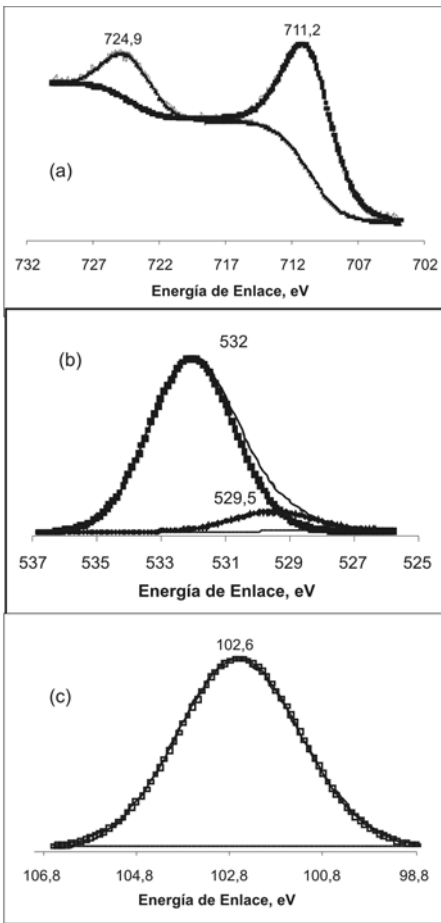


Figura 3. Espectros de XPS de: a) Fe 2p en $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, b) O 1s en $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, c) Si 2p en $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

El valor de energía de enlace a 103.4 (figura. 3-c) se atribuye al óxido de silicio, SiO_2 . Los valores de energías de enlace son reportados en referencia al valor de la señal $\text{Si}2p_{3/2}$ (102,6 eV) de la sílice (Wagner *et al.* 1997; Brion 1980).

En la figura 4 se agrupan los espectros Mössbauer a temperatura ambiente para los dos sólidos $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ y $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$ y en la tabla 1 se muestran los parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste de los espectros. Las muestras presentan distribuciones anchas descritas por dos dobletes con valores de QS $\sim 1\text{mm/s}$ y $0,5\text{-}0,6\text{mm/s}$, con relaciones de intensidad 68/32 y 52/48 las cuales podrían corresponder a la ferrihidrita (Fh) en fases donde una se encuentra mejor cristalizada que la otra, respectivamente (Tronc *et al.* 1995; Briggs *et al.* 1993; Rao *et al.* 2000; Vandenberghe *et al.* 1990). Estos resultados son corroborados con aquellos encontrados a baja temperatura, donde se observa un régimen de relajación magnética lenta; los dobletes observados a temperatura ambiente corresponden, en efecto, a pequeñas partículas magnéticas en un régimen superparamagnético (relajación magnética rápida).

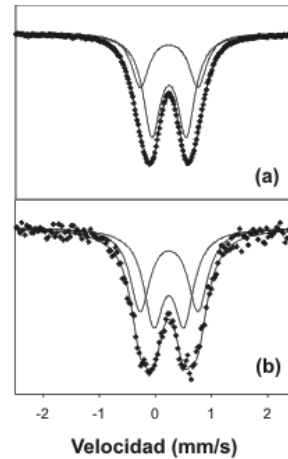


Figura 4. Espectro de absorción Mössbauer Fe^{57} a temperatura ambiente para: a) $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$; b) $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$.

Los resultados que se describen a continuación siguen el mismo orden de aquellos de la tabla 1.

En el lado izquierdo de la figura 5 son reportados los espectros Mössbauer entre 30 K y 18 K para la muestra $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$, ajustados con un doblete superparamagnético (SPM) y una distribución de campos hiperfinos (HPFD); mientras que los histogramas de las contribuciones magnéticas se presentan del lado derecho de la figura (los límites del campo magnético son 80 a 490kG). La rapidez de la evolución térmica entre 18K y 30K, indica que: primero, por ser ferrihidrita (Fh, donde $K= 105 \text{ J/m}^3$) se corrobora que las nanopartículas son muy pequeñas (menores a 2 nm) ya que las contribuciones magnéticas colapsan prácticamente a 30K y segundo, una distribución relativamente amplia en tamaños, lo cual conduce a una distribución apreciable en el

Tabla 1. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las diferentes muestras a temperatura ambiente; IS: desplazamiento isomérico; QS: desdoblamiento cuadrupolar.

