

# LA VOLTAMPEROMETRÍA DE MICROPARTÍCULAS EN LA DIFERENCIACIÓN DE ÓXIDOS Y OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO

Yamile RICO<sup>1</sup>, Cecilia I. ELSNER<sup>2</sup> y Juan Carlos BIDEGAIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LEMIT-CIC, calle 52 entre 121 y 122, 1900, La Plata, Argentina. E-mail: yamrico@hotmail.com

<sup>2</sup>CIDEPINT-CONICET, calle 52 entre 121 y 122, 1900, La Plata, Argentina. E-mail: cielsner@ing.unlp.edu.ar

## RESUMEN

Con el propósito de implementar el uso de la técnica de voltamperometría de micropartículas en la caracterización de óxidos y oxihidróxidos de hierro de origen natural, en una primera etapa, se realizaron numerosas experiencias con muestras sintéticas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y goethita ( $\alpha\text{FeO.OH}$ ), según la metodología propuesta por Grygar (1995). Luego se efectuaron ensayos sobre muestras de minerales naturales y sedimentitas con alto contenido en óxidos y oxihidróxidos de hierro. Los análisis se realizaron sobre la muestra original y luego de tratarla a distintas temperaturas, esto último, a los fines de estimar la potencialidad del método en la detección de cambios de fase. Técnicas complementarias, tales como microscopía óptica, difracción de rayos x y susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, fueron utilizadas para evaluar la confiabilidad del método. En la presente contribución, se confirma que la técnica de voltamperometría de micropartículas es altamente sensible a la detección de especies débilmente magnéticas, como la hematita y la goethita (antiferromagnéticas) y en menor medida a las fuertemente magnéticas, como la magnetita (ferrimagnética). En virtud de esto, se considera que esta técnica es apropiada para estudios ambientales y puede ser relacionada con otras técnicas de magnetismo ambiental.

Palabras clave: *Potencial, pigmentos sintéticos, cambios de fase, magnetita, goethite, hematita.*

**ABSTRACT:** *Voltammetry of microparticles in the differentiation of iron oxides and oxihydroxides.* In order to develop capacities which would make possible the voltammetry of microparticles to be applied in the characterization of natural iron oxides and oxihydroxides, a serie of measurements were performed on synthetic magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and goethite ( $\alpha\text{FeO.OH}$ ). To test the capability of the methodology known natural iron minerals and sedimentary rocks containing unknown iron minerals have also been included in the present contribution. The electrochemical analyses were carried out at RT and after heating in order to estimate the potential of the method for detection of phase changes. The reliability of the method was checked by applying complementary technologies as optic microscopy, Rx diffractometry and magnetic susceptibility at low temperature. The results obtained indicate that the method and technical recourses applied are suitable ones for making a differentiation of iron oxides and oxihydroxides. The sensibility of the voltammetry of microparticles is higher for differentiation of less magnetic compounds such as hematite and goethite than for ferrimagnetic minerals such as magnetite. This technique is an appropriated method for environmental studies and can be related with other techniques applied in environmental magnetism.

Keywords: *Potential, synthetic pigments, phase changes, magnetite, goethite, hematite.*

## INTRODUCCIÓN

La voltametría de micropartículas, es considerada actualmente una de las técnicas electroquímicas más apropiadas para la caracterización de sólidos de baja conductividad eléctrica, débilmente magnéticos y fases amorfas micro y nano-cristalinas (van Oorschot 2001). Su aplicación es rápida, sencilla y la cantidad de muestra necesaria para realizar el análisis es del orden de los microgramos ( $\mu\text{g}$ ). En la última década, sus principales aplicaciones se refieren a la caracterización de aleaciones metálicas, pigmentos, superconductores y óxidos metálicos (Scholz y Meyer 1994, 1998), incluyendo óxidos y

oxihidróxidos de hierro de origen natural (Grygar 1995, 1996, 1997, 1998).

Grygar (1995) desarrolló el uso de esta técnica para el estudio de los distintos óxidos y oxihidróxidos de hierro y observó que cada uno de estos minerales se reducía a un valor de potencial característico de la fase.

La voltamperometría de micropartículas permite realizar la transformación  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sólido) /  $\text{Fe}^{+2}$  (aq) por vía electroquímica y consiste en aplicar un barrido lineal de potencial en la dirección que favorezca la reducción de la muestra y detectar la respuesta en corriente, indicativa de la ocurrencia de la reacción electroquímica. La corriente primero aumenta, llega a un máximo y lue-

go decrece cuando se ha consumido una cantidad significativa de material. El potencial del pico de corriente es característico del compuesto que reacciona y su intensidad es proporcional a la cantidad de especie presente en la muestra analizada (Grygar 1995).

La aplicación de esta técnica en la diferenciación de las distintas especies de óxidos y oxihidróxidos de hierro, siguiendo la metodología propuesta por el Dr. Grygar, es el objetivo principal del presente trabajo. Para ello, en primer lugar, se realizó la puesta a punto del equipo de medición, mediante la realización de numerosos ensayos con muestras sintéticas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),

hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y goethita ( $\alpha\text{FeO.OH}$ ), correspondientes a pigmentos inorgánicos de las líneas Bayferrox y Heurocox. Luego se ensayaron muestras de minerales naturales provenientes de distintos yacimientos de la Argentina y sedimentitas ferruginosas del sur de Brasil.

## ARREGLO EXPERIMENTAL - METODOLOGÍA

El arreglo experimental (Fig.1) está compuesto por una celda electroquímica integrada por tres electrodos inmersos en una solución salina (0,2M ácido acético + 0,2M acetato de sodio) y un potenciostato PAR modelo 273A, controlado por el *software* de corrosión Softcor®.

Como electrodo de trabajo, se utilizó un cilindro de grafito de 1cm de diámetro impregnado en parafina, a fin de prevenir la contaminación del mismo por material proveniente de la celda electrolítica, mantener el área expuesta constante y reducir la corriente de fondo (Scholz y Meyer 1998). La inmovilización de la muestra sobre la base del electrodo se realizó por frotación. Como contra-electrodo, se utilizó un electrodo de alambre de platino y como electrodo de referencia, uno de calomel saturado (ECS).

