

## POLIMERIZACIÓN INORGÁNICA DE HIERRO (III) Y TUNGSTENO (VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA

## INORGANIC POLYMERIZATION OF IRON (III) AND WOLFRAM (VI) IN AN AQUEOUS SOLUTION

Y. Zenitagoya, H. Alarcón

### RESUMEN

*En el presente trabajo se estudia la reactividad química de los cationes Fe (III) y W (VI) en disolución acuosa, además se proponen los mecanismos de reacción involucrados en el proceso químico hasta la obtención de la fase sólida. Las reacciones químicas involucradas en medio acuoso fueron estudiadas usando el Modelo de Carga Parcial (MCP) que describe la hidrólisis y condensación de los cationes Fe (III) y W(VI) disueltos en agua y las especies químicas que forman al enlazarse con ligandos  $H_2O$ ,  $OH^-$  y  $O_2^-$ . La polimerización sol-gel, así como la formación de la fase sólida hasta la obtención del óxido de hierro y óxido de tungsteno fueron estudiadas por las técnicas de Espectrofotometría Visible, Dispersión de Luz, Espectroscopia Infrarroja, Microscopia Electrónica por Transmisión y Difracción de Rayos X. Se determinó que las fases sólidas del W(VI) y Fe (III) a 500 °C fueron  $WO_3$  monoclinico y  $\alpha-Fe_2O_3$  hematita, respectivamente.*

*Palabras Claves:* Modelo de carga parcial, polimerización, sol-gel, disolución acuosa, fase sólida.

### ABSTRACT

*In the present work we studied the chemical reactivity of cations Fe (III) and W (VI) in watery dissolution, besides we propose the involved mechanism of reaction in the chemical process until the obtaining of the solid phase. The chemical reactions involved in the middle watery were studied using the Model of Charge Partial (MCP) who describes to the hydrolysis and condensation of cations Fe(III) and W(VI) dissolved in water and the chemical species that form when connecting with links  $H_2O$ ,  $OH^-$  and  $O_2^-$ . The polymerization sol-gel, as well as the formation of the solid phase until the obtaining of oxide of iron and tungsten oxide were studied by the techniques of Visible Spectroscopy, Dispersion of Light, Infrared Spectroscopy, Transmission Electronic Microscopy and X-ray Diffraction. It were determined that the solid phases of the W(VI) and Fe (III) to 500 °C were monoclinic  $WO_3$  and  $\alpha-Fe_2O_3$  hematite respectively.*

*Key Words:* Model of charge partial, polimerization, sol-gel, watery dissolution, solid phase.

### INTRODUCCIÓN

De los métodos químicos por vía húmeda para sintetizar óxidos, vidrios, catalizadores etc., la técnica sol-gel se caracteriza por formar soles o geles en solución, por hidrólisis y condensación de precursores

moleculares que polimerizan hasta formar una red continua de una elevada área específica y porosidad [1].

Usualmente, están definidas dos rutas: acuosa y orgánica, que dependen de la naturaleza de los

reactivos usados. En el presente trabajo se describe la química involucrada en la reactividad de los cationes Fe(III) y W(VI) en solución acuosa y los posibles mecanismos de polimerización hasta la formación del óxido respectivo.

## CATIONES METÁLICOS DISUELTOS EN AGUA

### Disolución de sales en agua

El agua presenta dos propiedades físicas muy importantes: (a) un momento dipolar elevado ( $\mu = 1,84$  Debye) y (b) en estado líquido tiene una elevada constante dieléctrica ( $\epsilon \sim 80$ ), que causan la disolución de sales,  $MX_z$ , que se disocian en iones  $M^{z+}$  y  $X^-$  solvatados, formando complejos acuosos  $[M(OH_2)_N]^{z+}$  si el metal es de transición.

Además, se comportan como un base de Lewis al enlazarse a un catión metálico (ácido de Lewis), y se desprotonan espontáneamente [1,2]. Una vía cualitativa para predecir el tipo de precursor formado, es mediante el gráfico carga -  $pH$  [2,3,4], si el complejo es  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  y  $h = 0$  se forman acuo-cationes  $[M(OH_2)_N]^{z+}$ , si  $h = z$  se forman hidróxidos neutros  $[M(OH)_z]^0$  y oxoaniones del tipo  $[MO_N]^{(2N-z)-}$ .

### Hidrólisis de cationes metálicos

En soluciones acuosas diluidas los cationes metálicos forman especies monoméricas hidrolizadas dependientes del pH. La formación involucra al catión, al anión o ambos.

Diversos investigadores realizaron trabajos preliminares [5,6] sobre la hidrólisis que permitieron proponer a Livage y colaboradores [2,7] un modelo teórico de reacciones de polimerización inorgánica de especies catiónicas y aniónicas.

El fundamento teórico se basa en estudios de la electronegatividad como veremos en la siguiente sección.

### Electronegatividad y reactividad química

El modelo propuesto por Livage y colaboradores [2,7], denominado *Modelo de Carga Parcial* (MCP) se sustenta en estudios teóricos sobre la

electronegatividad realizados por Sanderson, Iczkowski – Margrave y Klopman.

