

Efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las propiedades magnéticas de catalizadores del tipo MCM-41 modificados con hierro.

Natalia I. Cuello^{a*}, Verónica R. Elías^a, Mónica Crivello^a, Marcos Oliva^b, Griselda A. Eimer^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, 5016

^b Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), FaMAF, UNC, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, 5000

*E-mail: ncuello@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores de estructuras altamente ordenadas del tipo MCM-41 modificados con hierro por un método de síntesis directa. Por medio del análisis de las isotermas de adsorción de N₂, los espectros UV-Vis RD y las medidas de comportamiento magnético de las muestras se estudió el efecto refinador del tratamiento hidrotérmico y su consecuente influencia sobre propiedades estructurales y magnéticas. Se identificaron las diferentes especies metálicas (cationes aislados en la red, nanoclusters, nanopartículas de óxidos de tamaños muy pequeños y nanopartículas de mayor tamaño). Las cuales, según su cantidad relativa y tamaño dan lugar a las diferencias en el comportamiento magnético de las muestras. Así, la muestra sin dicho tratamiento presentó un comportamiento magnético resultante de la combinación de tres contribuciones: paramagnética, superparamagnética e interacciones ferromagnéticas. En tanto, a medida que se incrementa el tiempo de síntesis hidrotérmico se refuerza la estabilización del hierro en la red con una menor segregación de especies de óxido. Esto conduce a un comportamiento superparamagnético proveniente del menor tamaño de las nanoespecies y paramagnético debido a la mayor cantidad de cationes de hierro en la red.

Palabras clave: mesoporoso, superparamagnéticos, tratamiento hidrotérmico.

ABSTRACT

Highly ordered structures catalysts of MCM-41 type modified with iron by a direct synthesis method were synthesized. Through analysis of the N₂ adsorption isotherms, UV-Vis spectra and measures magnetic behavior of samples, the refiner effect of hydrothermal treatment and its consequent influence on structural and magnetic properties were studied. Different metal species (isolated cations framework, nanoclusters, nanoparticles of oxides of very small sizes and larger nanoparticles) were identified. Which, depending on size and quantity result in differences in the magnetic behavior of the samples. Thus, the sample without such treatment presented a resulting magnetic behavior of the combination of three contributions: paramagnetic, superparamagnetic and ferromagnetic interactions. Meanwhile, time longer synthesis stabilized the iron cations in the framework and reinforced the segregation of smaller oxide species. This leads to a superparamagnetic behavior (from the smaller size nanoespecies) and paramagnetic behavior (due to the greater amount of iron cations in the framework).

Keywords: mesoporous, superparamagnetic, hydrothermal treatment.

1. Introducción

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 son adsorbentes conocidos desde 1992. Por otra parte múltiples estudios indican que cuando se incorporan metales de transición, los mismos adquieren propiedades catalíticas específicas que amplían sus potenciales aplicaciones en la catálisis heterogénea. Asimismo, la presencia de especies metálicas proporciona propiedades magnéticas interesantes que posibilitan la manipulación de dichos catalizadores por medio de campos magnéticos externos. Para la preparación de estos materiales existen varios métodos de síntesis llevados a cabo por diversos autores, con el objetivo de incorporar metales de transición (MT) en la estructura de silicatos mesoporosos. Se destacan entre ellos dos diferentes métodos usualmente utilizados para introducir iones metálicos MT^{n+} dentro de la red o para cargar sus óxidos (MTO_x) sobre la superficie de los mencionados silicatos mesoporosos. Estos son: Incorporación directa (en un solo paso) [1-5] o Impregnación húmeda [6-10]. En general, mediante la síntesis directa es más probable incorporar principalmente iones metálicos en la red mesoporosa. Con este fin, en este trabajo se presenta un avance sobre la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas de catalizadores del tipo MCM-41 modificados con hierro por el método de Incorporación directa. Luego, con el correspondiente tratamiento térmico se ha logrado obtener las propiedades superparamagnéticas buscadas en este caso.