Para lograr la reducción electroquímica de los óxidos presentes en la muestra, el barrido lineal de potencial se realizó entre 0,3 V(ECS) y -1,2V(ECS), a una velocidad de barrido de  $4\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para las condiciones experimentales establecidas, el tiempo de barrido fue del orden de seis minutos. Para lograr una mejor definición de los picos de corriente y minimizar los efectos de las corrientes de fondo, se realizaron tres barridos sucesivos. Según la metodología propuesta por Grygar (1996, 1997, 1998), se efectuó la diferencia entre el primero y el segundo y entre el segundo y el tercero.

El tratamiento térmico de las muestras, se efectuó en atmósfera de aire, mediante la utilización de una mufla y la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, se midió con un Susceptómetro marca Lake Shore 7130, con un campo alterno de 825 Hz y 80 A/m de amplitud.

Para evaluar la influencia del tratamiento térmico sobre las distintas muestras, se

compararon las respuestas obtenidas mediante las distintas técnicas, antes y después del calentamiento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Pigmentos sintéticos

A los fines de facilitar el seguimiento de los ensayos realizados, en el Cuadro 1 se especifican las características de las muestras sintéticas utilizadas.

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a la curva obtenida durante el primer barrido de potencial, ya que en los ensayos realizados sobre muestras sintéticas, las curvas obtenidas en el segundo y tercer barrido, no evidencian ninguna señal. De esta manera, inferimos la total transformación de la muestra durante el primer barrido de potencial. En la figura 2 se representan a modo de ejemplo, algunos de los voltamperogramas correspondientes a muestras sintéticas de magnetita, hematita y goethita.

El voltamperograma de la magnetita Bay-

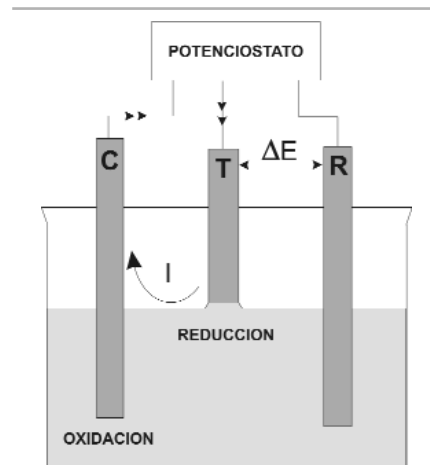


Figura 1: Esquema del equipo de medición.

ferrox 318M (Fig. 2a), se caracterizó por presentar dos "hombros" de corriente a potenciales del orden de -0,26 y -0,80V(ECS). El de la hematita Bayferrox 140M (Fig. 2b), presentó un solo pico de corriente a -0,74 V(ECS), mientras que uno de los pigmentos rojos (ROT360MF) que fabrica Heurocox (Fig. 2c), no sólo presentó el pico anterior, sino también un pequeño hombro a 0.40V(ECS). Por otra parte, para la muestra

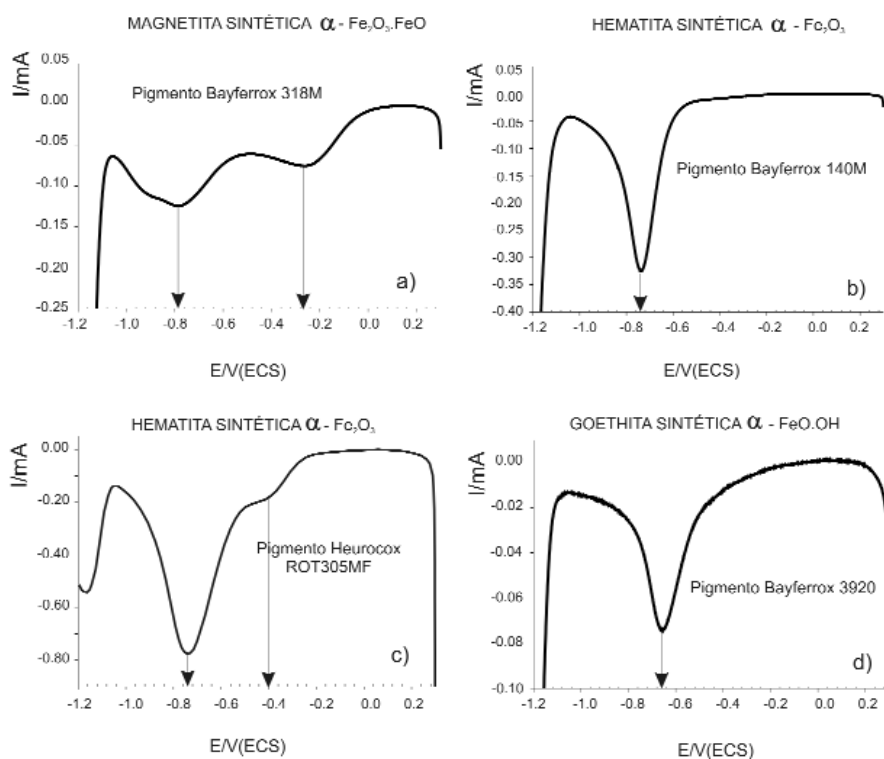
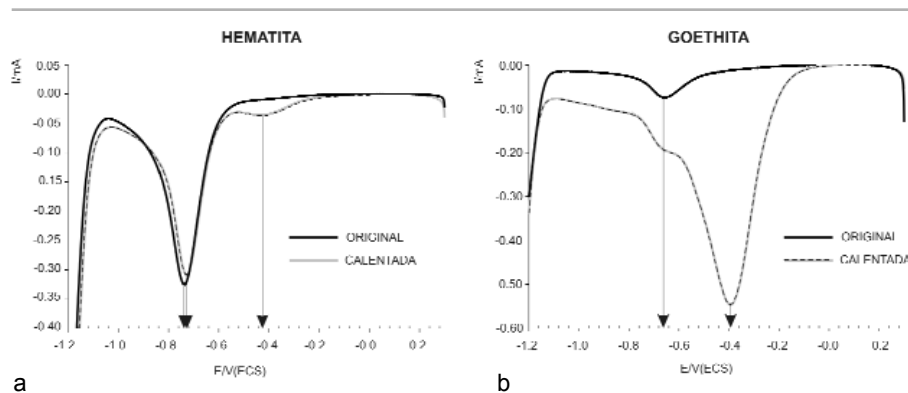


Figura 2: Voltamperogramas correspondientes a muestras sintéticas de magnetita (a), hematita (b) y goethita (c). El eje horizontal (eje x) representa el rango de potencial expresado en V (voltios) y el eje vertical (eje y) la corriente expresada en mA (mili-amperes).