Además, se relaciona con el principio de ácidos y bases duros y blandos (ABDB) propuesto por Pearson, sustentados teóricamente en los trabajos sobre la electronegatividad y el potencial químico realizados por Parr y colaboradores [8], por el método de aproximación denominado *Funcional de la Densidad* [9] de la mecánica cuántica.

Según el modelo indicado, la carga parcial en una molécula puede calcularse con la siguientes ecuaciones [2,7]:

$$\bar{\chi} = \frac{\sum_i P_i \chi_i^0 \sqrt{\chi_i^0} + 1,36Z}{\sum_i P_i / \sqrt{\chi_i^0}} \quad (1)$$

$$\delta_i = \bar{\chi} - \chi_i^0 / 1,36 \sqrt{\chi_i^0} \quad (2)$$

Donde:  $\chi_i$  y  $\chi_i^0$  es la electronegatividad del  $i$ -ésimo átomo y del  $i$ -ésimo átomo neutro, respectivamente,  $\delta_i$  es la carga parcial del  $i$ -ésimo átomo,  $\eta_i$  la dureza de la interacción,  $K$  es una constante (1,36 en la escala de Pauling),  $P_i$  coeficiente estequiométrico del  $i$ -ésimo átomo,  $Z$  el estado de oxidación del catión metálico y  $\bar{\chi}$  es la electronegatividad promedio del compuesto.

La relación entre del potencial químico ( $\mu$ ) y la electronegatividad demostrada por Parr y colaboradores [10], es la siguiente:

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_V \quad (3)$$

donde:  $\chi$  es la electronegatividad,  $\mu$  el potencial químico,  $E$  la energía de los electrones en el estado fundamental,  $N$  el número de electrones, y  $V$  es el potencial externo en la partícula.

Como consecuencia de la ecuación (3) y usando la ecuación de Nernst, el potencial químico de los protones y el pH tienen la relación siguiente [1,11]:

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0 - 2,3 RT pH \quad (4)$$

como el intercambio protónico es muy rápido

entonces  $\chi_{H^+} = \chi_{H_2O}$ , (4) queda expresada como:

$$\chi_{H_2O} = \chi_{H_2O}^0 - \lambda pH \quad (5)$$

donde  $\chi_{H_2O}^0$  y  $\lambda$  dependen del estado de referencia del protón y la escala de la electronegatividad; cuando el  $pH = 0$ , entonces tenemos que  $\chi_{H_2O}^0 = \chi_{H_5O_2^+} = 2,32$ . Considerando la solvatación  $H_3O^+ + H_2O \leftrightarrow [H_5O_2]^+$  y usando las ecuaciones (1) y (2). Si el  $pH = 7$ , entonces  $\chi_{H_2O} = 2,49$  y  $\lambda = 0,03$ , entonces (5) se expresa como:

$$\chi_{H_2O} = 2,732 - 0,035 pH \quad (6)$$

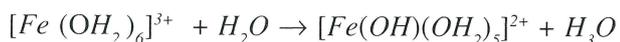
ecuación que nos relaciona la variación de la electronegatividad de moléculas de agua al coordinarse al catión metálico con el pH del medio.

### POLIMERIZACIÓN DE Fe (III)

Los polímeros de Fe (III) pueden obtenerse a partir de precursores acuo-hidroxo ( $pH < 7$ ), oxo-hidroxo ( $pH > 7$ ) y a partir de especies condensadas (geles o precipitados) cuando  $h = Z$ , en el punto de carga cero. Y, pueden ser estabilizados formando complejos con aniones bidentados como el acetato, carbonato, oxalato, fosfato, clorato. La estabilidad del complejo formado dependerá de la fuerza nucleofílica entre el átomo de hierro y los átomos de oxígeno presentes en los aniones indicados.

### FORMACIÓN DE POLICATIONES

La formación de los policationes de Fe (III) se puede obtener a partir de una sal de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  que al disolverlo en agua se hidroliza como sigue:



la cinética es tan rápida que la especie  $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$  ya se encuentra formada en la sal, debido al color amarillo de los cristales. Por su parte, la especie  $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$  es de color púrpura, pero sólo en condiciones muy ácidas [8]. La formación de policationes de Fe (III) es controlada por un mecanismo de condensación denominada *olación* porque los grupos  $OH^-$  forman puentes (puentes *ol*)

entre los átomos metálicos. Además, la olación tiende a formar oligómeros con una cinética lenta. La formación de dímeros y trímeros se muestra en la figura 1, los trímeros son ciclos compactos con unidades de octaédricas  $[MO_6]$  con un mínimo de repulsión electrostática entre los cationes adyacentes [1,2].

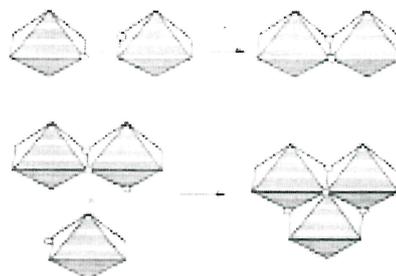


Fig. 1 Etapas iniciales de la hidrólisis del Catión Fe (III) donde  $o=OH^{II}$ .

