

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE SELENIO EN MEDIO
ALCALINO**

CAROLA ALEJANDRA RODRÍGUEZ LORCA

Informe de Memoria de Título

para optar al Título de
Ingeniero Civil Metalúrgico

Marzo 2024

DEDICATORIA

A mi querida madre, que creyó en mi cuando yo misma desconfiaba de mis capacidades. Has sido mi apoyo firme en tiempos de duda, mi mayor fan en mis victorias y mi hombro fuerte cuando me sentía abrumada. Gracias por tu incondicional e infinito amor.

AGRADECIMIENTOS

No puedo concluir mi etapa universitaria sin antes mencionar y agradecer a todas aquellas personas que han aportado, de una u otra forma, un granito de arroz en mi formación y crecimiento tanto personal como profesional.

En primer lugar, quiero hacer mención especial a mis padres: María Luisa y Gonzalo. Su sacrificio, su confrontación a los altibajos de la vida y dedicación incondicional han sido el testimonio más claro de su amor inagotable hacia nosotras, sus hijas, demostrando que no hay límites en su lucha por nuestra felicidad. Gracias por haberme brindado no solo un hogar lleno de calidez y amor, sino también todas las herramientas que han tenido a su alcance para formarme como la persona que soy hoy.

A mi querida, y muy gran, familia que desde pequeña han sido testigo de todo mi desarrollo, me han apoyado sin juzgarme, y si me he equivocado me han corregido siempre con respeto y con el único fin de inculcarme los hermosos valores que en ella rigen.

A mis amadas amigas, tanto aquellas que vienen desde el colegio como aquellas que fui conociendo en diferentes circunstancias de mi vida, ya sea universitaria, deportista o social. Cada una con diferente personalidad y formas de ver la vida me han enseñado lo lindo que es vivir los procesos acompañada.

A mi querido Hockey UdeC, un increíble equipo que hizo crear amistades que trascendieron la cancha y con las cuales vivimos tanto derrotas, que nos permitieron aprender de errores, como victorias que enriquecieron mi trayectoria universitaria.

A mi equipo del laboratorio, que en poco tiempo nos volvimos tan cercanos y que nunca me negaron la ayuda. Gracias por las risas, los cafesitos, los festejos con y sin motivo alguno, por todo esto y más me permitieron llevar el periodo de la realización de tesis mas ameno.

Finalmente, a mi profesora guía: Eugenia Araneda por su infinita paciencia y capacidad de enseñanza. Quiero agradecerle no solo por su orientación en la formulación de la presente tesis, sino por los años de jefa de carrera que brindó soporte a cada alumno que recurrió a ella sin problema alguno.

Sin el apoyo, confianza y empatía de cada una de estas personas llegar a este punto en mi vida hubiera sido realmente difícil. Por ello, estoy profundamente agradecida.

Carola Rodríguez Lorca.

RESUMEN

En el presente trabajo, se abordó el estudio del comportamiento electroquímico del selenio en medio alcalino, empleando una solución sintética de dióxido de selenio para comprender y optimizar su reducción de Se^{+4} a la forma de selenito (SeO_3^{-2}) a selenio elemental (Se). A raíz de sus destacadas propiedades semiconductoras, fundamentales en el desarrollo de células fotovoltaicas y rectificadores, así como su fotoconductividad, que permite variaciones en sus propiedades eléctricas, convirtieron al selenio en un elemento valioso para sectores industriales, donde el estudio de propiedades electroquímicas fueron lo que impulsó el presente estudio.

La metodología empleada incluyó técnicas electroquímicas, como la voltametría de barrido lineal inicialmente sobre un electrodo fijo y, luego sobre un electrodo rotatorio, además de la cronoamperometría permitiendo la caracterización e identificación de la reacción.

Los voltamperogramas, realizados unidireccionalmente hacia el sentido catódico, permitieron analizar el comportamiento del sistema al variar parámetros tales como la velocidad de barrido, el pH, la concentración, el efecto que tiene la adición de telurio, entre otros. Al considerar la variación de velocidad de barrido entre 1 mV/s y 10 mV/s, las curvas de polarización no revelaron tendencia alguna, por lo que tal parámetro no tiene efecto en la cinética de la reducción del selenito, característico de las reacciones irreversibles. Luego, el análisis realizado sobre el efecto de la modificación del pH, evaluando valores específicos de pH=5 y pH=13, indicaron que, bajo condiciones alcalinas, se registraron densidades de corrientes superiores a valores de potenciales más negativos que -0.9 V, aumentando la cinética de reducción del seleniuro. La influencia de la concentración en el proceso se analizó comparando dos concentraciones de selenio: 0.0063 M y 0.063 M. A concentraciones más altas, la cantidad de selenito que se puede reducir en cualquier potencial dado es mayor, lo que resulta en una mayor corriente de reducción. Se utilizó un EDR para evaluar el efecto de la velocidad de rotación. Si bien se observó un incremento en la densidad de corriente al aumentar la rotación, no fue posible confirmar que la cinética de reacción está controlada por transferencia de masa del ion selenito en la superficie del electrodo. El coeficiente de difusión correspondió a $4.66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Por su parte, la adición de telurio sugirió que su influencia en la reducción del selenito depende de la concentración de telurio presente en la solución. Finalmente, la técnica de cronoamperometría permitió tanto comprobar que existe reducción de Se (IV), al obtenerse densidades de corriente distintas a cero y negativas, como cuantificar la masa reducida, la cual fue significativamente pequeña.

ABSTRACT

In this study, the electrochemical behavior of selenium in alkaline media was studied using a synthetic selenium dioxide solution to understand and optimize its reduction from Se^{+4} to the form of selenite (SeO_3^{2-}) to elemental selenium (Se). Due to its remarkable semiconducting properties, which are crucial in the development of photovoltaic cells and rectifiers, as well as its photoconductivity allowing changes in its electrical properties, selenium became a valuable element for industrial sectors. These electrochemical properties spurred the current study.

The methodology employed included electrochemical techniques such as linear sweep voltammetry initially on a stationary electrode and then on a rotating electrode, in addition to chronoamperometry, which allowed for a detailed characterization and identification of the reaction.

The voltammograms, performed unidirectionally towards the cathodic direction, enabled the analysis of the system's behavior by varying parameters such as sweep rate, pH, concentration, and the effect of adding tellurium, among others. Considering the sweep rate variation between 1 mV/s and 10 mV/s, the polarization curves did not show any trend, indicating that this parameter does not affect the kinetics of selenite reduction, characteristic of irreversible reactions. Then, the analysis on the effect of pH modification, evaluating specific values of pH=5 and pH=13, indicated that, under alkaline conditions, higher current densities were recorded at potential values more negative than -0.9 V, increasing the kinetics of selenide reduction. The influence of concentration on the process was analyzed by comparing two selenium concentrations: 0.0063 M and 0.063 M. At higher concentrations, the amount of selenite that can be reduced at any given potential is greater, resulting in a higher reduction current. An EDR was used to evaluate the effect of rotation speed. While an increase in current density was observed with increased rotation, it was not possible to confirm that the reaction kinetics is controlled by the mass transfer of selenite ion at the electrode surface. The diffusion coefficient was found to be $4.66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

The addition of tellurium suggested that its influence on selenite reduction depends on the concentration of tellurium present in the solution. Finally, the chronoamperometry technique not only confirmed the reduction of Se (IV) by obtaining current densities different from zero and negative but also quantified the reduced mass, which was significantly small.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Objetivos.....	1
1.2 Objetivo general	1
1.3 Objetivos específicos	2
2. ANTECEDENTES TEÓRICOS	2
2.1 Proceso electroquímico.....	2
2.2 Cinética electroquímica.....	4
2.3 Estudio fenomenológico de un proceso electroquímico	6
2.3.1 Control cinético por transferencia de carga eléctrica o régimen de activación puro	6
2.3.2 Control cinético por difusión de las especies electroactivas hacia o desde el electrodo (Transporte de masa)	7
2.3.3 Control cinético mixto	9
2.3.4 Control cinético por adsorción o desorción de las especies electroactivas.....	9
2.3.5 Cristalización.....	9
2.4 Generalidades selenio	10
2.5 Sistema Selenio-agua.	12
2.6 Revisión bibliográfica propiedades electroquímicas del selenio	15
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
3.1 Mediciones pruebas electroquímicas	18
3.2 Procedimiento experimental.....	20
3.3 Criterio de interpretación de resultados.....	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	22
4.1 Potencial de circuito abierto.	22
4.2 Reproducibilidad	24
4.3 Sistema H ₂ O.....	26
4.4 Efecto de la velocidad de barrido.....	28
4.5 Efecto del pH	29
4.6 Efecto de la concentración de selenio.....	30
4.7 Efecto de la velocidad de rotación.	31
4.8 Efecto de la adición de telurio.....	38
4.9 Cronoamperometría.....	42
5. CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFIA	46

ANEXOS	48
Anexo A. Metodología: Técnicas electroquímicas	48
Anexo B. Cálculos asociados al potencial de equilibrio.....	53
Anexo C. Determinación del coeficiente de difusión (Ecuación de Levich)	55
Anexo D. Viscosidad del selenio	58
Anexo E. Cuantificación masa reducida: Ley de Faraday	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación cinética de un sistema electroquímico en régimen potencioestático (Elaboración propia)	6
Figura 2. Mecanismos de reacción (Elaboración propia)	10
Figura 3. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema selenio – agua a 25°C	14
Figura 4. Diagrama esquemático del montaje empleado en las pruebas experimentales.....	19
Figura 5. Montaje del equipo utilizado para las pruebas electroquímicas.	20
Figura 6. Potenciales de reducción para el ion selenito a 0.5g/L y 5g/L	23
Figura 7. Curvas de polarización para 3 experiencias con parámetros idénticos de concentración 5 g/L Se..	24
Figura 8. Magnificación de la curva de polarización para 3 experiencias con parámetros idénticos de concentración 5 g/L Se.	25
Figura 9. Curva de polarización del agua y la reducción del selenito a dos concentraciones a dos concentraciones.	27
Figura 10. Magnificación de la curva de polarización del agua y la reducción del selenito a dos concentraciones.	27
Figura 11. Curva de polarización: Efecto de la velocidad de barrido en la reducción del selenito.....	28
Figura 12. Magnificación de la curva de polarización de la velocidad de barrido en la reducción del selenito.	29
Figura 13. Curva de polarización: Efecto del pH en la reducción del selenito.	30
Figura 14. Curva de polarización: Efecto de la concentración en la reducción del selenito.	31
Figura 15. Diagrama esquemático electrodo disco rotatorio.	32
Figura 16. Montaje experimental EDR.	33
Figura 17. Unidad de control EDR registrando 100rpm.	34
Figura 18. Diámetro unidad de trabajo EDR.....	34
Figura 19. Curva de polarización: Efecto del EDR en la reducción del selenito.	35
Figura 20. Corriente limite versus raíz cuadrada de la velocidad angular.	37
Figura 21. Curva de polarización: Efecto de la adición de 0.039 M telurio en la reducción del selenito.	39

