

Pengaruh Konsentrasi *Polyethylene glycol* (PEG) pada Sifat Kemagnetan Nanopartikel Magnetik PEG-Coated Fe₃O₄

Seveny Nuzully¹, Takeshi Kato², Satoshi Iwata² dan Edi Suharyadi^{1,*}

¹Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia Sekip Utara PO BOX BLS.21 Yogyakarta 55281, Indonesia

²Department Quantum Engineering, Nagoya University, Furo-Cho, Chikusaka-Ku Nagoya, Japan

*Corresponding Author : esuharyadi@ugm.ac.id

Abstrak – Nanopartikel magnetit (Fe₃O₄) telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi dengan penambahan *Polyethylene Glycol* (PEG-4000) sebagai coating. Distribusi ukuran partikel dan sifat magnetik dari nanopartikel ini diteliti berdasarkan perbandingan massa Fe₃O₄ dan PEG, yaitu 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2, dan 1:3. Distribusi ukuran partikel dikarakteristik dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) sedangkan pengujian awal untuk mengetahui struktur kristal yang terkandung dalam sampel hasil sintesis dikarakteristik dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), kemudian untuk mengetahui keberhasilan coating PEG dapat dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) serta sifat magnetiknya dapat dikarakterisasi menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Sampel 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2, 1:3 berturut-turut memiliki nilai Ms 37,2; 49,7; 55,2; 61,7; 27,7; 33,7 dan nilai Mr 4,8; 6,4; 6,6; 8,0; 3,3; 4,7. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi PEG mengakibatkan nilai saturation magnetic (Ms) dan remanence magnetic (Mr) turun, kecuali pada sampel dengan perbandingan 1:3.

Kata kunci: PEG-4000, Fe₃O₄, Saturation magnetic, Remanence magnetic

Abstract – Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles have been successfully synthesized using co-precipitation method by addition of *Polyethylene Glycol* (PEG-4000) as coating agent. Particle size, distribution and magnetic properties of nanoparticles studied based on mass ratio of Fe₃O₄ and PEG, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2, and 1:3. Particle size distribution was characterized using *Transmission Electron Microscopy* (TEM) whereas to know the crystal content of sample can be characterized using *X-Ray Diffraction* (XRD), then to know the result of PEG coating can be characterized using *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), and magnetic properties of sample can be characterized using *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Sample 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2, 1:3 with Ms 37.2; 49.7; 55.2; 61.7, 27.7, 33.7 and Mr 4.8; 6.4; 6.5; 8.0; 3.3; 4.7 respectively. The result showed that increasing of PEG concentration can decrease Ms and Mr values, except at sample 1:3.

Key words: PEG-4000, Fe₃O₄, Saturation magnetic, Remanence magnetic

I. PENDAHULUAN

Nanopartikel magnetik telah menjadi material menarik yang dikembangkan karena sifatnya yang terkenal dan sangat potensial. Salah satu material nanopartikel magnetik yang saat ini sedang dikembangkan adalah magnetit (Fe₃O₄). Kegunaan magnetit cukup banyak, diantaranya sebagai biosensor, localizer dalam terapi hyperthermia, *magnetic targeted-drug delivery system* [1], pelindung korosi pembuatan baja dan sebagai absorben logam-logam berat. Salah satu kelebihan magnetit sebagai absorben adalah sifat ferromagnetiknya yang mampu mengabsorb melalui mekanisme kemagnetan khususnya terhadap atom-atom atau ion-ion logam yang bersifat paramagnetik [2].

Beberapa sifat nanopartikel magnetik ini bergantung pada ukurannya. Sebagai contoh, ketika ukuran suatu partikel nano magnetik di bawah 10 nm, akan bersifat superparamagnetik pada temperatur ruang, artinya bahwa energi termal dapat menghalangi anisotropi energi penghalang dari sebuah partikel nano tunggal. Karena itu, bagaimana mensintesis partikel nano seragam dengan

mengatur ukurannya menjadi salah satu kunci masalah dalam ruang lingkup sintesis nanopartikel [3].

Salah satu zat yang dapat dipakai untuk membentuk dan mengontrol ukuran dan struktur pori adalah *Polyethylene glycol* (PEG). *Polyethylene glycol* (PEG) memiliki karakteristik dapat larut dalam air, methanol, benzene dan dichlorometan. Selain itu, PEG juga memiliki kandungan *toxic* yang rendah. PEG merupakan polymer yang fleksibel.

