

USO DE LOS ÓXIDOS, DEL HIDRÓXIDO Y DEL PERÓXIDO DEL TITANIO EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

Los óxidos del titanio pueden resultar interesantes a la hora de diversificar las prácticas de laboratorio que se emplean en las enseñanzas medias para el aprendizaje de muchos de los procesos básicos de esta ciencia. En particular las especies de Ti^{+3} presentan un bonito color violeta en disolución acuosa y precipitan formando mezclas complejas de óxidos de titanio más o menos hidratados, que se pueden usar para explicar la relación existente entre los equilibrios de precipitación y el pH. La formación del pigmento TiO_2 a partir de la oxidación del Ti^{+3} es fácil y muy interesante desde el punto de vista educativo. El TiO_2 de hecho es un compuesto muy utilizado en la química industrial, lo que justifica el interés para el alumnado. Por último, se presentan también reacciones algo más exóticas, como la que permite obtener el óxido de titanio (II) y el llamativo ácido peroxotitánico.

Palabras clave: Óxidos de titanio; Hidróxido de titanio (III); Ácido peroxotitánico.

ABSTRACT

Titanium oxides can be advantageously used for diversifying Middle School practices of laboratory that are usually utilized to teach basic principles of chemistry. In particular, Ti^{+3} species present a beautiful violet color in aqueous solution and precipitate in complex masses of titanium hydrated oxides, that can be used to explain the relation between precipitation equilibria and pH. The synthesis of TiO_2 pigment, using Ti^{+3} , it is easy and very interesting to convey the idea of the importance of redox reactions in Industrial Chemistry. Finally we show some less typical reactions, like that for getting titanium (II) oxide and peroxy titanous acid.

Key words: Titanium oxides; Titanium (III) hydroxide; Peroxy titanous acid.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El titanio es uno de los metales más conocidos de forma general por el alumnado y en este sentido es un buen elemento para estudiar las características de los metales de transición sin recurrir a los habituales hierro y cobre. Es cierto que su química es reducida, sobre todo si la comparamos con la del cromo o la del manganeso, pero tiene compuestos atractivos, como los derivados hidratados de sus óxidos, que tienen un color azul muy variable, yendo del azul eléctrico al azul oscuro, casi negro. Otra de las ventajas es su escasa toxicidad, algo prioritario si se desea que el alumnado lo maneje y pueda hacer experiencias directamente trabajando con el metal y sus derivados. Por lo

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

general los daños a la salud se producen al trabajar durante largas temporadas con derivados del titanio, algo semejante a lo que ocurre con otros metales, particularmente con el TiCl_4 . En lo que respecta a los óxidos, el TiO_2 puede provocar formas leves de enfermedad pulmonar crónica al ser respirado de forma continuada a lo largo de años, pero estaríamos ante situaciones de exposición extrema².

La especie dominante es el Ti^{+4} , sin embargo no es estable en medio acuoso, formando óxidos hidratados variados cuyos equilibrios son complejos e incoloros. No obstante el TiO_2 es el compuesto más habitual del metal con bastantes atribuciones en la industria, como veremos más adelante. El Ti^{+3} , con su característico color azul, púrpura o violeta (algo que depende en gran medida de la concentración en que se encuentre), es relativamente estable en disolución acuosa y permite realizar las experiencias más atractivas correspondientes al metal.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

Como es habitual en esta serie de artículos, parto del metal en su estado fundamental para después disolverlo y formar todos los óxidos, hidróxidos y acuocomplejos que son accesibles en un laboratorio de enseñanzas medias. Otras veces he partido del ácido sulfúrico para disolver al metal, pero en este caso se pasiva, permaneciendo aparentemente intacto a pesar de la temperatura a la que expongo la mezcla por medio de calentamiento con mechero de alcohol. En cambio, se disuelve bien en ácido clorhídrico, que ha sido el medio de disolución que he empleado para la mayor parte de las experiencias. Una vez disuelto se puede apreciar el color de los compuestos de Ti^{+3} y añadiendo base. En condiciones de ausencia de oxígeno se forma el $\text{Ti}(\text{OH})_3$ de color marrón, un hidróxido que como veremos es polémico. Si la adición de base se hace con oxígeno, entonces se forman derivados hidratados de óxidos mixtos tanto de titanio (III) como de titanio (IV), que presentan variados colores de la paleta del azul. Si se aumenta la presencia de bases hasta un pH cercano a 12 o superior, entonces el precipitado de óxidos mixtos hidratado se redissuelve por la formación de titanatos, como veremos. El precipitado correspondiente a los óxidos mixtos hidratados no es estable y lentamente se va convirtiendo en TiO_2 de color blanco e insoluble (la solubilidad del óxido de titanio (IV) depende curiosamente de su historia química). Basta separar el óxido por decantación y tostarlo a la llama para que se convierta en TiO_2 blanco y anhidro. A partir de este TiO_2 y de limaduras finas del titanio metálico mezcladas y calentadas a la llama de propano o butano, podemos obtener el TiO de color bronce, el único compuesto de Ti^{+2} que veremos. El TiO se puede obtener también a partir de la misma mezcla pero con un eficiente molturado mecánico, que evita trabajar a alta temperatura. Como bonita anécdota obtendré el ácido peroxotitanico, de color naranja intenso y que recuerda mucho a los análogos peroxo del cromo.

² Stelman, J.M. (2001). Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Madrid, España: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, sección 63.42.
<https://www.insst.es/documents/94886/161958/Sumario+del+Volumen+I.pdf/18ea3013-6f64-4997-88a1-0aadd719faac?t=1526457520818>

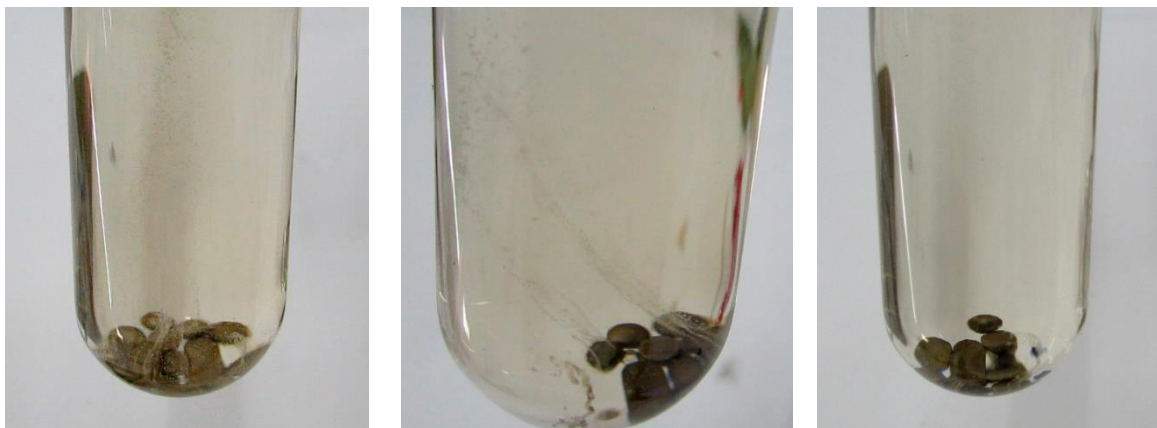
DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) DISOLUCIÓN EN MEDIO ÁCIDO DEL TITANIO

El titanio es un metal que se disuelve bien en ácidos concentrados, como el sulfúrico, pero que se vuelve estable y prácticamente inatacable si está recubierto por una capa de TiO_2 que protege al metal de la corrosión³. Este es el caso que tenemos, dado que compramos el titanio a un suministrador de Internet y la granalla que recibimos está recubierta de una fina capa de óxido que dota al metal gris de un aspecto bronceado⁴.



La mejor forma de resolver este problema es arañar o romper las lentejas de titanio para que el ácido sulfúrico las pueda atacar, dado que entonces será el titanio limpio del interior el que estará expuesto, o usar un ácido que provea a su vez de un ligando que arrastre del Ti^{+3} libre que es lo que ocurre con el HCl (ac.) donde se forman derivados con el cloro cuyo color en disolución acuosa es el mismo que el del catión $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Sin embargo, exponer directamente el titanio en presencia de óxido al ácido sulfúrico concentrado parece ser contraproducente, ya que tras un burbujeo inicial se pasiva y deja de disolverse como podemos ver en las imágenes.



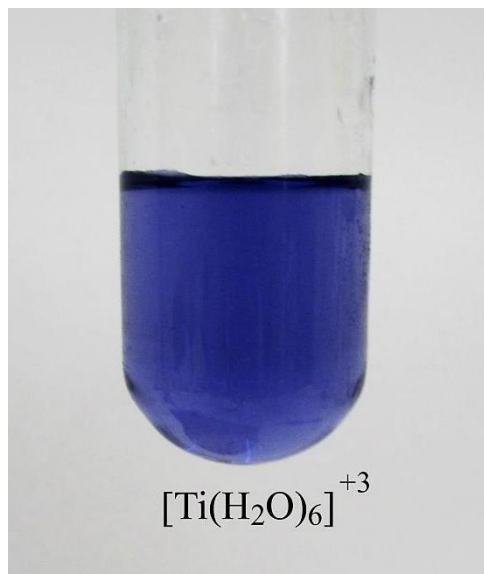
En cambio, con el ácido clorhídrico y sin necesidad de que esté concentrado, se disuelve con emisión continua de burbujas, coloreándose el medio de un tono violeta cada vez más nítido. Como se acelera el proceso calentando, es recomendable poner un trozo de plato poroso en el tubo para facilitar el burbujeo y que no suba de repente.

³ Devilliers, D., Dinh, M.T., Mahé, E., Krulic, D., Larabi, N., Fatouros, N. (2006). Behaviour of Titanium in Sulphuric Acid —Application to DSAs—. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9, 221-232, p.221.

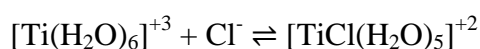
<https://www.yumpu.com/en/document/read/15351418/behaviour-of-titanium-in-sulphuric-acid-application-to-dsas->

⁴ Un color que se correspondería con el del TiO como veremos más tarde.

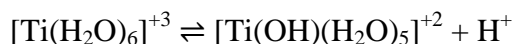
Al disolver Ti metálico en ácido clorhídrico importa la concentración del ácido para ver el catión dominante, dado que las especies posibles son muy variadas, con entrada o no del cloro en la esfera de coordinación del titanio, lo que da la posibilidad de que aparezcan interesantes isómeros al considerar las sales. Así si la concentración es alta tenemos que el complejo predominante es $[\text{TiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ con un cloro en la esfera de coordinación, sustituyendo a una molécula de agua, mientras que a concentraciones diluidas del Ti^{+3} la especie dominante $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, ambas de color azul o violeta⁵.



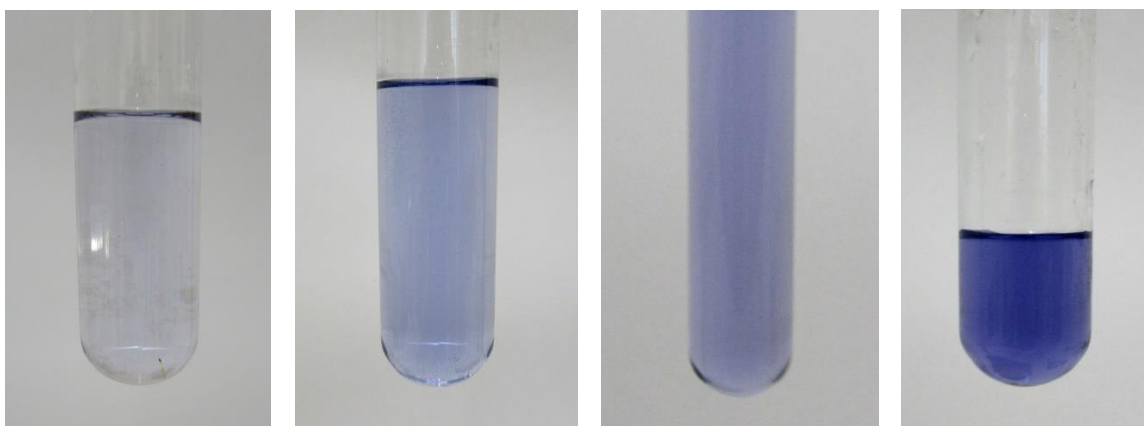
En este sentido, como he usado ácido clorhídrico con una concentración intermedia, tendremos una combinación de especies con cloro y sin cloro en el complejo catiónico. Los intercambios de una molécula de agua con el cloruro serán habituales a medida que el pH se acidifique, generando equilibrios del tipo indicado más abajo, aunque la aparición de especies con más átomos de cloro coordinados al metal también se darán con concentraciones altas de ácido clorhídrico.