Figura 22. Curva de polarización: Efecto de la adición de $3.92 \cdot 10^{-3}$ M telurio en la reducción del selenito. .	39
Figura 23. Electrodeposición de telurio metálico al trabajar a una razón de 0.16 Se/Te.	40
Figura 24. Electrodeposición de telurio metálico al trabajar a una razón de 15.3 Se/Te.	41
Figura 25. Curvas de cronoamperometría experiencia 1 y 2.	42
Figura 26. Correlación de potenciales y densidades de corriente de cronamperometría con voltametría. ...	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales teóricos y experimentales de circuito abierto.	22
Tabla 2. Desviaciones densidad de corriente.	25
Tabla 3. Condiciones experimentales voltametría de barrido lineal.	26
Tabla 4. Velocidades de rotación estudiadas.	35
Tabla 5. Corrientes límites identificadas.	36
Tabla 6. Condiciones experimentales pruebas de cronoamperometría.	43

NOMENCLATURA

Me^{n+}	: Metal o elemento metálico con un estado de oxidación específico.
ne^-	: Número de electrones transferidos.
Me	: Metal en su forma elemental o neutra.
Ox	: Especie oxidada
Red	: Especie reducida
R	: Constante universal de los gases, (cal/mol/K).
n	: Número de equivalentes por mol, (eq/mol).
P	: Presión (atm)
t	: tiempo (s)
F:	: Constante de Faraday, (cb/eq).
a_{Me}^{n+}	: Actividad de la especie Me disuelta en el electrolito.
$a_{<Me>}$: Actividad de la especie Me en el sólido.
$v_{ox, red}$: Velocidad de oxidación o reducción
E^0	: Potencial estándar de la reacción, (V) referido al electrodo normal de hidrógeno.
E_{th}	: Potencial de equilibrio (V)
E	: Potencial eléctrico (V)
E_i	: Potencial inicial (V)
E_f	: Potencial final (V)
i	: Densidad de corriente (mA/cm ²)
i_l	: Corriente límite (mA/cm ²)
D	: Coeficiente de difusión (cm ² /s)
w	: Velocidad de rotación (s ⁻¹)
u	: Viscosidad cinemática (cm ² /s)
C	: Concentración (mol/cm ³)
V	: Voltios, 1V=1J/Columbio

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El selenio (Se) es un no metal perteneciente al grupo 16 de la tabla periódica, que se presenta en diferentes formas alotrópicas, siendo la más comunes la amorfa y la hexagonal (Minaev, Timoshenkov, & Kalugin, 2005). Es un elemento relativamente escaso en la corteza terrestre, y se obtiene principalmente como subproducto en la refinación de cobre (Stillings, 2017). Entre sus características más notables se encuentran sus propiedades semiconductoras, fundamentales en el desarrollo de células fotovoltaicas y rectificadores, así como su fotoconductividad, que permite variaciones en sus propiedades eléctricas en respuesta a la luz. Sus propiedades electroquímicas, combinadas con sus características físicas y químicas, lo convierten en un material valioso para sectores tecnológicos, especialmente aquellos vinculados con la electrónica y la energía renovable (Butterman & Jr, 2004). Además de estas, el selenio desempeña un papel crucial en otras industrias, gracias a su amplia gama de aplicaciones: desde mejorar la maquinabilidad en las aleaciones de acero hasta actuar como decolorante en la industria del vidrio (Flanagan, 2024).

A pesar de su amplio uso y relevancia, la investigación sobre la electroquímica del selenio, especialmente en medio alcalino, ha sido limitada en las últimas décadas quedando por explorar una gran cantidad de información (Viswanatahn & Chi-Woo, 2013). Esta falta de información limita la optimización de procesos clave para su recuperación y uso efectivo, subrayando la necesidad de explorar más a fondo el comportamiento electroquímico del selenio, lo que representa el foco central del presente estudio.

Se propone una investigación del comportamiento electroquímico del selenio en medio alcalino, centrándose en la comprensión y optimización de la reducción electroquímica de Se (IV) a selenio elemental. Se empleará una metodología experimental que incluye técnicas electroquímicas para investigar los mecanismos de reacción, los factores que inciden en la eficiencia de la reducción planteada y analizar la cinética de este proceso. Se sugiere que una comprensión más profunda de la cinética y los parámetros operativos podría mejorar significativamente la eficiencia de la reducción.

1.1 Objetivos

Para cumplir con lo anterior se plantearon los siguientes objetivos:

1.2 Objetivo general

Estudiar el comportamiento electroquímico de la reducción de Se^{+4} a la forma de selenito (SeO_3^{-2}) a selenio (Se) en medio alcalino.

1.3 Objetivos específicos

- Identificar la reacción de reducción electroquímica.
- Caracterizar la reacción de reducción electroquímica.
- Estudiar la cinética de la reducción de selenito en solución, a través de técnicas electroquímicas sobre electrodo fijo y electrodo rotatorio.
- Verificar el efecto de la adición de telurio en la cinética de la reducción de Se (IV).

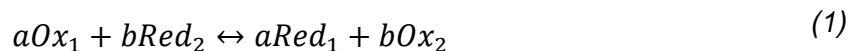
2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

En el presente apartado se abordarán los principios fundamentales del proceso correspondiente a la reducción de Se (IV) a selenio, así como los conceptos teóricos necesarios para comprender y analizar los fenómenos involucrados. Lo anterior en fin de proporcionar un entendimiento más profundo de los mecanismos y factores que influyen en este proceso electroquímico particular, contribuyendo así al avance en el conocimiento de estas reacciones y sus posibles aplicaciones prácticas.

2.1 Proceso electroquímico

Según (Bard & Faulkner, 1944) “la electroquímica es la rama de la química que se ocupa del estudio de los cambios químicos provocados por el paso de corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica mediante reacciones químicas.” Se enfoca el estudio en los procesos y factores que afectan al transporte de carga a través de la interfase electrodo/electrolito.

Una reacción química de oxidación-reducción (redox) es la que se produce con intercambio de electrones entre oxidantes y reductores, involucrando cambio en sus estados de oxidación (cambios de valencia):



En una reacción redox siempre están implicados, al menos, dos sistemas redox, e involucra transferencia de carga eléctrica por el movimiento de iones. Al considerar una semirreacción dada por:



La expresión general para la energía libre de Gibbs está dada por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_{Red})^b}{(a_{Ox})^a} \quad (3)$$

O bien,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) \quad (4)$$

donde

- a_{Red} : Actividad de la especie reducida
- a_{Ox} : Actividad de la especie oxidada
- a : Coeficiente estequiométrico de la especie oxidada
- b : Coeficiente estequiométrico de la especie reducida
- Q : Cociente de reacción

En el equilibrio termodinámico, se tiene que $\Delta G=0$ y $Q=K_{eq}$ por lo que la expresión para la energía libre de Gibbs se reduce a:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

Recordar que

$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ \quad (6)$$

Luego,

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (7)$$

Donde,

- R : Constante universal de los gases
- T : Temperatura absoluta
- n : Número de moles de electrones en la reacción

F : Constante de Faraday
K : Constante de la reacción

Combinando las ecuaciones (4), (5) y (7):

$$-\Delta G = \Delta E n F \quad (8)$$

que en condiciones estándar será:

$$-\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ \quad (9)$$

A raíz de las ecuaciones anteriores es posible evidenciar que las reacciones redox están influenciadas por el potencial electroquímico, la actividad de las especies electroactivas (especies que pueden transformarse como consecuencia de tal reacción) y por las condiciones térmicas.

Ahora bien, una reacción electroquímica es una reacción redox heterogénea en la que el intercambio de electrones tiene lugar en la región interfacial electrodo-solución. Los componentes esenciales de estos procesos incluyen el reactor electroquímico, los medios de transporte de carga eléctrica como conductores e iones, los electrodos y los productores de energía, que abarcan tanto los agentes oxidantes y reductores en el reactor como las fuentes de energía eléctrica externas (Pletcher, 1981)

2.2 Cinética electroquímica

La cinética electroquímica se ocupa del análisis de las reacciones que implican la transferencia de carga entre los electrodos y las especies que se encuentran típicamente en un medio conductor, ya sea acuoso o en estado fundido. Se tiene como objetivo el estudio de la velocidad de la reacción electroquímica en función de los diferentes parámetros que la pueden influir (Bard & Faulkner, 1944).

(Pagliero, 1997) indica que “la velocidad de una reacción electroquímica es proporcional a la velocidad de transferencia de electrones en la superficie del electrodo”, es decir, es proporcional a la densidad de corriente “i” en que:

$$i = \frac{I}{A} \quad (10)$$

Para una reacción general:



será el cambio dN del número de moles N de una especie por unidad de tiempo y por unidad de superficie o el cambio del número de electrones dn_e por unidad de tiempo y superficie:

$$v = -\frac{1}{A} \frac{dN_i}{dt} = -\frac{1}{A} \frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} \quad (12)$$

La densidad de corriente i es entonces una medida de la rapidez de reacción en el electrodo.

De modo que:

$$v_{oxidación} = -v_{reducción} = \frac{i}{nF} \quad (13)$$

En un electrodo, se pueden identificar procesos anódicos y catódicos, (cada uno asociado a una semirreacción específica, cuyas velocidades pueden cuantificarse mediante densidades de corriente parciales: una positiva i^+ para el proceso anódico y una negativa i^- para el catódico. La velocidad total de la reacción se calcula como la suma algebraica de estas densidades de corriente parciales ($i = i^+ + i^-$).

Uno de los parámetros electroquímicos más cruciales es el potencial del electrodo (E). Cuando E es igual al potencial umbral ($E=E_{th}$), no se registra corriente. Sin embargo, la divergencia de E respecto a E_{th} genera un flujo de corriente: si E es mayor que E_{th} , la polarización es anódica, favoreciendo el proceso anódico, mientras que si E es menor que E_{th} , la polarización se vuelve catódica, estimulando así el proceso catódico (Pagliero, 1997).

Del punto de vista de la magnitud de las velocidades de reacción, se puede distinguir tres situaciones: procesos electroquímicos de cinética lenta, intermedia y rápida como se muestra en la Figura 1.

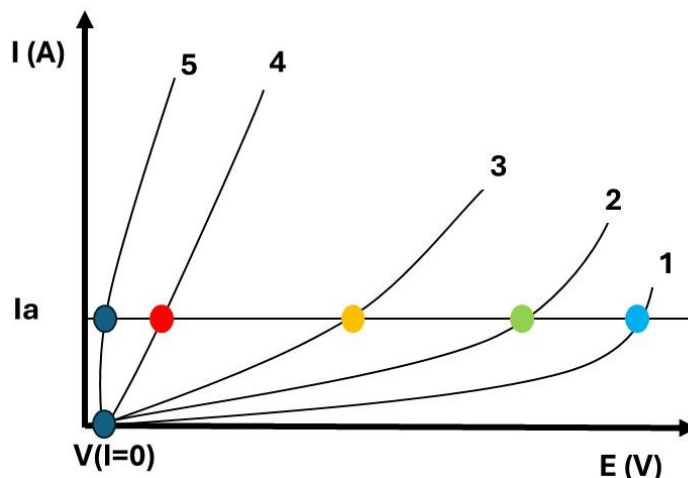


Figura 1. Representación cinética de un sistema electroquímico en régimen potenciostático (Elaboración propia)

En la figura anterior, el sistema 1 muestra una cinética muy lenta; es decir, es un proceso que exige una considerable cantidad de energía adicional al equilibrio ($E_{i=0}$), para que se produzca la transformación a la velocidad I_a . Este tipo de sistema se clasifica como irreversible. Por el contrario, el sistema 5 tiene pendiente pronunciada en $I=0$, lo que indica una cinética rápida; tal sistema se denomina reversible o, más precisamente, casi reversible. Esto implica que la velocidad I_a se logra con un mínimo de energía eléctrica adicional al potencial de equilibrio ($E_{i=0}$); una pequeña polarización es suficiente para causar un flujo de corriente significativo. En una situación límite, si la reacción fuese perfectamente reversible, esta pendiente sería infinita y la curva sería vertical paralelo al eje de las densidades de corriente (Lvov, 2015).