Sample	IS (mm/s)	QS (mm/s)	%
$[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}]$	(1) 0.34	1.03	32
	(2) 0.34	0.64	68
$[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PV}]$	(1) 0.34	1.03	48
	(2) 0.34	0.54	52

histograma de los campos magnéticos (claramente visible en el espectro a 18K) (Rao *et al.* 2000; Vandenberghe *et al.* 1990; D'Onofrio *et al.* (a ser publicado)).

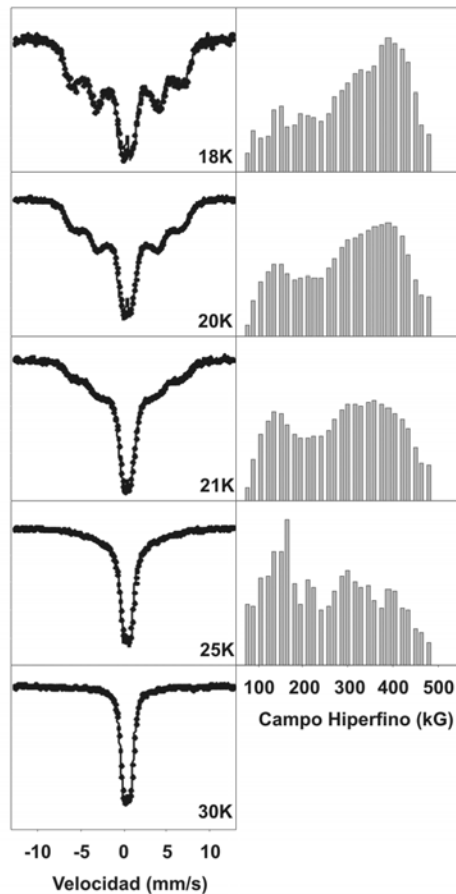


Figura 5. Espectro de absorción Mössbauer Fe^{57} desde 18 a 30 K para el sólido $[Fe_xO_y/SiO_2]$. En el lado izquierdo se muestran los espectros ajustados con la distribución de campo hiperfino (histograma de lado derecho). El espectro a 30 K está sólo ajustado con el doblete SPM.

Al igual que en la figura 5, en la figura 6 son presentados los espectros Mössbauer y los histogramas HPFD para la muestra $[Fe_xO_y/PVP]$. Considerando las nanopartículas de Fh, se observa claramente que son más grandes que las estabilizadas en sílice, como lo demuestra la evolución térmica del espectro Mössbauer, muy bien resuelto, sin doblete superparamagnético, y un estrecho HPFD a 16K; en este caso se observa el colapso a un doblete SPM por encima de los 40K. El tamaño promedio puede ser estimado entre 2 y 3 nm (D'Onofrio *et al.* (a ser publicado)).

En la figura 7 se gráfica el campo hiperfino promedio en función de la temperatura, calculados para diferentes valores del diámetro promedio de partícula. En el mismo gráfico se incluyen los valores experimentales correspondientes a $[Fe_xO_y/SiO_2]$ y a $[Fe_xO_y/PVP]$. Se observa una dependencia lineal con la temperatura (pendiente negativa) que corresponde a la evolución térmica esperada del campo hiperfino debido a las fluctuaciones cuánticas del motivo antiferromagnético. Se debe destacar que si este