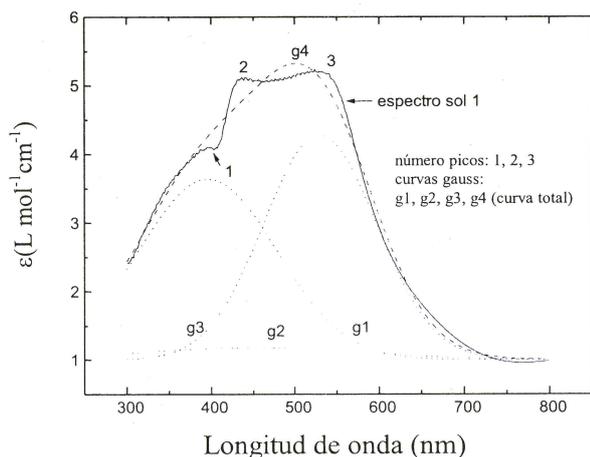
### FORMACIÓN DE LA FASE SÓLIDA

La formación de la fase sólida se puede obtener por adición de una base, como el amoníaco  $NH_3(ac)$ , a una solución acuosa de Fe (III). La precipitación de la fase sólida, de color marrón, es muy rápida y ocurre desde  $pH = 7,5 - 10$  (figura 2). El complejo Acetato-Fe (III) se obtiene añadiendo  $CH_3COOH(ac)$  al sólido obtenido hasta lograr peptizar los soles y geles de Fe(III), proceso que se lleva a cabo a las 12 horas de envejecimiento [8].

Las transiciones electrónicas del complejo Acetato-Fe (III) se estudiaron por espectrofotometría visible, de 325 - 800 nm. El espectro electrónico (figura 3) muestra tres bandas de absorción anchas y acopladas (400-550 nm) con muy baja intensidad por el posible acoplamiento espín órbita y distorsión de la geometría regular del complejo [8].

El proceso de polimerización y peptización del complejo fue estudiado [8] por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 9, usando una celda de TeCd en el rango de 400 - 4000  $cm^{-1}$ .

Por esta técnica es posible determinar [12] cómo se enlaza el anión acetato (Ac) al Fe (III) en el complejo Ac-Fe (III), pudiéndose calcular la diferencia ( $\Delta$ ) de los modos vibracionales asimétricos y simétrico de los grupos carboxilato.



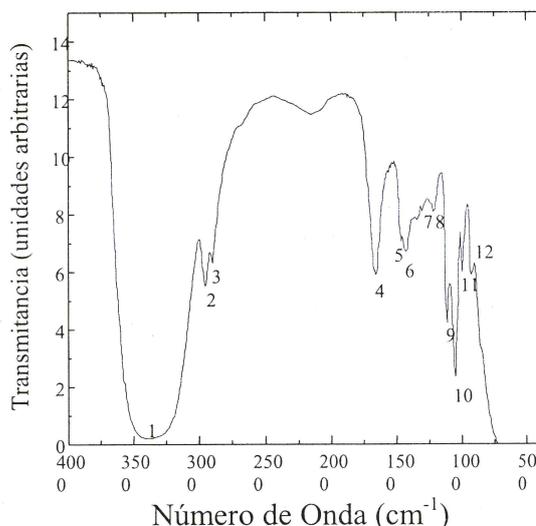
**Fig. 2** Espectro electrónico del complejo acetato-Fe(III), con aproximaciones a curvas de Gauss.

( $\text{COO}^-$ ), y compararlo al compuesto iónico ( $\Delta=164 \text{ cm}^{-1}$ ). La figura 3 muestra que  $\nu_a(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-) = \Delta = 33 \text{ cm}^{-1}$  (pico 5:  $1459 \text{ cm}^{-1}$  pico 6:  $1419 \text{ cm}^{-1}$ ).

Los resultados muestran que el anión acetato forma un enlace bidentado con el Fe (III), sin embargo, la elevada intensidad del grupo carbonilo (C=O), pico 4, con respecto a la vibración del  $\nu_a(\text{COO}^-)$  indica que coexiste en equilibrio la forma monodentada y bidentada del grupo acetato.

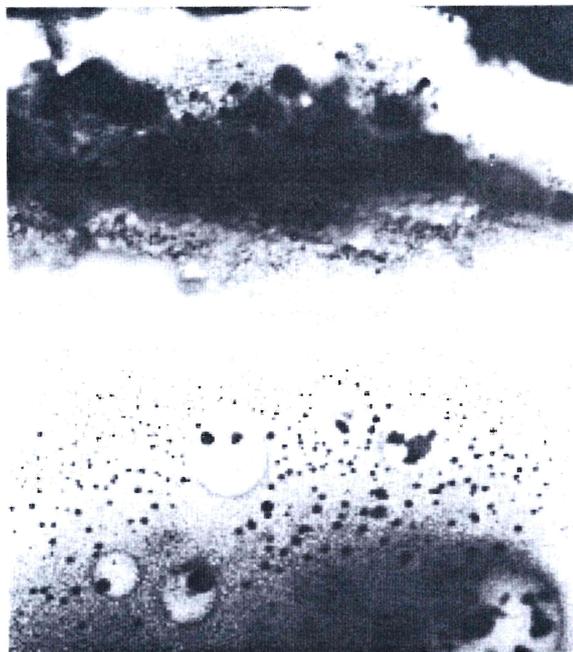
Además, se han identificado los modos vibracionales de los grupos OH, a  $1109 \text{ cm}^{-1}$  (pico 9) y  $992 \text{ cm}^{-1}$

(pico 10), tipo  $\delta(\text{OH}^-)$  formando puentes entre los átomos de hierro.