En ácido diluido la especie $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ puede llegar a hidrolizar al agua en equilibrios del tipo⁶:



De cualquier forma, la existencia del ligando Cl^- facilita enormemente la disolución del metal, incluso con la capa de oxidación superficial. Sin ni siquiera calentar se produce la disolución que se oscurece visiblemente al pasar el tiempo.



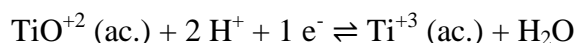
⁵ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa, p. 848.

⁶ Ibídem, p. 848.

B) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE TITANIO (III)

A medida que se añade una base y sube el pH de la disolución, tenemos la posibilidad de ver el elusivo $\text{Ti}(\text{OH})_3$, que se presenta como un precipitado de color marrón claro⁷ que se oscurece, primero a gris y después a un color azul casi negro, debido a la oxidación paulatina del Ti^{+3} a Ti^{+4} (en cualquiera de sus especies estables), produciendo el óxido mixto correspondiente que veremos en el siguiente apartado.

Según el trabajo de J.F. Aston, que estoy usando como referencia, y siendo consciente de que las especies propuestas no son definitivas, parece que hay un equilibrio⁸ mediado por el pH entre el Ti^{+3} y el Ti^{+4} en su especie predominante, el titanilo TiO^{+2} , por el que el Ti^{+3} se oxida a Ti^{+4} por el oxígeno atmosférico disuelto en la disolución. No obstante, en medios muy ácidos, el proceso se ralentiza y la especie trivalente es bastante estable.



Si eliminamos todo el oxígeno del medio reactivo, es posible aumentar el pH y obtener el hidróxido de titanio (III) de color marrón sin que aparezcan ni los llamativos tonos azul oscuro del óxido mixto ni el blanco del óxido de titanio (IV). Para ello desoxigeno un tubo de ensayo, donde he disuelto tres puntas de espátula de NaOH en agua destilada, calentando y esperando a que burbujee un buen rato, colocando un trozo de algodón a modo de tapón poroso. He puesto un trozo de plato poroso por seguridad. El vapor de agua que se genera arrastra todo el oxígeno del tubo, así como el que estaba disuelto en la disolución básica, por lo que podemos añadir (con cuidado) la disolución ácida del Ti^{+3} usando para ello una pipeta Pasteur.

En el tubo de ensayo de partida tenemos titanio (III) porque podemos ver claramente el color azul, violeta o púrpura de la disolución, y en el tubo de recepción donde tenemos la disolución básica, no hay oxígeno que pueda oxidar el Ti^{+3} a Ti^{+4} por lo que la especie trivalente formará el hidróxido con los grupos hidroxilos existentes en el medio. Como la cantidad que se va a añadir es mínima, de hecho se adiciona mediante pipeta Pasteur cuyo extremo se introducirá en la disolución de sosa, el hidróxido que se forme será mayoritariamente $\text{Ti}(\text{OH})_3$ y habrá de tener un color pardo, como podemos comprobar en las siguientes imágenes.

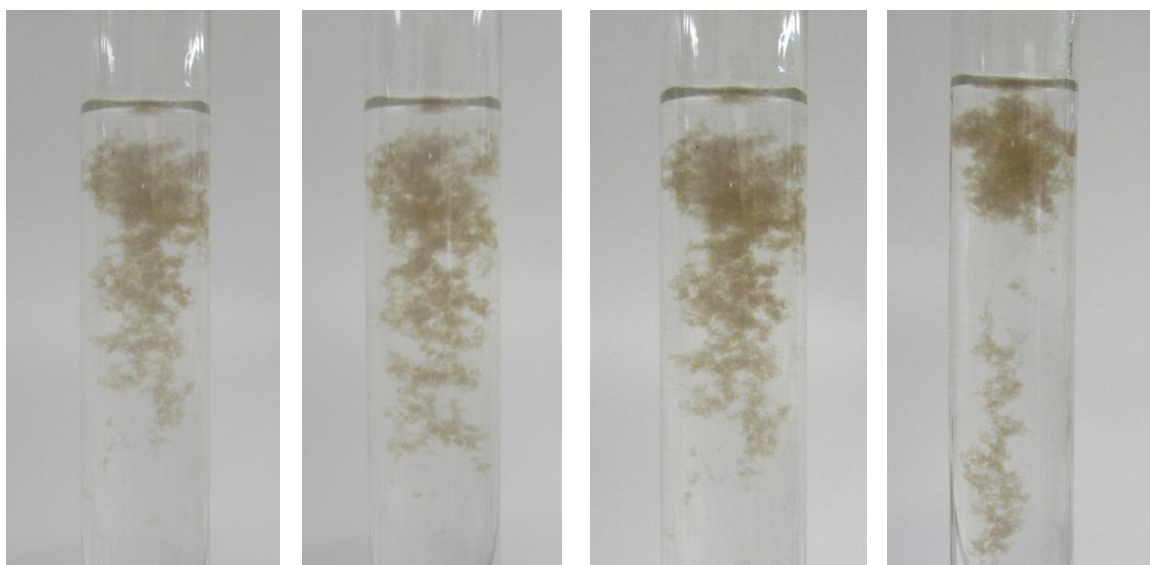


⁷ Aston, J.F. (1973). Some aspects of the solution chemistry of Titanium (III). Universidad de Tasmania, 1973, p. ii (del Abstract).

<https://core.ac.uk/download/pdf/33329962.pdf>

⁸ *Ibidem*, pp. ii e iii.

Aquí podemos ver la serie de imágenes con el $\text{Ti}(\text{OH})_3$ que queda en suspensión:



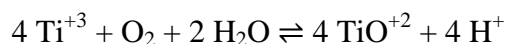
En esta imagen tan bonita se ven incluso las burbujas sobre el plato poroso creando la ilusión de un atardecer con nubes y montaña. El tono ocre del hidróxido se aprecia perfectamente tanto en vivo como en la fotografía.



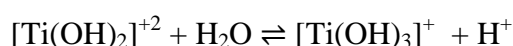
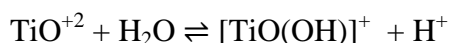
C) APARICIÓN DEL ÓXIDO MIXTO HIDRATADO

Si a la disolución de titanio metálico en medio ácido le añadimos una base para que el pH suba, comienzan a formarse derivados del Ti^{+3} como el $[Ti(OH)(H_2O)_5]^{+2}$ hasta que aparece un precipitado, cuya naturaleza química es difícil de analizar, pero que parece corresponderse con un óxido mixto hidratado que queda en forma de coloide, muy afectado por el pH pero también por el H_2 que se desprende de la propia reacción de disolución del Ti sólido que pueda quedar en el fondo del tubo, y que contribuye a que el Ti^{+4} (en cualquiera de sus formas estables) pase a Ti^{+3} .

Hay que tener en cuenta que el O_2 en disolución oxida el Ti^{+3} a Ti^{+4} que, al no poder existir en agua, por tener una relación carga-radio demasiado alta, forma especies del tipo TiO^{+2} o $[Ti(OH)_2]^{+2}$ en medio ácido, que son incoloras y pasan desapercibidas. La reacción global, suponiendo la existencia del titanilo, sería:



Al aumentar el pH ambas hidrolizan el agua en equilibrios del tipo⁹:



Son especies con Ti^{+4} que por ahora no se han confirmado de forma general pero que probablemente existan en disolución acuosa desde el principio, salvo que usemos granalla de zinc para reducir todo el titanio a Ti^{+3} (considerando que reaccionará también con el H^+).

Al añadir por tanto una base habrá muchas especies catiónicas tanto de Ti^{+4} como de Ti^{+3} susceptibles de reaccionar y precipitar en sus más variadas formas, incluso de manera simultánea, que es lo que parece, formando equilibrios que interfieren unos con otros. De cualquier forma hay tres especies básicas que quedan en suspensión, bajo la forma de geles más o menos gelatinosos, y que se diferencian bastante bien a través del color¹⁰. Así tendremos el TiO_2 hidratado, que se aprecia en forma de coloides blancos que se solubilizan parcialmente en forma de titanatos al aumentar mucho el pH, el hidróxido de titanio hidratado, que presentaría un aspecto marrón y cuya existencia real es polémica¹¹ tal y como ya he señalado en el apartado anterior, y por último, el resultado de la precipitación simultánea de ambas especie en forma de un óxido mixto hidratado, de color azul, cuya estructura real es difícil de establecer.

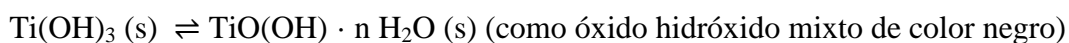
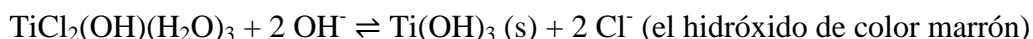
Para aumentar la complejidad del estudio, la presencia de dímeros o especies polinucleares con enlaces Ti-Ti es algo habitual en estos pH de transición, en general como paso previo a la posterior maduración de los geles y la pérdida paulatina de agua.

⁹ Cotton, F.A., op.cit. p.841.

¹⁰ Aston, J.F., op.cit. pp. 38 y ss.

¹¹ No obstante J.F. Aston en su tesis la acepta de forma efectiva.

En medio acuoso, con ácido clorhídrico como disolvente principal, los equilibrios implicados parecen ser¹²:



Estos coloides compartirían espacio con el $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de color blanco, generando por tanto especies del tipo Ti_xO_y hidratadas, con Ti^{+3} y Ti^{+4} , que permiten hablar del Ti_2O_3 como óxido mixto bertólido, algo habitual para otros elementos de transición como el hierro. Además el Ti_2O_3 que se obtiene en estado sólido por reducción¹³ con H_2 del TiO_2 a 1000°C , en ausencia de oxígeno, es de color azul oscuro, casi negro, lo que hace pensar que son el mismo compuesto, uno hidratado y el otro sin hidratar. Es lógico que en el retículo del TiO_2 se reduzca (no estequiométricamente) solo una parte de los Ti^{+4} a Ti^{+3} , generando una estructura que, si bien ordenada, es muy semejante a la del coloide mixto¹⁴. En el libro de Cotton y Wilkinson se repara particularmente en el hecho de que la adición de una base a disoluciones con Ti^{+3} genera precipitados púrpuras del óxido hidratado.