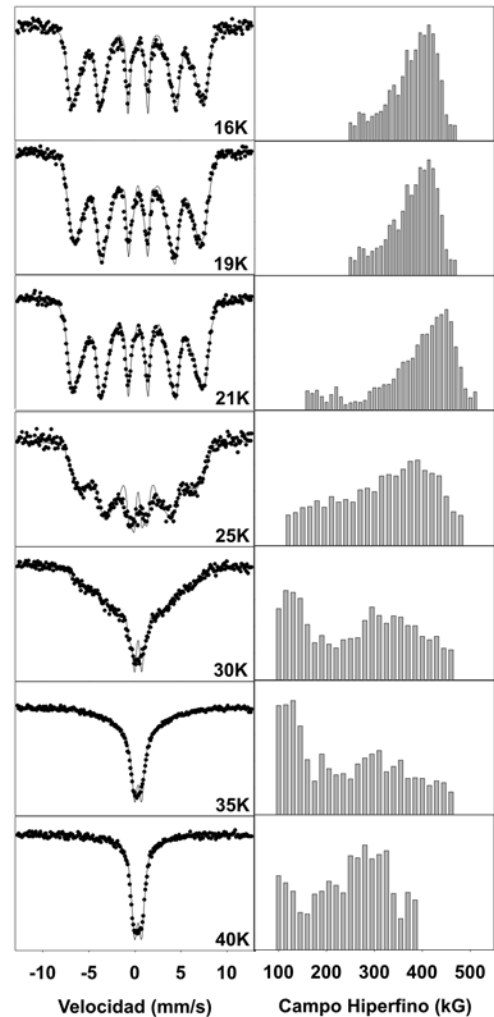


Figura 6. Espectro de absorción Mössbauer de Fe^{57} tomados a temperaturas comprendidas entre 16 y 40 K en el sólido $[Fe_xO_y/PVP]$. En el lado izquierdo se muestran los espectros ajustados con la distribución de campo hiperfina (histograma del lado derecho).

comportamiento es extrapolado hacia bajas temperaturas el campo promedio se encontrará en 490kG, lo cual está dentro de los valores esperados para la ferrihidrita.

En la figura 8 se presentan las curvas ZFC y FC obtenidas para las medidas de susceptibilidad magnética. La curva ZFC indica un máximo relativo a temperatura $T_p \sim 12K$ y la temperatura de irreversibilidad $T_{irr} \sim 20K$. El uso de la relación entre T_p y KV_0 conduce a un tamaño promedio de partícula de 2,2nm. La estrecha vecindad entre las curvas ZFC y FC a una T_{irr} más bien baja indica una buena dispersión y, en consecuencia, una muy pequeña interacción entre las nanopartículas. El incremento en la susceptibilidad ZFC por debajo de 5K indica la presencia de una impureza en muy baja proporción.

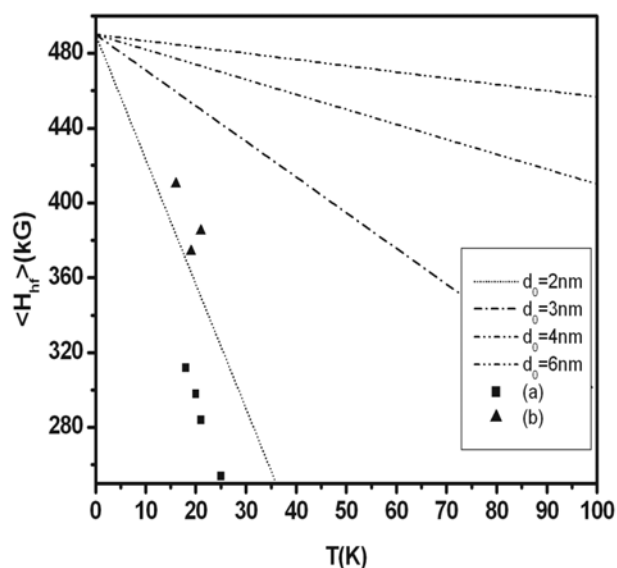


Figure 7. Variación térmica calculada del campo hiperfino debido a las oscilaciones colectivas para diferentes valores de diámetro promedio de partícula d_0 , y datos experimentales obtenidos a partir de los ajustes del espectro Mössbauer para las muestras: (a) % $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$, (b) 2% $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$.