2.3 Estudio fenomenológico de un proceso electroquímico

Es esencial identificar las etapas que limitan la velocidad de reacción para optimizar procesos como la electrólisis y la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía. La corriente, que refleja la velocidad de reacción, está determinada por la etapa más lenta del proceso. (Brett & Brett, 1993)

2.3.1 Control cinético por transferencia de carga eléctrica o régimen de activación puro

El control cinético por transferencia de carga eléctrica, también conocido como régimen de activación puro, se refiere a un proceso electroquímico donde la velocidad de la reacción está

controlada principalmente por la etapa de transferencia de electrones entre el electrodo y la especie electroactiva.

La ley de Butler – Volmer es la expresión de la velocidad de un proceso electroquímico a la forma de una función $i = f(E)$. Esta describe cómo la velocidad de un proceso electroquímico depende del potencial eléctrico aplicado y es particularmente relevante cuando la transferencia de electrones es el único paso que controla la velocidad del proceso global. En este contexto, la ecuación de Butler-Volmer (14) se convierte en la ley fundamental de la sobretensión en un régimen puro de transferencia de carga. (Lvov, 2015)

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{\beta n F}{RT} \eta \right] \right] \quad (14)$$

Donde,

i	: Velocidad de reacción en términos de la densidad de corriente
i_a	: Densidad de corriente anódica
i_c	: Densidad de corriente catódica
i_0	: Densidad de corriente de intercambio
α	: Coeficiente de transferencia de carga o factor de simetría de la reacción anódica
β	: Coeficiente de transferencia de carga o factor de simetría de la reacción catódica
n	: Número de electrones involucrados
F	: Constante de Faraday
R	: Constante de los gases
T	: Temperatura
η	: Sobrepotencial

2.3.2 Control cinético por difusión de las especies electroactivas hacia o desde el electrodo (Transporte de masa)

El control por transporte de masa en reacciones electroquímicas describe cómo la velocidad de la reacción electroquímica está limitada por la rapidez con la que las especies reactivas se mueven hacia o desde la superficie del electrodo. Este movimiento se debe principalmente a tres mecanismos: difusión, convección y migración. (Bard & Faulkner, 1944)

La difusión es el movimiento de especies químicas desde una región de alta concentración a una de baja concentración. Este proceso es descrito por la Primera Ley de Fick, que establece que el flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentración, es decir, la tasa de cambio de la concentración con la distancia. Matemáticamente, se expresa como:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} = -D_i \frac{C_{\text{seno electrolito}} - C_{\text{electrodo}}}{\delta} \quad (15)$$

Donde,

- J : Flujo de difusión (Cantidad de sustancia por unidad de área y tiempo)
- D : Coeficiente de difusión de la especie que difunda
- dC/dx : Gradiente de concentración
- δ : Espesor capa de difusión

Considerar que el signo negativo indica que la difusión ocurre en dirección opuesta al incremento de la concentración.

La convección, por su parte, es el transporte de masa debido al movimiento físico del medio, como cuando una solución se agita o fluye. En sistemas electroquímicos, la convección puede ser natural, debido a diferencias de densidad en la solución, o forzada, por agitación mecánica o flujo de solución. La convección mejora el transporte de masa al llevar frescas especies reactivas al electrodo y alejar las especies productos, aumentando la tasa de reacción.

Finalmente, la migración es el movimiento de iones bajo la influencia de un campo eléctrico. En una solución electrolítica, los iones cargados se moverán hacia el electrodo de carga opuesta. La ley que describe este fenómeno es la ecuación de Nernst-Planck, que combina la difusión y la migración de iones.

$$J_i = -D_i \nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \phi \quad (16)$$

Donde,

- J_i : Flujo molar del ión i
- D_i : Coeficiente de difusión del ión i
- ∇C_i : Gradiente de concentración del ión i
- z_i : Valencia del ión i

F	: Constante de Faraday
R	: Constante universal de los gases
T	: Temperatura
$\nabla\phi$: Gradiente de potencial eléctrico

En condiciones de control por transporte de masa, la corriente observada en una reacción electroquímica es proporcional al coeficiente de difusión de la especie limitante, y la manipulación de las condiciones de la reacción, como la agitación de la solución, puede alterar la tasa de la reacción.

2.3.3 Control cinético mixto

El control cinético mixto en reacciones electroquímicas se refiere a una situación donde tanto la transferencia de carga (proceso de activación) como la transferencia de masa (difusión) influyen significativamente en la velocidad de la reacción. En este régimen, la velocidad de la reacción no está limitada exclusivamente por la transferencia de electrones en el electrodo o por la difusión de las especies reactantes, sino por una combinación de ambos factores.

2.3.4 Control cinético por adsorción o desorción de las especies electroactivas

El control cinético por adsorción o desorción de las especies electroactivas es un mecanismo en el cual la velocidad de una reacción electroquímica está regulada por la capacidad de las especies electroactivas para adherirse (adsorción) o liberarse (desorción) de la superficie del electrodo. En tales casos, la eficacia y la velocidad de la reacción dependen significativamente de la interacción entre las especies electroactivas y la superficie del electrodo.

2.3.5 Cristalización

Para este régimen la velocidad de la reacción está determinada por la formación y crecimiento de cristales en la superficie del electrodo. Este fenómeno es particularmente relevante en procesos de electrodeposición, donde la velocidad de la reacción puede estar limitada por la rapidez con la que los iones metálicos se depositan y forman una estructura cristalina en el electrodo. La cinética de cristalización depende de varios factores, como la sobresaturación de la solución, la presencia de impurezas, la temperatura y las condiciones de la superficie del electrodo.

En la Figura 2 se representan las etapas del proceso electroquímico explicados anteriormente.

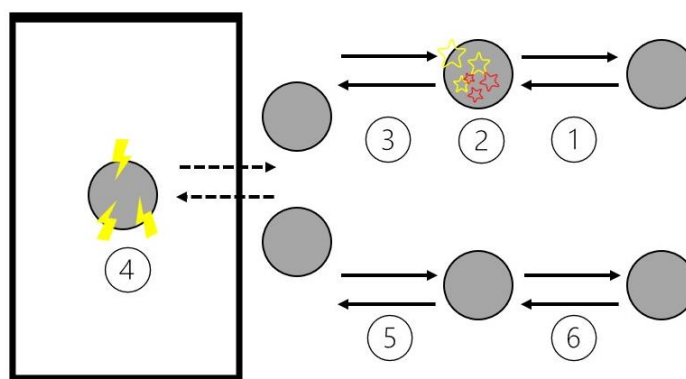


Figura 2. Mecanismos de reacción (Elaboración propia)

El mecanismo de reacción está compuesto por las siguientes etapas cinéticas: (1) difusión – (2) reacción química – (3) adsorción – (4) transferencia de carga – (5) desorción – (6) difusión al seno de la solución.

2.4 Generalidades selenio

En 1817, el elemento químico selenio (Se) fue identificado por primera vez por Jöhn Jacob Berzelius, un distinguido científico de Suecia. La elección del nombre selenio en 1818, derivada del término griego selene, que se traduce como Luna, refleja su relación con el telurio, cuyo nombre proviene de la palabra latina tellus, referente a la Tierra (Boyd, 2011).

En la tabla periódica, el selenio se clasifica como un no metal con el número atómico 34, de peso atómico 78,96 g/mol y configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}s^2p^4$, ubicado en el cuarto periodo y en el grupo 16, también conocido como el grupo de los calcógenos, de acuerdo a las normativas establecidas por la IUPAC (Butterman & Jr, 2004). La configuración de enlace del selenio (Se) le permite adoptar diversas formas alotrópicas, siendo dos de ellas el selenio hexagonal o gris y selenio amorfo. La forma más estable de ellas a temperaturas ordinarias es el selenio gris o hexagonal, aquel que existe en forma negra y roja (Jiguo Tu, 2023). Este elemento químico exhibe varios estados de oxidación predominantes: +VI en la forma de selenato, +IV como selenito, el estado elemental 0, y -II cuando se encuentra en seleniuros. La capacidad del selenio para oscilar entre múltiples estados de oxidación le confiere una participación activa en una amplia gama de reacciones de autointercambio, tales como Se(VI)/Se(IV) y Se(IV)/Se(0) , entre otras (Viswanatahn

& Chi-Woo, 2013). (Chizhikov & Shchastlivyi, 1968) recalcan su capacidad para formar una amplia variedad de compuestos mencionando que forma "más de 170 compuestos sólidos, tres compuestos líquidos (Se_2Cl_2 , SeF_4 y CSe_2) y dos compuestos gaseosos (H_2Se y SeF_6)".

El selenio, por sus propiedades químicas, muestra una gran similitud con el azufre, permitiéndole formar compuestos análogos y sustituirlo en diversas estructuras minerales. Esta afinidad se extiende más allá de lo químico a lo eléctrico, donde el selenio se destaca como un semiconductor tipo p, crucial en aplicaciones fotovoltaicas y de fotoconductividad, transformando la luz en electricidad y variando su conductividad con la intensidad lumínica, respectivamente (Butterman & Jr, 2004). Además, su relación con el azufre y el telurio subraya su papel en la obtención de minerales sulfurosos, aprovechando su afinidad por metales como la plata y el cobre. Estas características hacen del selenio un elemento valioso en la electrónica, la química de minerales y en estudios bioquímicos y ambientales, destacando su eficiencia en convertir la luz en energía eléctrica y ajustar su conductividad basada en la luz recibida. (Ralston 2008) (Waitkins, Bearse, y Shutt 1942).

El selenio es principalmente recuperado como subproducto del refinado electrolítico del cobre, acumulándose en los residuos de los ánodos de cobre, según destaca (Flanagan, 2024). Este proceso subraya la interconexión entre la producción de cobre y la disponibilidad de selenio en el mercado. A nivel de producción, China se destacó como el principal productor de selenio refinado en 2023, constituyendo el 42% de la producción mundial estimada, lo que evidencia su papel dominante en el suministro global de este elemento esencial. En un análisis más específico relacionado con el mercado, los informes de enero de 2024 del U.S Geological Survey, reflejan cómo los costes de producción y la dinámica de oferta y demanda mundial, que se mantiene estable, influyen directamente en los precios del mercado. Hasta el año 2023, Estados Unidos registró importaciones de selenio por un total de 290 toneladas métricas y, en el caso del dióxido de selenio, 5 toneladas métricas. Adicionalmente, las exportaciones de selenio alcanzaron las 110 toneladas métricas. Sin embargo, la información relativa a la producción y consumo de estos productos no ha sido publicada. Con respecto al mercado global, (The Business Research Company, 2024) presenta una perspectiva del crecimiento esperado en el mercado mundial de selenio, proyectando una expansión de \$0.4 mil millones en 2022 a \$0.43 mil millones en 2023, con una tasa de crecimiento anual compuesta del 8.8%. Este crecimiento es impulsado por factores como la demanda creciente en Europa del Este y la adopción de nuevas tecnologías, destacando cómo la demanda y producción

del selenio están concentradas en regiones específicas, incluyendo Alemania, Japón, Bélgica y, especialmente, China.