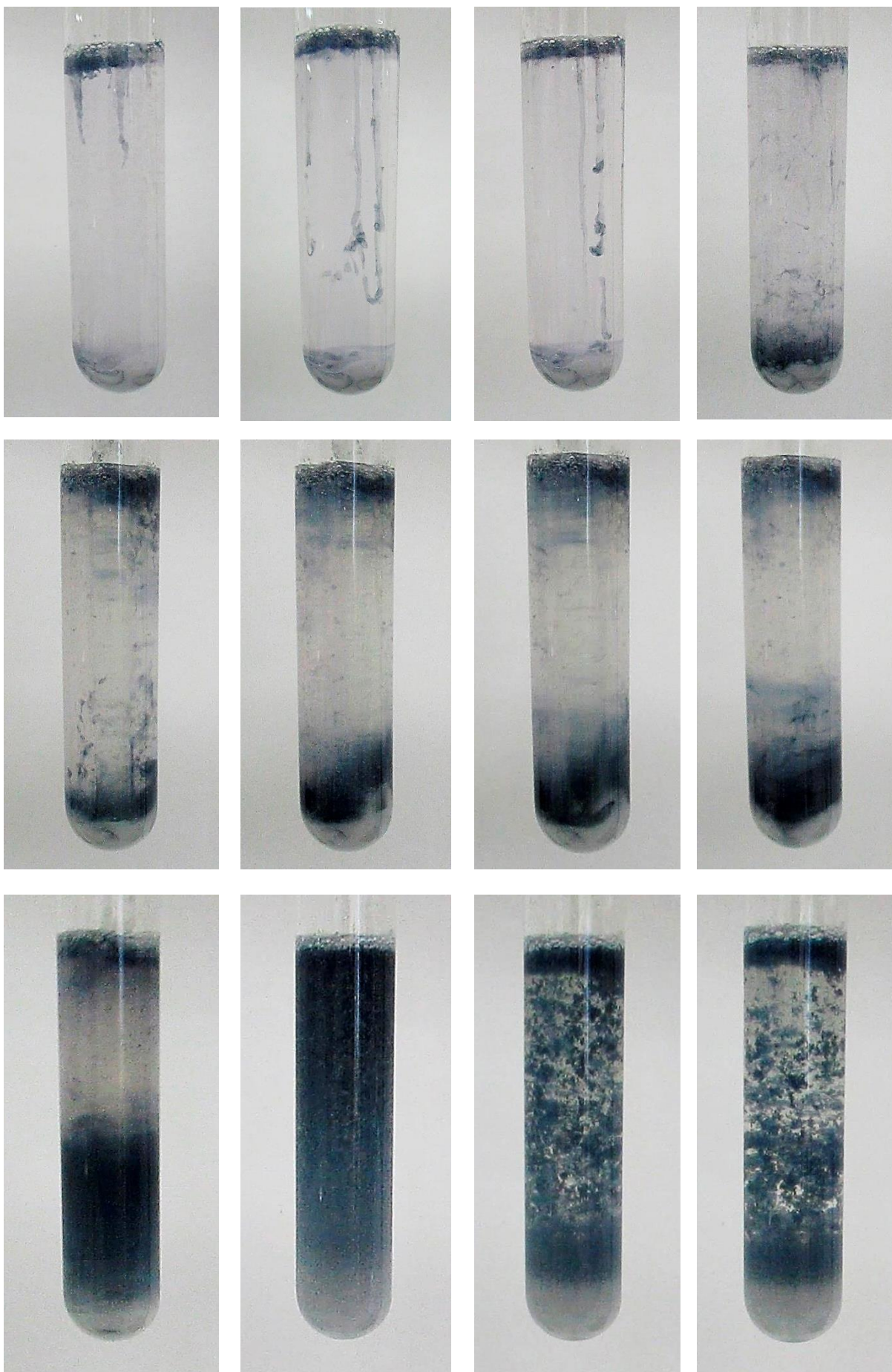
Yo he partido de la disolución original de Ti^{+3} donde hay especies de Ti^{+4} por la presencia del O_2 en el líquido. Para apreciar bien las diferencias he usado un vidrio de reloj en cuyo centro he colocado unas bolitas de sosa, añadiendo un poco de disolución de titanio. Se aprecia que en la zona de contacto, precisamente donde el pH es más alto, se forma el cerco azul correspondiente a este óxido mixto.

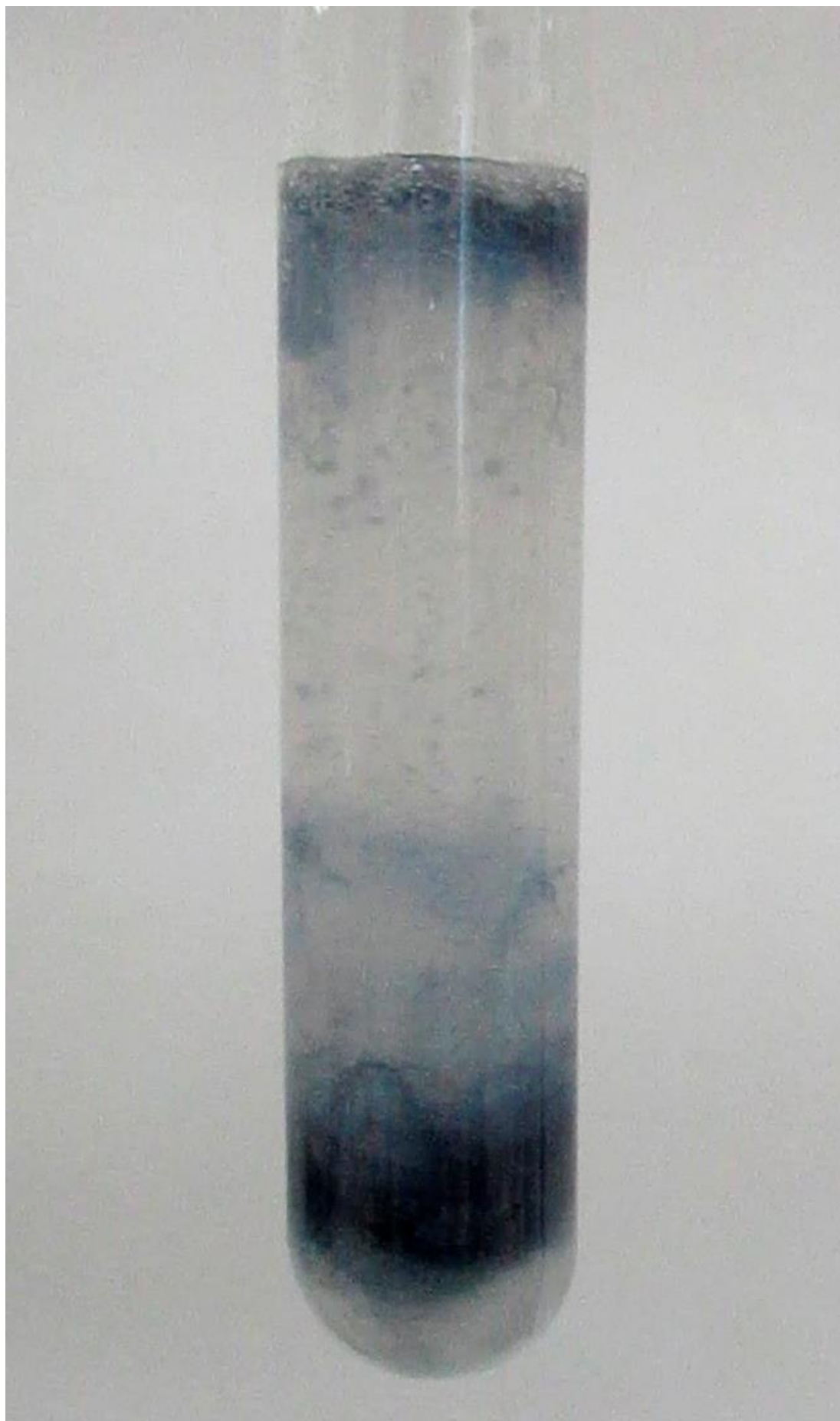


Sin embargo, lo más adecuado es ver una serie completa de adiciones de sosa en el tubo de ensayo, donde se puede apreciar que hay cambios importantes en el color del precipitado, intensificándose el color azul hasta convertirse prácticamente en negro a medida que se mueve la disolución con una varilla, al tiempo que disminuye esa tonalidad si se deja evolucionar sin tocarla. Parece que la evolución normal provoca la paulatina oxidación de las especies de titanio trivalente con el oxígeno del aire, formándose TiO_2 fuertemente hidratado, que es de color blanco, y que va depositándose en el fondo del tubo con el tiempo. En gran parte del proceso hay una tonalidad grisácea o celeste que probablemente se debe a la combinación del azul y el blanco a favor del primero, con pequeñísimas partículas de color el segundo. La serie de fotografías correspondientes a la formación del óxido mixto permite apreciar el fenómeno.

¹² Aston, J.F., op.cit. pp. 37-38.

¹³ Cotton, F.A., op.cit. p. 847.







D) FORMACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

El TiO_2 es el principal compuesto de titanio y el que más utilidades tiene, de ahí que sea una sustancia de gran interés tanto industrial como social¹⁵. Se emplea de forma habitual como pigmento blanco en pinturas, dado que tiene un color blanco homogéneo, de gran opacidad y estabilidad, que hace que no pierda blancura a pesar de la exposición al sol. Se añade igualmente como blanqueante al papel. Se utiliza a su vez en plásticos y adhesivos, protegiendo las propiedades mecánicas de estos, al evitar que se deterioren por la exposición solar. Esa capacidad de protección frente a la radiación se aprovecha también a la hora de cubrir o envolver alimentos y productos farmacéuticos, dado que en principio es inerte, aunque últimamente haya cierta polémica por ser clasificado como potencialmente cancerígeno¹⁶. También se usa en la elaboración de dentífricos, para dar la apariencia de blanqueante y en cosméticos, gracias a que permite usar menos cantidad de maquillaje al servir de fondo opaco, e igualmente en protectores solares donde nos recuerda al ZnO , que realiza la misma función.

La sencilla reacción de la que nos aprovecharemos para obtener el TiO_2 es la de oxidación del compuesto en medio básico por medio del oxígeno del aire. En este sentido basta dejar la masa precipitada del óxido mixto anterior, de color azul intenso, y esperar a que el oxígeno del aire vaya convirtiendo en Ti^{+4} todo el Ti^{+3} que forma parte del precipitado o que aún permanece en disolución. El TiO_2 hidratado precipitará en forma de masa blanca, aunque es cierto que parte puede quedar en el líquido, dependiendo de la historia química y térmica del óxido¹⁷, por lo que un óxido tostado al aire libre, será insoluble. Igualmente hay que considerar que si el pH sube demasiado se

¹⁵ He obtenido los datos de la página: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/dioxido-de-titanio/>

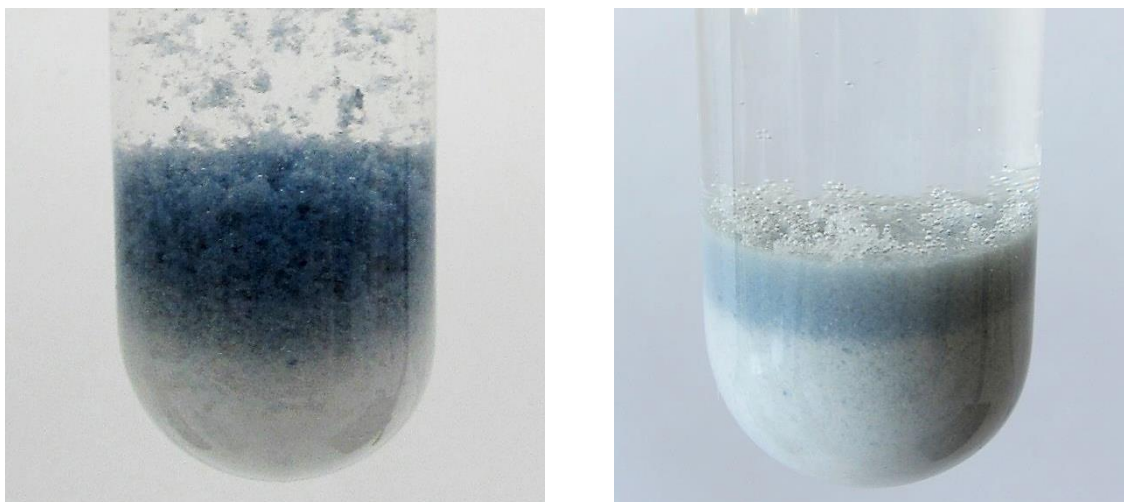
Cf. Orna, M.V. (2022). March of the pigments. Croydon, Reino Unido: Royal Society of Chemistry, p.378.

¹⁶ Stellman, J.M. op,cit. sección 63.42.