Terkait dengan masalah sintesis nanopartikel, telah dilakukan penelitian mengenai sintesis nanopartikel Fe₃O₄ (magnetit) dan potensinya sebagai bahan material aktif pada permukaan sensing biosensor berbasis surface plasmon resonance (SPR) [4]. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa nanopartikel Fe₃O₄ dengan ukuran butir terkecil dan rendah kadar pengotor dapat diperoleh dengan memperbesar konsentrasi kopresipitan dan menahan suhu sintesis pada suhu ruang (30°C), serta memperpanjang durasi sentrifugasi.

Penelitian lainnya telah dilakukan variasi suhu sintesis dan variasi konsentrasi dari NH₄OH yang ditambahkan.

Hasilnya menunjukkan bahwa suhu sintesis berpengaruh terhadap ukuran partikel. Semakin tinggi suhu maka akan menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar [5]. Selain itu telah dilakukan juga penelitian dengan bahan Fe₃O₄ dan PEG yaitu tentang analisis tanggap frekuensi magneto dielektrik pada keping nanopartikel Fe₃O₄+PEG-4000. Hasilnya didapat bahwa, dengan pemberian polimer PEG-4000 mengakibatkan nilai tetapan dielektrik imajiner dan real mengalami pergeseran, yaitu penurunan dibandingkan dengan nilai tetapan dielektrik real dan imajiner nanopartikel Fe₃O₄ [2].

Dengan membandingkan penelitian sebelumnya, penelitian kali ini dilakukan untuk mengetahui coated PEG dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) serta melihat pengaruh konsentrasi PEG pada sifat kemagnetan nanopartikel magnetik dengan menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Pentingnya menggunakan PEG dalam sintesis Fe₃O₄ yaitu agar ukuran partikel nano Fe₃O₄ tidak mengalami perubahan serta melihat pengaruh PEG terhadap nilai *Ms* dan *Mr* pada Fe₃O₄ pada penelitian ini menggunakan metode kopresipitasi.

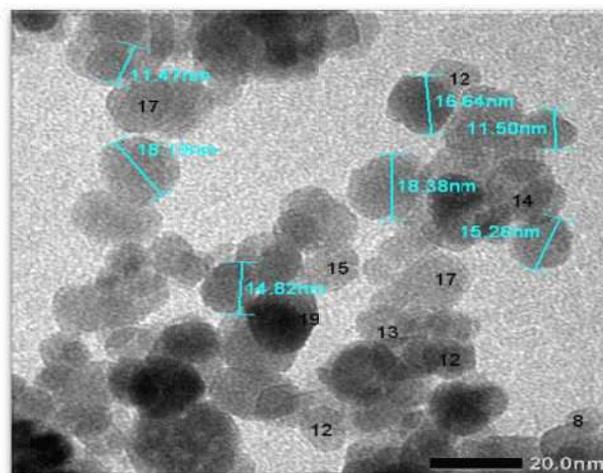
II. METODE PENELITIAN/EKSPERIMEN

Proses sintesis nanopartikel Fe₃O₄ dilakukan dengan melarutkan *FeSO₄·7H₂O* dan *FeCl₃·6H₂O* dengan perbandingan massa 4,170 g dan 8,109 g ke dalam 30 ml H₂O (aquades). Selanjutnya, ke dalam larutan tersebut ditambahkan 60 ml larutan NH₄OH 10 % secara perlahan dan diaduk diatas magnetik stirrer selama 90 menit pada suhu 60 °C dengan kecepatan aduknya 450 rpm. Larutan Fe₃O₄ kemudian dicuci dengan aquades sampai bau dari NH₄OH hilang. Selanjutnya dilakukan proses dekantasi (pengendapan) terhadap Fe₃O₄ untuk mendapatkan sampel berupa endapan. Dekantasi dilakukan dengan menggunakan bantuan medan magnet eksternal (magnet permanen) agar proses pengendapan dapat dilakukan dengan lebih cepat dan efektif. Endapan selanjutnya dicuci dengan menggunakan aquades hingga beberapa kali pengulangan agar garam-garam hasil reaksi lainnya yang ikut terlarut semakin terminimalisir jumlahnya di dalam sampel sehingga diperoleh sampel Fe₃O₄ yang lebih murni. Sampel Fe₃O₄ yang telah dicuci selanjutnya dikeringkan di dalam furnace pada suhu 80 °C selama 2 jam. Setelah diperoleh Fe₃O₄ yang berwarna hitam pekat, maka dilakukan variasi massa Fe₃O₄ dan PEG yaitu 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2 dan 1:3. Setelah itu sampel yang kering kemudian dianalisis ukuran butir, struktur kristal, dan sifat kemagnetannya menggunakan *Transmission electron microscopy* (TEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Morfologi dan distribusi sampel dikarakterisasi dengan menggunakan TEM untuk mengetahui homogenitas atau keseragaman ukuran butir sampel seperti yang ditunjukkan pada gambar 1. Semua partikel Fe₃O₄ menunjukkan bentuk bulat yang homogen dengan distribusi partikel bersifat