**Fig. 3** Espectro infrarrojo por transmisión del complejo Acetato-Fe(III).

El crecimiento de los soles de Fe (III) fue caracterizado por Microscopía Electrónica de Transmisión, mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión Philips. Las micrografías (figura 4) muestran partículas con forma esférica aglomerados con dimensiones  $\leq 0,100 \mu\text{m}$  a  $\geq 1 \mu\text{m}$ , formando estructuras tipo corteza, compuestas de un núcleo oscuro y zonas brillantes.

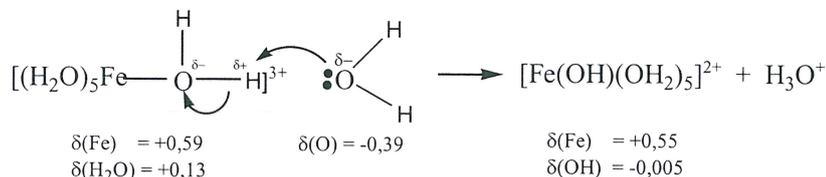


**Fig. 4** Micrografías de los soles de Fe (III) obtenidas por microscopía Electrónica por Transmisión.

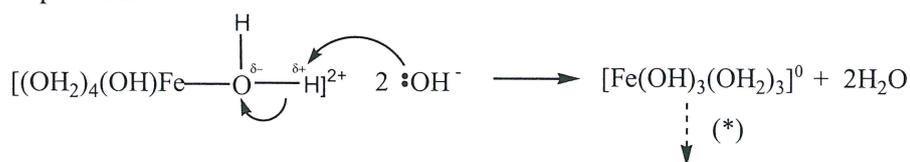
Estos resultados nos indican que el mecanismo [4,8] de formación de las partículas, se realiza por disolución y reprecipitación denominada “maduración tipo Ostwald” (*Ostwald ripening*).

De acuerdo con los resultados obtenidos y usando el Modelo de Carga Parcial, propuesto por Livage y colaboradores [2,7], proponemos un mecanismo (figura 5) de polimerización de Fe (III) en fase acuosa hasta la fase sólida.

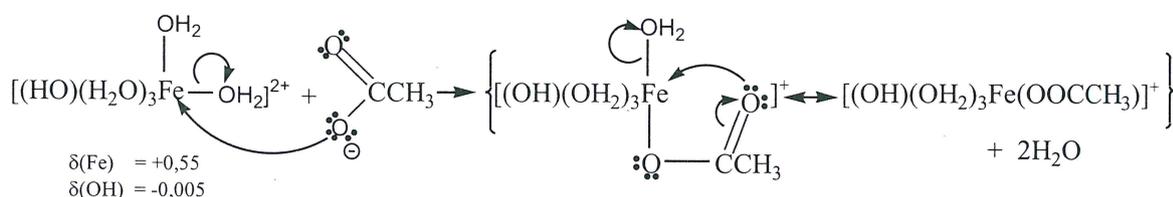
a) Hidrólisis:



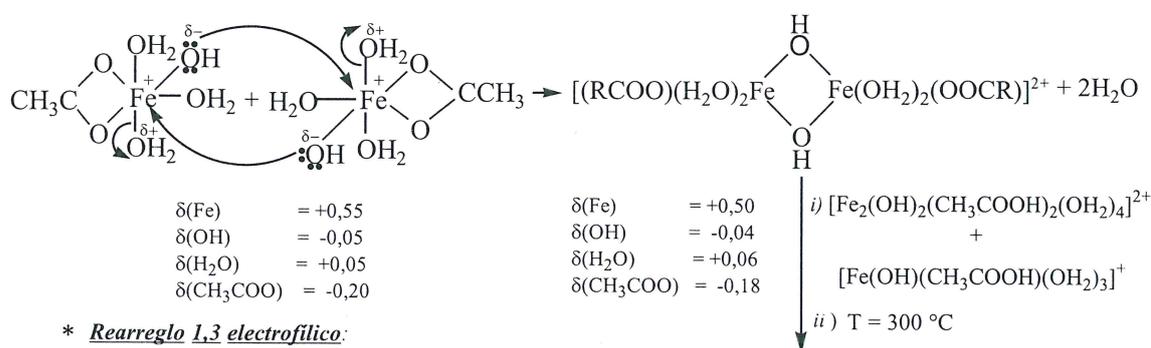
b) Precipitación:



c) Peptización:



d) Polimerización:



\* **Rearreglo 1,3 electrofílico:**

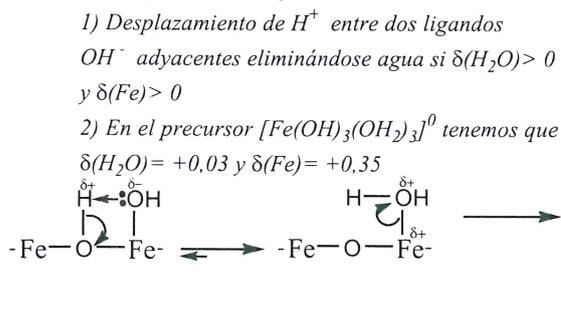


Fig. 5 Mecanismo de polimerización de Fe (III) en medio acuoso.