**Figura 3:** Voltamperograma de una muestra de hematita sintética (a) y otro de goethita sintética (b), antes y después de haber sido sometidas a 300°C durante 15'.

#### CUADRO 1.

Especie	Marca	Forma de las partículas	Valor promedio del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Color
Óxido de hierro sintético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Magnetita	Bayferrox 318 M	Esférica	0,20	Negro
Hidróxido de hierro sintético ( $\alpha\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ) Goethita	Bayferrox 3920	Acicular	0,10 x 0,40	Amarillo
Óxido de hierro sintético ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Hematita	Bayferrox 110 M	Esférica	0,09	Rojo
Óxido de hierro sintético ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Hematita	Bayferrox 120 M	Esférica	0,12	Rojo
Óxido de hierro sintético ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Hematita	Bayferrox 130 M	Esférica	0,17	Rojo
Óxido de hierro sintético ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Hematita	Bayferrox 140 M	Esférica	0,30	Rojo
Óxido de hierro sintético ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Magnetita	Heurocox Schwarz 960MF	Esférica	0,20	Negro
Óxido de hierro sintético ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Hematita	Heurocox ROT360MF	Esférica	0,38	Rojo

#### CUADRO 2.

Muestra	Valor promedio del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Potencial de pico V(ECS)
Bayferrox 110 M	0,09	-0,68
Bayferrox 120 M	0,12	-0,71
Bayferrox 130 M	0,17	-0,72
Bayferrox 140 M	0,30	-0,73
Heurocox ROT 360 MF	0,38	-0,74

de goethita Bayferrox 3920 (Fig. 2d) se registró un solo pico de corriente a -0,66 V(ECS). El registro de dos hombros a diferentes valores de potencial, es característico de la magnetita. Estos, podrían relacionarse con su particular estructura cristalina, ya que la misma está formada por dos sitios cristalinicos, uno tetraédrico (sitio A) ocupado por  $\text{Fe}^{2+}$  y otro octaédrico (sitio B) ocupado por  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en cantidades iguales (Vanden-

berghe 1990). Uno de los dos hombros de corriente estaría representando la reducción del sitio A y el otro la del sitio B. Por otra parte, que tanto el pico de corriente de la hematita como el de la goethita, se definen a valores de potencial muy similares, lo cual hace imposible su diferenciación. Empero, Grygar (1996) postuló que al someter las muestras a un tratamiento térmico, consistente en calentarlas a 300°C durante 15 minutos, se pueden diferenciar los aportes de ambas especies. Según el autor, la goethita se deshidrata a hematita pobremente cristalina, generándose un corrimiento del potencial hacia valores más positivos, cercanos a los -0,40V(ECS), en tanto que la hematita no sufre modificaciones. En virtud de esta condición, se escogieron dos muestras sintéticas de la marca Bayferrox, una de hematita (pigmento rojo) y otra de goethita

(pigmento amarillo), a los fines de constatar dicho comportamiento. En las figuras 3a y 3b, se indican las curvas resultantes luego del ensayo de la hematita Bayferrox 140M y de la goethita Bayferrox 3920, antes y después del calentamiento. En el primer caso (hematita), se registró para la muestra original, un pico a -0.74 V(ECS) y para la calentada, un pico a -0.73 V(ECS) y un hombro a -0.43 V(ECS). En el segundo caso (goethita), para la muestra original se registró un pico a -0.66 V(ECS) y para la calentada un pico a -0.40 V(ECS) acompañado por un hombro a -0.66 V(ECS). Estos resultados, nos permiten confirmar lo establecido por Grygar (1996), ya que luego del tratamiento térmico, mientras el voltamperograma de la hematita no evidenció cambios sustanciales en la posición de su pico más conspicuo, el de la goethita registró un claro corrimiento del pico desde -0.66V(ECS) a -0.40V(ECS). La aparición de un hombro en ambos casos, luego del calentamiento de la muestra, podría estar indicando la presencia de una pequeña proporción de goethita en la composición del pigmento Bayferrox 140M y de hematita en el Bayferrox 3920.