2. Experimental

2.1. Síntesis

Los materiales mesoporosos del tipo Fe-MCM-41 se prepararon por síntesis directa utilizando Bromuro de cetiltrimetil Amonio (CTAB) como agente plantilla, Tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio y nitrato de hierro (III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), como fuente de hierro. La composición molar del gel fue: Si/Fe=20, OH/Si=0,5, surfactante/Si=0,12, $H_2O/Si=132$. El pH de la síntesis se ajustó a 12 agregando una solución acuosa de NaOH (2M). En una síntesis típica, el H_2O , el NaOH y el CTAB se mezclaron bajo agitación a 40°C por dos minutos. Luego la solución se dejó enfriar a 25°C, se agregó el TEOS y la fuente del Metal. Se mantuvo en agitación 4 h a temperatura

ambiente y luego 3 h a 70 °C. Luego de esto, se dividió el gel de síntesis en tres alícuotas; la primera se filtró, lavó y secó a 60 °C por 12 h y se procedió a la evacuación del plantilla. La segunda y tercera alícuota se mantuvieron a 100 °C durante 1 y 3 días, respectivamente, bajo presión autógena en un reactor de acero inoxidable revestido de teflón (autoclave). Luego del tratamiento hidrotérmico los sólidos se filtraron, se lavaron con agua destilada hasta pH= 7 y se secaron a 60 °C durante la noche. El agente plantilla fue evacuado en todo los casos por calentamiento (2 °C/min) bajo flujo de N_2 (45 mL/min) a 500 °C durante 6 h y luego calcinación a 500 °C durante 6 h bajo flujo de aire seco (45 mL/min). Las muestras se denominaron: Fe-M(xd) y donde x son los días del tratamiento hidrotérmico.

2.2. Caracterización fisicoquímica

Los sólidos se caracterizaron por DRX a bajo ángulo (1,5-7°) y alto ángulo (20-80°). La superficie específica, la distribución de tamaño de poro, y el volumen total de poro se determinaron a partir de isoterma de adsorción-desorción de N_2 . Las curvas de distribución de tamaño de poro se determinaron por el método NLDFT [11]. Además, los materiales se caracterizaron por UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DR), registrando los espectros en el modo de absorbancia y en el rango de longitudes de onda de 200-900 nm. El contenido de metal se determinó por ICP.

2.3. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas se evaluaron por medio de la medición del momento magnético en función del campo magnético aplicado a temperatura ambiente por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Las curvas de magnetización obtenidas por este instrumental fueron posteriormente ajustadas con las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3) para estimar sus propiedades magnéticas como el campo coercitivo y el momento magnético remanente. En este sentido se consideró que la magnetización total (TM) resulta de la suma de las siguientes contribuciones: Una contribución lineal (LM), (contribución paramagnética o diamagnética según corresponda), una ferromagnética (FM), y una superparamagnética (SPM) [12], de modo que, $TM = LM + FM + SPM$.

$$LM = \chi\mu_0 H \quad (1)$$

$$FM = \frac{2M_{SF}}{\pi} \left(\tan^{-1} \left(\frac{H + \mu_0 H_C}{\mu_0 H_C} \right) \tan \frac{\pi M_{RF}}{M_{SF}} \right) \quad (2)$$

$$SPM = M_{SS} \left(\cot \frac{\mu_{SP} H}{K_B T} - \frac{K_B T}{\mu_{SP} H} \right) \quad (3)$$

$\mu_0 \chi$: Susceptibilidad magnética

M_{SF} : Momento de saturación ferromagnético efectivo

M_{RF} : Remanencia

$\mu_0 H_C$: Coercitividad

M_{SS} : Momento de saturación superparamagnético efectivo

μ_{SP} : Momento magnético de las unidades superparamagnéticas

K_B : Constante de Boltzmann

3. Resultados y discusión

Todas las muestras exhibieron un pico a bajo ángulo ($2\theta = 2,49-2,59^\circ$) y otros dos picos de menor intensidad a $2\theta < 10^\circ$, correspondientes al ordenamiento hexagonal de canales unidimensionales típico de la estructura MCM-41 [12-14]. No obstante, el incremento en el tiempo de tratamiento térmico produjo una ligera disminución en la intensidad y un ensanchamiento y solapamiento de los picos, lo que daría cuenta de una pequeña reducción del ordenamiento a largo alcance [15,16]. Este hecho podría ser consecuencia de una mayor incorporación del metal en la red favorecida por el tratamiento hidrotérmico, lo cual también es evidenciado por el incremento en el parámetro a_0 (Tabla 1). Es conocido que la sustitución de Si^{4+} por iones más grande como el hierro puede distorsionar la geometría tetraédrica ideal alrededor del heteroátomo. Así este nuevo enlace Si-O-Fe, de mayor longitud que la del Si-O-Si, puede incrementar el valor de a_0 además de conducir a cierto desorden en la disposición de los poros.