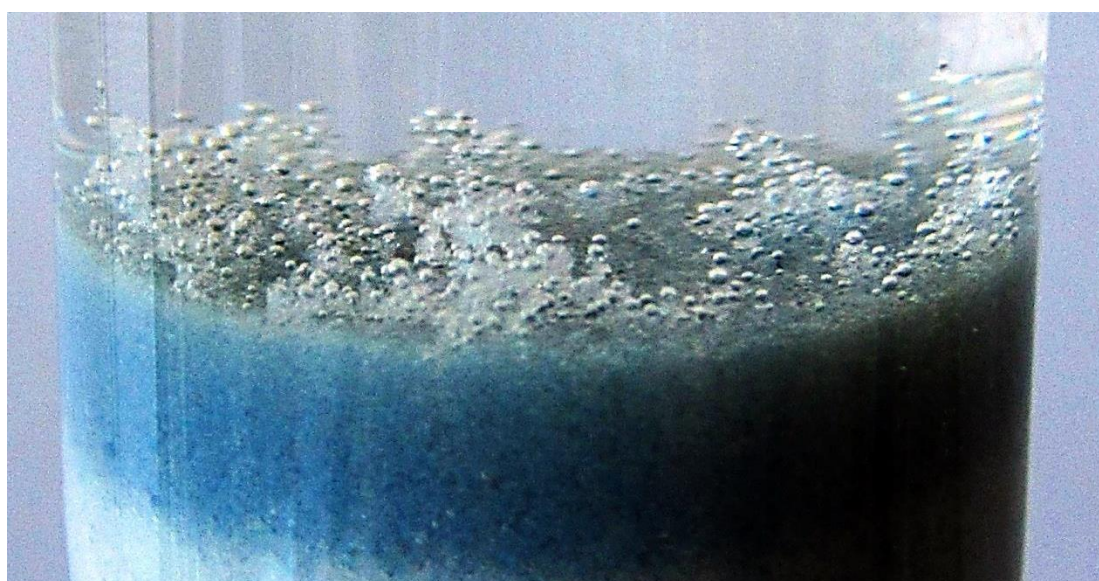
¹⁷ Cotton, F.A., op.cit. p. 840.

redissuelve parcialmente para formar titanatos del tipo $[\text{TiO}_3]^{+2}$ y $[\text{Ti}_2\text{O}_5]^{+2}$ que se pueden cristalizar en forma de sales¹⁸. Este proceso de redisolución lo podemos ver en el laboratorio, pues a medida que aumenta el pH, al continuar añadiendo sosa y agitar con la varilla, el precipitado disminuye sustancialmente de cantidad (al menos a ojo).

De cualquier forma lo que me interesa en este artículo es obtener el TiO_2 por lo que lo dejo madurar hasta que poco a poco el color azul intenso desaparece, quedando un tono celeste en la parte superior del precipitado donde aún pueden encontrarse algunos cationes de Ti^{+3} . Vemos imágenes del proceso:



Al ir añadiendo NaOH sobre la disolución ácida del Ti^{+3} , el tubo se calienta hasta que llega a quemar, por lo que hay que tener particular cuidado. Es posible que al aumentar la temperatura, el gas que había en disolución, como el O_2 , disminuya su solubilidad. Esto se aprecia sobre la franja del compuesto mixto de color celeste, en cuya imagen he acentuado el contraste y los colores artificialmente para que se aprecie.



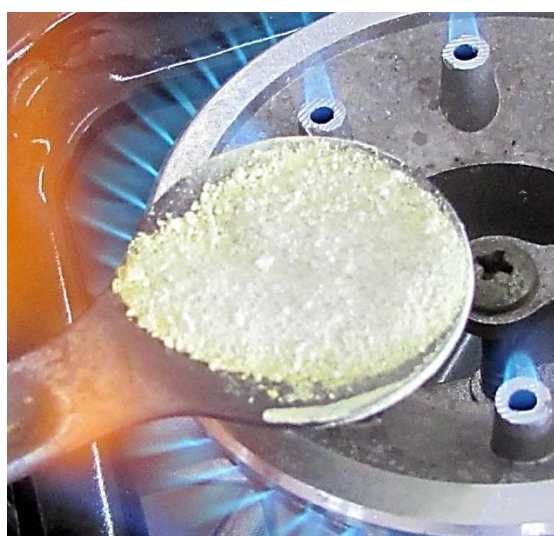
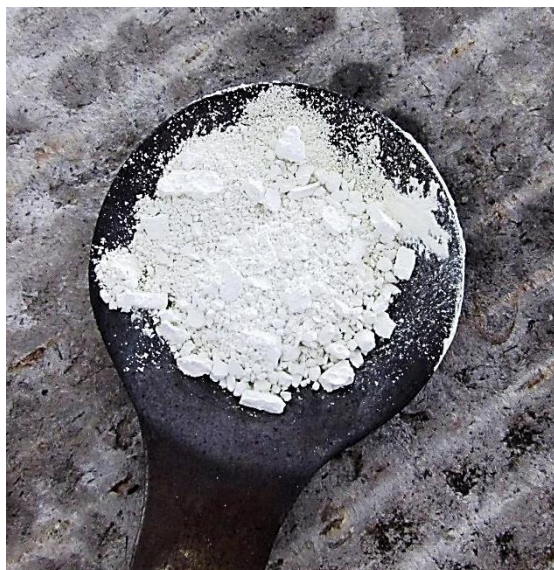
¹⁸ *Ibidem*, p. 840.

A partir de ahí he dejado que la tonalidad celeste y las burbujas desaparecieran, quedando una masa blanca de $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que hay que separar y tostar. Hubiera podido separar usando un embudo de filtración, pero he preferido separar por decantación y echar la sustancia blancuzca en la espátula que habitualmente uso para calcinar a aire los óxidos de los diferentes metales, susceptibles de alcanzar así un mayor grado de oxidación o, como en este caso, para tostarlo hasta que quede anhidro.

En estos casos conviene empezar calentando a través de la rejilla de amianto para que el calor no sea excesivo y el agua no hierva, lanzando fuera de la cazoleta el producto. En el proceso de secado puede verse cómo se forman pompas por el agua retenida que se está evaporando, en todo momento hay que cuidar que esas pompas no estallen, retirando entonces la espátula del amianto para volverla a poner unos segundos más tarde, como vemos en las imágenes.

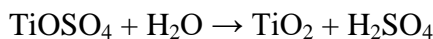


El TiO_2 obtenido puede a su vez tostarse hasta que, al igual que ocurría con el ZnO , se colorea de amarillo al aumentar su temperatura. No obstante, y siendo sincero, la primera vez que calenté el compuesto recién obtenido me sorprendió que no amarilleara. Se me había olvidado que en disolución quedaba NaOH que es igualmente de color blanco y en una cantidad mayor que el propio TiO_2 , por lo que difícilmente se hubiera podido apreciar el color amarillo. Si una vez seco se echa un poco de agua destilada, el NaOH se disuelve, quedando una pequeña cantidad de TiO_2 que esta vez sí es lo suficientemente puro como para colorearse de amarillo. El color amarillo del TiO_2 a alta temperatura se produce por la pérdida progresiva de oxígeno en el retículo del cristal. Lo interesante es que un calentamiento eficiente, con pérdida no estequiométrica progresiva de átomos de oxígeno, provoca que el color del TiO_{2-x} pase del amarillo al amarillo pálido, al gris plateado, al gris azulado y finalmente a un negro azulado¹⁹. En estas cuatro fotografías puede apreciarse el cambio de color hasta el amarillo limón.



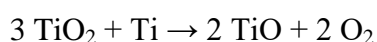
¹⁹ Straumanis, M.E., Ejima, T., James, W.J. (1961). The TiO_2 Phase Explored by the Lattice Constant and Density Method. *Acta Crystallographica*, 14, 493-497, p. 495.

El TiO_2 como pigmento blanco, se utiliza en la industria al tener unas excepcionales propiedades de estabilidad y saturación, empleándose a gran escala en la pintura blanca. Se obtiene a partir de la anatasa y el rutilo siguiendo las reacciones²⁰:



E) FORMACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO (II)

El óxido de titanio (II) es una sustancia de color dorado o amarillo dorado²¹, que puede llegar a ser verde oscuro²² según el tamaño de partícula y el método empleado para obtenerla. Como ya he indicado en el apartado anterior, al analizar brevemente los cambios de color asociados al calentamiento del TiO_2 a diferentes temperaturas, la relación entre el número de oxígenos y el número de átomos de titanio disminuye de forma no estequiométrica. De la misma manera que la obtención del TiO presenta esta complicación añadida, al tener un carácter bertólido, por lo que la relación 1:1 del compuesto es una referencia genérica para representar proporciones²³ que van desde el $\text{TiO}_{0,7}$ hasta el $\text{TiO}_{1,3}$. En esa misma referencia tenemos una propuesta de síntesis por la que se obtiene TiO a través de la reacción en estado sólido entre el TiO_2 y el metal Ti puro en polvo, a la temperatura de 1770K, llevada a cabo a vacío y con molturado intermedio cada 20 horas.



El TiO se oxida fácilmente a medida que sube la temperatura y hay oxígeno ambiental disponible²⁴ de ahí que la reacción anterior se lleve a cabo a vacío. La idea de mezclar ambas sustancias en polvo y calentarlas a la llama de gas, cubriendo la mezcla para que no le llegue el oxígeno, en vez de hacerlo a vacío, es interesante aunque ineficiente. Lo he probado, pero tras calentar durante un par de horas, no he apreciado un cambio real en el color de la mezcla, aunque soy consciente de que el tiempo durante el que he calentado la mezcla es insuficiente. En este sentido no es una reacción válida para un aula de bachillerato, a pesar de que un bertólido es siempre de interés

²⁰ The Chemours Company. (2018). Polymers, Light and the Science of TiO_2 . Publicación digital, p.14. En esta referencia hay un interesantísimo análisis de cómo el pigmento interfiere con la luz, explicando así las magníficas propiedades del material para reflejar la luz blanca con escasa distorsión. <https://www.tipure.com/en/-/media/files/tipure/legacy/polymers-light-science-tio2.pdf?rev=8bfc0b97d79e45b8be89aad8bbef6dfa>

²¹ Brown, R.A. (2000). The Combustion of Titanium Powder in Air and iron Oxide. Tesis doctoral en la Universidad de Nottingham, p. 38. <https://eprints.nottingham.ac.uk/28106/1/326602.pdf>

²² National Center for Biotechnology Information. (2023). PubChem Compound Summary for CID 61685, Titanium(II) oxide. Retrieved February 25, 2023 from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Titanium_II_-oxide.

²³ Neuvonen, J. (2019). TiO . Para la Universidad de Aalto. Artículo online. Acceso el 25/02/2023: <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/TiO>

²⁴ Wenwen Peng, Weidong Zeng, Yaowu Zhang, Chunling Shi, Biao Quan, and Jianding Wu. (2013). The Effect of Colored Titanium Oxides on the Color Change on the Surface of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 2588-2593, p. 2591. https://accessapps.amdi.usm.my/reqba_uploads/article/s11665-013-0573-4.pdf

académico a la hora de compararlo con uno estequiométrico. Algunas de las imágenes que he obtenido partiendo de 2,95 g de TiO_2 y de 0,56 g de Ti, en una relación 3:1 (TiO_2 :Ti), son interesantes precisamente por el cambio de color del TiO_2 que ofrecen, que se vuelve amarillo a medida que va perdiendo oxígeno. Para hacer las fotografías he retirado el cobre metálico²⁵ que he usado para que no entre oxígeno y que he sujetado por medio de papel de aluminio (que no estaba en contacto directo con el fuego).