cukup dispersif meskipun terdapat kecenderungan terjadinya penggumpalan. Dari pengukuran dan perhitungan pola TEM menggunakan *ImageJ* diperoleh ukuran partikel yang terbentuk sebesar 14,27 nm. Hasil ini sama dengan nilai yang didapatkan pada perhitungan XRD yaitu 14,4 nm.



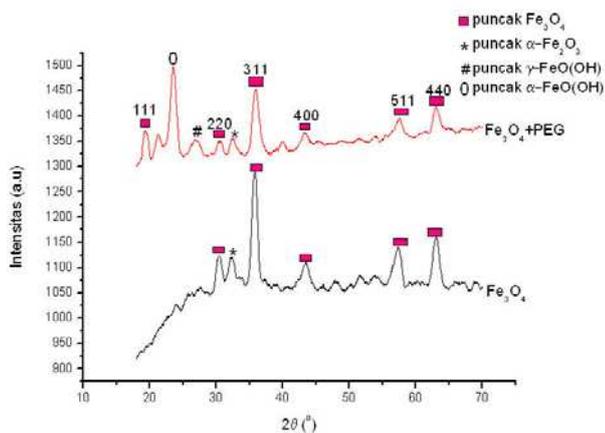
Gambar 1. Hasil TEM Fe₃O₄ [2]

Hasil pengukuran XRD digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristalin dari sampel. Seperti yang diperlihatkan pada gambar 2. Disini dilakukan identifikasi struktur dari sampel Fe₃O₄ dan dibandingkan dengan sampel Fe₃O₄ + PEG-4000 dengan perbandingan massa 2:1. Dari gambar terlihat puncak-puncak yang menunjukkan *hkl* dari sampel Fe₃O₄ yang menunjukkan indikasi terbentuknya fasa Fe₃O₄ di dalam sampel tersebut. Indikasi tersebut didasarkan pada nilai parameter kekisi yang telah diestimasi dari sudut $2\theta = 36.13^\circ$ yaitu pada puncak utama dengan indeks (311) sampel tersebut mendekati nilai parameter kekisi Fe₃O₄ referensi keadaan *bulk* (8,397Å) [6]. Selain itu juga diperkuat dengan kemunculan beberapa puncak difraksi lain dengan indeks *Miller* (220), (400), (511), dan (440). Puncak difraksi dengan indeks *Miller* tersebut merupakan indeks khas dari struktur kubik spinel Fe₃O₄ yang selalu muncul dalam difraktogram XRD bahan Fe₃O₄ [7],[8],[9].

Ketika penambahan PEG kedalam sampel Fe₃O₄ terbentuk fasa α -Fe₂O₃ dan fase lain, yang muncul pada sudut $2\theta = \sim 23.44^\circ$ yang ditunjukkan dengan (tanda O) yang merupakan α -FeO(OH) dan pada sudut $2\theta = \sim 26.95^\circ$ yang ditunjukkan dengan (tanda #) merupakan γ -FeO(OH).