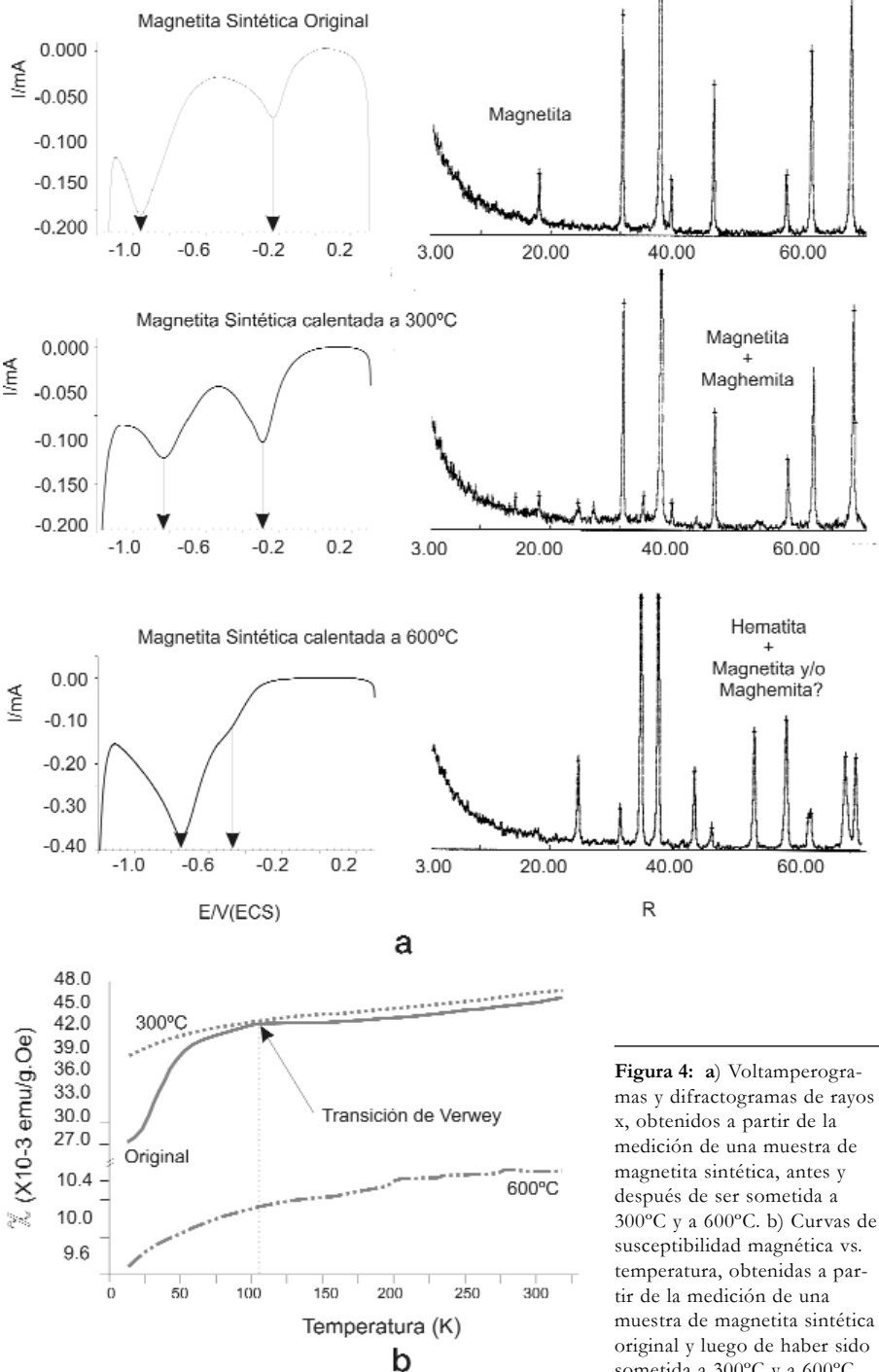
Por otra parte, teniendo en cuenta que la morfología y el tamaño de las partículas minerales, son parámetros fundamentales en la determinación de la posición de los picos de corriente (Brainina y Vydrevich 1981, Mouhandess *et al.* (1984, 1985) y Grygar (1998), se ensayaron cinco muestras sintéticas de igual forma (esférica) y composición química ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematita), pero con tamaños de partícula variables entre 0,09 y 0,38  $\mu\text{m}$ . El objetivo de esta experiencia, consistió en evaluar la influencia del tamaño de las partículas, sobre la posición de los picos de corriente, en muestras de hematita. Los resultados obtenidos pueden observarse en el Cuadro 2. En este caso particular, se evidencia el desplazamiento del pico de corriente hacia potenciales más negativos a medida que se produce el incremento del tamaño de las partículas. Esto, permitiría inducir que el ancho del pico de corriente será más amplio en aquellas muestras que presenten una mayor distribución de tamaños de partícula, tal como ocurre en las muestras naturales. En consecuencia, el ancho del pico estaría representando el solapamiento de varios picos de corriente.

### Tratamientos térmicos

A los fines de evaluar la sensibilidad del método de voltamperometría de micropartículas en la detección de cambios de fase y la influencia de la temperatura sobre los distintos óxidos y oxihidróxidos de hierro, muestras sintéticas fueron sometidas a 300 y 600°C durante 2 horas en atmósfera de aire y luego analizadas mediante las distintas técnicas.

En la figura 4a, se representan los voltamperogramas y difractogramas de rayos x obtenidos para una muestra de magnetita sintética (pigmento Heurocox Schwarz 960 MF). La curva voltamperométrica de la muestra original, presentó dos picos de corriente definidos a potenciales del orden de -0,23 y -0,96 V(ECS), a 300°C, se observó un corrimiento de los picos hacia -0,29 y -0,84 V(ECS) y a 600°C se registró un solo pico de corriente a -0,74 V(ECS), acompañado por un hombro alrededor de -0,48 V(ECS). Los difractogramas de rayos x, indicaron para la muestra original, magnetita, para la calentada a 300°C, magnetita y maghemita, y para la tratada a 600°C, hematita y maghemita. Estos resultados, evidencian la ocurrencia de un proceso de oxidación por temperatura que ha dado lugar a la transformación de magnetita en maghemita y hematita. Por voltamperometría de micropartículas, la generación de maghemita a partir del calentamiento de magnetita, se constató en el desplazamiento convergente de los picos de corriente en torno al potencial característico de las fases más oxidadas, mientras el voltamperograma obtenido para la magnetita calentada a 600°C, característico de la fase hematita, confirma la transformación en dicho mineral.

En la figura 4b se indica el comportamiento de la susceptibilidad magnética de la magnetita Heurocox Schwarz 960MF, original y calentada a 300°C y 600°C. La transición de Verwey (120K) registrada para la muestra original, indica magnetita para la especie analizada, sin embargo su somera aparición puede ser debida a la presencia de granos dominio simple, donde la anisotropía de forma prevalece sobre la magnetocristalina (Dunlop 1986). Además, el desplazamiento hacia temperaturas más bajas (100K), sugiere que el pigmento analizado



**Figura 4:** a) Voltamperogramas y difractogramas de rayos x, obtenidos a partir de la medición de una muestra de magnetita sintética, antes y después de ser sometida a 300°C y a 600°C. b) Curvas de susceptibilidad magnética vs. temperatura, obtenidas a partir de la medición de una muestra de magnetita sintética original y luego de haber sido sometida a 300°C y a 600°C.

si bien resultó ser básicamente magnetita, no es totalmente puro o bien los cristales son defectuosos. A 300°C, podríamos confirmar por esta vía, la transformación de magnetita en maghemita, ya que los valores de susceptibilidad magnética siguen siendo elevados, pero la transición de Verwey ha desaparecido. Por otra parte, la significativa

caída de la susceptibilidad magnética sufrida por la muestra calentada a 600°C, evidencia la transformación de ésta, en un mineral débilmente magnético, como es la hematita (antiferromagnético), aunque se estima que la transformación de magnetita en hematita no ha sido total, ya que en ese caso la susceptibilidad magnética debería haber

caído en tres órdenes de magnitud.