El selenio, crucial en diversas industrias, se utiliza en una variedad de aplicaciones como en la agricultura; en catalizadores para mejorar la oxidación selectiva; en aleaciones de cobre, plomo y acero para mejorar la maquinabilidad; en la producción electrolítica de metal de manganeso para aumentar el rendimiento; en la fabricación de vidrio para decolorar el tinte verde; en soluciones de revestimiento para mejorar el aspecto y la durabilidad; en productos químicos para compuestos de caucho para actuar como agente vulcanizante. Además, es un micronutriente esencial y se utiliza como suplemento dietético para humanos y ganado. Es esencial en células solares fotovoltaicas de CIGS y su demanda crece en la electrónica y energía solar, debido a su acción fotovoltaica y fotoconductividad (Flanagan, 2024). Su toxicidad, conocida como selenosis, ocurre solo con ingestas altas (Ralston, 2008).

Con respecto a los lodos anódicos de las refinerías de cobre, que son la fuente de más del 90% del selenio producido, suelen contener entre un 5% y un 25% en peso de selenio, a menudo en forma de seleniuros de plata o de cobre. El principal objetivo comercial del tratamiento de los lodos es la recuperación de metales preciosos; la recuperación de selenio y telurio es un objetivo secundario. A grandes rasgos, el proceso es el siguiente: El tratamiento comienza con la eliminación de la mayor parte del cobre mediante lixiviación con ácido sulfúrico. Los lodos secos decobrizados se tuestan con ácido sulfúrico entre 500° y 600° C para convertir el selenio y el telurio en sus dióxidos. El selenio se extrae en forma de compuesto de los lodos decobrizados y, al mismo tiempo, se separa del telurio y los metales preciosos de las impurezas. El dióxido de selenio se volatiliza a estas temperaturas y se recoge de los gases de salida, mientras que el dióxido de telurio permanece en los lodos. Luego, el dióxido de selenio reacciona con el agua de los gases y el dióxido de azufre para formar ácido sulfúrico y selenio elemental. (Hoffmann, 1997).

2.5 Sistema Selenio-agua.

En la Figura 3 se presenta el diagrama de equilibrio $E_h - pH$ para el sistema Se-H₂O a 25°C (Pourbaix, 1974). La información que se presenta en estos diagramas bidimensionales, conocidos como diagramas de Pourbaix, indica las zonas de estabilidad, desde un punto de vista termodinámico, de las distintas especies en las que se puede encontrar el selenio, pero no proporciona información sobre la rapidez de formación de estas. Esto se traduce a que estos

predicen tendencias a que ocurran ciertos fenómenos, pero no la velocidad a la que éstos ocurrirán. Lo anterior dependerá únicamente de la cinética de las reacciones subyacentes (Ralston, 2008).

Se da énfasis al selenio como una sustancia bastante noble, es decir, que mantiene sus propiedades metálicas frente a reacciones químicas y procesos de oxidación o corrosión. Por lo tanto, el selenio es estable en presencia de agua y de soluciones acuosas en todo el rango de pH. De acuerdo con el diagrama de equilibrio, es factible termodinámicamente tanto reducir el selenio (a seleniuro de hidrógeno H_2Se u otros seleniuros HSe^- y Se^{2-}) como oxidarlo (a ácido selenioso H_2SeO_3 o selenitos HSeO_3 y SeO_3^{2-} y también a ácido selénico H_2SeO_4 o seleniatos HSeO_4^- y SeO_4^{2-}). Además, este puede existir en varios estados de oxidación en solución acuosa, incluyendo selenato (SeO_4^{2-}), selenito (SeO_3^{2-}), selenio elemental (Se^0) y seleniuro (HSe^-). En condiciones muy ácidas ($\text{pH} < 1$), predomina el ion selenito (Se^{2+}) y con el aumento del pH, se oxida a $\text{Se} (0)$ elemental. Entre pH 2 y 6, el selenio elemental en forma de $\text{Se} (0)$ es la especie sólida estable. Por encima de pH 6, el selenio elemental se oxida rápidamente a oxianión selenito (SeO_3^{2-}). A pH mayores a 12, el selenito se transforma en seleniato (SeO_4^{2-}). Las reacciones de oxidación-reducción del selenio dependen del potencial redox del medio, donde potenciales más positivos favorecen las formas oxidadas. La región de estabilidad del agua, que se encuentra dentro del área de estabilidad del $\text{Se} (0)$, indica que el selenio metálico no se oxida espontáneamente en agua pura. Finalmente, la adición de oxidantes o cambios en el pH pueden desplazar estos equilibrios y permitir la solubilización del selenio.

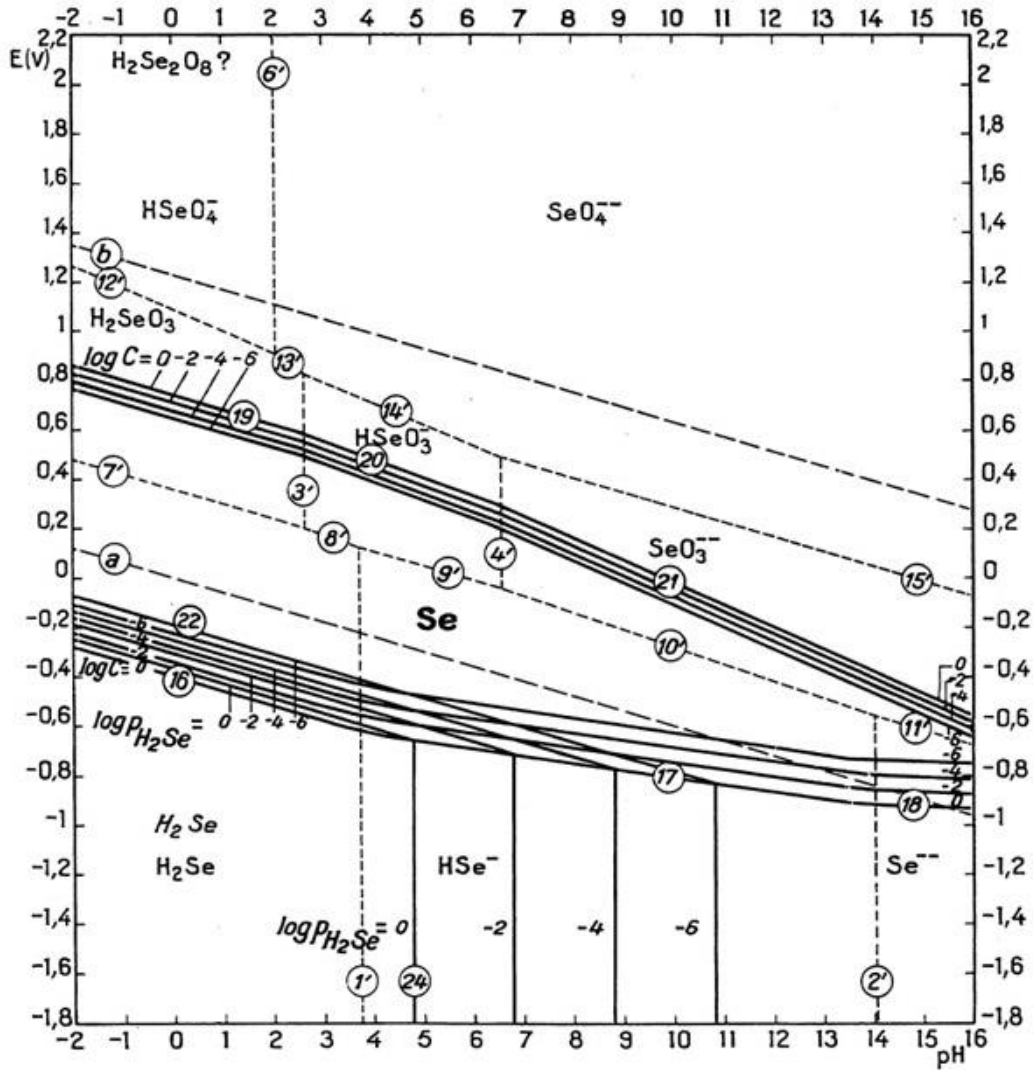
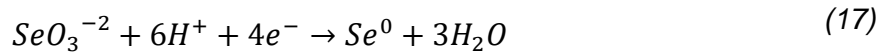


Figura 3. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema selenio – agua a 25°C

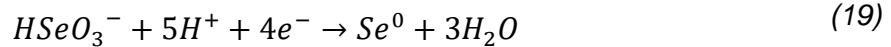
Como se mencionó anteriormente para la presente exploración se utilizó una solución sintética de dióxido de selenio para el estudio del comportamiento electroquímico del selenio en medio alcalino (pH=13). El SeO_2 se disocia químicamente al interactuar con agua destilada resultando la formación de selenito (SeO_3^{2-}). Luego, la reacción de reducción a considerar a tal condición alcalina corresponde a (17). (Brtko & Filipčík, 1994)



Para esta reacción de media celda, a 25° el potencial de equilibrio está determinado por:

$$E^{\circ} = 0.875 \quad (18)$$

Análogamente, uno de los próximos apartados corresponde al efecto que tiene el pH en la cinética de la reducción del selenito a selenio elemental, por lo cual también es necesario plantear la siguiente reacción de reducción asociada al pH=5.



Para esta reacción de media celda, a 25° el potencial de equilibrio está determinado por:

$$E^{\circ} = 0.778 \quad (20)$$

2.6 Revisión bibliográfica propiedades electroquímicas del selenio

(Rochín, 2020) estudió la reducción electroquímica de selenio en soluciones provenientes del procesamiento de lodos anódicos de refinación de cobre. Con base a la problemática que presenta el uso del SO₂ como agente reductor, debido a su poca selectividad, se propuso la reducción electroquímica a partir de las soluciones provenientes del procesamiento de los lodos anódicos, como una alternativa para la obtención de selenio elemental. Para realizar la electrodeposición de selenio en medio ácido se utilizó una solución resultante del sistema de limpieza de los gases del proceso de producción de metal doré de la planta metalúrgica de Mexicana de Cobre ubicada en Nacozari, Sonora, donde el agua de lavado reacciona con el SeO₂ de los gases de proceso formando una solución de ácido selenio. Se ocuparon técnicas electroquímicas de tipo voltametría de barrido lineal, electrodo de disco rotatorio, cronoamperometría y electrodeposición masiva a nivel laboratorio para obtener información acerca de la reducción electroquímica de selenio. Dentro de los resultados relevante se tiene la detección de un pico catódico a un potencial de aproximadamente -0.7 V vs ECS, la clasificación de la reacción de reducción de selenio como electroquímicamente irreversible, la confirmación de la participación de un proceso de nucleación sobre la superficie del electrodo de trabajo y el logro de un depósito con pureza por encima de 95% de selenio mediante la electrodeposición masiva a densidades de corrientes bajas.