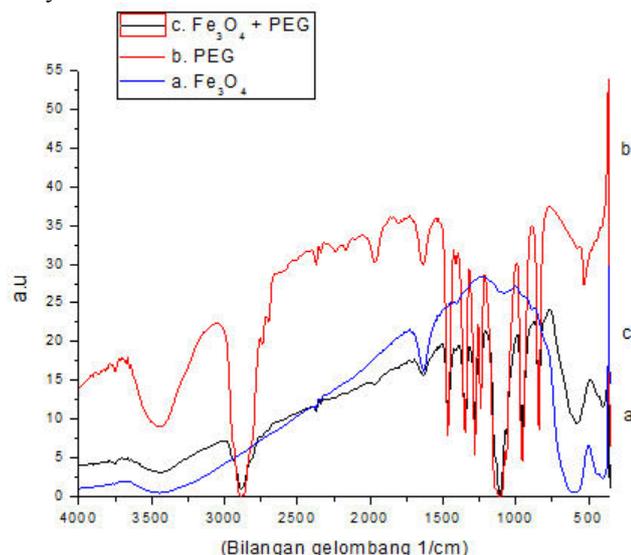
Kemunculan fasa lain selain Fe₃O₄ pada puncak difraksi pada kisaran sudut $2\theta = \sim 32.62^\circ$ yang ditunjukkan dengan (tanda*) dalam sampel Fe₃O₄ menunjukkan kehadiran fasa α -Fe₂O₃ (hematit) di dalam bahan Fe₃O₄ [4],[10],[11]. α -Fe₂O₃ merupakan material antiferromagnetik dengan struktur heksagonal dan terbentuk di dalam sampel yang diprediksi sebagai akibat proses oksidasi Fe₃O₄ [12]. Namun, secara kualitatif dapat diprediksi bahwa keberadaan fasa α -Fe₂O₃ di dalam sampel Fe₃O₄ hanya dalam kadar yang cukup kecil. Hal ini dapat dikaji dari pola difraksi yang

dihasilkan hanya dalam intensitas yang kecil. Selain itu, sampel yang diperoleh dari proses sintesis ini juga didominasi oleh warna hitam pekat yang menunjukkan ciri khas bahan Fe₃O₄, sedangkan α-Fe₂O₃ memiliki penampilan fisis yang dicirikan dengan warna coklat [12]. Selain itu kemunculan fase lain pada Fe₃O₄ + PEG juga dikarenakan PEG-4000 tidak dapat melapisi Fe₃O₄ secara sempurna.



Gambar 2. Hasil XRD perbandingan Fe₃O₄ dengan Fe₃O₄ + PEG (Polyethylene Glycol) [2]

Dari hasil pengujian dengan menggunakan Spektroskopi FTIR didapat beberapa puncak yang ditunjukkan pada gambar 3 serta panjang gelombang masing-masing puncak yang ditunjukkan pada tabel 1. Puncak di sekitar panjang gelombang 3448.72 cm⁻¹ dan 3441.01 cm⁻¹ merupakan puncak yang menunjukkan adanya keberadaan gugus hidroksi (-OH). Panjang gelombang 586.36 cm⁻¹ dan 578.64 cm⁻¹ merupakan puncak yang diakibatkan oleh adanya vibrasi dari ikatan Fe-O.



Gambar 3. Hasil karakterisasi (a) Fe₃O₄, (b) PEG, (c) Fe₃O₄ + PEG dengan menggunakan FTIR.