Para el estudio de la fase sólida, el complejo de Acetato-Fe (III) fue depositado como película delgada en sustratos de vidrio y fueron tratados térmicamente a 300, 400 y 500 °C. Los óxidos de hierro obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, mediante un difractómetro Philips con una fuente de Cu-K $\alpha$ . Los difractogramas (figura 6) muestran que a 300 °C no hay picos de difracción lo que indica que el óxido es nanoestructurado. A 400 °C se observa el plano cristalino (104), y a 500 °C los planos cristalinos (012), (104), (110) y (116); correspondientes a la hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mediciones realizadas por espectroscopia Mössbauer por Transmisión a bajas temperaturas (20 K) indican que a 300 °C el óxido de hierro tiene las fases  $\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocita) y  $\alpha$ -FeOOH (Goetita) nanoparticulado [8].

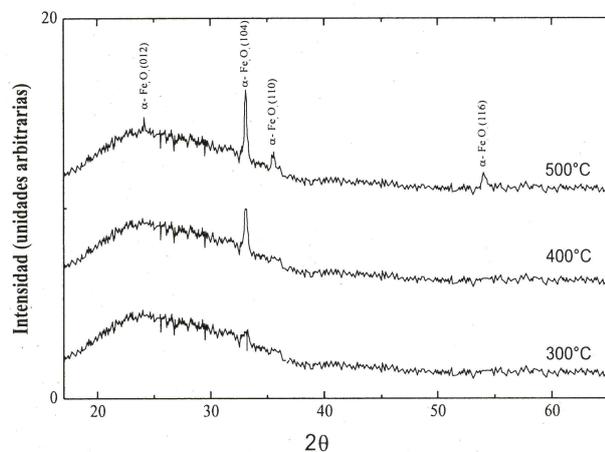
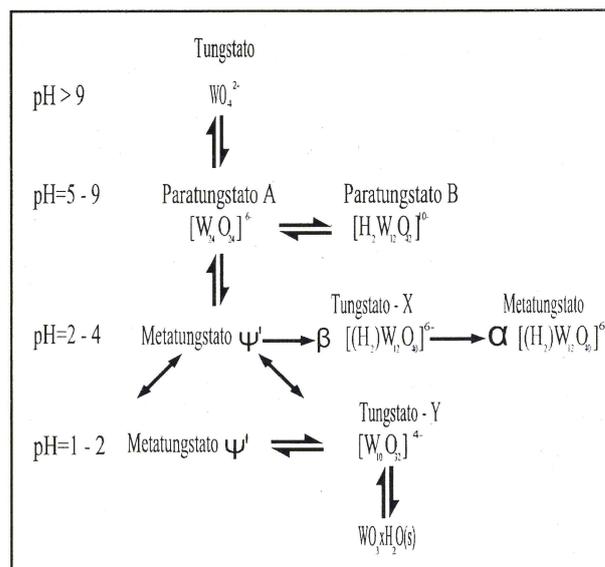


Fig. 6 Difractogramas de Rayos X de los óxidos de hierro a 300, 400 y 500 °C.

### POLIMERIZACIÓN DE TUNGSTENO (VI)

La química del W (VI) en medio acuoso forma parte de los denominados polioxometalatos [6], especies químicas compactas y con simetría molecular muy elevada. El W (VI) existe en solución alcalina como el ión tetraoxo  $WO_4^{2-}$ , y polimeriza cuando reacciona con ácidos como el ácido clorhídrico o al acidificarlo en una resina de intercambio iónico. La acidificación produce la rápida formación de isopolitungstatos que han sido caracterizados por mediciones de titulación espectrofotométrica [12] y polarografía de corriente alterna, determinándose que a pH = 2, coexisten [6,13,14] en equilibrio el  $\psi$ -metatungstato,  $\psi'$  metatungstato y decatungstato que forman el ácido politungsténico (AP) de acuerdo al siguiente esquema:



### FORMACION DE POLIANIONES

Los polianiones de W (VI) se polimerizan ilimitadamente, y pueden sintetizarse con estructuras compactas o no; en el primer caso la formación probablemente sigue un mecanismo de adición nucleofílica (AN) si la cinética de la reacción es rápida y en el segundo caso el de adición nucleofílica con eliminación  $\beta$  (AN $\beta$ E) si la reacción sigue una cinética lenta [2]. La formación involucra un cambio de coordinación del metal de 4 a 6, por la protonación del isopolianión que incrementa la fuerza electrofílica del metal:  $\delta$  (W) = +0,27 en el precursor  $[WO_4]^{2-}$  y  $\delta = +0,64$  en el precursor protonado  $[H_2WO_4]^0$ .

### FORMACIÓN DE LA FASE SÓLIDA

La fase sólida puede obtenerse a partir del precursor  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  disuelto en agua tridestilada a concentraciones que varían de 0,2 a 0,4 M, respectivamente. Luego, pueden ser acidificadas al eluirlos a través de una resina fuertemente ácida Dowex 200 mesh, contenida en una columna de vidrio borosilicato. Previa a la elución la resina debe ser activada con porciones de 10 mL de HCl 2N. Las soluciones se eluyeron hasta lograr un pH ~ 1-2, inicialmente presentan un color ligeramente amarillo, sin embargo, a medida que envejecen las soluciones se tornan turbias por la presencia de partículas coloidales, de un color amarillo intenso, aproximadamente a 40 minutos de la primera elución, hasta que, finalmente, después de horas, precipita la fase sólida [14].

