

Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita

Marco Antonio Garza Navarro, Moisés Hinojosa Rivera,
Virgilio Ángel González González

FIME, UANL

ingmarcogarza@gmail.com, hinojosa@gama.fime.uanl.mx,
vigonzal@mail.uanl.mx

RESUMEN

Se reporta la síntesis y caracterización de diversas composiciones de material nanocompósito quitosán/magnetita, variables en contenido en peso de matriz/fase dispersa. Estas composiciones fueron preparadas a partir de disoluciones de cloruro férrico, cloruro ferroso y quitosán de bajo peso molecular en las proporciones necesarias para producir, mediante la adición de NaOH, nanocompósitos a razones de 75/25, 50/50 y 25/75. El estudio de estos nanocompósitos a través de difracción de rayos X indica la presencia de nanopartículas de magnetita no estequiométrica, con tamaños de cristal de entre 4 nm y 6 nm. Por su parte el estudio de sus propiedades magnéticas, llevado a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante, indica que la fase dispersa muestra un carácter superparamagnético atribuido a partículas de un solo dominio magnético por encima de su respectiva temperatura de bloqueo, cuyas dimensiones se encuentran entre 5 nm y 7 nm.

PALABRAS CLAVE

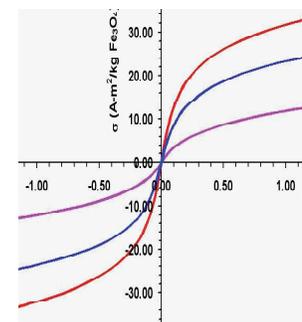
Materiales nanocompósitos, partículas superparamagnéticas, quitosán.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of diverse chitosan/magnetite nanocomposite material compositions, which are variables in matrix/disperse phase weight content is reported. These compositions were prepared from formic acid dissolutions of ferrous chloride, ferric chloride and low molecular weight chitosan in the necessary proportions to produce, under NaOH addition, nanocomposites of 75/25, 50/50 and 25/75 w/w ratios. The study of these films using X-ray diffraction indicates the presence of non-stoichiometric magnetite nanoparticles, with crystal size around 4 nm and 6 nm. The study of its magnetic properties, using a vibrating sample magnetometer, indicates that the disperse phase shows a superparamagnetic character, attributed to single magnetic domain particles above its respective block temperature, with dimensions between 5 nm and 7 nm.

KEYWORDS

Nanocomposite materials, superparamagnetic particles, chitosan.



INTRODUCCIÓN

La obtención de materiales nanocompuestos de matriz polimérica y fase dispersa de nanopartículas de óxidos de hierro superparamagnéticos, ha sido estudiada ampliamente con el fin de desarrollar sistemas útiles para la preservación y cuidado de la salud y del medio ambiente.

Se ha reportado¹⁻³ la utilización de materiales nanocompuestos de nanopartículas magnéticas y matrices de polímeros biocompatibles, las cuales pueden o no, ser biodegradables. Estos sistemas son utilizados como vehículos de entrega localizada de medicamento, siempre y cuando la matriz polimérica sea capaz de adsorber moléculas de medicamento, ya sea en su interior (microcápsulas) o en su superficie (microesferas).

Por otro lado, la síntesis de este tipo de nanocompuestos también ha sido enfocada al desarrollo de sistemas de remoción de especies tóxicas en disolución. En este caso, la síntesis se lleva a cabo utilizando matrices poliméricas orgánicas o resinas de intercambio iónico. A estas matrices les son incorporadas nanopartículas magnéticas, usualmente de óxidos de hierro.⁴⁻⁷

En el desarrollo de ambos tipos de sistemas es deseable que las mencionadas nanopartículas exhiban propiedades superparamagnéticas y tamaños menores a 10 nm.¹⁻⁷ Esta clase de comportamiento magnético se traduce en la pérdida de la coercitividad y la remanencia, presentada usualmente por estos óxidos, y debido a su tamaño, una sustancial disminución en su magnetización de saturación.

En este trabajo se expone el desarrollo de un material nanocompuesto mediante la formación *in situ* de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, utilizando el biopolímero quitosán como matriz, con potenciales aplicaciones en sistemas tales como los descritos durante la presente introducción.