Uno de los problemas más habituales, cuando queremos representar fielmente las imágenes por medio de fotografías se produce cuando el color de la imagen tomada no se corresponde con el que se percibe directamente a través de los ojos en el laboratorio. Sin embargo, no es el caso que tenemos aquí. Hay una diferencia real entre el color blanco del TiO_2 en las fotografías 2 y 3 (en esta tercera tenemos la mezcla), respecto a la 4, que ya se ha expuesto a la llama de gas. El color del TiO_2 de la mezcla se ha vuelto más blanco, probablemente porque las partículas de TiO_2 se han fragmentado y han disminuido su tamaño al quedar expuestas a la alta temperatura. El

²⁵ El cobre metálico no era sino otra espátula de cazoleta que encaja muy bien sobre la otra.

tamaño medio de las partículas está directamente relacionado con el tipo de color blanco que exhibe el pigmento, lo que resulta uno de los principales quebraderos de cabeza para quienes buscan un pigmento de color blanco estable y que no amarillee con el paso del tiempo²⁶.

Al continuar calentando la muestra dificultando la entrada de aire por el cubre, tenemos un cambio de color del TiO_2 que amarillea ostensiblemente, quizás enmascarando el cambio de color que se debe de producir en el titanio, aunque sea como consecuencia de un fenómeno de oxidación superficial, como explicaré en la siguiente sección. En la imagen está el cubre y la espátula con la mezcla.



Una vez que ha pasado media hora he dejado enfriar la mezcla y la he vuelto a molturar para volver a someterla al fuego. En total he calentado la mezcla de óxido y titanio a la llama de butano durante unas dos horas. El cambio no muestra el característico tono dorado del TiO que aparece cuando se calienta el metal puro al aire libre, generando TiO_{2-x} en las que el déficit de oxígeno aumenta con el tiempo de exposición y la temperatura. De cualquier forma, bastaría con mantener la llama a lo largo de muchas más horas, en ausencia de O_2 , para que fuese evidente, ya que hay que tener en cuenta que no es un compuesto definido.



²⁶ The Chemours Company. (2018). Op.cit, p.5.

Otra forma interesante de sintetizar el TiO consiste en mezclar mecánicamente en un molino Ti y TiO₂ en proporciones 1:1 durante un tiempo²⁷ (el protocolo del artículo referido lo hace para 0,5, 1 y 2 horas). La repetición de este ensayo en el laboratorio resulta inviable porque carecemos de un molino que pueda ser eficiente, aunque la idea peregrina de emplear una pequeña cápsula con la mezcla y bolas de acero (como los del rodamiento de bolas de un cojinete) atada a los radios de una bicicleta o dentro del tapacubos de un coche me ha resultado simpática, pero poco aplicable para nuestro alumnado.

F) OXIDACIÓN SUPERFICIAL DE TITANIO CON LA TEMPERATURA

Una de las propiedades más llamativas y empleadas del titanio metálico es el cambio de color superficial que se produce según sea la temperatura que ha alcanzado al ser calentado al aire por una llama. El proceso presenta una regularidad y una diferenciación térmica tan bien conocida que se ha propuesto incluso para establecer la temperatura alcanzada en un incendio según el color remanente sobre la superficie de una lámina de titanio²⁸. El proceso de oxidación se produce paulatinamente y el oxígeno se incorpora de forma creciente de modo que los diferentes colores se relacionan con los distintos óxidos de titanio, dominantes en la superficie del titanio según el rango de temperaturas. Así el color gris plateado inicial se corresponde con el Ti metálico, el color amarillo dorado con el TiO, el color azul con el Ti₂O₃ y el blanco con el TiO₂²⁹. Los rangos de temperatura se sitúan en torno a los 300°C para el TiO amarillo, 400°C para el color azul-púrpura probablemente mezclas del TiO y el Ti₂O₃, unos 500°C para el color azul del Ti₂O₃, entre 600 y 800°C para el gris y los 900-1000°C para el color blanco del TiO₂³⁰. El color verde³¹ que se puede conseguir afinando la temperatura se produce por la coexistencia de especies TiO y Ti₂O₃ en el rango de 600 a 700°C, de modo que el color dorado del primero se mezcla con el azul del segundo, interpretándose a la vista como verde. Los posibles solapamientos entre colores se deben a la pureza del titanio de partida, a la profundidad que alcanza la capa desde la superficie del metal y al tamaño de partícula (en el caso de partir de polvo de titanio), aunque en los experimentos llevados a cabo en nuestro laboratorio se aprecian perfectamente las tres variedades TiO, Ti₂O₃ y TiO₂. Como ya hemos visto, a alta temperatura, el TiO₂ puede perder átomos de oxígeno y colorearse de amarillo e incluso negro, que parece conllevar reducciones de Ti⁺⁴ a Ti⁺³ en átomos de titanio que provocan desórdenes estructurales en la celda unidad³². Debido a que el calor de la

²⁷ Veljkovic, I., Poleti, D., Zdujic, M., Karanovic, L., Jovalekic, Č. (2008). Mechanochemical synthesis of nanocrystalline titanium monoxide. *Materials Letters*, 62, (17-18), 2769-2771.

²⁸ Sang-Rak, S., Dong-woo, R. (2020). A Method for Instant Estimation of the Temperature Experienced by Fire-Damaged Reinforced Concrete Structures Using Titanium. *Materials*, 13 (8), 1993. <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/8/1993>

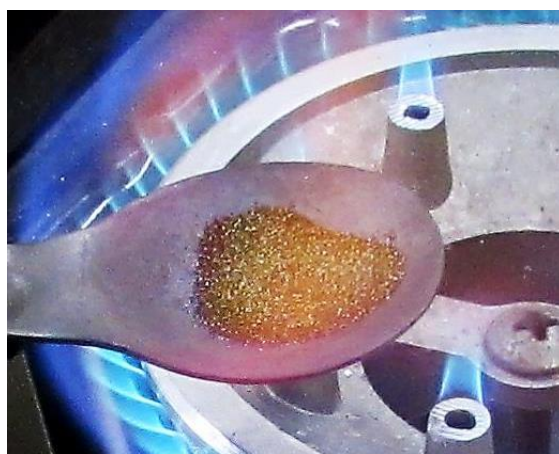
²⁹ Wenwen Peng, op.cit. p. 2588.

³⁰ Sang-Rak, S. op.cit. p.3.

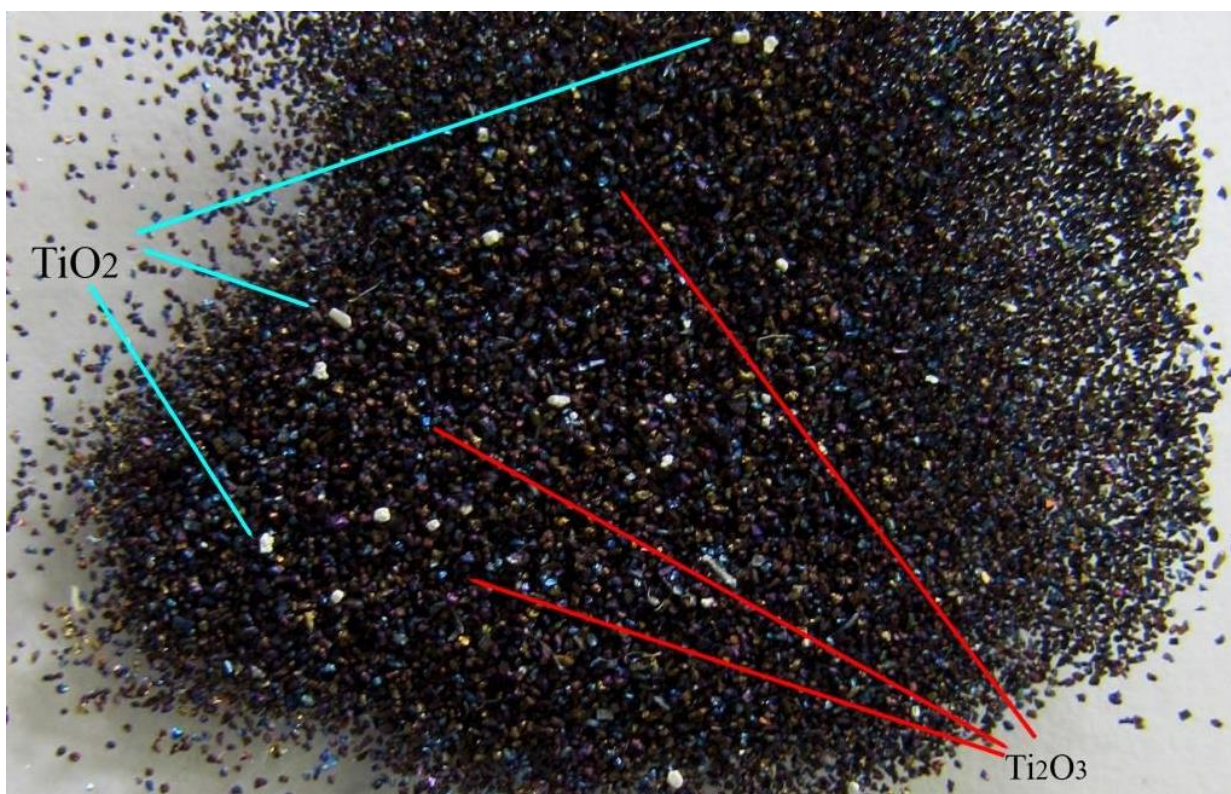
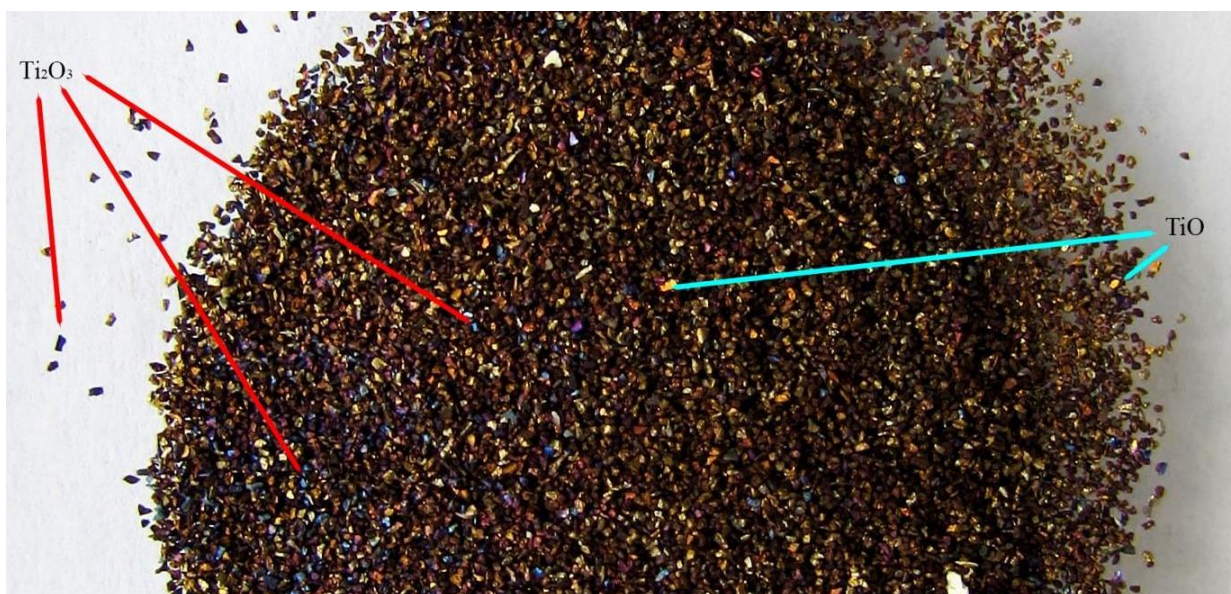
³¹ Wenwen Peng, op.cit. p. 2588.