El crecimiento de los polímeros AP en función del tiempo (figura 7) se estudio por Espectrofotometría Visible, haciendo uso de un espectrofotómetro OPTOMETRIC RS - 325, fijado a una longitud de onda ( $\lambda = 400$  nm) en un celda de vidrio 1cm de paso de luz.

En la figura 7, podemos observar que las muestras cuyas concentraciones son de 0,3 y 0,4 M, respectivamente gelifican a los 8 y 2 minutos del iniciado la polimerización, por lo tanto, presentan una menor transmitancia y adquieren elevada viscosidad.

Sin embargo, a una concentración de 0,2 M la gelificación ocurre a 20 minutos de iniciado el intercambio y presentan una viscosidad moderada, 10 minutos después la gelación se completa. Con esta concentración se logra niveles de transmitancia óptica en el rango de 22 - 27% muy aceptables.

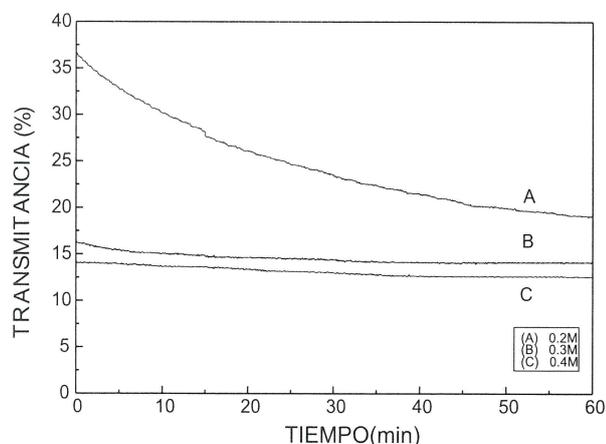


Fig. 7 Crecimiento del ácido politungsténico (AP) en función del tiempo.

Al estudiar la polimerización inorgánica es importante determinar el peso molecular del polímero, porque nos da una idea del máximo número de monómeros que se han unido al formar la cadena, antes que forme la fase sólida.

Para determinar dicho parámetro se uso la técnica de dispersión de luz, mediante un equipo construido [13] en el Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI, que mide el peso molecular aproximado en función del tiempo obteniéndose una curva denominada *disimétrica* (figura 8).

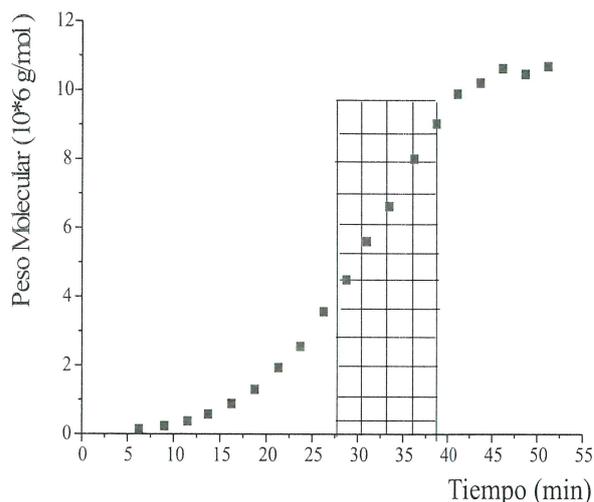


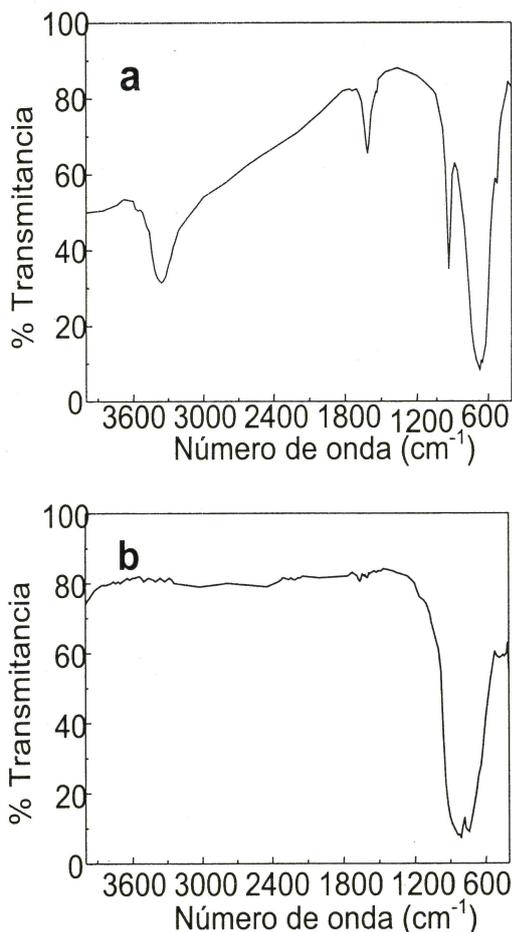
Fig. 8 Variación del peso molecular del ácido Politungsténico en función del tiempo.