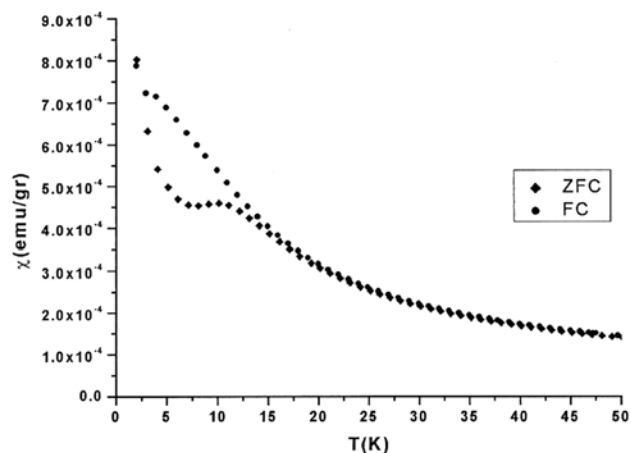


Figura 8. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC en un campo de 100 Oe para el sólido $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$.

CONCLUSIONES

La hidrólisis de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio básico de NH_4OH , conduce a la formación de nanopartículas de óxido de hierro (ferrihidrita) estabilizados en sílice y polivinilpirrolidona. Cabe destacar que la forma de ferrihidrita depende del método de síntesis utilizado. Los sistemas obtenidos, $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ y $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$, fueron caracterizados mediante las técnicas ICP-OES, HRTEM, MET, Mössbauer y XPS. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 1,7 nm para el sólido $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2]$ y entre 2 y 3 nm para $[\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{PVP}]$, mostrando

además una distribución relativamente estrecha de tamaños sobre ambos soportes. El tamaño de partícula más pequeño fue encontrado para el material soportado sobre sílice lo cual lo hace un material potencial para aplicaciones en catálisis.

AGRADECIMIENTOS

Desean agradecer al CDCH-UCV (bajo el proyecto PI 03-12-5062-2005); a FONACIT (bajo el proyecto CONICIT-CONIPET N° 97003711), así como al BID-FONACIT (proyecto QF10) por el financiamiento; y al Laboratorio Nacional de Análisis Químico por los análisis de XPS.

REFERENCIAS

- BONNEMANN, H., BRIJOUX, W., BRINKEMANN, R., FRETZEN, R., JOUSSEN, T., KOPPLER, B., KORALL, NEITELER, P., RITCHER, J. (1994). *Preparation, characterization and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotriorganoborates*. *J. Mol. Cat.* 86, p 129.
- BONNEMANN, H., BRAUN, G., BRIJOUX, W., BRINKEMANN, R., SCHULTZE, A., SEEVOGEL, K., SIEPEN, K. (1996). *J. of Organometall. Chem.* 520, p 143.
- BRIGGS, D. & SEAK, M.P. (1993); *Practical Surface Analysis*. John Willey & Sons, Vol.1, second edition.
- BRION, D. *Etude par spectroscopie de Photoelectrones de la degradation superficielle de FeS, CuFeS, ZnS et PBS aL'Air et dans L'Eau.* (1980). *App. of Surface Science*; 5, p 133.
- CLAYTON, C.R. & LU, Y.C. (1986). *A bipolar Model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition*. *J. Electrochem. Soc.*, 133(12), p. 2465-2473.
- D'ONOFRIO, L., GONZALEZ-JIMENEZ, F., BONVILLE, P., GONZALEZ, G., SNOECK, E., LECANTE, P., URBANI, F. To be published.
- DANTSIN, G., & SUSLICK, K. J. (2000). *Sonochemical preparation of a nanostructured bifunctional catalyst*. *J. Am. Soc.*, 122, p 5214-5215.
- DUMESTRE, F., CHAUDRET, B., AMIENS, C., RENAUD, P., FEJES, P. (2004). *Superlattices of iron nanocubes synthesized from $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$* . *Science*, 303 p. 821.
- DUMESTRE, F., MARTINEZ, S., ZITOUN, D., FROMEN, M-C., CASANOVE, M-J., LECANTE, P., RESPAUD, M., SERRES, A., BENFIELD, R. E., AMIENS, C., CHAUDRET, B. (2004). *Magnetic nanoparticles through organometallic synthesis: evolution of the magnetic properties from*