Tabel 1. Jenis gugus fungsi dan panjang gelombang Fe₃O₄ dan Fe₃O₄ + PEG

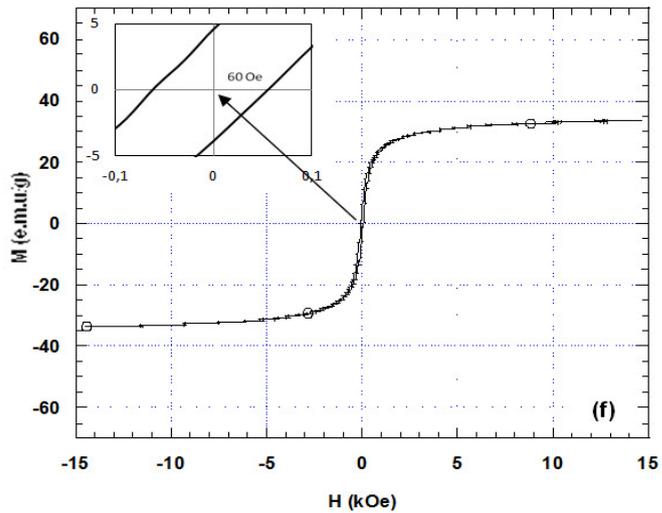
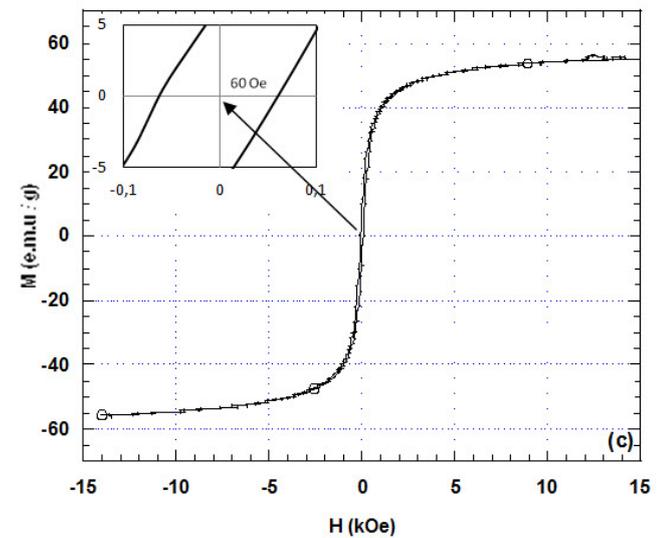
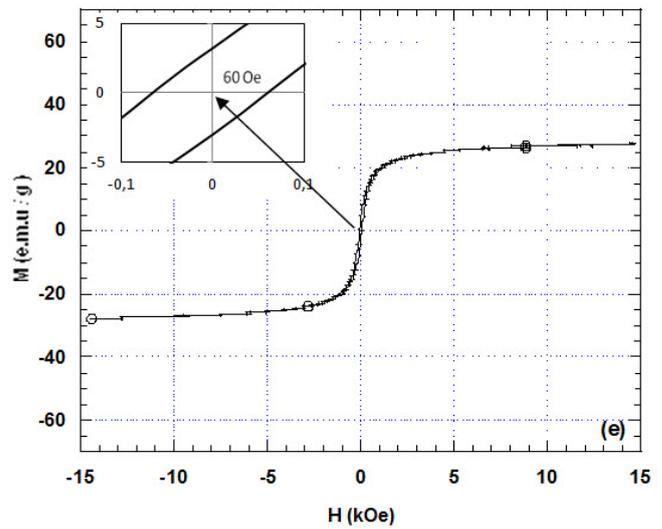
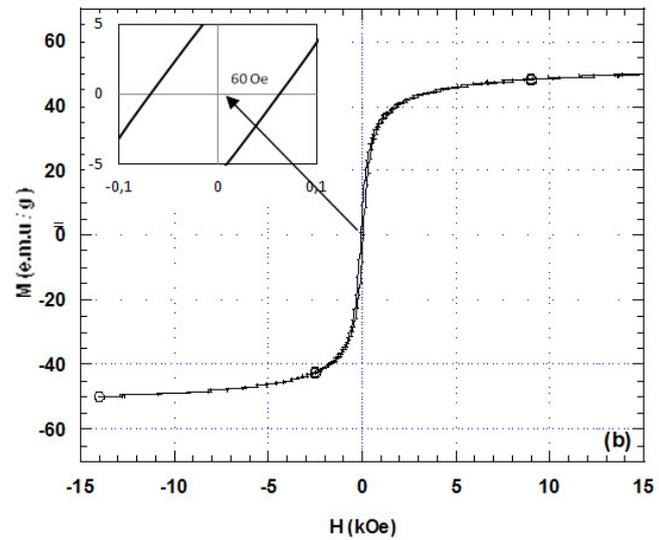
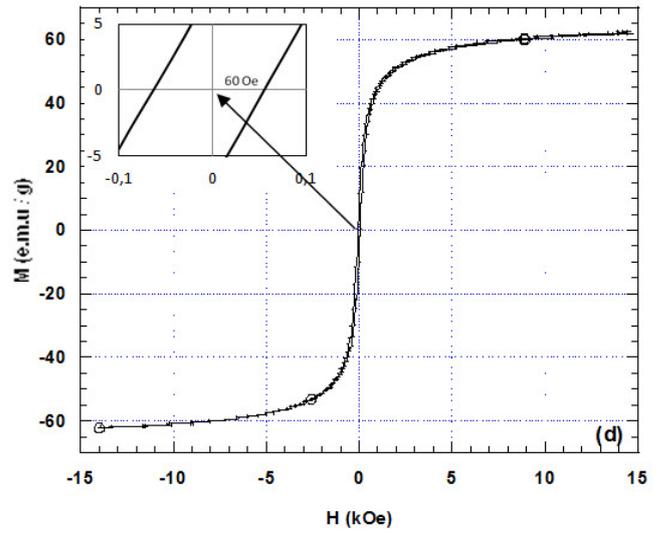
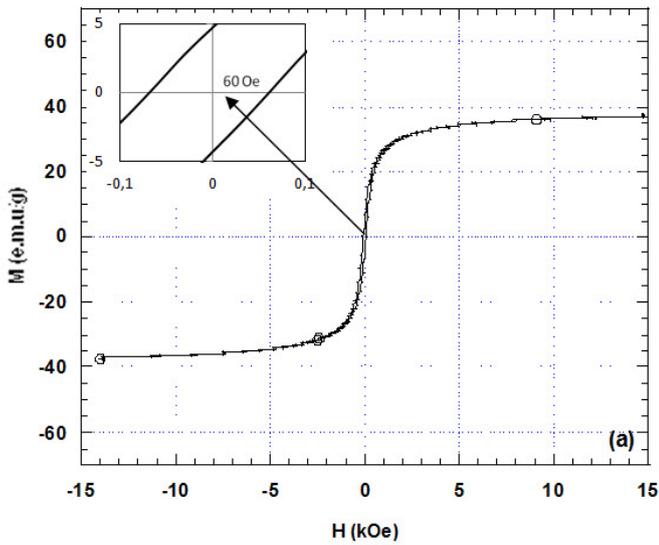
Gugus Fungsi	Fe ₃ O ₄	PEG	Fe ₃ O ₄ + PEG
O-H	3448.72	3448.72	3441.01
C-H asimetris	-	2887.79	2885.51
H-C-H	2337.72	-	2337.72
H-C-H	1635.64	1635.64	1635.64
-C-O-C-	-	1103.28	1111.00
C-C	-	956.69	956.69
Fe-O	586.36	-	578.64
Fe-O	408.91	-	401.19