EXPERIMENTACIÓN

Síntesis

Para la síntesis del material nanocompuesto se prepararon dos disoluciones en ácido fórmico al 88%; una utilizando quitosán de bajo peso molecular, con un porcentaje de desacetilación del 84.5%, a una concentración de 0.01 gr/ml, y otra de las sales de

hierro FeCl_2 y FeCl_3 , al 0.034M. La razón molar de FeCl_2 : FeCl_3 agregada a la disolución fue de 1:2.

Una vez formadas ambas disoluciones, se realizó la mezcla de éstas a razones específicas, con el fin de desarrollar composiciones de material quitosán/magnetita de contenido en peso de 75/25, 50/50 y 25/75. Una vez obtenidas las nuevas disoluciones éstas fueron vertidas en cajas petri a fin de evaporar el disolvente bajo condiciones de presión y temperatura ambiente.

Evaporado el disolvente, las películas de material quitosán/magnetita fueron bañadas con una disolución acuosa de NaOH al 5.0M. El volumen agregado a cada composición se determinó en función al contenido en peso de magnetita a sintetizar, según la composición en cuestión lo requiriera.

Durante el procedimiento de agregado de la disolución de NaOH, fue notable el cambio en coloración de la película, la cual en todos los casos fue de un color amarillento (ámbar) a un color negro oscuro, como se muestra en la figura 1a y 1b.



Fig. 1. Imagen que muestra la película de polímero: a) Una vez evaporado el disolvente, b) Luego de ser lavada con la disolución de NaOH y c) Después de ser lavada y secada a temperatura ambiente.

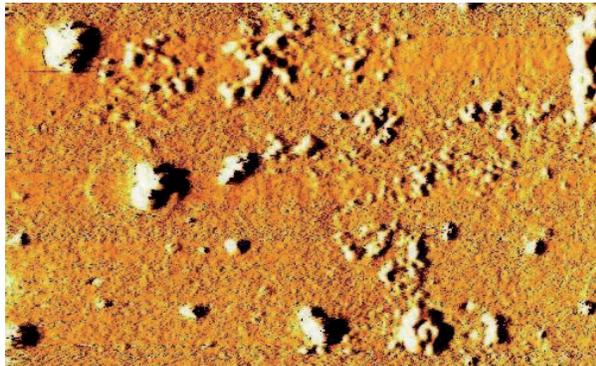
Finalmente, las películas de nanocompuesto fueron lavadas con agua destilada, hasta un pH de 7 y acetona, para luego dejarlas secar a temperatura ambiente. La apariencia final presentada por las películas de material, se muestra en la figura 1c.

CARACTERIZACIÓN

Las composiciones desarrolladas de material nanocompuesto fueron pulverizadas en un mortero de ágata y caracterizadas por las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X: los patrones de difracción de las composiciones desarrolladas fueron obtenidos usando un difractor de polvos Phillips con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm).

Magnetometría de muestra vibrante: las curvas de magnetización, así como los lazos de histéresis de las composiciones de material quitosán/magnetita fueron obtenidos usando un VSM-7300 de Lake Shore, utilizando un campo de hasta 12.0 KOe.



Barrido en dos dimensiones de la muestra quitosán/magnetita 25/75 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la figura 2. Los picos de dichos patrones son consistentes con los propios de las fases espinel, magnetita y maghemita.⁸ El halo amorfo presentado en el rango de 10° a 28° es atribuible a la matriz polimérica.^{9, 10}

Debido a la anchura presentada por dichos picos, así como a la similitud entre los patrones de magnetita y maghemita reportados en la literatura, es difícil precisar fehacientemente la fase presente en la matriz de quitosán. No obstante la ausencia del pico correspondiente al plano (211) a una magnitud 2θ de 32.2°, en todas las composiciones, indica inexistencia de una fase separada de maghemita cúbica.¹¹

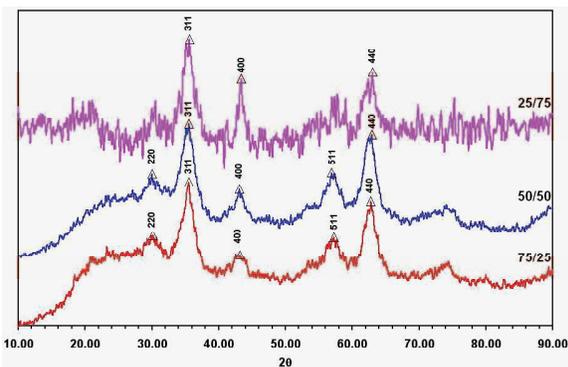


Fig. 2. Patrones de difracción de rayos X de las composiciones desarrolladas.