- isolated nanoparticles to organised nanostructures. *Faraday Discuss.*, 125, p. 265 – 278.
- KROLL, E., WINNIK, F. M., ZIOLO, R.F. (1996). *In situ preparation of nanocrystalline α -Fe₂O₃ in iron (II) crosslinked alginate gels tube.* *Chem. Mater.*, 8, p.1594.
- IIDA, H., TAKAYANAGI, K., NAKANISHI, T., OSAKA, T. (2007). *Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis.* *Journal of Colloid and Interface Science* doi: 10.1016/j.jcis.2007.05.047
- ITO, A., SHINKAI, M., HONDA, H., KABAYASHI, T. (2005). *Medical application of functionalized magnetic nanoparticles.* *J. Biosci. Bioeng.* 100 (1), p. 1-11.
- KESAVAN, V., DHAR, D., KOLTYPIN, Y., PERKAS, N., PALCHIK, O., GEDANKEN, A., CHANDRASENKARAN, S. (2002). *Studies of catalytic aerobic oxidation with nanostructured amorphous metals, alloys and metal oxides.* *J. of Indian Inst. Sci.*, 82, p 113-120.
- OCAÑA, M., ANDRÉS-VERGÉS, M., SERNA, C. (2006). *Spherical iron/silica nanocomposites from core-shell particles.* *J. Coll. and Inter. Sci.*, 294,355-36.
- PORTET, D., DENIZOT, B., RUMP, E., LEJEUNE, J. J., JALLET, P. (2001). *Nonpolymeric coating of iron oxides colloids for biological use as Magnetic Resonance Imaging Contrast agents.* *J. Colloid Interface Sci.* 238, p. 37.
- RAO, R., GIRIDHAR, C.N., KULKARNI, U., THOMAS; J.P., EDWARDS, PP. (2000). *Metal nanoparticles and their assemblies* *Chem. Soc. Rev.*, 29, 27-35.
- SAURAV, G, SANJUKTA, G., MANORANJAN, V. (2001). *Surface oxidation of iron nanoparticles.* *Applied Surface Science.* 182 p. 345.
- SUN, Y.-P., LI, X.-Q., ZHANG, W.-X., WANG, H.P. (2007). *Method for the Preparation of Stable Dispersion of Zero-valent Iron Nanoparticles. A Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* doi:10.1016/j.colsurfa.2007.05.029.
- NEUBERGER, T., SCHÖPF, B., HOFMANN, H., HOFMANN, H., VON RECHENBERG, B. (2005). *Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system.* *J. Magn. and Magn. Mater.* 293 483.
- TRONC, E., PRENE, P., JOLIVET, J.P., ORAZIO, F., LUCARI, F., FIORANI, M., GODINHO, R., CHERKAOUNI, M., NOGUES, R., DAVMANN, J.L. (1995). *Magnetic behaviour of α -Fe₂O₃ nanoparticles by Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements.* *Hyperfine Interactions.* 95, p 129-148.
- VANDENBERGHE, R.E., DE GRAVE, E., LANDUYDT, C., BOWEN, L.H. (1990). *Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in solis and clays.* *Hyperfine Int.*, 53, 175.
- WAGNER, C.D, MOULDER, J.F., DAVIS, L.E., RIGGS, W.M. (1997). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy;* Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division.