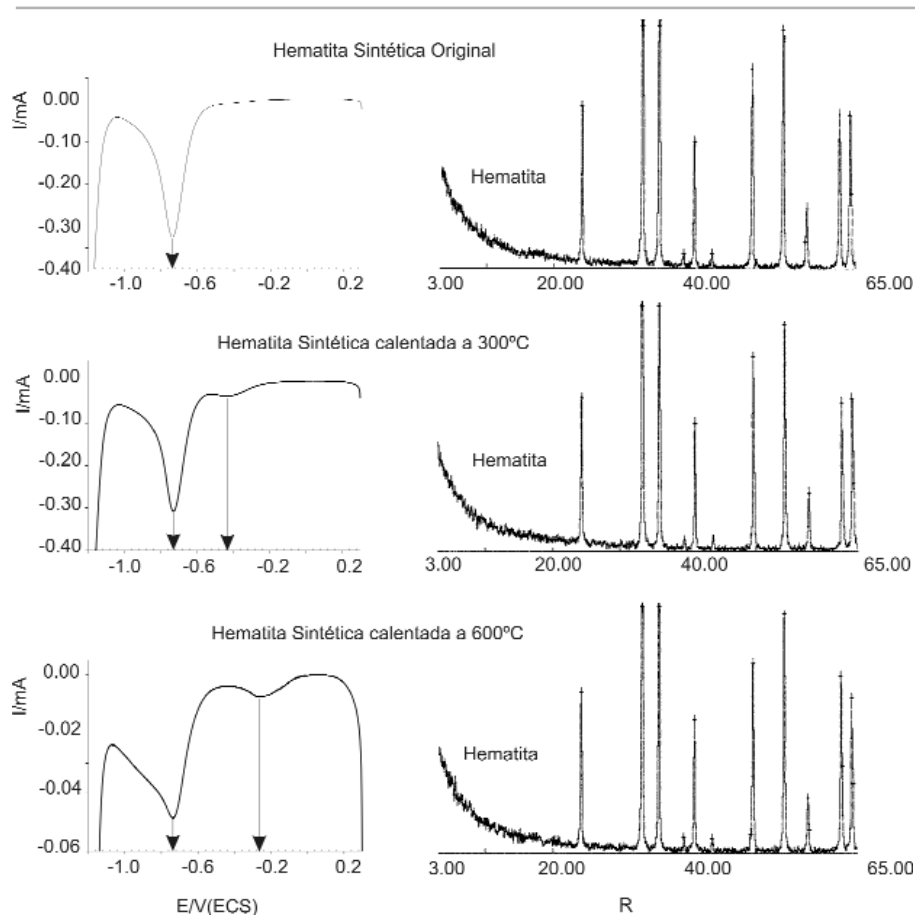
En el caso de la hematita sintética (pigmento rojo Bayferrox 140M), no se han registrado cambios durante los sucesivos tratamientos térmicos. La estabilidad de dicho mineral, se evidencia en la semejanza de los valores de potencial de pico obtenidos para los tres casos (Fig.5). Para la muestra original, se registró un pico de corriente a  $-0,74$  V(ECS) y para las calentadas a  $300^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$  a  $-0,73$ V(ECS). El pequeño hombro registrado a  $-0,44$ V(ECS), para la muestra calentada a  $300^{\circ}\text{C}$ , indicaría la presencia de una pequeña cantidad de goethita en el pigmento, aunque esto no se evidencia por Drx.

Para la goethita sintética (Fig. 6), el pico de corriente de la muestra original se definió a  $-0,66$  V(ECS), en tanto que al tratar la muestra a  $300^{\circ}\text{C}$  se produjo el corrimiento casi total del mismo hacia  $-0,39$ V(ECS). La presencia de un pequeño hombro remanente a  $-0,66$ V(ECS), indicaría que el tiempo durante el cual la muestra fue sometida a dicha temperatura no resultó suficiente para que toda la goethita se transforme en hematita, o bien, que la misma presenta una pequeña proporción de hematita en su composición, que no ha sido detectada por difracción de rayos x. Luego del tratamiento a  $600^{\circ}\text{C}$ , se registró un pico de corriente a  $-0,64$ V(ECS) y un hombro en torno a  $-0,48$ V(ECS), siendo esto indicativo de la completa transformación sufrida por la goethita en hematita, proceso que también se constata mediante difracción, como se indica en la figura.

La muestra de goethita calentada a  $300^{\circ}\text{C}$ , también fue medida con el Susceptómetro Lake Shore. Desde temperaturas más bajas ( $15\text{K}$ ) se observa un incremento de la susceptibilidad hacia temperatura ambiente, con una transición de Morín muy abierta, que se podría relacionar con el comportamiento de una hematita defectuosa.

### Minerales naturales

El avance de la metodología a los fines de caracterizar muestras naturales, consistió en analizar muestras de magnetita, hematita y goethita, provenientes de distintos yacimientos de Argentina. Las muestras fueron molidas a polvo fino en un mortero de



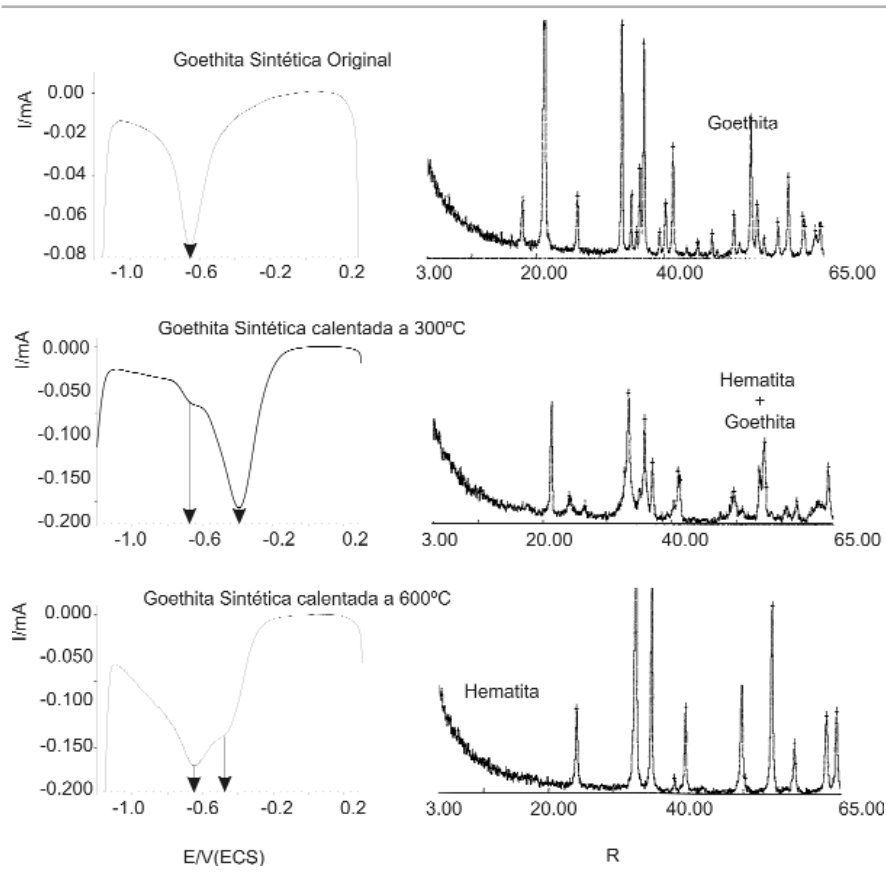
**Figura 5:** Voltamperogramas y difractogramas de rayos x, obtenidos a partir de la medición de una muestra de hematita sintética, antes y después de ser sometida a  $300^{\circ}\text{C}$  y a  $600^{\circ}\text{C}$ .