Por otro lado, la presencia de una fase de maghemita tetragonal no es detectable debido a que los picos correspondientes a sus planos (203) y (116), los cuales aparecen a magnitudes 2θ de 23.9° y 26.1°, respectivamente,¹¹ además de ser de poca intensidad, se encuentran en el rango comprendido por el halo amorfo.

Debido a lo anterior y a fin de determinar sin lugar a dudas, la especie que se encuentra dispersa en la matriz, se realizó el cálculo del parámetro de red de la fase cristalina presente en el material compuesto, tomando en cuenta para ello los picos correspondientes a los planos (311) y (440). Los resultados de dicho cálculo, tal como se muestra en la tabla I, se encuentran entre los valores reportados^{8, 11} para las fases magnetita y maghemita cúbica, los cuales son de 0.8397 nm y 0.8340 nm, respectivamente.

También es notable que el parámetro de red aumenta conforme el contenido en peso de fase dispersa disminuye, lo cual es atribuido a la variación en contenido de Fe²⁺ en la fase dispersa. Dado que el radio iónico de los iones Fe²⁺ (0.074 nm) es mayor al propio de los cationes de Fe³⁺ (0.064 nm), un aumento en contenido de Fe³⁺, vía la oxidación parcial de los iones divalentes de hierro, provocará una disminución en las dimensiones de la celda unidad, lo cual es evidente en los resultados mostrados en la tabla I. Por lo tanto se puede inferir que el aislamiento de la fase dispersa provisto por la matriz, disminuye la oxidación de los iones divalentes de hierro.

En todos los casos, el parámetro de red obtenido es menor al reportado para el caso de la magnetita,

Tabla I. Tamaño de cristal y parámetro de red de la fase dispersa de las distintas composiciones de material quitosán/magnetita.

Composición	Tamaño de cristal* (nm)	Parámetro de red (nm)	Volumen de la celda unidad (nm ³)
25/75	4.64	0.8355	0.5832
50/50	4.91	0.8371	0.5865
75/25	5.45	0.8371	0.5865

El tamaño de cristal calculado L, representa el diámetro correspondiente al volumen promedio de cristal ponderado por el peso.

pero mayor al propio de la maghemita, lo cual es indicativo de que la mencionada oxidación es de hecho parcial para todas las composiciones, y por lo tanto es posible asegurar que la fase dispersa en la matriz se encuentra compuesta por magnetita no estequiométrica, cuyo porcentaje de Fe^{2+} es menor al 24%, ya que para este caso el valor del parámetro de red reportado es de $0.8388 \pm 0.0004 \text{ nm}$.¹¹

Por otro lado, la anchura de los picos mostrados es indicativa de que el volumen de los cristales difractantes es comparable a la longitud de onda de los rayos X incidentes. Dicho efecto puede ser determinado por la ecuación de Scherrer,¹² la cual indica que:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

donde L es el tamaño medio de cristal, K el factor de Scherrer (tomado usualmente como 0.89), λ la longitud de la onda de los rayos X, β el ancho medio del pico máximo en radianes, y θ el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción. Cabe señalar que para dicho cálculo se tomaron en cuenta los picos correspondientes a los planos indizados (311) y (440) de cada composición. Los resultados de dicho cálculo son mostrados en la tabla I.

Como se observa, el intervalo acotado por los diferentes tamaños de cristal, correspondientes a cada composición, es muy cerrado y comprende de 4.64 nm a 5.45 nm, lo cual no representa una diferencia significativa. Por lo tanto, es posible asegurar, de acuerdo a los resultados de este cálculo, que el tamaño de cristal, L, no es función del contenido de fase cristalina, o al menos no en las composiciones desarrolladas.

Magnetometría de muestra vibrante

Las curvas de histéresis del material nanocompuesto desarrollado son mostradas en la figura 3. Dichas curvas muestran un comportamiento superparamagnético, presentando cero coercitividad y remanencia, por lo cual es posible decir que las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica son de un solo dominio, y además que se encuentran por encima de su respectiva temperatura de bloqueo.^{13, 14}

Es importante tomar en cuenta que la cantidad de cristales presentes en una partícula magnética