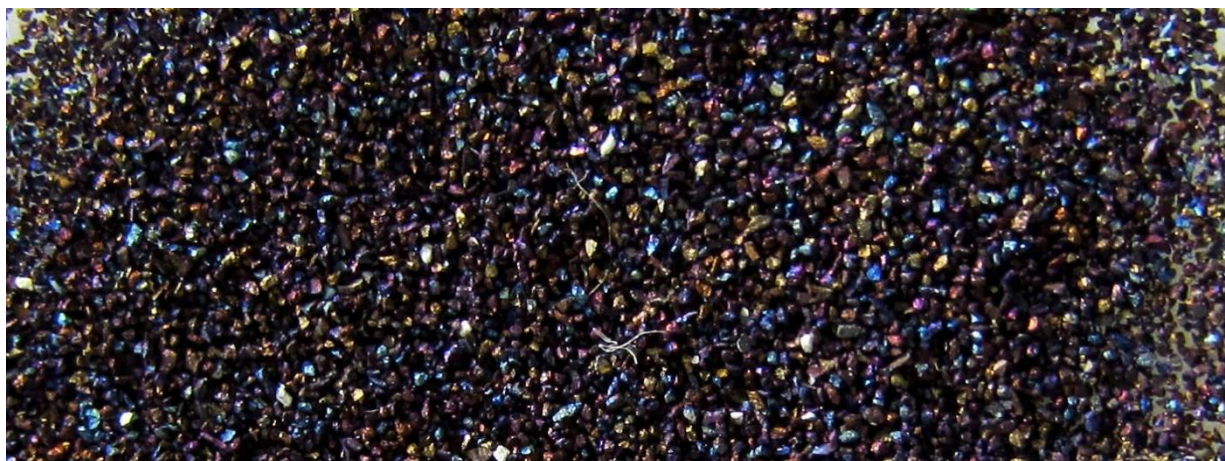
³² Andronic, L., Enesca, A. (2020). Black TiO₂. Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications. *Front. Chem.* 17 (8). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.565489/full>

llama de butano no es homogéneo, al someter el polvo de titanio a la llama, los diferentes gránulos del metal se colorean de forma distinta, según la temperatura alcanzada en cada punto. En este sentido, resulta muy interesante escudriñar el conjunto y ver dónde aparecen los diferentes óxidos del titanio en distinto estado de oxidación (Ti^{+2} , Ti^{+3} y Ti^{+4}). En las imágenes podemos apreciarlo con detalle.



En las dos imágenes que siguen, obtenidas a diferentes temperaturas, se ve cuáles son las especies dominantes. La primera está hecha a una temperatura de entre 300 y 500°C, mientras que en la segunda imagen el titanio fue sometido a temperaturas por encima de los 600°C. En la primera imagen la mayor parte de los gránulos de Ti metálico están recubiertos por TiO de color dorado, mientras que los recubrimientos azules del Ti₂O₃ son minoritarios. En cambio en la segunda imagen, los recubrimientos de color blanco destacan sobre la mayor parte de los cristales de titanio, recubiertos del Ti₂O₃ de color azul.

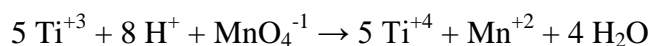




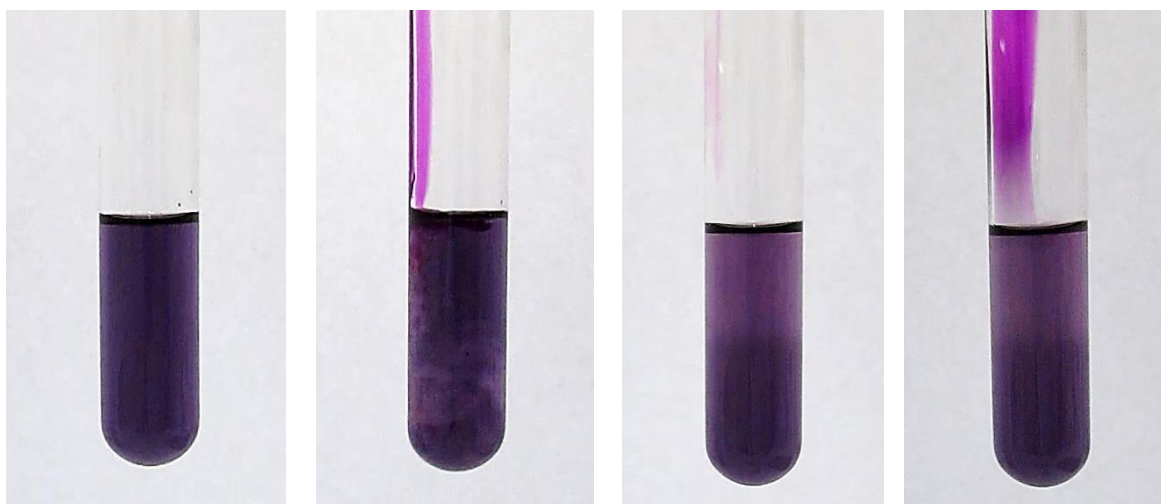
G) REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN ENTRE Ti (III) Y Ti (IV)

Como el Ti (III) en disolución tiene un color azul y el Ti (IV) es incoloro, en sus diferentes especies del tipo TiO^{+2} o $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{+2}$, podemos constatar los cambios visualmente por medio de reacciones rédox. Es una forma más de que nuestro alumnado interprete el cambio químico de una forma inequívoca.

Para oxidar el Ti^{+3} he añadido un poco de KMnO_4 disuelto en agua destilada. De esta manera la especie Ti^{+3} se oxida a Ti^{+4} mientras que el MnO_4^{-1} pasa a Mn^{+2} . La especie Ti^{+4} posiblemente se encuentre como $\text{Ti}(\text{OH})^{+3}$ o TiO^{+2} , aunque sus equilibrios no se conocen bien³³. La reacción de oxidación considerando la especie de Ti^{+4} es³⁴:

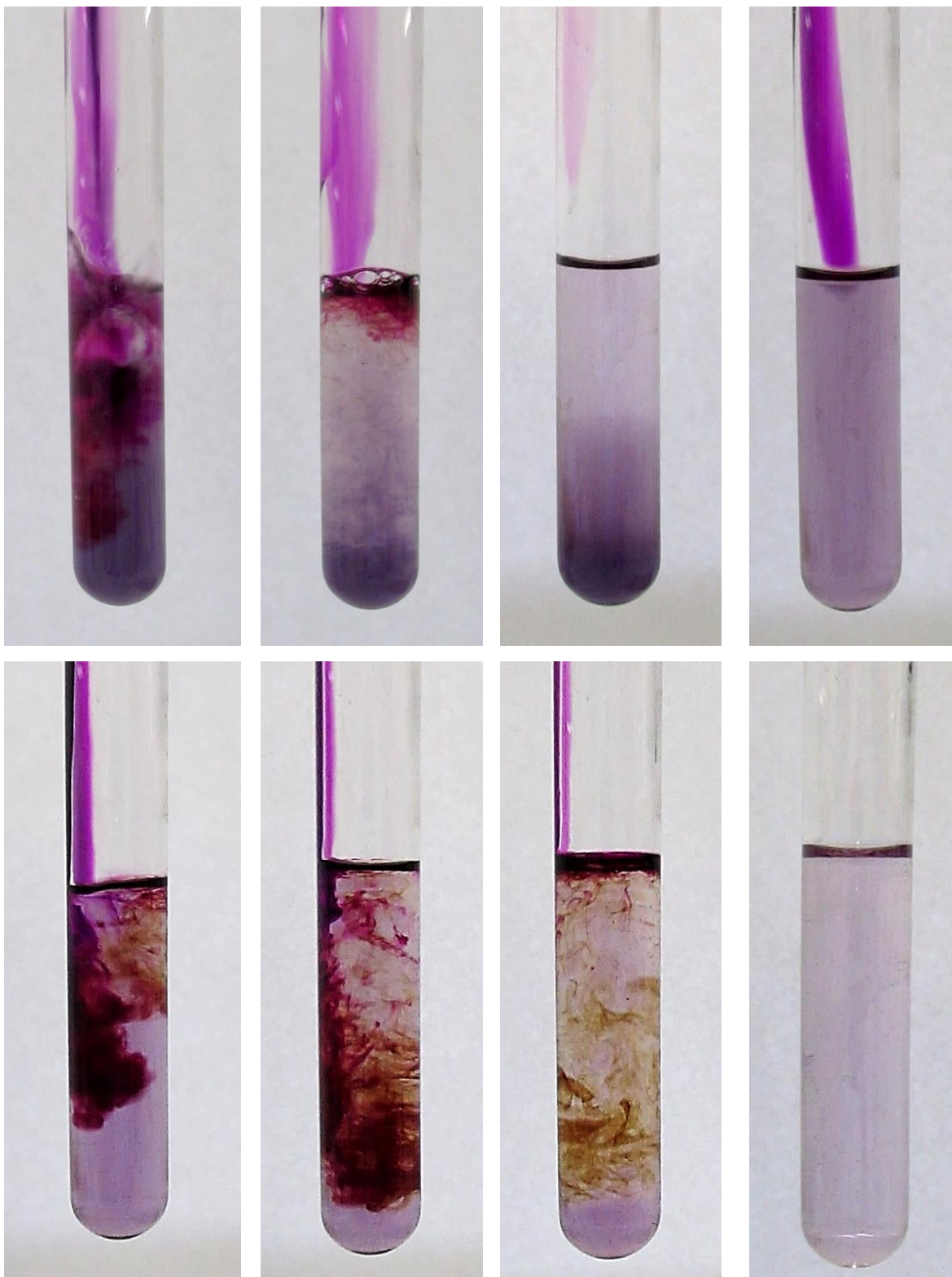


La disolución azul se decolora de forma evidente como podemos apreciar en las imágenes hasta quedar con un tono violeta pálido correspondiente al exceso de KMnO_4 .



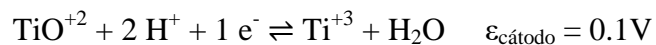
³³ Kuo-Shein, S. (1967). A Kinetic study of Ti^{+3} oxidation to Ti^{+4} in hydrofluoric acid solutions. Masters Theses. 5169. University of Missouri at Rolla, p. 7.

³⁴ Ibídem, p. 10.