Para calibrar el equipo se usó partículas monodispersas de  $\text{SiO}_2$  con diámetros promedio de 20-22 nm [15].

En la figura 8, observamos que a los 5 minutos se inicia la gelación del ácido politungsténico, con incremento del peso molecular hasta aproximadamente 50 minutos donde el gel alcanza un peso molecular aproximadamente de  $10\text{-}11 \times 10^6$  g/mol, posteriormente el comportamiento de la curva tiende a ser constante indicando la precipitación de la fase sólida. En la figura, también se indica el tiempo óptimo (25 – 40 minutos) para depositar el gel como películas delgadas soportadas en substratos, ya que, el peso molecular tiene una estrecha relación con la viscosidad.

El proceso de polimerización del ácido politungsténico fue estudiada por Espectroscopia Infrarroja en la modalidad de transmisión. En la figura 9 (a) se muestra el espectro infrarrojo del AP, secado a  $150^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Se observa una banda ancha de  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  y otra aguda de  $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuibles a los modos de absorción del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molecular dentro de la estructura del óxido. La banda  $930\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace terminal de  $\text{W}=\text{O}$  incorporado en la estructura octaédrica del óxido de tungsteno; por último, entre  $530\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  hay una superposición de bandas centradas a  $660\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente [14].

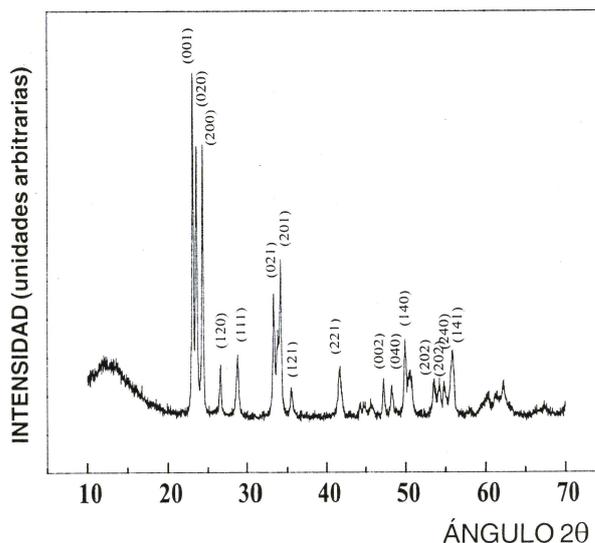


**Fig. 9** Espectros infrarrojos por transmisión de (a) xerogel secado a 150 °C por hora, y (b)  $WO_3$  a 500 °C por 3 horas.

En la figura 9 (b), se muestra el espectro infrarrojo del AP secado a 500 °C por 3 horas, se observa una banda ancha entre 530 - 800 $cm^{-1}$  atribuida a las vibraciones W-O-W, con un desdoblamiento causado por la distorsión de la unidad básica octaédrica  $WO_3$ . No se observan las bandas atribuidas a los modos de vibración del agua porque fueron eliminadas a este nivel de tratamiento térmico.

Para corroborar los resultados obtenidos por la espectroscopia infrarroja las muestras tratadas a 500 °C fueron sometidas a un análisis por Difracción de Rayos X, mediante un difractómetro Philips con una fuente de Cu-K $\alpha$ .; obteniéndose el difractograma mostrado en la figura 10 ; los picos indicados corresponden al  $WO_3$  monoclinico (ASTM - 5-0363  $WO_3$ ).

En base a los resultados obtenidos y usando el Modelo



**Fig. 10** Difractograma de Rayos X del óxido de tungsteno con tratamiento térmico a 500 °C por 3 horas.

de Carga Parcial, propuesto por Livage y colaboradores, proponemos un mecanismo (figura 11) de polimerización para el W (VI) en fase acuosa hasta la fase sólida.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el proceso de polimerización sol-gel de los cationes Fe (III) y W(VI) desde la fase líquida a la sólida.

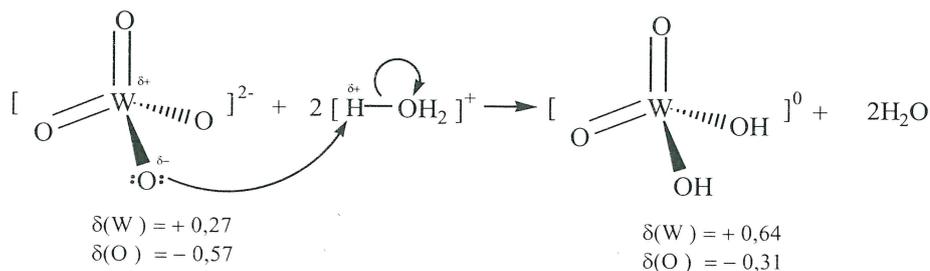
La reactividad química de los cationes metálicos Fe (III) y W(VI) hasta la formación de los óxidos respectivos son función de la electronegatividad y el pH.

Los mecanismos químicos propuestos se han realizado en base al Modelo de Carga Parcial que provee una vía muy sencilla para comprender la reactividad de los policationes y polianiones de los metales de transición en fase acuosa.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto General de Investigación de la Facultad de Ciencias y al International Science Programm - Sweden, por el financiamiento para la realización del presente trabajo.