Panjang gelombang Fe-O pada sampel Fe₃O₄+PEG memiliki nilai yang lebih rendah dibandingkan dengan panjang gelombang Fe₃O₄, ini diakibatkan adanya pelapisan Fe₃O₄ oleh PEG [13]. Pada spektrum hasil pengukuran PEG, terdapat beberapa puncak dominan yang disebabkan oleh vibrasi ikatan O-H, C-H asimetris, C-O-C, H-C-H dan C-C yang merupakan jenis ikatan penyusun pada polimer PEG. Puncak sekitar 1111.00 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan (-C-O-C-) yang menunjukkan keberadaan PEG pada sample Fe₃O₄+PEG. Puncak sekitar 2885.51 berasal dari ikatan C-H asimetris yang berasal dari PEG [14].

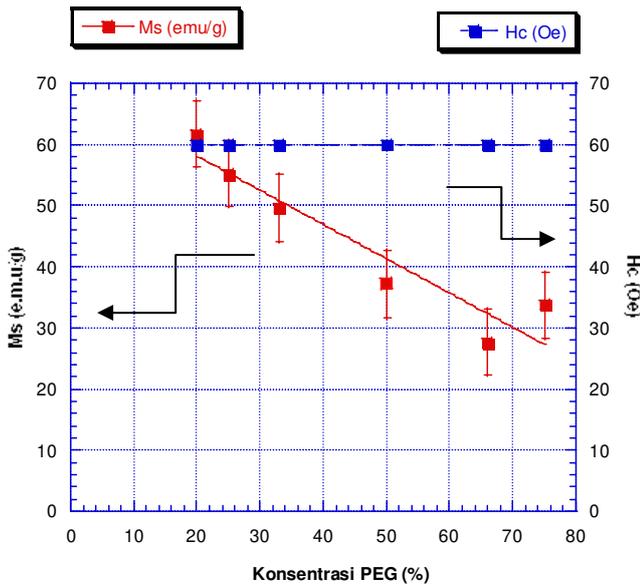
Sifat magnetik Fe₃O₄ + PEG hasil pengukuran dengan VSM ditunjukkan pada gambar 4. dari a sampai f dengan perbandingan massa 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2 dan 1:3. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa partikel Fe₃O₄ + PEG tergolong *soft magnetic*, karena dari kurva hysteresis mempunyai urut balik yang simetris ketika dikenai medan dan dapat dilihat juga dari luasan kurva hysteresis yang sempit. Pada *soft magnetic*, untuk magnetisasi memerlukan energi yang sangat kecil. Dari gambar terlihat juga bahwa dengan penambahan PEG kedalam sampel Fe₃O₄ tidak membuat ukuran partikelnya berubah itu dapat dilihat dari nilai H_c (medan koersivitas) pada setiap sampel. Dari gambar a sampai f nilai H_c cenderung konstan yaitu 60 Oe. Hal itu didukung dengan hasil TEM dan XRD. Namun nilai M_s (magnetik saturasi) dan M_r (magnetik remanen) nya berbeda.