Tabla 1. Resultados del análisis textural.

	Área [m ² /g]	A_0 [nm]	D_p [nm]	V_{PT} [cm ³ g ⁻¹]
MCM-41	996	4,2	3,5	0,70
Fe-M(0d)	732	4,0	3,5	0,85
Fe-M(1d)	765	4,2	3,7	0,68
Fe-M(3d)	860	4,8	3,8	0,66

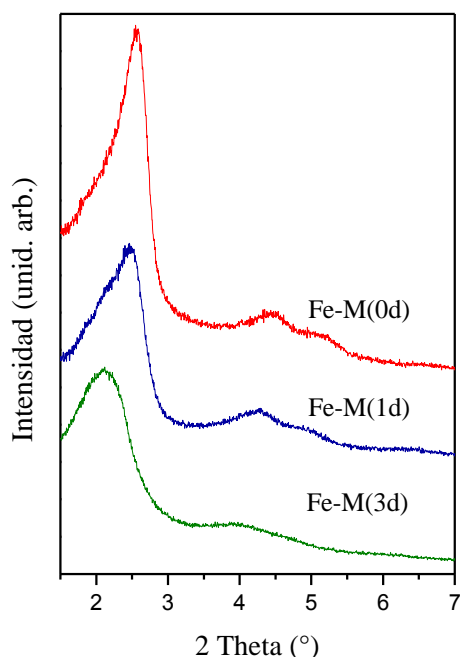


Figura 1: Patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras Fe-M(20)xd

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de todas las muestras se presentan en la Figura 1. Todas las muestras exhiben isothermas tipo IV con una inflexión a presiones relativas de $P/P^0 \sim 0,1-0,25$ indicando la presencia de mesoporos primarios característicos de estructuras MCM-41 [17]. El ciclo de histéresis que se presenta es asociado a la forma y tamaño de los poros existentes en el adsorbente [18]. De hecho, un pronunciado ciclo de histéresis del tipo H_4 (IUPAC), es observado para la muestra sin tratamiento hidrotérmico relacionado a la presencia de poros del tipo tintero o con “cuello de botella” [19]. Mientras tanto, la isoterma de la matriz MCM-41 es reversible (ciclo de histéresis estrecho), lo cual evidencia la presencia de poros cilíndricos altamente uniformes [19].

Por otra parte, las muestras modificadas con este metal exhibieron un incremento en la rama de adsorción a P/P^0 alrededor de 0,80-0,85, el cual es más notable para las muestras Fe-M(0d) y Fe-M(1d) y es usualmente asociado a mesoporos secundarios, generalmente poros intersticiales [20-21]. Es notable que a medida que se aplicó el tratamiento hidrotérmico, la forma del ciclo de histéresis fue cambiando. Así, este ciclo disminuyó con el tratamiento térmico de 1 y 3 días, mientras que el pronunciado incremento en la rama de adsorción a presiones relativas de 0,85, adjudicado a los mesoporos secundarios, disminuyó notablemente a los 3 días de síntesis. Así, un mayor tiempo de tratamiento

hidrotérmico permitió la formación de poros más uniformes en su forma, similares a los de la matriz sílice pura, además de desfavorecer la mesoporosidad secundaria.

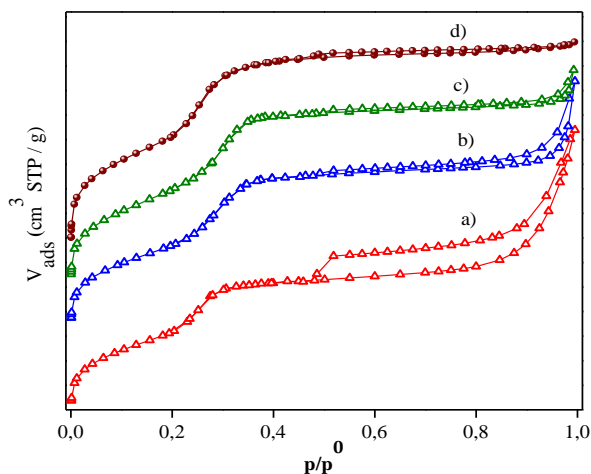


Figura 2: Isothermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K de las muestras sintetizadas sin y con tratamiento hidrotérmico de 1 y 3 días: a) Fe-M(20)0d, b) Fe-M(20)1d, c) Fe-M(20)3d y d) Matriz MCM-41.