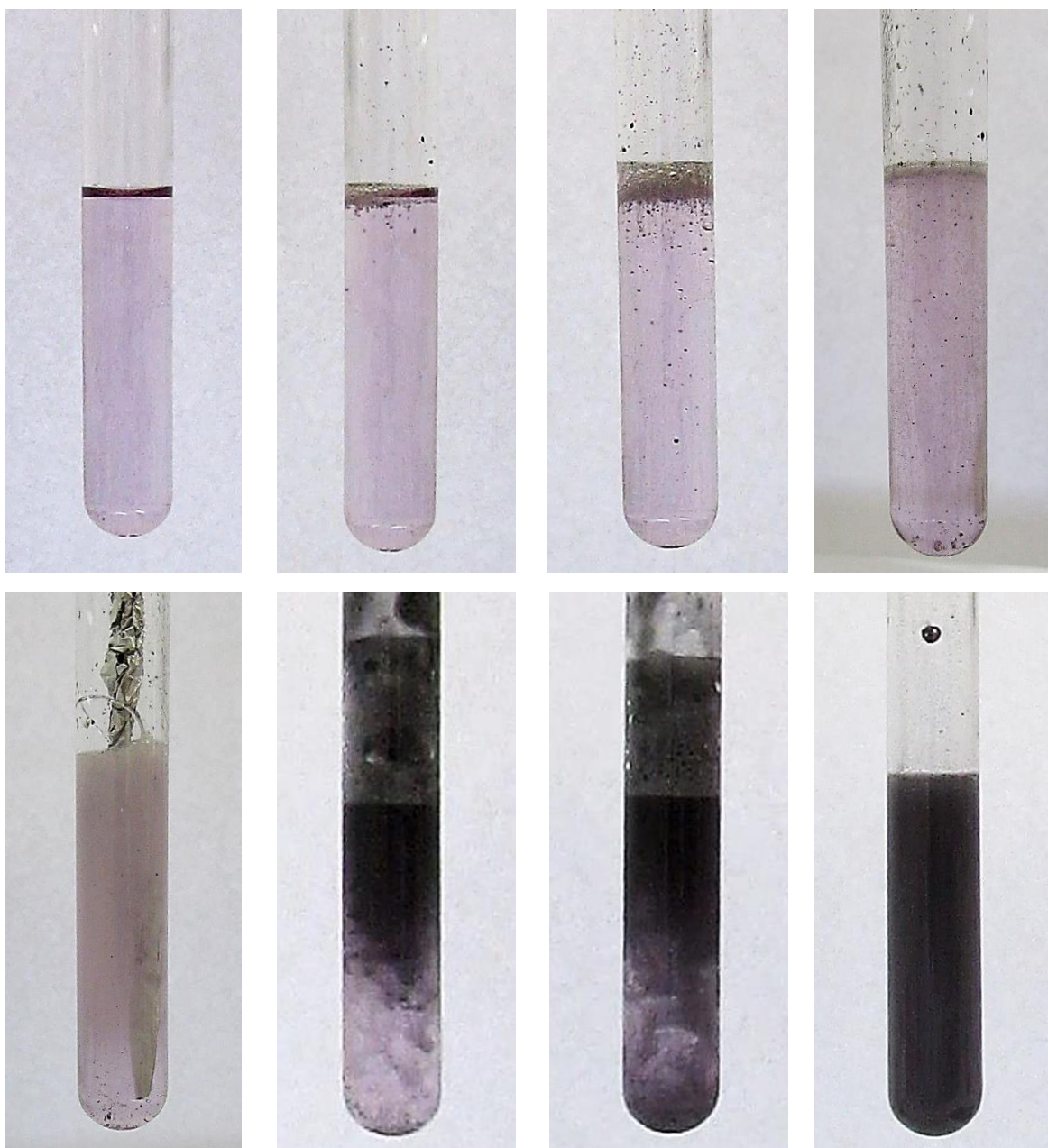


En la última imagen se comprueba por el color que todo el Ti^{+3} ha pasado a especies de Ti^{+4} . Ahora se trata de revertir el proceso reduciendo estas especies de Ti^{+4} de nuevo a Ti^{+3} . La reacción se puede llevar a cabo tanto con Zn como con Al metálicos, aunque teniendo en cuenta que el medio es ácido, por lo que parte del poder reductor del metal se perderá al reducir a los protones del medio. Sin embargo, una vez

suba el pH, la reducción del Ti^{+4} se llevará a cabo sin problemas y el color de la disolución se intensificará. La rédox entre el Ti^{+4} y el Al tiene un potencial total de 1.76V por lo que es mucho más eficiente que la que se produce entre el Ti^{+4} y el Zn, con 0.86V³⁵. Es algo que se aprecia muy bien en el laboratorio.



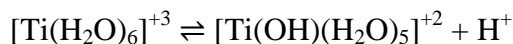
Algunas imágenes con la reducción del titanilo por el Zn y por el Al:



³⁵ De Bethune, A.J., Loud, N.A.S., King, C.V. (1965). Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C. Journal of The Electrochemical Society, 112 (107C).

H) UN RESULTADO NO TAN INESPERADO

La disolución de partida contiene Ti^{+3} en forma de complejo $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ y $[TiCl(H_2O)_5]^{+2}$, ambos de color azul o púrpura. Ese Ti^{+3} es estable en medio ácido dado que el equilibrio de oxidación está desplazado a la izquierda cuando el pH es muy bajo, que es lo que ocurre en nuestro caso, con un pH inferior a 1.



De esta manera pensé que al burbujear oxígeno a través de la disolución, el color debería palidecer hasta desaparecer por completo, justo cuando todo el Ti^{+3} se hubiera oxidado a Ti^{+4} que quedaría en disolución en especies de tipo titanilo TiO^{+2} que son incoloras³⁶. Tengo que añadir que no retiré las lentejas de titanio metálico del interior del tubo, con la idea de que a lo largo del día continuara la disolución y se concentrara en Ti^{+3} .

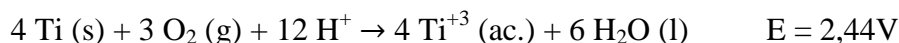
La reacción de descomposición del clorato de potasio produce oxígeno gaseoso y arranca tras fundirse el clorato, catalizada por óxidos metálicos que puedan encontrarse en el propio tubo de ensayo (por no estar perfectamente limpios) o a través de la formación del perclorato con posterior descomposición al aumentar la temperatura³⁷.



El oxígeno se produce en un tubo de ensayo diferente y es conducido al tubo donde está la disolución de titanio a través de un tubo de goma, cuyo extremo está sumergido de modo que burbujee oxígeno en la disolución. Para mi sorpresa, en vez de disminuir la coloración azul de la disolución de Ti^{+3} por su oxidación a Ti^{+4} , ésta se acentuaba más y se oscurecía, como si la concentración de Ti^{+3} estuviese aumentando. Fue entonces cuando recordé que el $O_2 (g)$ suministrado podría oxidar a las lentejas remanentes de titanio elemental (que no las he retirado) considerando que es un proceso favorecido por un pH tan bajo. Veamos si es posible o no³⁸:



En total tendríamos que:



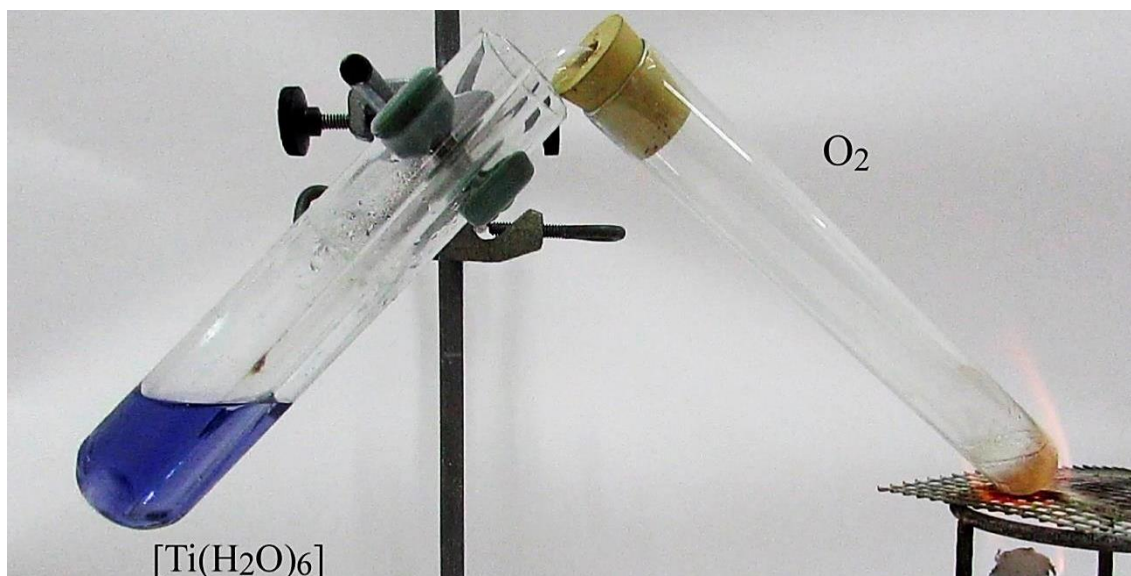
Por el alto potencial rédox de la reacción se ve que prácticamente todo el oxígeno se está empleando en disolver al titanio metálico optimizando la ya de por sí eficiente oxidación del HCl. Por otra parte, la oxidación del Ti^{+3} a Ti^{+4} se ve muy dificultada a un pH tan bajo. En una primera ensoñación, causada porque me había

³⁶ Wiberg, E., et al. (2001). Inorganic Chemistry. Londres, UK: Academic Press, p. 500.

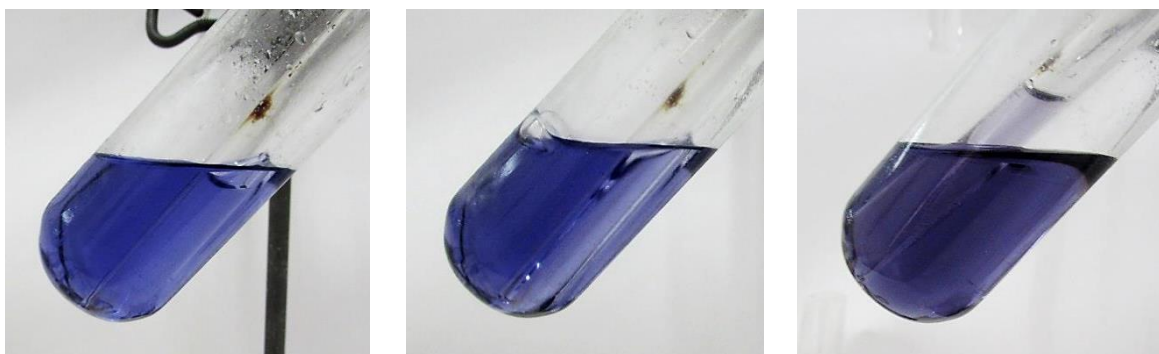
³⁷ Patnaik, P. (2001). Handbook of Inorganic Chemicals. Nueva York, EEUU: McGraw-Hill, p.767.

³⁸ Burriel Martí, F., et al. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. Tabla V.

olvidado del titanio metálico presente, había fantaseado con que el dióxígeno participara en la formación de enlaces puente en clústeres con varios titanios³⁹ trivalentes, intensificando el color azul de la disolución. Dichas estructuras existen a pH bajo, pero fue una mera conjetura que simplificó la realidad, además de que tampoco merece la pena profundizar en ella con mis medios y teniendo en cuenta las características recreativas de nuestra publicación. Lo que más me ha gustado de esta peripecia es la riqueza de la propia química y cómo se somete al método científico para corregir los errores del científico cuando ya fantaseaba con enlaces puente. Vamos a ver las fotos correspondientes:



A medida que pasa el tiempo la concentración de Ti^{+3} aumenta visiblemente:



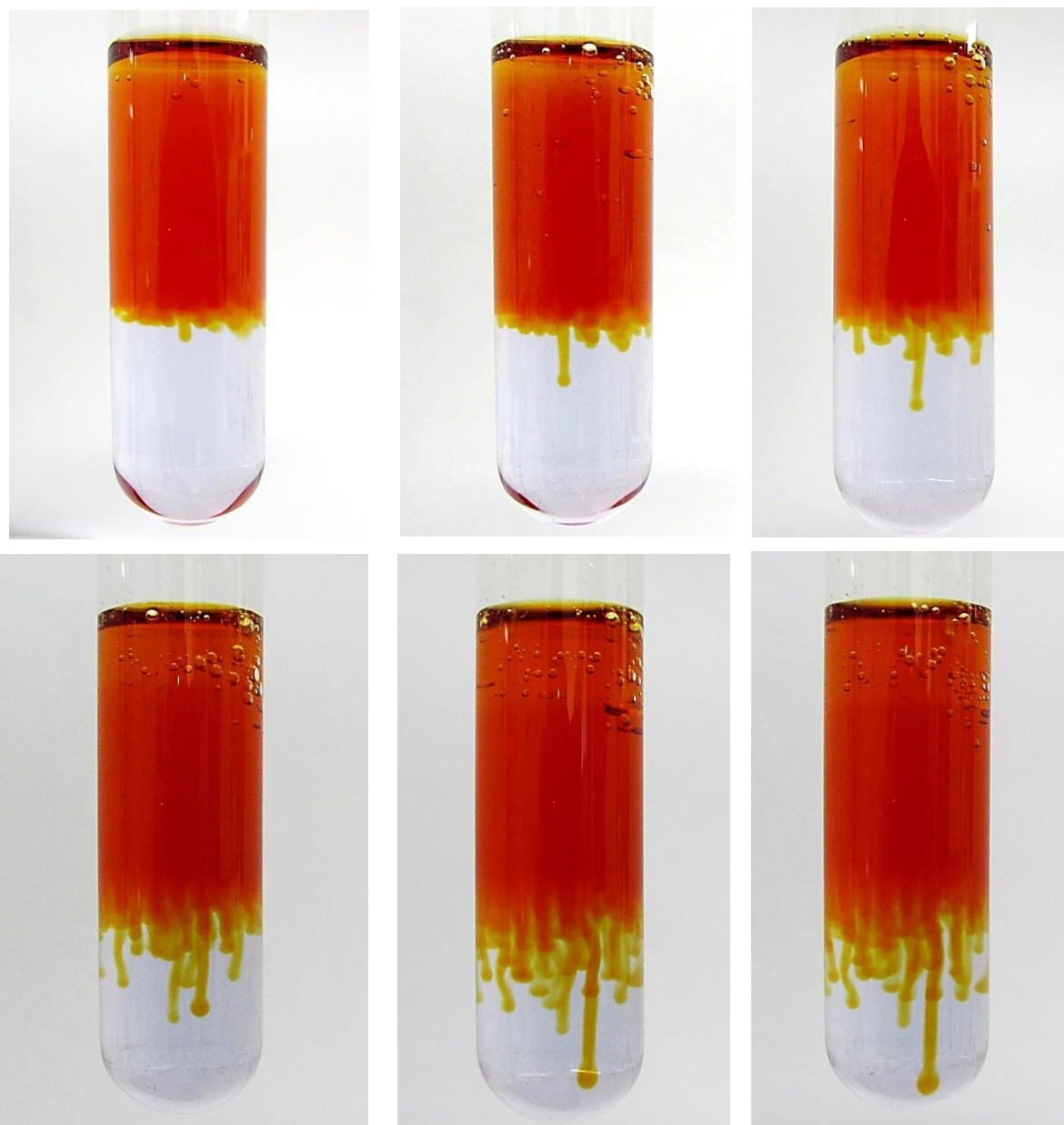
Se puede repetir la experiencia sin las lentejas metálicas en el fondo, entonces la oxidación del Ti^{+3} al Ti^{+4} se produciría con la consiguiente decoloración de la disolución.