Besaran-besaran penting dalam menentukan sifat magnetik berdasarkan kurva hysteresis loop adalah magnetik saturasi (M_s), medan koersivitas (H_c) dan magnetisasi remanen (M_r). Nilai magnetisasi saturasi atau dikenal dengan magnetisasi jenuh menunjukkan kemampuan partikel nano untuk mempertahankan kesearahan domain-domain magnetiknya ketika masih dikenai medan magnet luar. Medan koersivitas merupakan besarnya medan yang dibutuhkan untuk membuat magnetisasinya bernilai nol. Semakin besar nilai medan koersivitas maka semakin kuat pula sifat kemagnetan bahanya. Sedangkan magnetik remanen menunjukkan besarnya medan magnet yang tersisa

dalam bahan yang bersifat ferromagnetik setelah medan luar dihilangkan.



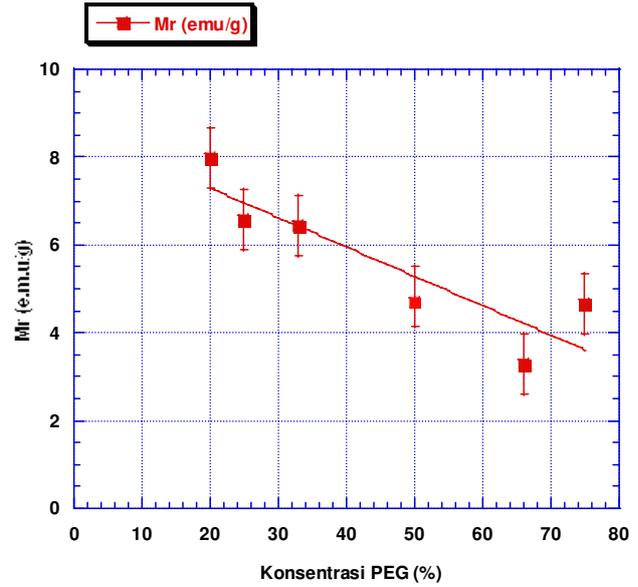
Gambar 4. Kurva hysteresis loop variasi konsentrasi Fe₃O₄ + PEG dengan perbandingan 1:1 (a), 2:1 (b), 3:1 (c), 4:1 (d), 1:2 (e), dan 1:3 (f)



Gambar 5. Ms versus konsentrasi PEG, Hc versus konsentrasi PEG

Gambar 5. menunjukkan dengan adanya penambahan konsentrasi PEG maka nilai Ms (magnetik saturasi) nya mengalami penurunan yang linear karena penambahan material ke dalam material yang lain akan mempengaruhi sifat magnetiknya yang tergantung pada sifat material unsur yang ditambahkan. Selain itu juga karena PEG bersifat paramagnetik yang akan menurunkan nilai dari Ms. Pada konsentrasi PEG 75% nilai magnetik saturasinya tiba-tiba naik. Ini terjadi karena, PEG yang mempunyai sifat hidrofilik (kelompok yang suka air) pada salah satu ujung rantainya dan hidrofobik (kelompok penolak air) pada ujung yang lain. Dimana ujung rantai PEG yang hidrofilik akan menempel pada permukaan koloid magnetit sedangkan ujung yang bersifat hidrofobik bebas. Pelapisan PEG pada permukaan koloid menyebabkan pertumbuhan partikel terhambat karena ruang gerak partikel terhalang dengan adanya PEG. Semakin banyak konsentrasi PEG maka akan semakin menghambat gerak momen magnetik dalam domain, sehingga tidak mudah menselaraskannya. Karena itu, pada sample dengan konsentrasi PEG 75% magnetik saturasinya lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi PEG 66%.