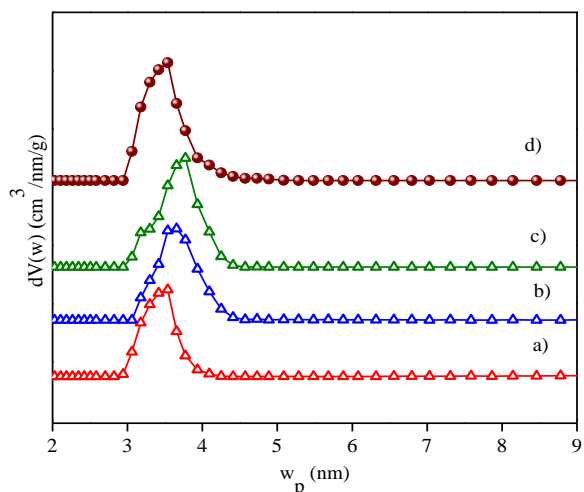


Figura 3: Distribuciones de tamaño de poro de las muestras sintetizadas sin y con tratamiento hidrotérmico de 1 y 3 días: a) Fe-M(20)0d, b) Fe-M(20)1d, c) Fe-M(20)3d y d) Matriz MCM-41.

Como se observa en la Figura 2, las muestras Fe-M(xd) presentan un rango estrecho y definido de diámetro de poros, correspondiente a los mesoporos primarios. Sin embargo, las curvas de distribución de diámetro de poros se hicieron levemente más anchas, encontrándose a su vez un pequeño incremento en el tamaño de poro promedio (Tabla 1), cuando se incrementó el tiempo de tratamiento hidrotérmico, consistente con la incorporación del heteroátomo en la red.

Por otro lado considerando los valores de área específica presentados en la Tabla 1 se

observó una disminución del 26,5 % con la incorporación de hierro en la matriz cuando no se aplicó tratamiento hidrotérmico. Esta disminución podría deberse a una alta presencia de nanoclusters o nanopartículas de óxidos de hierro tanto en el interior de los canales como en la superficie externa, obstruyendo el paso hacia algunos mesocanales. Sin embargo a medida que se incrementó el tiempo de TH el área específica aumentó hasta llegar a sólo un 13,6 % por debajo de la matriz pura. Esto indica que las especies de hierro se encuentran ahora más finamente dispersas y con menor tamaño por lo que no obstaculizarían la difusión a los canales. Este efecto refinador del tratamiento térmico ya fue observado anteriormente [22]. Por otro lado, para la muestra Fe-M(3d), además de observarse un aumento en la superficie específica y el diámetro de poro, fue notable el incremento en el espesor de pared de los mesoporos, de prácticamente el doble que el encontrado para la muestra sin tratamiento térmico. Este hecho podría indicar que el tratamiento favorece la formación de puentes siloxanos Si-O-Si o Si-O-Fe, intensificando las reacciones de polimerización que causan el engrosamiento de las paredes.

Los espectros UV-Vis RD de las muestras sintetizadas con una relación inicial en el gel de síntesis Si/Fe = 20 y con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico son mostrados en la Figura 6.10. Como ya fue mencionado, la fuerte absorción alrededor de 260 nm, indica la incorporación del metal en la red a través de la formación de enlaces Si-O-Fe [17,18,23]. En tanto, las contribuciones detectadas a mayores longitudes de onda evidencian que el hierro también está presente en coordinación octaédrica en posiciones extra-red como nanoclusters o nanopartículas [17,18,23,24]. Según lo expresado en reportes previos [25] el hierro se incorpora en la red en coordinación tetraédrica durante la síntesis. Luego, durante el proceso de calcinación puede ocurrir la migración de estos iones de hierro, desde el interior de la red hacia la superficie de la pared de los poros o hacia la superficie externa, formando nanoclusters o nanopartículas de óxido. Así, las mayores absorciones a mayores longitudes de onda observadas para la muestra sin tratamiento hidrotérmico dan cuenta de la mayor segregación de nanoclusters y/o nanopartículas de óxido de hierro localizados tanto dentro de los canales como en la superficie externa. Asimismo la ampliación de la absorción hacia mayores longitudes de onda estaría dando cuenta también