ágata, según el criterio de Scholz y Mayer (1998) y las curvas voltamperométricas representadas corresponden a la diferencia entre el primer y segundo barrido de potencial.

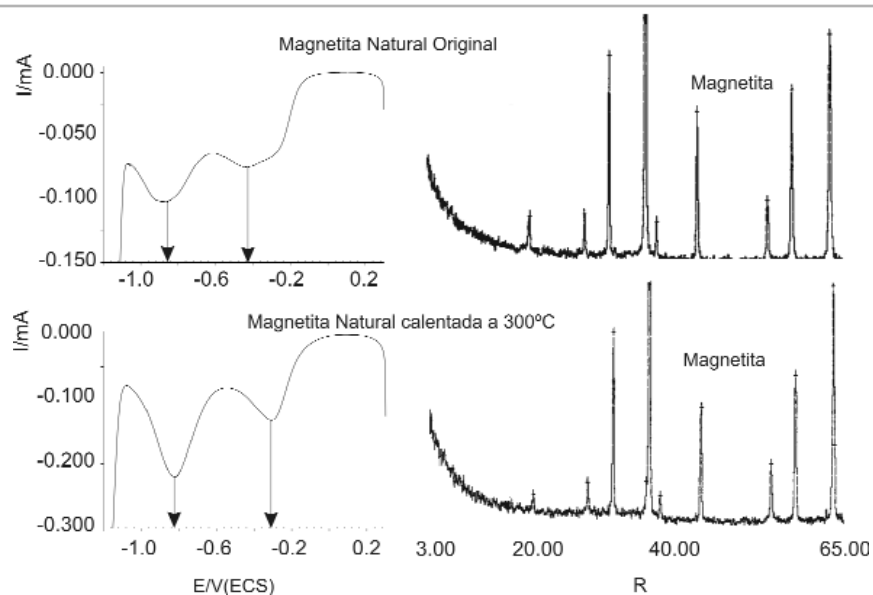
En la figura 7, se representan los voltamperogramas y difractogramas de rayos x, correspondientes a una muestra de magnetita natural antes y después de ser tratada térmicamente ( $300^{\circ}\text{C}$  durante  $15'$ ). La curva de la muestra original, presenta dos hombros de corriente, uno en torno a  $-0,27$  V(ECS) y el otro a  $-0,88$ V(ECS), mientras que en la calentada aparecen dos picos bien definidos a  $-0,31$ V(ECS) y  $-0,82$ V(ECS). Si bien los análisis realizados por Drx, indican magnetita tanto para la muestra original como para la calentada, observamos un cambio en el voltamperograma de esta última, que podríamos atribuir a la incipiente transformación de la magnetita en maghemita, sin embargo por Drx sólo se indica maghemita en el caso de la muestra sintética.

El voltamperograma de la muestra de hematita natural (Fig. 8), muy similar al de la hematita sintética de Heurocox, presentó un pico a  $-0,68$ V(ECS) y un hombro en torno a  $-0,46$ V(ECS). El difractograma de rayos x además de reflejar la presencia de dicho mineral, también reveló una cierta cantidad de otros minerales como calcita y arcillas, aunque los mismos parecen no interferir en las medidas voltamperométricas. Al calentar la muestra a  $300^{\circ}\text{C}$ , el pico de corriente ubicado a  $-0,68$ V(ECS) se registró nuevamente en la misma posición y el hombro a  $-0,46$ V(ECS) ha desaparecido. Esto último, podría deberse a recristalización del mineral durante el proceso térmico.

En la figura 9 se representan los resultados obtenidos para una muestra de goethita natural antes y después de su calentamiento. El voltamperograma, presentó un pico a  $-0,67$ V(ECS), acompañado por un hombro poco definido en torno a  $-0,45$ V(ECS). Luego de calentada la muestra, se produjo



**Figura 6:** Voltamperogramas y difractogramas de rayos x, obtenidos a partir de la medición de una muestra de goethita sintética, antes y después de ser sometida a 300°C y a 600°C.



**Figura 7:** Voltamperogramas y difractogramas de rayos x, correspondientes a una muestra de magnetita natural, antes y después de haber sido sometida a 300°C durante 15'.

un claro corrimiento del pico de corriente hacia -0,44V(ECS), que nos permitió deter-

minar la presencia de goethita, mientras que el hombro definido en la curva de la mues-

tra original, estaría indicando la participación de otro óxido de hierro en la muestra, probablemente el de una hematita pobremente cristalina. La serie de reflexiones obtenidas por difracción de rayos x para la muestra original, indican únicamente goethita, hematita no se ha detectado por esta vía. Esto último se relacionaría con las limitaciones de esta técnica para detectar minerales en bajísimas concentraciones. Por otra parte, para la muestra calentada se detectó hematita + goethita. Este resultado es coherente con lo observado por VMP, ya que en torno a -0,80V(ECS) se evidenció un hombro que estaría reflejando un remanente de goethita que no ha sido totalmente transformado.