Gambar 6. polanya hampir sama dengan gambar 5. Dimana dengan penambahan konsentrasi PEG nilai magnetik remanennya cenderung mengalami penurunan. Hal ini juga dikarenakan penambahan material lain ke dalam material utama akan mempengaruhi sifat magnetiknya yang tergantung pada sifat material unsur yang ditambahkan. Pada konsentrasi PEG 75% nilai Mr tiba-tiba naik. Itu karena nilai magnetisasi remanen pada konsentrasi PEG 75% besar, sehingga magnetisasi sisa yang masih dimiliki oleh suatu bahan ketika tidak dipengaruhi medan magnet luar juga semakin besar.



Gambar 6. Mr versus konsentrasi PEG

Tabel 2. Nilai magnetisasi saturasi (Ms), medan koersivitas (Hc) dan magnetisasi remanen (Mr) untuk masing-masing sampel

Mr	Rasio	Hc	Ms
Fe ₃ O ₄ + PEG		(emu/g)	
(emu/g)		(Oe)	
	1 : 1	37.1563	4.8205 60
	2 : 1	49.6440	6.4288 60
	3 : 1	55.2426	6.5610 60
	4 : 1	61.7221	7.9919 60
	1 : 2	27.6981	3.2934 60
	1 : 3	33.6980	4.6715 60

IV. KESIMPULAN

Hasil sintesis Fe₃O₄ dengan menggunakan metode kopensipitasi memiliki ukuran partikel 14,27 – 14,40 nm. Nanopartikel magnetit (Fe₃O₄) yang telah dilapisi dengan Polyethylene Glycol (PEG) dengan perbandingan konsentrasi Fe₃O₄ dan PEG 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 1:2, 1:3 masing-masing memiliki nilai Ms 37,2; 49,7; 55,2; 61,7; 27,7; 33,7 dan nilai Mr 4,8; 6,4; 6,6; 8,0; 3,3; 4,7. Penambahan konsentrasi PEG mengakibatkan nilai Ms dan Mr turun kecuali, pada sampel dengan perbandingan 1:3.

PUSTAKA

- [1] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, X. Deng, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties, *Procedia Engineering*, vol. 27, 2011, pp. 632-637.
- [2] E. Astuti, Analisis tanggap frekuensi magneto-dielektrik pada keping nanopartikel Fe₃O₄ + polimer PEG-4000 (*polyethylene glycol*), *Skripsi*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2012.
- [3] A. Yan, X. Liu, G. Qiu, H. Wu, R. Yi, N. Zhang, J. Xu, Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal Alloys and Compound*, vol. 458, 2008, pp. 487–491.
- [4] A. Riyanto, Sintesis nanopartikel Fe₃O₄ (magnetit) dan potensinya sebagai bahan material aktif pada permukaan sensing biosensor berbasis surface Plasmon resonance (SPR), *Thesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2012.
- [5] D. L. Wati, Fabrikasi Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (Spions) Magnetit (Fe₃O₄) dengan metode kopresipitasi, *Skripsi*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2012.
- [6] J.M.D Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, United States of America, Cambridge University Press, 2009.
- [7] H. Lida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, 2007, pp. 274-280.
- [8] K.S. Loh, Y.H.Lee, A. Musa, A.A. Salmah, and I. Zamri, Use of Fe₃O₄ for enhancement of biosensor respon to the herbicide 2,4 dichlorophenoxyacetic acid, *Sensor*, vol. 8, 2008, pp. 5775-5791.
- [9] F. Zhang, Z. Su, F. Wen, F. Li, Synthesis and characterization of polystyrene-grafted magnetic nanoparticles, *Colloid Polym*, vol. 286, 2008, pp 837-841.
- [10] M. Gao, W. Li, J. Dong, Z. Zhang, B. Yang, Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ core-shell composite nanoparticles, *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 1, 2011, pp. 49-54.
- [11] L. Chen, W. Liu, J. Chen, X. Yang, J. Liu, X. Fu, and M. Wu, Facile shape and size-controlled growth of uniform magnetite and hematite nanocrystals with tunable properties, *Science China Chemistry*, vol. 54, issue 6, 2011, pp. 923-929.
- [12] P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonz'alez - Carreno, and C. J. Serna, the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 36, 2003, pp. R182-R197.
- [13] D.L. Zhao, P. Teng, Y. Xu, Qi.S. Xia, J. T. Tang, Magnetic and inductive heating properties of Fe₃O₄/polyethylene glycol composite nanoparticles with core-shell structure, *Journal of alloy compound*, vol. 502, 2008, pp. 392-395.
- [14] B. Feng, R.Y. Hong, L.S. Wang, L. Guo, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei, Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*: vol. 328 2008, pp. 52-59.