de la aparición de nanopartículas de mayor tamaño. Cabe recordar que, por un efecto llamado de tamaño cuántico [16], las bandas UV se desplazan hacia longitudes de onda menores a medida que el tamaño de nanoclusters o nanopartículas disminuye [26]. Luego, el tiempo de tratamiento hidrotérmico parece favorecer la incorporación y estabilización de los iones de hierro en el interior de la red mesoporosa, disminuyendo su movilidad durante la calcinación y subsiguiente segregación como óxidos [15]. Esto se evidencia por el aumento en la intensidad de la absorción a 260 nm, según aumenta el tiempo de tratamiento hidrotérmico, dando cuenta del aumento en el parámetro de red a_0 y el espesor de la pared observado para la muestra Fe-M(3d). Por otro lado la menor presencia de óxidos en esta muestra resulta en su superficie específica incrementada (Tabla 6.2). Finalmente, el porcentaje de hierro incorporado en las muestras con Si/Fe =20 es aproximadamente 6,27 %p/p, independientemente de la naturaleza de las especies metálicas presentes y el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

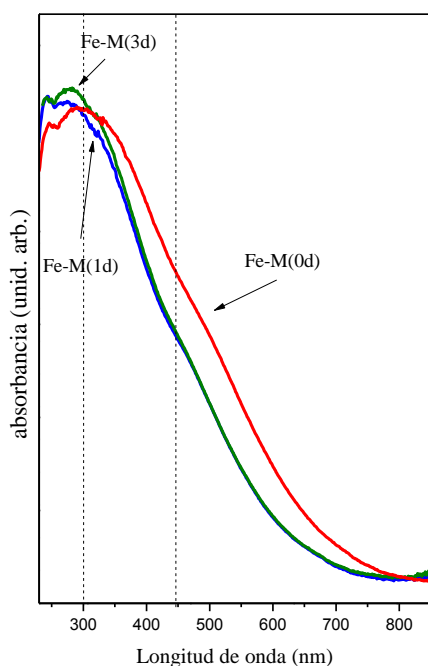


Figura 3. Espectros UV-Vis RD de las muestras Fe-M(xd)

Con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmico respecto a las propiedades magnéticas obtenidas en los sólidos finales, se realizaron las medidas de momento magnético en función del campo aplicado (Figura 4 y 5). Así, es esperable que los

ciclos de histéresis de las muestras investigadas presenten diferentes contribuciones.

Para analizar detalladamente el comportamiento magnético de las muestras, las curvas se ajustaron considerando 3 contribuciones magnéticas: superparamagnética, paramagnética y ferromagnética. Es decir, se considera que la magnetización Total es: $M_T = M_{SP} + M_{FM} + M_L$, lo cual estaría en concordancia con la presencia de nanoclusters y/o nanopartículas en régimen superparamagnético (M_{SP}), cationes de Fe^{3+} paramagnéticos incorporados en las paredes de la red (M_L) y óxidos de mayor tamaño que aporten interacciones ferromagnéticas (M_F). Los resultados de estos ajustes se presentan en la Tabla 2. Tomando en cuenta que nanopartículas de Fe_2O_3 menores a 10 nm son superparamagnéticas a temperatura ambiente [27,24,28,29], se puede inferir que la muestra sin tratamiento hidrotérmico, Fe-M(0d), presenta especies de óxido (nanoclusters y nanopartículas) menores a este tamaño crítico, finamente distribuidas tanto dentro de los canales como en la superficie externa, responsables del comportamiento superparamagnético observado. En tanto, la contribución ferromagnética en esta muestra indica la presencia de algunas nanopartículas de Fe_2O_3 de mayor tamaño, en consistencia con el mayor campo coercitivo visualizado en la Figura 6.15. Mientras que para las muestras con tratamiento hidrotérmico de 1 y 3 días (Fe-M(1d) y Fe-M(3d)) no fue necesario usar dicha contribución ferromagnética, indicando que todas las especies de óxidos de hierro presentes son de menor tamaño. En todos los casos se requirió una componente paramagnética proveniente de los cationes Fe^{3+} incorporado en la red silícea y se puede observar claramente que esta contribución se hace más importante con el tratamiento hidrotérmico. Estos resultados nuevamente son consistentes con la más alta estabilización del hierro en la red y menor segregación de especies de óxidos, los cuales a su vez son refinados por el tratamiento hidrotérmico aplicado.