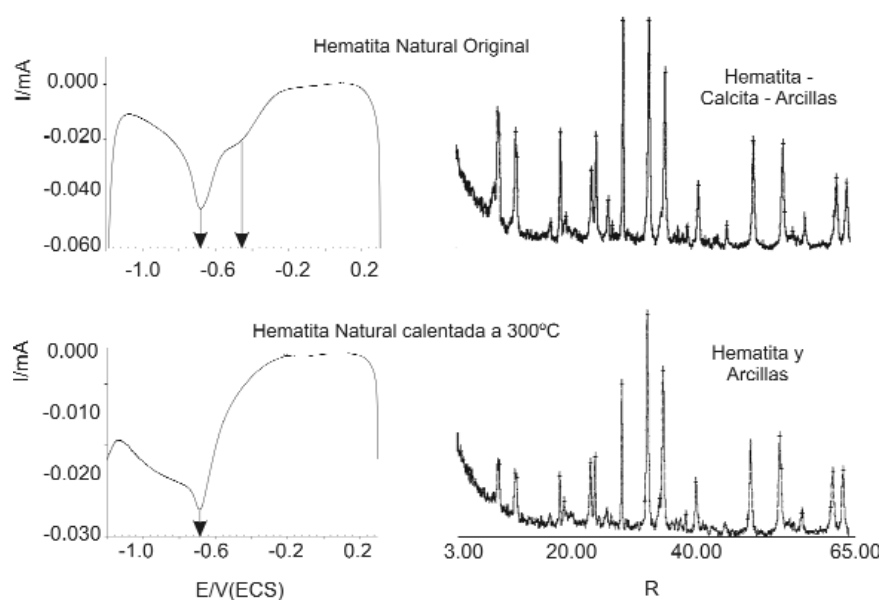
### Sedimentitas ricas en óxidos y oxihidróxidos de hierro

Debido a los resultados alcanzados en los ensayos con muestras sintéticas y minerales naturales, se continuó con el desarrollo de la voltamperometría de micropartículas en estudios de rocas sedimentarias con altas concentraciones de óxidos y oxihidróxidos de hierro.

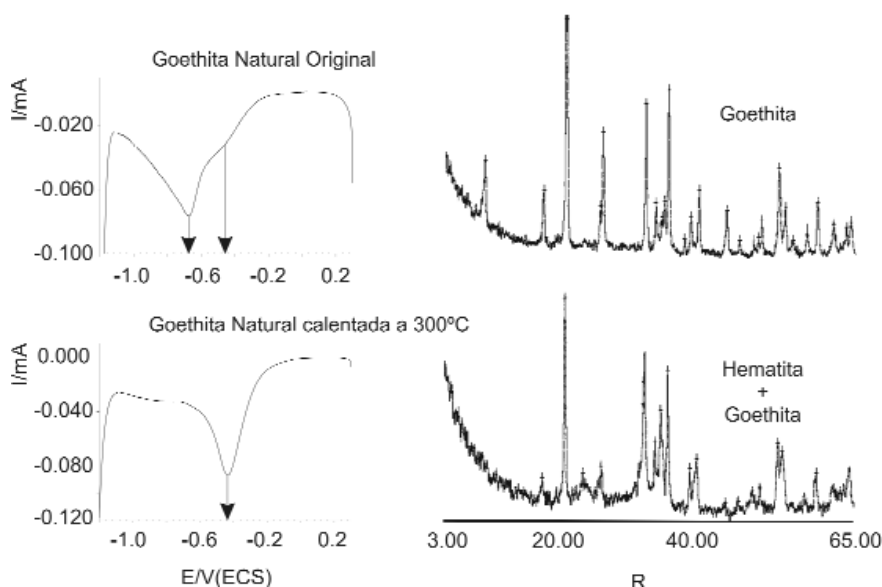
Las muestras utilizadas fueron extraídas a escasos kilómetros de la margen izquierda del río Paraná, al sur de Brasil. Una de ellas a la altura de la localidad de Morro da Torre, ciudad de Umuarama a los 23°47'55"S y 53°18'48"O a 490 m s.n.m y la otra a orillas del río Ivaí, a los 23°14'36"S y 53°24'46"O a 225 m s.n.m, ambas pertenecientes al estado de Paraná.

Las rocas se analizaron inicialmente mediante microscopía óptica con luz transmitida y reflejada y se determinó que ambas muestras están integradas por un esqueleto de granos de cuarzo subredondeados a subangulosos, cementados por una masa relativamente homogénea de pequeños cristales opacos. Con luz reflejada, el cemento de la muestra Morro da Torre se observa de color rojizo, mientras que el del río Ivaí aparece amarillento. En la primera se diferenciaron granos de magnetita y hematita, mientras que en la segunda el pequeño tamaño de los cristales imposibilitó su diferenciación por ésta vía.

En la figura 10a, se representan los voltamperogramas correspondientes a la muestra



**Figura 8:** Voltamperogramas y difractogramas de rayos x, correspondientes a una muestra de hematita natural, antes y después de haber sido sometida a 300°C durante 15'.

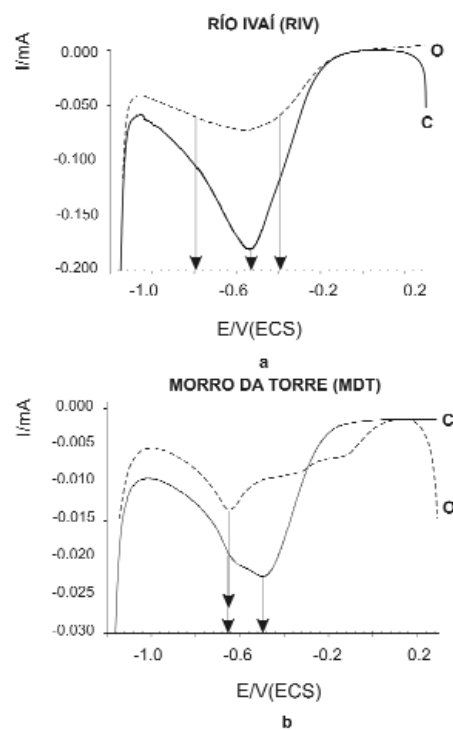


**Figura 9:** Voltamperogramas y difractogramas de rayos x, correspondientes a una muestra de goethita natural, antes y después de haber sido sometida a 300°C durante 15'.

rió Ivaí. La curva de la muestra original, se definió a corrientes muy bajas, en torno a un hombro que se registró a un rango de potencial variable entre  $-0,40\text{V(ECS)}$  y  $0,80\text{V(ECS)}$ , aproximadamente, mientras que luego del calentamiento, se obtuvo un pico de corriente a  $-0,52\text{V(ECS)}$ . El difractograma de rayos x indica que la muestra está integrada básicamente por cuarzo y goethita, no se observan otros óxidos de hierro por esta vía, siendo este resultado

consistente con lo observado por voltamperometría.