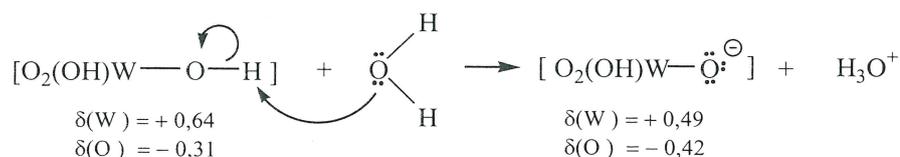
a) Hidrólisis ácida



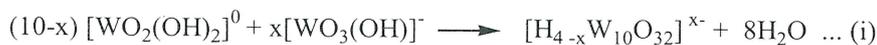
b) Adición nucleofílica:

A pH = 2 se incrementa el número de coordinación del W (VI) de 4 a 6 por la elevada carga parcial del catión y la adición nucleofílica se da por dos rutas:

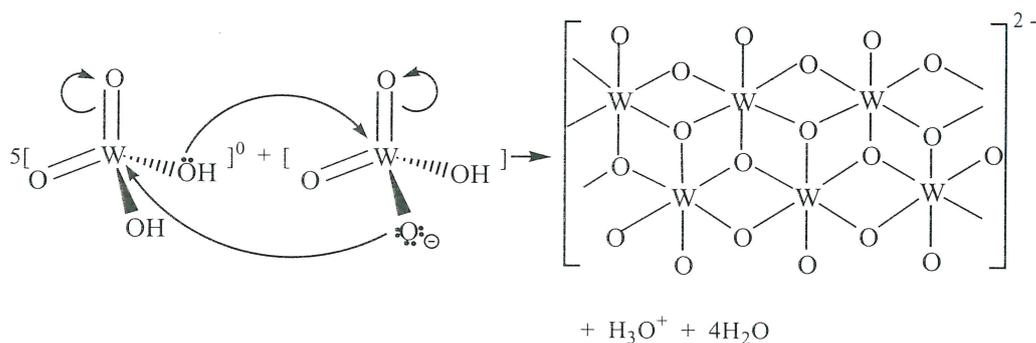
b1) Las especies tetraedrales al ser ácidas se disocian según:



Luego se adicionan y se condensan formando isopolianiones:



en (ii) si x = 1 tenemos que:



b2) Si x = 0 en (i) y (ii) se adicionan ligandos agua a la esfera de coordinación del metal:

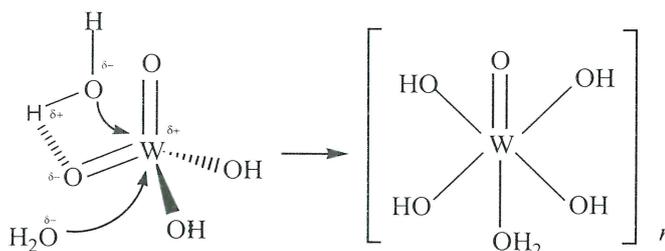


Fig.II Mecanismo de polimerización de W (VI) en medio acuoso.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Livage, J.**, "Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions", *Catalysis Today*, 41, pp3-19, 1998.
2. **Livage, J., M.H., Sanchez, C.**, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Prog. Solid St. Chem.*, Vol 18, pp 259-342, 1988.
3. **Kepert, D.L.**, "The Early Transition Metals", 1ra. Edición. Academic Press INC. London. 1972.
4. **Brinker, C., Scherer, G.W.**, "Sol-gel Science", 1ra edición. Academic Press INC. USA. 1992.
5. **Baes, C.F. Jr., Mesmer, R.F.**, "The Hydrolysis of Cations", 2da edición. Wiley.USA. 1976.
6. **Pope, M.T.** "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag. New York. 1983.
7. **Livage, J., M.H.** "A predictive model for inorganic polymerization reactions, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*", Eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich. New York, pp 183-208. 1986.
8. **Zenitagoya, B.Y.**, "Síntesis de soles de Hierro (III) vía el proceso sol-gel para la fabricación de películas delgadas electrocrómicas de óxido de hierro". Tesis de Licenciatura. UNI. 2001
9. **Levine N.I.**, "Química Cuántica", 5ta edición. Prentice Hall. España. 2001.
10. **Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M., Palke, W.E.**, "Electronegativity: The density functional viewpoint", *J. Chem. Phys.*, 68(8), pp 3801-3807, 1978.
11. **Pierre, A. C.**, "Introduction to sol-gel processing", 1era edición, Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.
12. **Nakamoto, K.**, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4ta edición, John Wiley, New York, 1986.
13. **Kepert, D.L., Kyle, J.H.**, "Transient Intermediates in the Polymerisation of Tungstate", *J. Chem. Soc. Dalton Trans. II*, pp133-37, 1978.
14. **Alarcón, C.H.**, "Obtención del óxido de tungsteno vía el proceso Sol Gel" Tesis de Licenciatura .UNI 1998.
15. **Karlsson, J.**, "Static Light Scattering for molecular weight estimates in sol-gel solutions", Master Thesis, Royal Institute of Technology Stockholm and University of Uppsala, Sweden in co-operation with Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú. 1997.