(Jiguo Tu, 2023) proporcionaron una revisión del comportamiento electroquímico del selenio (Se) en diferentes sistemas, desde soluciones acuosas hasta sales fundidas y líquidos iónicos. Profundizaron en los procesos fundamentales involucrados en la electroquímica del Se, estrategias de electrodeposición y la progresión de la aplicación del Se en tecnologías de almacenamiento de energía, específicamente enfocándose en células solares y baterías secundarias. Se discutió varias

estrategias para la electrodeposición de Se, detallando condiciones en soluciones acuosas, sales fundidas y líquidos iónicos. Se enfatiza la importancia de controlar las condiciones de deposición para regular la morfología, estructura y composición del Se electrodepositado, incluyendo los efectos de la luz, tipos de sustrato, temperatura, potencial y pH.

(Bougouma, Van Elewyck, Steichen, Buess-Herman, & Doneux, 2012) investigaron el comportamiento electroquímico del selenio en el disolvente eutéctico formado por una proporción molar 1:2 de cloruro de colina y urea (ChCl-U) en un electrodo de oro policristalino mediante voltamperometría y cronoamperometría. Para favorecer la deposición de selenio gris, se eligió óxido de selenio como precursor de la solución y se seleccionó un intervalo de temperatura de 70 a 110 °C. Los voltamperogramas cíclicos registrados en el líquido 1:2 de cloruro de colina-urea que contiene 10 mM de SeO₂ se ven fuertemente afectados por la temperatura. A 110 °C, se evidencian tres respuestas catódicas principales en torno a -0,075, -0,2 y -0,7 V. Estos picos catódicos se han atribuido respectivamente a la deposición subpotencial (upd) de Se, a la deposición masiva de Se y al stripping catódico de selenio asociado a la formación de Se(-II). Los transitorios de corriente potencioestática obtenidos a 110 °C son indicativos de un mecanismo de nucleación con crecimiento controlado por difusión para la electrodeposición de selenio y apoyan la formación de una capa upd que precede a la deposición masiva. Sin embargo, los transitorios de disolución desencadenados por perturbaciones de doble paso de potencial no pudieron interpretarse sobre la base de un formalismo similar.

(Kim, Yuan, Ellis, & Becker, 2016) investigaron la química redox del Se sobre magnetita en un rango de condiciones de Eh y pH relevantes para el medio ambiente (+0,85 a 1,0 V frente a Ag/AgCl; pH 4,0-9,5). Se encontraron picos redox de Se mediante experimentos de voltamperometría cíclica en condiciones de pH de 4,0-8,0. Se observa un amplio pico de reducción centrado en 0,5 V frente a Ag/AgCl que representa un proceso de transferencia multielectrónica. Lo anterior, implicó la transformación de selenito en Se (0) y Se (II) y la reacción de comproporción entre Se (II) y Se (IV). Tras el barrido anódico se observa un pico de oxidación centrado en 0,25 V que se atribuye a la oxidación del Se (II) a estados de oxidación superiores. El Se (0) depositado puede oxidarse a +0,2 V cuando el pH es inferior a 7,0. En un intervalo de pH de 4,0-8,0, la dependencia del pH de los potenciales de pico es menos pronunciada que la predicha a partir de los potenciales redox de equilibrio. Esto se atribuye a los gradientes de pH en el medio microporoso de la cavidad, donde la tasa de consumo de protones por la reducción de selenito es más rápida que la transferencia de masa desde la solución. En las mediciones de cronoamperometría a potenciales 0,6 V, los

transitorios de corriente-tiempo muestran una buena linealidad entre la corriente y el tiempo en una escala logarítmica. Por el contrario, se observa una desviación de la tendencia lineal a potenciales más negativos. Esta tendencia es indicativa de la nucleación y crecimiento de Se (0) en la superficie de la magnetita, lo que puede explicarse teóricamente mediante el modelo de nucleación progresiva. El análisis XPS reveló el predominio del selenio elemental a potenciales de 60,5 V, en buena concordancia con la asignación de picos en los voltamperogramas cíclicos y los resultados de la cinética de nucleación.

(Zuman & Sommer, 1999) proporcionaron un resumen sobre la química de solución del Se (IV), en particular las propiedades ácido-base, la formación de sales y complejos, la reducción química y la reacción del Se (IV) con compuestos orgánicos e inorgánicos de azufre. Se rescatan los siguientes resultados: El Se (IV) se reduce en soluciones acuosas en las formas de H_3SeO_3^+ , HSeO_3^- , y H_2SeO_3 , reduciéndose los tres en un proceso de seis electrones a Se^{2-} . Las reducciones de H_2SeO_3^- y HSeO_3^- , observadas a un $\text{pH} > 5$, se producen a potenciales tan negativos que los iones Se^{2-} electrogenerados no reaccionan con el material de ningún electrodo estudiado. A $\text{pH} < 4$, donde H_3SeO_3^+ es la forma reducible predominante, la reducción de Se (IV) en electrodos de Au, Pt y carbono forma Se^{2-} no reacciona con el material del electrodo. El Se^{2-} electrogenerado puede reaccionar en solución en una reacción homogénea con H_3SeO_3^+ y producir Se (0) que forma especies coloidales en la solución cerca del electrodo. En electrodos de Hg, Ag y Cu a $\text{pH} < 4$ a potenciales más positivos que aproximadamente $-0,6 \text{ V (SCE)}$ los iones seleniuro generados pueden interactuar con iones metálicos disueltos electroquímicamente y formar seleniuros ligeramente solubles. Las propiedades electroquímicas del Se (IV) permiten utilizar técnicas electroanalíticas para la determinación de Se (IV) en diversos materiales. La elección de la técnica depende de la composición de la muestra y de los niveles de concentración. Para la determinación de ultratrazas, los métodos de stripping catódico ofrecen una sensibilidad que permite analizar soluciones que contienen hasta 10^{-11} M de Se (IV).

(Chizhikov & Shchastlivyi, 1968) analizaron sistemáticamente los comportamientos electroquímicos del Se y los presentaron según el método de análisis o el área de aplicación. La revisión se centró en los comportamientos voltamperométricos del Se inorgánico en electrolitos acuosos. Concluyen su análisis mencionando que, a pesar del gran número de trabajos publicados, áreas fundamentales como son los procesos de nucleación y crecimiento de la electrodeposición de Se, no se han abordado a un nivel satisfactorio.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A modo de analizar el comportamiento electroquímico de la reducción de selenio en medio alcalino, la cinética y los factores que regulan estas reacciones, se realizaron diversas experiencias con dióxido de selenio industrial. Para esto se emplearon tres técnicas electroquímicas: voltametría de barrido lineal, electrodo de disco rotatorio y cronoamperometría.

A continuación, se detallarán los equipos utilizados, la metodología aplicada y la preparación de las muestras realizada para conseguir los resultados presentados en el capítulo 4.

3.1 Mediciones pruebas electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando un potenciostato Radiometer Copenhagen modelo PGZ402 conectado a una computadora con software VoltaMaster 4. Al equipo se conectó una celda electrolítica de vidrio encamisada de 200 mL con cinco aberturas como se muestra en la Figura 5. Una destinada para el electrodo de trabajo, una para el electrodo de referencia y otra para el electrodo auxiliar; las dos aberturas restantes fueron selladas con tapones de 1.5 cm de diámetro en fin de evitar pérdidas y posibles contaminaciones a la solución. El electrodo de trabajo utilizado correspondió a un electrodo fijo de una placa de platino (Pt) de área 1cm^2 , que luego fue reemplazado por un electrodo de disco rotatorio (EDR) también de platino, pero de área 0.0314 cm^2 . Por su parte, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata con KCl saturado 3.5M, +200 mV respecto del electrodo normal de hidrógeno, marca Hanna instrument modelo HI5311. Cabe señalar que todos los resultados presentes en el capítulo 4 están referidos al electrodo de Ag/AgCl. Finalmente, el electrodo auxiliar utilizado constó de un alambre de platino de alta pureza. La celda electrolítica se conectó a un baño termostático con recirculación de agua, de marca GRANT, a modo de mantener la temperatura del electrolito constante durante toda la experiencia. Adicionalmente se utilizó un agitador magnético de marca SCIOLOGEX, modelo MS-H280-Pro.

En este estudio se emplearon tres tipos de soluciones. La primera fue una solución patrón, que consistió exclusivamente en agua en condiciones alcalinas, obtenidas mediante la adición controlada de hidróxido de sodio (100 g/L). Esta solución, libre de cualquier ion adicional, se empleó como referencia en los experimentos para proporcionar un punto de comparación estándar. La segunda solución contenía iones de selenio, preparada a dos concentraciones, 0.5 y 5 g/L de selenio y ajustada a dos valores de pH, 5 y 13. La tercera solución consistió en una mezcla de iones de

selenio y telurio, combinadas en dos proporciones para evaluar el efecto de la presencia de telurio en el comportamiento electroquímico del selenio.

Ambos elementos fueron adicionados a la forma de dióxido de selenio de marca Aldrich (325473-100g) de pureza 98% y a la forma de dióxido de telurio de marca Aldrich (243450-50g) de pureza 99%. Se utilizaron balanzas analíticas y dispositivos de medición de líquidos para medir las cantidades de reactivos y solventes. Los reactivos se disolvieron en agua destilada, mezclándose hasta obtener una solución homogénea. El ajuste del pH de la solución se realizó añadiendo ácido sulfúrico (concentración 95-97%) para alcanzar un pH de 5, e hidróxido de sodio para obtener un medio alcalino (pH=13). La incorporación del telurio siguió el mismo procedimiento que el del selenio, aunque requirió un medio alcalino para su disolución efectiva, ya que este óxido es insoluble en condiciones neutras.

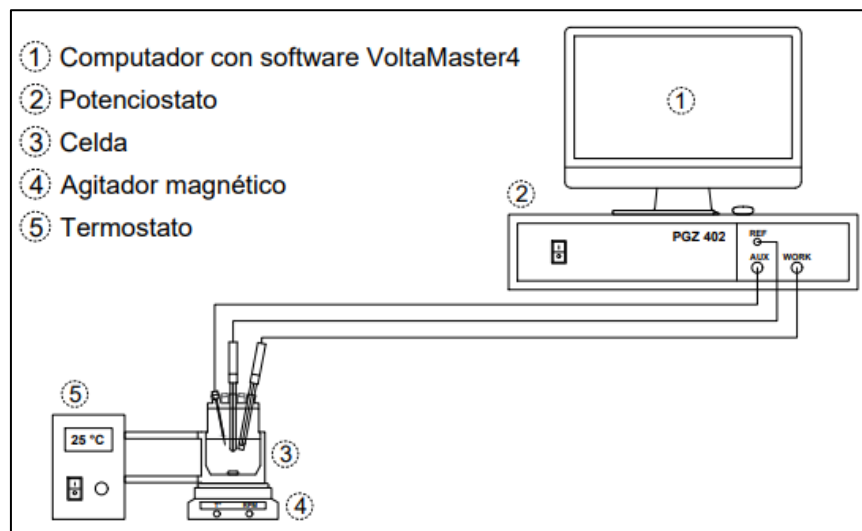


Figura 4. Diagrama esquemático del montaje empleado en las pruebas experimentales.