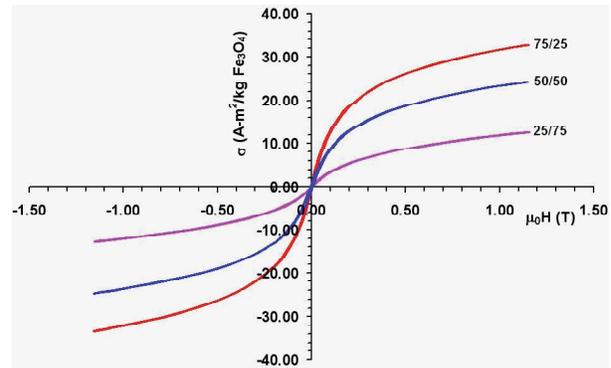


Fig. 3. Curvas de histéresis de las diferentes composiciones de material quitosán/magnetita.

interfiere directamente con la cantidad de dominios magnéticos en los que se encuentra dividida la misma. Debido a que en materiales policristalinos, la orientación cristalina es muy diversa, es posible que el momento magnético total de cada cristal se encuentre orientado en diferentes sentidos, no propiamente antiparalelos, pero tampoco totalmente paralelos.¹⁵

Esta diversidad en orientación origina un aumento en la energía magnetostática de la partícula, creando paredes que separan cristales con momento magnético paralelo de los que no lo son, y formando zonas microscópicas denominadas dominios.^{15, 16}

Por lo tanto, siguiendo este razonamiento, el hecho de que la fase dispersa denote un comportamiento de partículas de un solo dominio es indicativo de que cada partícula es un monocristal. En dado caso, el tamaño de cristal calculado es equiparable al tamaño de partícula obtenido a través de la síntesis.

Utilizando los datos provenientes de las curvas de magnetización, en un rango de 0.85T a 1.16T, y una función de expansión Langeviana,^{11, 17} el diámetro correspondiente al volumen promedio, definido como,

$$\bar{d}_v = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{\frac{1}{3}}$$

de un cristal esférico de un solo dominio magnético, aislado debido a la interacción con la matriz que lo estabiliza, es:

$$\bar{d}_v = \left[\frac{6k_B T M_0}{\pi M_s C_1} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

donde k_B es la constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J/K), T es la temperatura a la cual fue corrido el análisis (298 K), C_1 y M_0 la pendiente y la extrapolación lineal a campo infinito, respectivamente, de una curva de magnetización m (en μ A-m²) vs. $1/\mu_0 H$ (en T⁻¹). La magnetización de saturación por unidad de volumen de los cristales, M_s , es calculada como la razón de M_0/ϵ , en donde ϵ representa la fracción volumétrica comprendida por la fase cristalina, y se obtiene a partir del contenido en peso de la misma y la densidad de dicha fase (la densidad de la magnetita fue tomada como 5.4 g/cm³). Los resultados de dicho cálculo se presentan en la tabla II, en unidades de magnetización específica.

El diámetro correspondiente al área superficial promedio del cristal, definida como,

$$\bar{d}_a = \left(\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

puede ser calculado de los datos de la curva de magnetización utilizando la siguiente ecuación:

$$\bar{d}_a = \left[\frac{6k_B T}{\pi M_s} \sqrt{\frac{3\chi}{\mu_0 C_1}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

donde χ es la susceptibilidad inicial en m³/kg, la cual fue determinada de la curva de magnetización inicial en cada caso (σ vs. H), como la pendiente a un campo igual a cero, y μ_0 la permeabilidad del espacio libre ($4\pi \times 10^{-7}$ H/A).

Asumiendo una distribución logarítmica normal de la magnitud de diámetros cristalinos, la desviación geométrica estándar, σ_d , de la distribución de su tamaño puede ser determinada a partir de:

$$\sigma_d = \exp \left[\sqrt{\frac{2}{3} \ln \left(\frac{\bar{d}_a}{\bar{d}_v} \right)} \right] \quad (4)$$

Una vez conocidos \bar{d}_v y σ_d , el diámetro mediano, definido como d_m , y el diámetro promedio, definido

Tabla II. Magnetización de saturación específica estimada para cada composición.

Composición	σ_s (A-m ² /kg Fe ₃ O ₄)
25/75	29.97
50/50	39.59
75/25	44.14

como,
$$\bar{d}_{vv} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

pueden ser relacionados con dichas cantidades de la siguiente manera:

$$d_m = \bar{d}_v \exp \left[-\frac{3}{2} (\ln \sigma_d)^2 \right] \quad (5)$$

$$\bar{d}_n = \bar{d}_v \exp \left(-(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (6)$$

Por su parte, el diámetro correspondiente al volumen promedio de cristal ponderado por el peso, definido como $\bar{d}_{vv} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$, puede ser calculado de la siguiente manera:

$$\bar{d}_{vv} = \bar{d}_v \exp \left(2(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (7)$$

Aplicando las ecuaciones anteriormente expuestas, las magnitudes de los diámetros promedio calculados, correspondientes a la fase dispersa sintetizada en cada composición, son mostrados por la tabla III.