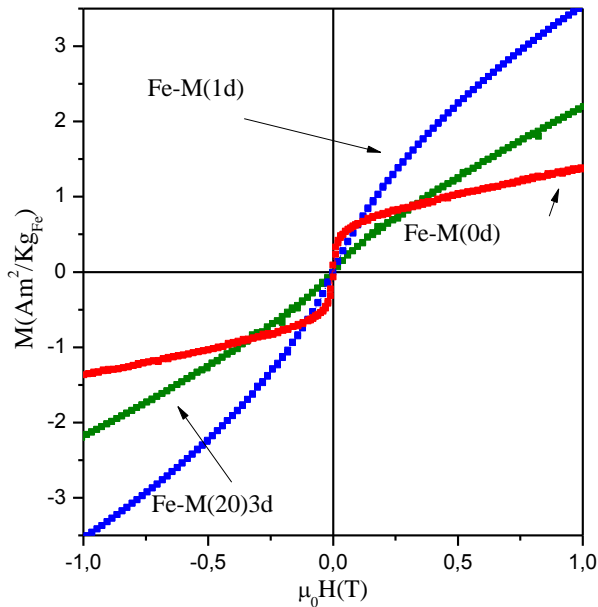


Figura 4: Curvas de magnetización a temperatura ambiente de las muestras Fe-M(xd).

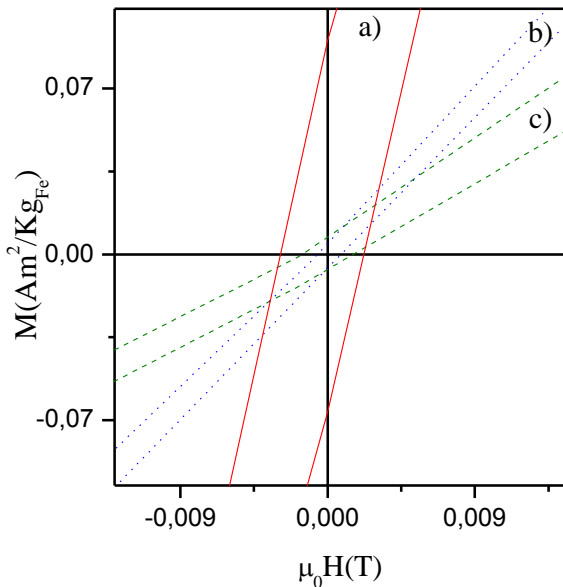


Figura 5: Ampliación de la figura 4: a) Fe-M(0d), b) Fe-M(1d) y c) Fe-M(3d).

Tabla 2. Parámetros magnéticos obtenidos del ajuste de las curvas M vs H.

	Fe-M(0d)	Fe-M(1d)	Fe-M(3d)
M_{SF} [Am ² /Kg _{Fe}]	2,6	-	-
M_{RF} [mAm ² /Kg _{Fe}]	86,7	-	-
$\mu_0 H_C$ [mT]	53	-	-
M_{SS} [Am ² /Kg _{Fe}]	0,20	2,20	0,79
μ_{SP} [μ_B]	5706	2384	2393
$\mu_0 X$ [Am ² /T.Kg _{Fe}]	0,76	1,74	1,63

El coeficiente de regresión lineal es $R^2 = 0,9999$ para todos los ajustes.