Figura 5. Montaje del equipo utilizado para las pruebas electroquímicas.

3.2 Procedimiento experimental

- Se preparó la solución o el electrolito en las composiciones detalladas en los siguientes apartados.
- La solución mencionada se añade a la celda electrolítica de doble camisa, que ha sido limpiada previamente, junto con una varilla agitadora magnética. Esta varilla facilita la homogeneización de la solución gracias a un campo magnético rotatorio generado por el agitador SCILOGEX.
- Se posiciona la celda sobre la placa magnética SCILOGEX.
- La celda se conectó al baño termostático utilizando mangueras de silicona, estableciendo una temperatura constante de 25°C para cada una de las pruebas realizadas.

- Los electrodos de referencia, auxiliar y de trabajo fueron sumergidos en la solución y conectados al potenciostato mediante contactos apropiados, asegurando así su correcta funcionalidad en el experimento.
- Se comprobó que la temperatura de la solución se ajustara correctamente a la requerida para la prueba y, además, se aseguró que los electrodos mantuvieran una separación adecuada entre sí.
- Antes de comenzar cada prueba, fue necesario rellenar en el software los campos requeridos que incluyen el nombre del operador, la fecha, especificaciones de la prueba y los detalles de los electrodos a utilizar. Además, se deben añadir comentarios adicionales que describieron aspectos importantes de la prueba, como temperatura utilizada, las revoluciones de agitación, la concentración manejada y medio alcanzado. En suma, es necesario configurar el software en la sección de secuencia, especificando la técnica a utilizar para cada prueba. Esta configuración es un paso crítico para asegurar la precisión y relevancia de los resultados obtenidos.
- La prueba comenzó con el encendido del equipo potenciostato, marcando el inicio del procedimiento experimental.
- Una vez finalizada la prueba, se procede a exportar los datos obtenidos para su análisis. Posteriormente, se realiza el desmontaje y limpieza de cada electrodo utilizado, asegurando su correcto mantenimiento y preparación para futuros experimentos.
- En el caso de que el electrodo de trabajo presente electrodeposición, es necesario limpiarlo mediante un proceso específico. Esto implica dejarlo reposar en una solución de agua (H_2O) con ácido nítrico durante un tiempo determinado. Si esta limpieza inicial no resulta efectiva, se procede a aplicar una técnica de cronoamperometría para remover completamente cualquier depósito.

3.3 Criterio de interpretación de resultados

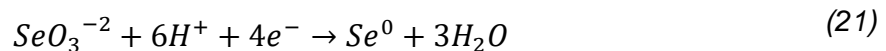
Se analizó el comportamiento del sistema electroquímico mediante voltamperogramas, los cuales revelaron las reacciones de oxidación-reducción en la interfaz electrodo/solución. Se aplicaron métodos tanto cualitativos, como la observación de patrones gráficos, como cuantitativos, mediante la medición de densidad de corriente y potencial, para obtener una comprensión detallada

del sistema. La ausencia de corriente indicaba la falta de especies reductibles, mientras que la presencia y la intensidad de la corriente revelaban la tasa y cinética de la reducción, así como la presencia de múltiples especies reductibles. Un aumento significativo en la densidad de corriente indica una mayor tasa de reducción y, por ende, una cinética más rápida. Si se alcanza una corriente límite a un cierto potencial, esto sugiere que no se producirá más reducción más allá de la ya observada. Generalmente, si esto ocurre a bajas corrientes, se interpreta como una cinética lenta, asociada principalmente a la transferencia de masa o difusión. Por otro lado, la Ley de Faraday se utilizó para calcular la masa de los elementos afectados en los electrodos, integrando el área bajo la curva de los voltamperogramas para determinar la concentración final de las especies en solución.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Potencial de circuito abierto.

Debido a que el selenio está presente en la solución como ion selenito, y basándose en los datos termodinámicos del diagrama Eh-pH para el sistema Se-H₂O a 25°C mostrado en la Figura 3, se propone que en condiciones alcalinas (con un pH de 13) la reacción de reducción ocurre de la forma siguiente:



Para esta reacción de media celda, el potencial de equilibrio corresponde a:

$$E^\circ = 0.875 \quad (22)$$

El análisis comenzó con el cálculo de los potenciales teóricos utilizando la ecuación de Nernst. Los valores resultantes, junto con los obtenidos experimentalmente, se muestran en la Tabla 1. En el anexo B, se detallan los cálculos realizados para obtener los potenciales teóricos que figuran en dicha tabla.

Tabla 1. Potenciales teóricos y experimentales de circuito abierto.

Concentraciones de Se (g/L)	pH	T(°C)	E _{Teórico} (V/Ag/AgCl)	E _{experimental} (V/Ag/AgCl)
0.5	13	25	-0.528	-0.119

La Figura 6 ilustra la ubicación de los potenciales de reducción termodinámicos a dos concentraciones en el diagrama de Pourbaix, tal como se indica en la Tabla 1. Este método facilitó la identificación de la región aproximada en la que se anticipa el inicio de la reacción de reducción del ion selenito a selenio elemental. Esta fase del análisis resultó esencial para comprender las condiciones requeridas para lograr la conversión electroquímica deseada.

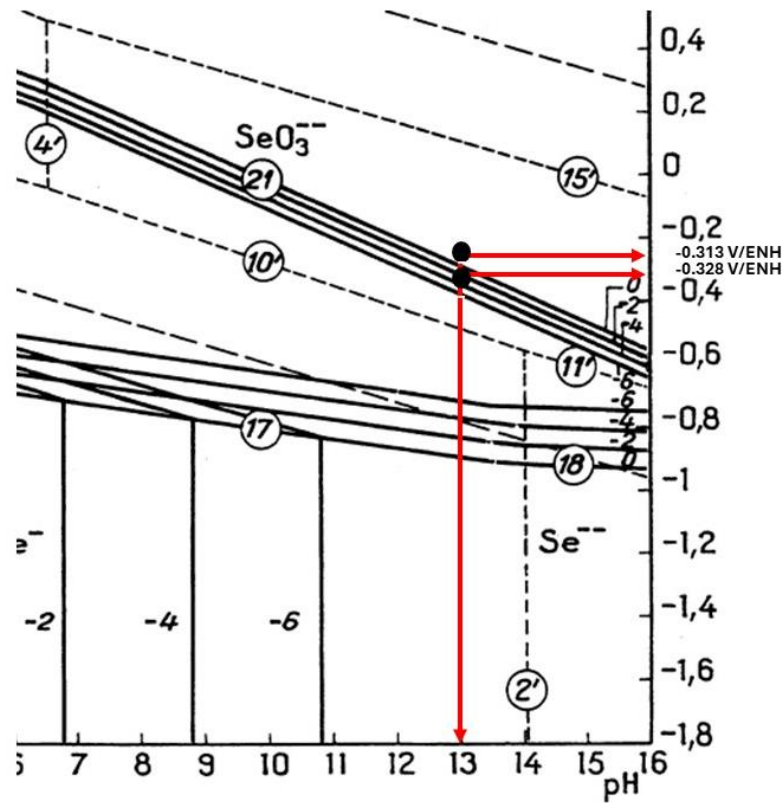


Figura 6. Potenciales de reducción para el ion selenito a 0.5g/L y 5g/L

Se observa una correlación aceptable entre los potenciales de reducción experimentales y la información termodinámica, lo que sugiere que la forma predominante de selenio en solución es el ion selenito. Esto indica que la información termodinámica es útil para analizar el mecanismo de reacción, teniendo en cuenta que la desviación entre los resultados pueden deberse a una inestabilidad del electrodo de referencia o del electrodo de trabajo, a una polarización de los electrodos, al material del electrodo y/o a impurezas presentes no identificadas.

4.2 Reproducibilidad

Para garantizar la fiabilidad de los resultados experimentales que se presentaran a continuación, es imperativo verificar previamente la reproducibilidad del experimento mismo. Este proceso es crucial para establecer y validar el margen de error experimental en las mediciones. Esto se realiza mediante la comparación de las corrientes obtenidas en tres experiencias generadas bajo los parámetros idénticos tabulados en la Tabla 2 para una concentración de 5 g/L de selenio presentadas en la Figura 7 y con mayor detalle en la Figura 8.

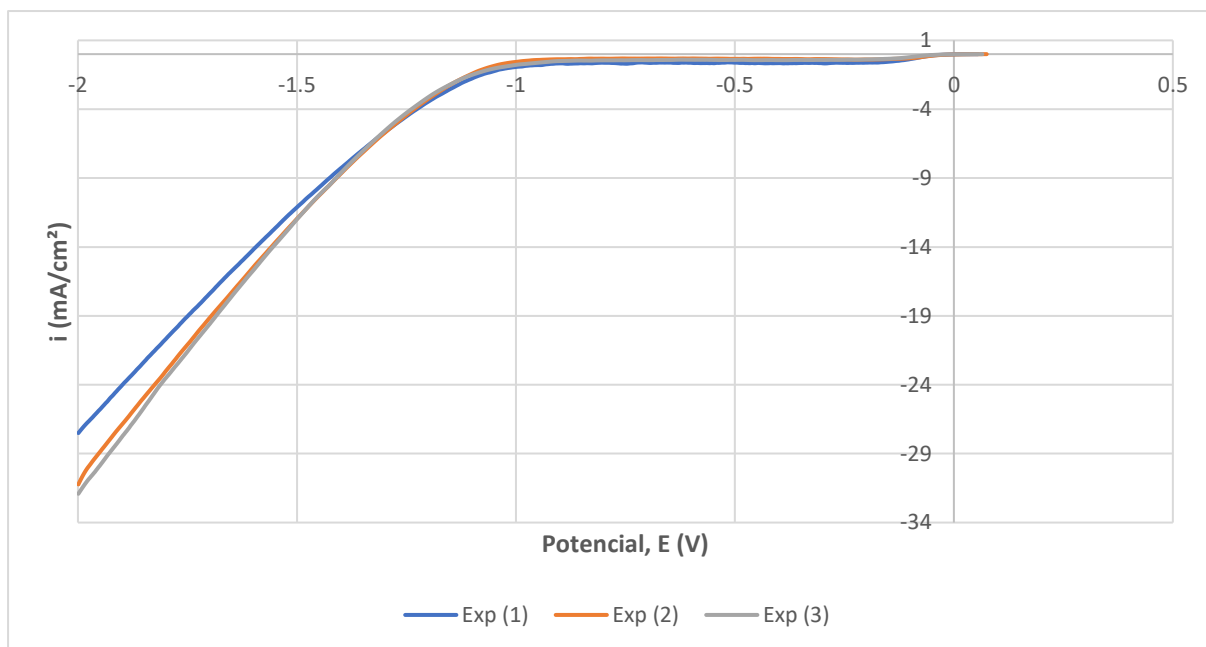


Figura 7. Curvas de polarización para 3 experiencias con parámetros idénticos de concentración 5 g/L Se.