³⁹ Guanyun Zhang, Caiyun Liu, De-Liang Long, Leroy Cronin, Chen-Ho Tung, and Yifeng Wang (2016). Water-Soluble Pentagonal-Prismatic Titanium-Oxo Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 138 (35).

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b06290>

H) FORMACIÓN DEL COMPLEJO PEROXO TITANIO

La adicción de peróxido de hidrógeno a disoluciones de Ti^{+4} produce un compuesto de color naranja intenso que es un complejo peroxo del titanio estable a pH inferior a 1. El Ti^{+4} se encontraría en forma de titanilo TiO^{+2} que es incoloro, por lo que la formación de estos compuestos naranjas sería una prueba de la presencia del titanio tetravalente. La forma real del complejo es una cuestión abierta todavía, aunque según parece a pH inferior a 1 la especie dominante es $[Ti(O_2)(OH)]^+$ hidratada⁴⁰, aunque hay otras alternativas⁴¹ a medida que sube el pH a partir de 1. La reacción es inmediata y muy atractiva.



⁴⁰ Cotton, F.A., op.cit. 844.

⁴¹ Mühlebach, J., Müller, K., Schwarzenbach, G. (1970). The Peroxo Complexes of Titanium, *Inorganic Chemistry*, 9, 11, 2381–2390. <https://doi.org/10.1021/ic50093a001>

Una imagen completa permite apreciar la estructura de crecimiento del peroxocomplejo de titanio dentro de la disolución de Ti^{+3} y Ti^{+4} . Al ir desapareciendo la especie tetravalente, formando parte del complejo peroxo, el Ti^{+3} se va oxidando a Ti^{+4} hasta que todo el titanio está en forma de peroxocomplejo. Es importante considerar que el peroxocomplejo lo forma el Ti^{+4} .



Al final tenemos la disolución entera de color naranja correspondiente al $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})]^+$ que es la especie estable. Pero si tomamos una pequeña cantidad del complejo peroxotitánico y la añadimos a una disolución de pH básico vemos que el compuesto se vuelve amarillo cuando el pH está en torno a 3, dándose polimerizaciones, y amarillo pálido cuando se pone por encima de $\text{pH} = 6$, desapareciendo a pH más altos⁴². En las imágenes vemos lo que ocurre a medida que disminuye la acidez.



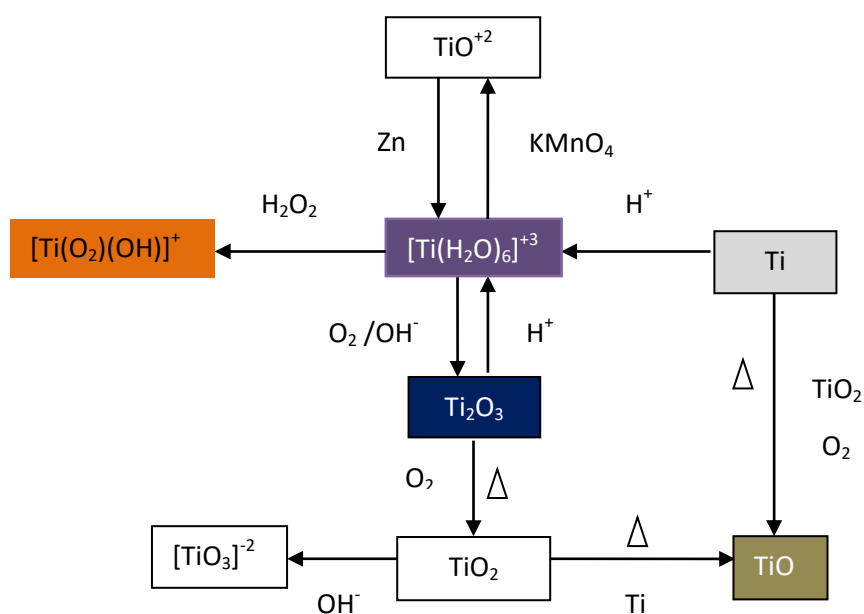
CONCLUSIONES

El titanio es un metal interesante para realizar prácticas menos convencionales en los laboratorios de las enseñanzas medias. Su disolución en medio ácido, empleando ácido clorhídrico no necesariamente en caliente, genera bonitas disoluciones de color azul intenso o púrpura, de manera que se puede seguir el desarrollo de la reacción visualmente, algo indispensable en estos niveles. Además, la formación de precipitados de tipo gel a medida que el medio pierde acidez permite explicar la existencia de óxidos mixtos a partir de cationes del mismo metal pero con diferente carga, algo que a pesar de ser muy habitual en la naturaleza, solemos obviar en las clases de química, donde los compuestos son siempre ideales y la interacción entre los cationes metálicos y el agua apenas si se tiene en cuenta. En gran medida, conocer la existencia de sales y óxidos mixtos es de gran interés para comprender los procesos de formación de los minerales en la naturaleza. Al dejar madurar el óxido mixto, hasta la formación del TiO_2 hidratado por oxidación con el oxígeno disuelto, con posterior tostado del óxido blanco, el alumnado puede seguir el proceso gracias al cambio de color, lo que es muy útil. Debido a la contaminación del TiO_2 obtenido con la sosa, es mejor calentar una cierta cantidad de óxido de titanio (IV) puro, que se puede adquirir por un precio bastante bajo.

⁴² Mühlebach, J., op.cit. p. 2381.

Ni la práctica de síntesis del TiO ni la del peróxido son muy apropiadas para que el alumnado las lleve a cabo, pero sí pueden ser útiles como experiencias de cátedra, en particular la de formación del peróxido, por la belleza del color y su apariencia. En este sentido, el color del peroxocomplejo es muy llamativo y resulta una sorpresa agradable a pesar de que quizás no aporta mucho a la química de estos niveles.

Por último sí es interesante calentar a la llama un poco de titanio metálico, bien sea el grano o en alguna estructura. Debido a que el titanio en polvo es pirofórico, como tantos otros metales, hay que tener cuidado si el tamaño de grano es demasiado pequeño. En cambio, si se calienta una estructura del metal, se pueden obtener colores muy bonitos, hasta tal punto de que hay joyas⁴³ que aprovechan el cambio de color de la superficie por la formación diferencial de óxidos, por lo general no estequiométricos. Habitualmente se suele hacer por anodizado, dado que la formación de la capa superficial se controla muy bien, pero por calentamiento también se puede conseguir, aunque sea de forma más basta e imprecisa. La experiencia de hacer pequeñas joyas de titanio por calentamiento o sometiendo al material a diferencias de potencial podría ser muy atractivo para el alumnado y conviene explorar con mayor profundidad esta alternativa que aquí cito meramente.



⁴³ Diamanti, M.V., Del Curto, B., Masconale, V., Passaro, C., Pedferri, M.P. (2011). Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production. Color research and application, 37 (5), 384-390.

BIBLIOGRAFÍA

- Andronic, L., Enesca, A. (2020). Black TiO₂. Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications. *Front. Chem.* 17 (8).
- Aston, J.F. (1973). Some aspects of the solution chemistry of Titanium (III). Universidad de Tasmania, 1973.
- Brown, R.A. (2000). The Combustion of Titanium Powder in Air and iron Oxide. Tesis doctoral en la Universidad de Nottingham.
- Burriel Martí, F., et al. (1992). *Química Analítica Cualitativa*. Madrid, España: Paraninfo.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). *Química Inorgánica Avanzada*. Méjico, Méjico: Limusa.
- De Bethune, A.J., Loud, N.A.S., King, C.V. (1965). Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 112 (107C).
- Devilliers, D., Dinh, M.T., Mahé, E., Krulic, D., Larabi, N., Fatouros, N. (2006). Behaviour of Titanium in Sulphuric Acid —Application to DSAs—. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9, 221-232.
- Diamanti, M.V., Del Curto, B., Masconale, V., Passaro, C., Pedeferrri, M.P. (2011). Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production. *Color research and application*, 37 (5), 384-390.
- Guanyun Zhang, Caiyun Liu, De-Liang Long, Leroy Cronin, Chen-Ho Tung, and Yifeng Wang (2016). Water-Soluble Pentagonal-Prismatic Titanium-Oxo Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 138 (35).
- Kuo-Shein, S. (1967). A Kinetic study of Ti⁺³ oxidation to Ti⁺⁴ in hydrofluoric acid solutions. Masters Theses. 5169. University of Missouri at Rolla.
- Mühlebach, J., Müller, K., Schwarzenbach, G. (1970). The Peroxo Complexes of Titanium, *Inorganic Chemistry*, 9, 11, 2381–2390.
- National Center for Biotechnology Information. (2023). PubChem Compound Summary for CID 61685, Titanium(II) oxide.
- Neuvonen, J. (2019). TiO. Para la Universidad de Aalto. Artículo online.
- Orna, M.V. (2022). *March of the pigments*. Croydon, Reino Unido: Royal Society of Chemistry.
- Patnaik, P. (2001). *Handbook of Inorganic Chemicals*. Nueva York, EEUU: McGraw-Hill.
- Sang-Rak, S., Dong-woo, R. (2020). A Method for Instant Estimation of the Temperature Experienced by Fire-Damaged Reinforced Concrete Structures Using Titanium. *Materials*, 13 (8), 1993.
- Stellman, J.M. (2001). *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Madrid, España: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo.
- Straumanis, M.E., Ejima, T., James, W.J. (1961). The TiO₂ Phase Explored by the Lattice Constant and Density Method. *Acta Crystallographica*, 14, 493-497.
- The Chemours Company. (2018). *Polymers, Light and the Science of TiO₂*. Publicación digital.

- Veljkovic, I., Poleti, D., Zdujic, M., Karanovic, L., Jovalekic, Č. (2008). Mechanochemical synthesis of nanocrystalline titanium monoxide. *Materials Letters*, 62, (17-18), 2769-2771.
- Wiberg, E., Holleman, A.F., Wiberg, N. (2001). *Inorganic Chemistry*. Londres, UK: Academic Press
- Wenwen Peng, Weidong Zeng, Yaowu Zhang, Chunling Shi, Biao Quan, and Jianding Wu. (2013). The Effect of Colored Titanium Oxides on the Color Change on the Surface of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 2588-2593.