Los resultados obtenidos por voltamperometría de micropartículas para la muestra Morro da Torre, se representan en la figura 10b. En la curva original (o), puede diferenciarse un pico de corriente bien definido a  $-0,66\text{V(ECS)}$ , acompañado por una serie de hombros entre  $-0,54\text{V(ECS)}$  y  $-0,16\text{V(ECS)}$ . Luego del tratamiento térmico (c), se registró la desaparición de los hombros



**Figura 10:** Voltamperogramas correspondientes a las muestras río Ivaí (A) y Morro Da Torre (B), original (o) y calentada a 300°C durante 15' (c).

mencionados anteriormente y la presencia de un pico remanente a  $-0,66\text{V(ECS)}$  y otro  $-0,48\text{V(ECS)}$ . El pico original registrado a  $-0,66\text{V(ECS)}$  estaría reflejando el aporte de las fases más oxidadas (hematita y/o goethita) y los hombros el de las menos oxidadas del tipo magnetita/maghemita. El pico de corriente definido a  $-0,48\text{V(ECS)}$  luego del tratamiento térmico, indicaría la presencia de goethita, mientras que el pico a  $-0,66\text{V(ECS)}$ , también registrado en la curva original, indicaría hematita. Por otra parte, la desaparición de la serie de hombros ubicados a potenciales menos negativos, revela la ocurrencia de un proceso de oxidación por temperatura, donde las fracciones más reducidas habrían evolucionado hacia una especie más oxidada del tipo hematita. El difractograma de rayos x realizado sobre la muestra Morro da Torre, indicó cuarzo, magnetita, goethita y hematita. Esto demuestra la correspondencia entre los resultados obtenidos por voltamperometría de micropartículas y difractometría de rayos x y en consecuencia, se confirma la presencia de hematita, goethita y magnetita en la sedimentita de Morro da Torre.

## CONCLUSIONES

La voltamperometría de micropartículas, se presenta como una técnica válida y confiable para caracterizar óxidos y oxihidróxidos de hierro, tanto sintéticos como de origen natural, aunque por el momento, sólo hemos logrado realizar una interpretación cualitativa de los resultados obtenidos.

Las principales ventajas del método se refieren a la rapidez y simplicidad de aplicación y a la posibilidad de procesar pocos microgramos de muestra, sin limitación de su grado de cristalinidad.

En el presente trabajo, se logró individualizar el comportamiento electroquímico de la magnetita, la hematita y la goethita.

La hematita y la goethita, presentan voltamperogramas semejantes, caracterizados por presentar un pico de corriente que se define a valores de potencial variables entre -0,60 y -0,80V(ECS). La diferenciación entre ambas especies por vía electroquímica, es posible mediante el tratamiento térmico consistente en calentar las muestras a 300°C durante 15'.

La magnetita como la maghemita presentan curvas voltamperométricas donde es posible diferenciar, dos picos de corriente a diferentes rangos de potencial. Sin embargo, en los análisis realizados, se observa que los picos de la maghemita se definen a corrientes más elevadas que los de la magnetita y la separación en voltios entre ambos es menor que en esta última.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. José Stevaux por las muestras de Brasil, al Departamento de Física de la UNLP por las medidas de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, al Dr. Pedro Maiza por la realización de los difractogramas de rayos x, a la Co-

misión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y a los árbitros por las correcciones y sugerencias realizadas.

## TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Brainina Kh. Z. y Vydrevich M.B. 1981. Stripping Analysis of Solids. *Journal Electroanalytical Chemistry* 121: 1-28.
- Dunlop, D.J. 1986. Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: A test of pseudo-single-domain remanence models. *Journal of Geophysical Research* 91 (B9): 9569-9584.
- Grygar, T. 1995. Kinetics of electrochemical reductive dissolution of iron (III) hydroxides. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications* 60: 1261-1273.
- Grygar, T. 1996. Electrochemical dissolution of iron (III) hydroxy-oxides: more information about the particles. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications* 61: 93-106.
- Grygar, T. 1997. Dissolution of pure and substituted goethites controlled by the surface reaction under conditions of abrasive stripping voltammetry. *Journal of Solid State Electrochemistry* 1: 77-82.
- Grygar, T. 1998. Phenomenological kinetics of irreversible electrochemical dissolution of metal-oxide microparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochem* 2(3): 127-136.
- Mouhandess, M.T., Chassagneux, F., Vittori, O., Accary, A. y Reeves, R.M. 1984. Some theoretical aspects of electro-dissolution of iron oxide (a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in carbon paste electrodes with acidic binder. *Journal Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochem* 181 (1-2): 93-105.
- Mouhandess, M.T., Chassagneux, F., Durand, B., Sharara, Z.Z. y Vittori, O., 1985. Some advantages of carbon paste electrodes in the morphological study of finely divided iron

oxides. *Journal of Materials Science* 20(9): 3289-3299.

- Scholz, F. y Meyer, B. 1994. Electrochemical solid state analysis: State of the art. *Chemical Society Reviews* 23:55, 341-347.
- Scholz, F. y Meyer, B. 1998. Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. En Bard, A.J. y Rubinstein, I. (eds.) *Electroanalytical Chemistry - A series of Advances*. Marcal Dekker Inc., 86 p., New York.
- Scholz, F., Nitschke, L. y Henrion, G. 1989a. A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials. *Naturwissenschaften* 76: 71-72.
- Vandenbergh, R.E. 1990. Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology. *International Training Center for Post-graduate Soil Scientists*, State University Gent, 89 pp.
- Van Oorschot, I.H.M. 2001. Chemical distinction between lithogenic and pedogenic iron oxides in environmental magnetism. *Geologica Ultraiectina* 208, 199 pp.

Recibido: 20 de diciembre, 2006

Aceptado: 4 de abril, 2007