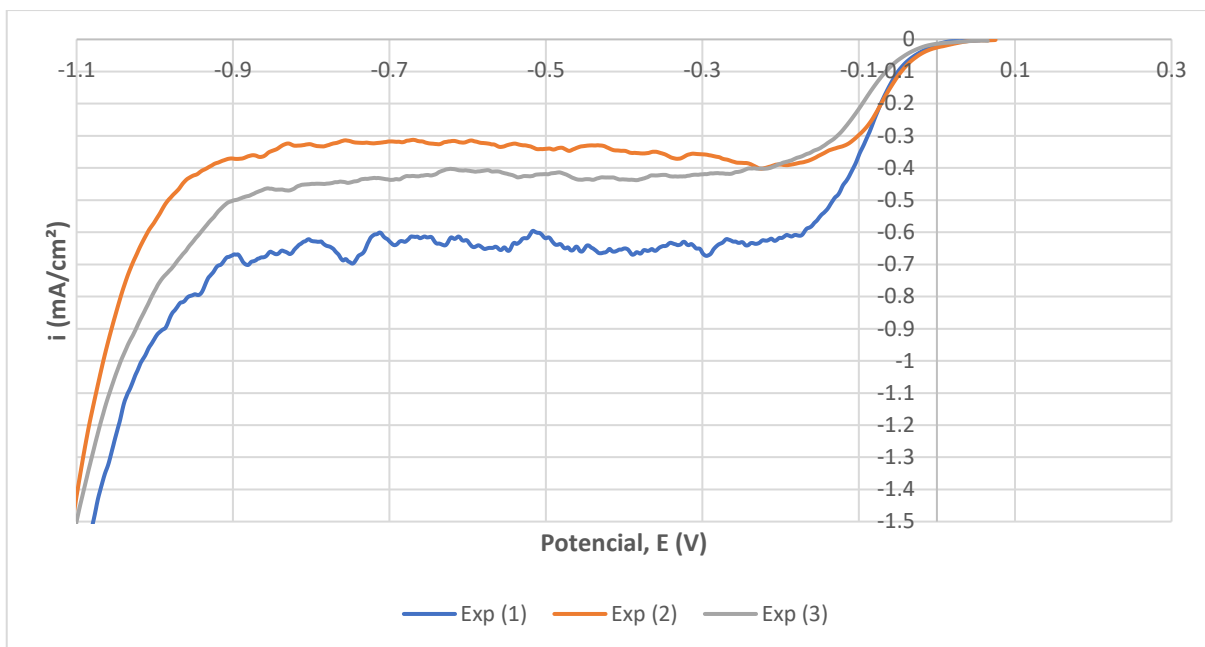


Figura 8. Magnificación de la curva de polarización para 3 experiencias con parámetros idénticos de concentración 5 g/L Se.

Se exportan los datos del voltamperograma anterior y se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2. Desviaciones densidad de corriente.

#	E(V/AgAgCl)	i (mA/cm ²)
1	-0.006	-0.65
2	-0.006	-0.43
3	-0.006	-0.35

Luego, la desviación de corriente entre los ensayos realizados bajo las mismas condiciones fue de 0.155 mA/cm². Esto puede deberse a una serie de factores inherentes al experimento y a las condiciones de operación del equipo. Algunas de las causas más comunes incluyen: inestabilidad de la referencia (fluctuaciones¹ en el potencial) o del electrodo de trabajo (cambios en la superficie), polarización de los electrodos, cambios en la concentración de los reactivos, la presencia de burbujas de gas o variaciones en la composición del electrolito pueden alterar la corriente.

¹ Cambios no deseados o inestabilidades en el potencial eléctrico que dicho electrodo debería mantener constante durante una medición electroquímica. Causas posibles: contaminación de la solución interna del electrodo con iones de la solución prueba, un intercambio no controlado de los iones entre la solución referencial y la solución prueba, agotamiento de la solución de referencia, entre otras.

Ahora bien, la variación en la densidad de corriente y el potencial registrados debido a la manipulación de cualquier parámetro experimental deberá ser superior al margen de error experimental para poder atribuir con confianza que cualquier cambio observado directamente a la modificación intencional de la variable en cuestión y no a un error experimental.

4.3 Sistema H₂O

La Figura 9 ilustra la superposición de las curvas de polarización del agua y la reducción del selenito para las dos concentraciones especificadas en la Tabla 3, lo cual es esencial para comparar los potenciales de reducción de ambas especies y entender su competencia electroquímica.

Tabla 3. Condiciones experimentales voltametría de barrido lineal.

Concentración Se (g/L)	pH	Velocidad de Barrido (mV/s)	E ₁ (mV/Ag/AgCl)	E ₂ (mV/Ag/AgCl)	T (°C)
0.5	13	10	E _{abandono}	-2000	25
5	13	10	E _{abandono}	-2000	25

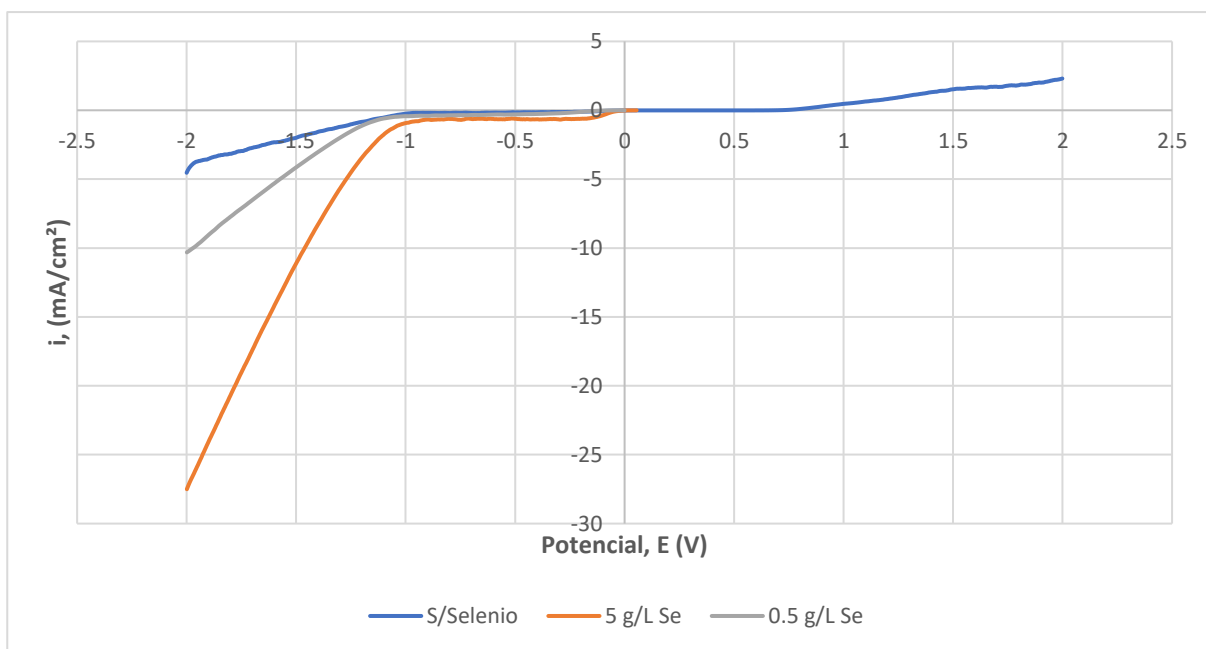


Figura 9. Curva de polarización del agua y la reducción del selenito a dos concentraciones a dos concentraciones.

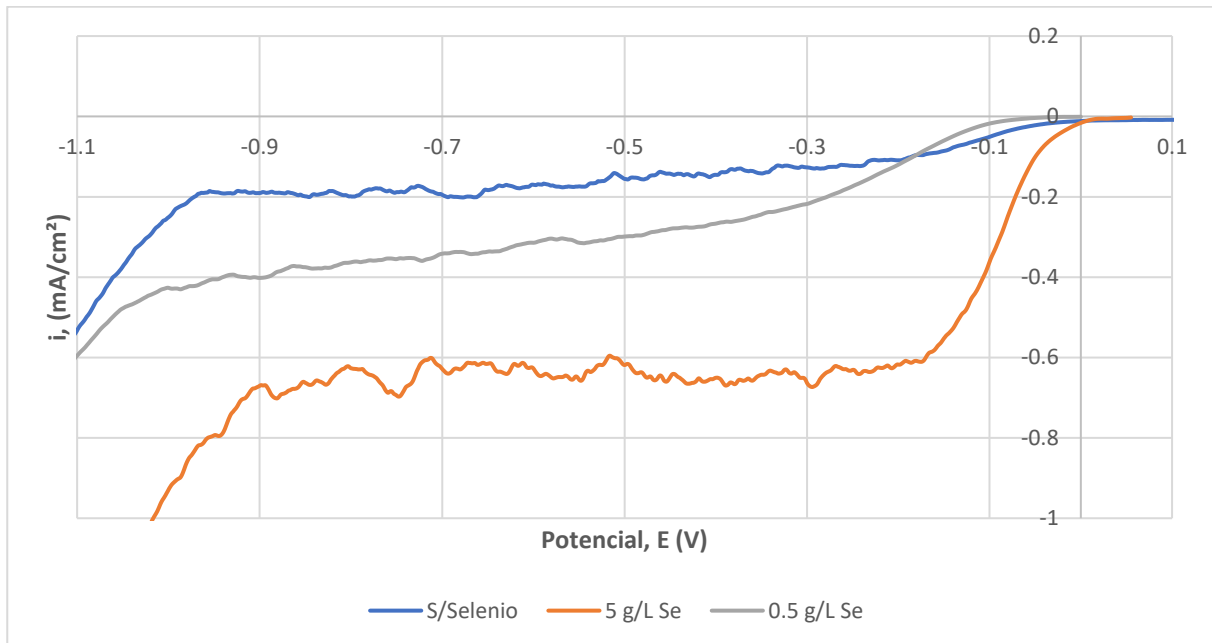


Figura 10. Magnificación de la curva de polarización del agua y la reducción del selenito a dos concentraciones.

La curva azul, que representa la respuesta de la polarización de una solución libre de iones de selenio a un pH de 13, muestra un potencial de reducción de H^+ a H_2 de aproximadamente -0.967 V. Luego, entre 0 y -0.967 V en la Figura 10 es posible visualizar un leve desplazamiento hacia valores más negativos en presencia de selenio con densidades de corriente extremadamente bajas, alcanzando valores de -0.4 y -0.6 mA/cm^2 . Las cantidades de masa reducidas son extremadamente pequeña lo que estarían sugiriendo la presencia de una reacción irreversible con cinética de reducción extremadamente lenta y sin evidencias de control por transferencia de masa. Si bien puede identificarse un leve aumento en la densidad corriente, que podría asociarse a la reducción de selenito a selenio elemental, este aumento se encuentra dentro del margen de error experimental de ± 0.15 mA/cm^2 , lo cual implica que no es concluyente.