En base a estos resultados y los correspondientes al volumen de la celda unidad de cada composición, es notable que existe una expansión de ésta última como resultado de la disminución en el tamaño de partícula. Esta expansión podría ser debida al decremento en contenido de aniones de oxígeno en cada partícula, como resultado del decremento en tamaño de ésta.¹⁸

Tabla III. Tamaños de partícula y temperatura de bloqueo correspondiente a la fase dispersa de cada composición.

Composición	25/75	50/50	75/25
\bar{d}_v (nm)	6.01	5.75	5.80
\bar{d}_a (nm)	6.88	6.58	6.62
σ_d (s/u)	1.35	1.35	1.34
d_m (nm)	5.25	5.03	5.09
\bar{d}_n (nm)	5.49	5.26	5.32
\bar{d}_{vv} (nm)	7.19	6.88	6.92

Dicha situación provoca un aumento en contenido de cationes de Fe^{2+} y a su vez un decremento en contenido de cationes Fe^{3+} . Dado que, como ya se expuso anteriormente, el radio iónico de los cationes divalentes es mayor que el propio de los trivalentes, un aumento en contenido de los primeros provoca una expansión de la celda unidad. Dicho efecto es notable en el valor del parámetro de red calculado mediante los patrones de difracción de rayos X.

Sin embargo, es igualmente posible que dicha expansión sea producto de la creación de una presión negativa sobre la red cristalina de la partícula.^{18, 19-21} Al decrecer el tamaño de partícula, su red cristalina experimenta una deformación de las celdas unidad, la cual debe ser compensada con una expansión de la misma, evitando así un cambio en su simetría. Este fenómeno ha sido reportado anteriormente para nanopartículas de óxido de hierro en sus fases hematita y maghemita,¹⁹ así como magnetita,¹⁸ para nanopartículas de óxido de cobre y de cesio.²⁰ de alúmina en sus fases α , δ y γ ,¹⁹ y de titanato^{19, 21} y zirconato¹⁹ de plomo, por mencionar algunos.

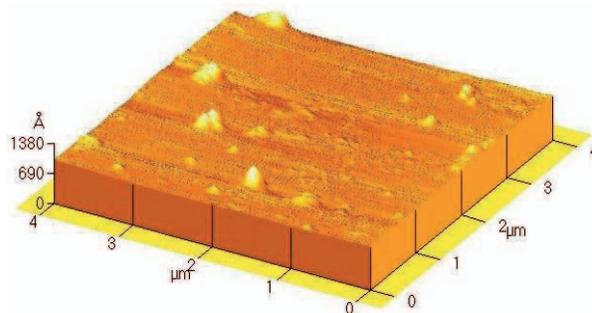
Por otro lado, el hecho de que los tamaños de partícula calculados a partir de las funciones antes expuestas en cada caso abarquen un intervalo tan cerrado, es indicativo de que la distribución de tamaños es bastante homogénea, por lo cual se puede asumir un aislamiento efectivo de la fase dispersa por parte de la matriz de quitosán. Es decir, se puede asumir que las partículas sintetizadas se encuentran aisladas entre sí.

En virtud de ello, el cálculo de la temperatura de bloqueo puede llevarse a cabo mediante la ecuación:^{13, 14}

$$T_B = \frac{CV_p}{k_B \ln\left(\frac{\tau_i}{\tau_0}\right)} \quad (8)$$

Donde, V_p representa el volumen del cristal, el cual es calculado a partir del diámetro mediano,¹⁷ τ_i representa el tiempo de lectura del equipo de medición (tiempo de relajación del equipo), el cual para nuestro caso es igual a 10 s, C , es la energía de anisotropía por unidad de volumen, que se reporta¹⁷ para cristales pequeños de óxido de hierro como $5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ y τ_0 , es el tiempo de relajación del cristal, el cual usualmente es tomado como 1×10^{-11} s, valor

que representa la media del rango reportado para esta constante, que comprende desde 1×10^{-9} s hasta 1×10^{-13} s.^{13, 14} Los valores de T_B calculados, utilizando las mencionadas magnitudes, son mostrados en la tabla III.