4. Conclusiones

Se lograron sintetizar con éxito materiales del tipo MCM-41 modificados con hierro por un método de síntesis directa. Se alcanzaron estructuras altamente ordenadas y se pudo identificar la formación de diferentes especies metálicas tales como, cationes aislados en la red, nanoclusters o nanopartículas de óxidos de tamaños muy pequeños y nanopartículas de mayor tamaño. Se observaron notables diferencias en el comportamiento magnético de las muestras debido a las diferentes especies formadas y sus tamaños. Se procedió al estudio de la influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmico sobre sus propiedades estructurales y magnéticas. A partir del análisis de las isotermas de adsorción de N₂, los espectros UV-Vis RD y las medidas de comportamiento magnético de las muestras se corroboró el efecto refinador del tratamiento hidrotérmico. Así, la muestra sin dicho tratamiento presentó además del hierro incorporado en red, especies de óxido de tamaño muy pequeño (nanoclusters o nanopartículas superparamagnéticas) y nanopartículas más grandes que conducen a una reducción del área específica. Por lo tanto, esta muestra evidenció un comportamiento magnético resultante de la combinación de tres contribuciones: paramagnética, superparamagnética e interacciones ferromagnéticas respectivamente. En tanto, a medida que se incrementa el tiempo de síntesis hidrotérmico aumentan los puentes siloxanos, con el consecuente aumento en el espesor de la pared, y se refuerza la estabilización del hierro en la red con una menor segregación de especies de óxido. Esto conduce a un comportamiento superparamagnético proveniente del menor tamaño de las nanoespecies y paramagnético debido a la mayor cantidad de cationes de hierro en la red.

5. Referencias

1. A. Vinu, D. Sawant, K. Ariga, K. Hossain, S. Halligudi, M. Hartmann, M. Nomura, Chem. Mater. 17 (2005) 5339-5345.
2. G. Li, X.S. Zhao, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3569-3573.

3. A. Vinu, P. Srinivasu, M. Miyahara, K. Ariga, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 801-806.
4. Y. Yue, A. Gedeon, J. Bonardet, N. Melosh, J. D'Espinose, J. Fraissard, Chem. Commun. 19 (1999) 1967-1968.
5. Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 9739-9744.
6. Y. Liu, Y. Cao, N. Yi, W. Feng, W. Dai, S. Yan, H. He, K. Fan, J. Catal. 224 (2004) 417-428.
7. C. Hess, J. Hoefelmeyer, T. Tilley, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 9703-9709.
8. Y. Sun, S. Walspurger, J. Tessonier, B. Louis, J. Sommer, Appl. Catal. A 300 (2006) 1-7.
9. Y. Segura, P. Cool, P. Van Der Voort, F. Mees, V. Meynen, E.F. Vansant, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 3794-3800.
10. Y. Segura, L. Chmielarz, P. Kustrowski, P. Cool, R. Dziembaj, E.F. Vansant, Appl. Catal. B 61 (2005) 69-78.
11. J. Villarroel Rocha, D. Barrera, K. Sapag, Topics in Catalysis 54 (2011) 121-134
12. J. Beck, C. Chu, I. Johnson, C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, WO 91/11390 (1991).
13. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 988-992.
14. J. Beck, US Patent 5,057,296 (1991).
15. D. Trong On, S. Nguyen, V. Hulea, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, Microporous Mesoporous Mater. 57 (2003) 169-180.
16. V. Rajakovic, S. Mintova, J. Senker, T. Bein, Mater. Sci. Eng. 23 (2003) 817-821.
17. K. Sing, D. Everett; R. Haul; L. Moscou; R. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniowska, Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
18. J. Martínez, "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante- ISBN: 84-86809-33-9.
19. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications". Academic Press: New York, 1999.
20. I. Díaz, J. Pérez-Pariente, Chem. Mater. 14 (2002) 4641-4646.
21. Griselda A. Eimer, Corina M. Chanquia, Karim Sapag, Eduardo R. Herrero, Micropor. Mesopor. Mater. 116 (2008) 670-676
22. N. Cuello, V. Elías, S. Urreta, M. Oliva, G. Eimer, Materials Research Bulletin 48 (2013) 3559-3563.
23. Y. Wang, Q. Zhang, T. Shishido, K. Takehira, J. Catal. 209 (2002) 186-196.
24. S. Liu, Q. Wang, P. Van Der Voort, P. Cool, J. Magn. Magn. Mater. 280 (2004) 31-36.
25. A. De Stefanis, S. Kaciulis, L. Pandolfi, Microporous Mesoporous Mater. 99 (2007) 140-148.
26. D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. MacEvoy, J. Nanopart. Res. 1 (1999) 439-458.
27. R. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
28. Y. Wang, J. Ren, X. Liu, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, J. Colloids Interface Sci. 326 (2008) 158-165.
29. J. Jung, K. Choi, Y. Jung, S. Lee, V. Golub, L. Malkinski, C. O'Connor, J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) e1157-e1159.