Barrido en tres dimensiones de la muestra quitosán/magnetita 25/75 %.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización utilizadas indican que es posible la síntesis de nanopartículas superparamagnéticas, cuya distribución de tamaños, según lo indica la caracterización de sus propiedades magnéticas, es significativamente homogénea (entre 5 nm y 7 nm en cada una de las composiciones), utilizando al quitosán como plantilla. Gracias a que la estabilización brindada por dicha matriz es lo bastante efectiva como para aislar las interacciones intercristalinas de la fase dispersa, la temperatura de bloqueo en todos los casos es menor a los 10 K, asegurando de esta manera que el carácter superparamagnético de la fase dispersa prevalecerá aún a bajas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó en el marco de la Red de Síntesis y Caracterización de Materiales. Se agradece el apoyo de la UANL a través del programa PAICYT, así como el apoyo de la UAEH y la UASLP. Se agradece el apoyo de la SES-SEP y del CONACYT.

REFERENCIAS

1. R. Asmatulu, M. A. Zalich, R. O. Claus y J. S. Riffle, *Synthesis, Characterization and Targeting of Biodegradable Magnetic Nanocomposite*

- Particles by External Magnetic Fields, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 292, p 108.
2. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann y B. von Rechenberg, Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: Possibilities and Limitations of a New Drug Delivery System, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 293, p 483.
 3. A.S. Lubbe, C. Alexiou y C. Bergemann, Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting, *J. Surg. Res.*, 2001, 95, p 200.
 4. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell y D. R. Fuman, Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A New Optically Transparent Magnetic Material, *Science*, 1992, 257, p 219.
 5. Z. Huang y F. Tang, Preparation, Structure and Magnetic Properties of Polystyrene Coated by Fe₃O₄ Nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275, p 142.
 6. D. Rabelo, E. C. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira y P. C. Morais, Preparation of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template, *Nanoletters*, 2001, 1, p 105.
 7. S.S. Andrade, D. Rabelo, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Hydrophobic Styrene-Divylbenzene Copolymer Templates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 289, p 25.
 8. R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2003, 2a edición, p 172-177.
 9. V. A. González, *Mezclas de Polímeros con Interacciones Específicas, Quitina y Quitosán con Poliamidas*, Tesis Doctoral, UANL, FIME, 1996, p 74, 75.
 10. D. Cheng, X. Zhou, H. Xia y H. S. O. Chan, Novel Method for Preparation of Polymeric Hollow Nanospheres Containing Silver Cores with Different Sizes, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, p 3581.
 11. C. W. Jung y P. Jacobs, Physical and Chemical Properties of Superparamagnetic Iron Oxides MR Contrast Agents: Feruoxides, Ferumoxtran, Ferumoxsil, *Magnetic Resonance Imaging*, 1995, 13, p 661.
 12. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 1974, 2ª edición, p 687-690.
 13. A. S. Edelstein y R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Series in Micro and Nanoscience and Technology, Institute of Physics, Londres, Inglaterra, 1996, 1a edición, p 352-360.
 14. T. Kim, L. Reis, K. Rajan, M. Shima, Magnetic Behavior of Iron Oxide Nanoparticles – Biomolecule Assembly, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 295, p 132.
 15. W. D. Callister, Jr, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté S. A., Barcelona, España, 1996, 3a edición, p 695-703.
 16. R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 2000, 1a edición, p 303-307.
 17. C. E. Sjögren, C. Johansson, A. Naevestad, P. C. Santum, K. Briley-Saebø y A. K. Fahlvik, Crystal Size and Properties of Superparamagnetic Iron Oxides (SPIO) Particles, *Magnetic Resonance Imaging*, 1997, 15, p 55.
 18. D. Thapa, V. R. Palkar, M. B. Kurup y S. K. Malik, Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized Through a Novel Chemical Route, *Material Letters*, 2004, 58, p 2692.
 19. P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay y M. Multani, Effect of Crystal Size Reduction on Lattice Symmetry and Cooperative Properties, *Physical Review B*, 1995, 51, p 6135.
 20. V. R. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay y M. Multani, Size-Induced Structural Transitions in the Cu-O and Ce-O Systems, *Physical Review B*, 1996, 53, p 2167.
 21. S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V. R. Palkar y M. Multani, Size-Induced Diffuse Phase Transition in Nanocrystalline Ferroelectric PbTiO₃, *Physical Review B*, 1995, 52, p 13177.