No obstante, la presencia de selenio induce un incremento significativo en la densidad de corriente para potenciales más negativos que -0.9 V. Este fenómeno sugiere la posible ocurrencia de una segunda reacción de reducción, distinta de la del hidrógeno, posiblemente asociada a la reducción

del selenio a seleniuro. Considerando una concentración de seleniuro de 10^{-6} M el potencial debería tener un valor -0.944 V /AgAgCl.

4.4 Efecto de la velocidad de barrido

En electroquímica, la velocidad de barrido se refiere a la tasa a la que se modifica el potencial eléctrico aplicado al electrodo de trabajo durante el tiempo y se expresa en voltios por segundo. Durante el experimento, el potencial aplicado aumentó de manera controlada y, a intervalos preestablecidos, se registraron las mediciones de corriente. Una velocidad de barrido baja implica una variación gradual en el potencial proporciona un periodo más prolongado para examinar la interacción entre los iones en solución. Por otro lado, velocidades de barrido altas generan una respuesta más inmediata del sistema, pero con menor definición en los resultados debido al tiempo limitado para la interacción iónica a través del rango de potencial.

En la Figura 11 y 12 se muestran cuatro curvas de polarización que reflejan una combinación diferente de concentración de selenio y velocidad de barrido: dos curvas para 5 g/L de selenio y dos para 0.5 g/L, cada una obtenida a velocidades de barrido de 1 mV/s y 10 mV/s.

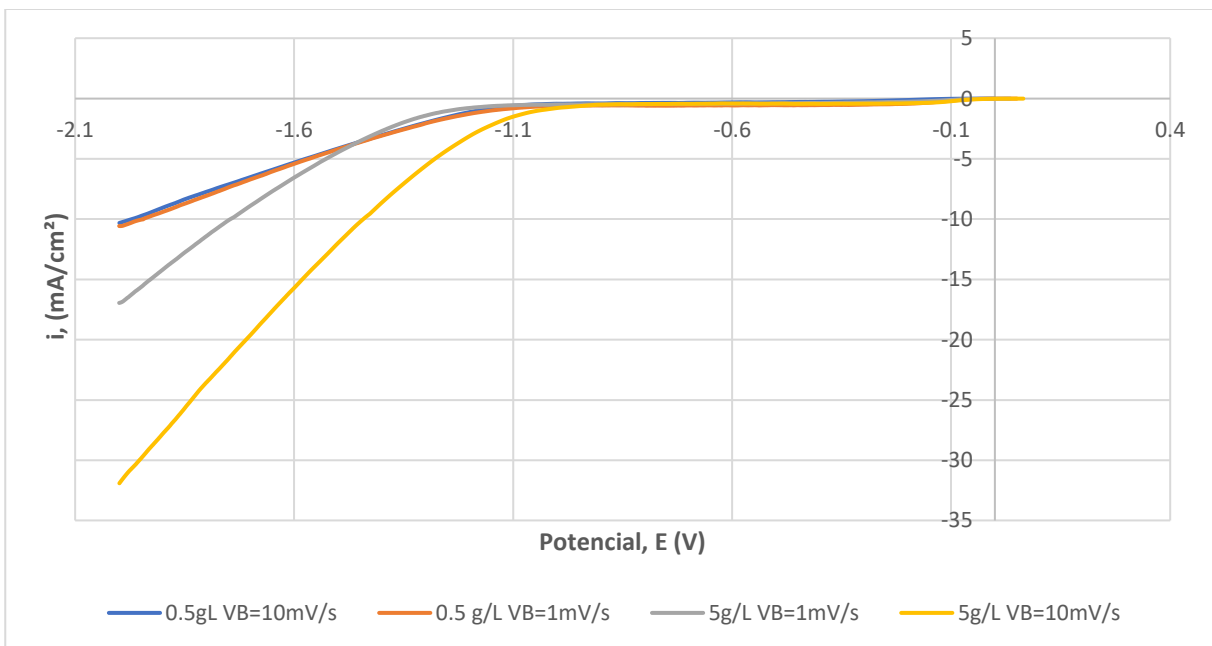


Figura 11. Curva de polarización: Efecto de la velocidad de barrido en la reducción del selenito.

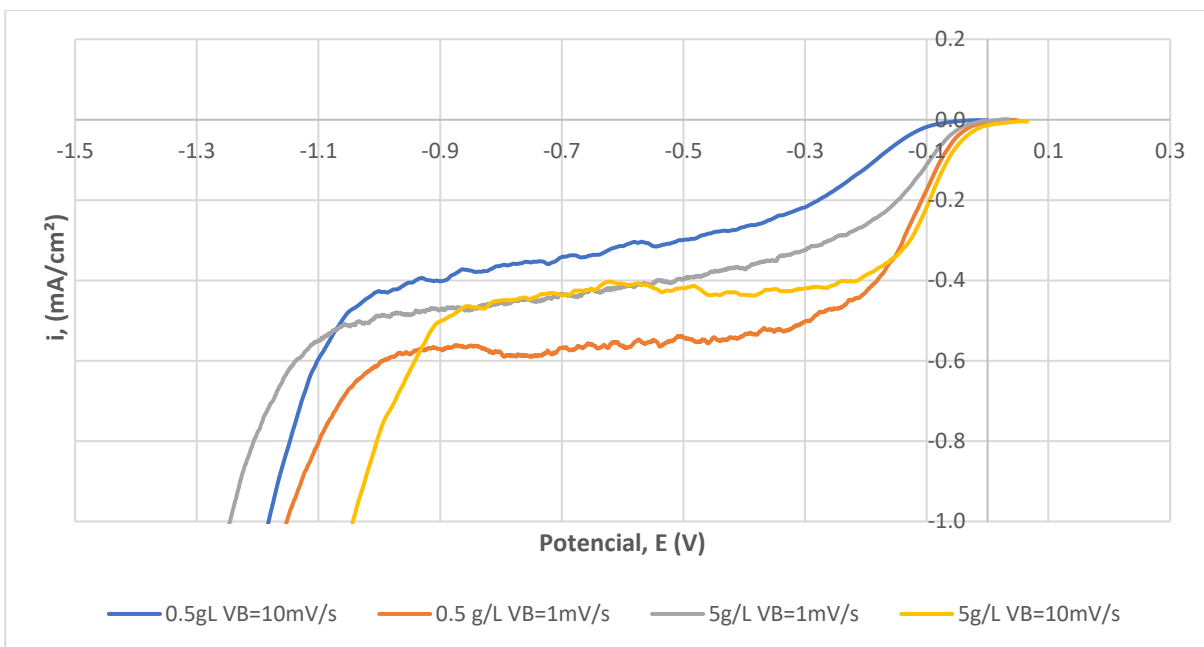


Figura 12. Magnificación de la curva de polarización de la velocidad de barrido en la reducción del selenito.

Sobre las curvas electroquímicas es posible mencionar que, independiente de la concentración trabajada el efecto de la velocidad de barrido es insignificante. No existe tendencia alguna sobre la velocidad de barrido. El hecho que no exista una variación significativa de las densidades de corriente con respecto a las velocidades de barrido también puede sugerir estar en presencia de una reacción irreversible.

4.5 Efecto del pH

El pH de una solución es un parámetro crítico en electroquímica, ya que afecta tanto a la termodinámica como a la cinética de las reacciones de reducción y oxidación. Las Figuras 13 y 14 ofrecen un análisis comparativo del efecto del pH en la reducción de selenito para dos concentraciones: 0.5 g/L y 5 g/L para dos condiciones de pH: uno alcalino con un pH de 13, que es el punto de referencia de este estudio, y uno ácido con un pH de 5. Esta variación tiene como objetivo comprender cómo las condiciones de acidez o alcalinidad del entorno afectan en la eficiencia de la reacción.

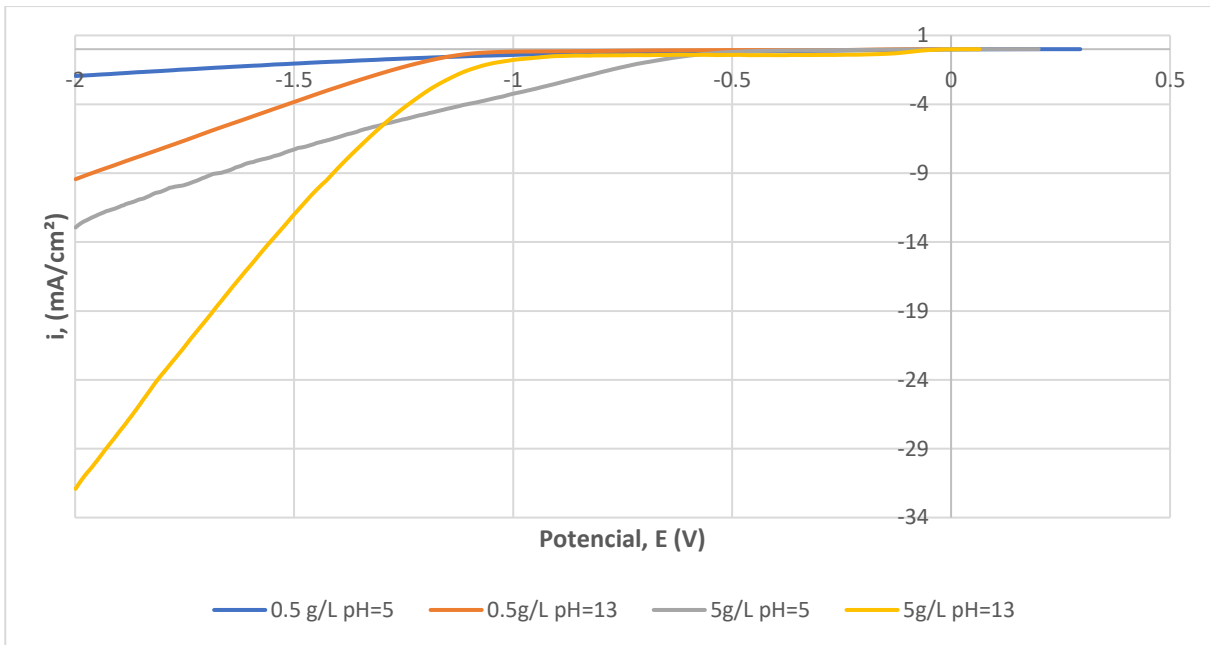


Figura 13. Curva de polarización: Efecto del pH en la reducción del selenito.

Las curvas anteriormente presentadas, permiten identificar que a pH alcalino las densidades de corriente registradas son mayores. El pH podría estar influyendo en la forma química del selenito en solución. En medios alcalinos, el selenito podría existir en formas que son más fácilmente reducibles en comparación con las formas predominantes en medios ácidos. Sin embargo, la diferencia de densidades de corrientes que permiten este análisis corresponde a partir de potenciales más negativos que -0.9 V, aumentando lo que sería la cinética de reducción del seleniuro.

4.6 Efecto de la concentración de selenio

El estudio de la influencia de la concentración sobre la reducción electroquímica del selenito a selenio permite contribuir a los parámetros óptimos a los cuales realizar la reducción electroquímica del selenito al selenio elemental. En la Figura 14 se representan curvas de polarización para dos concentraciones de selenito en la solución: 0.5 g/L y 5 g/L.

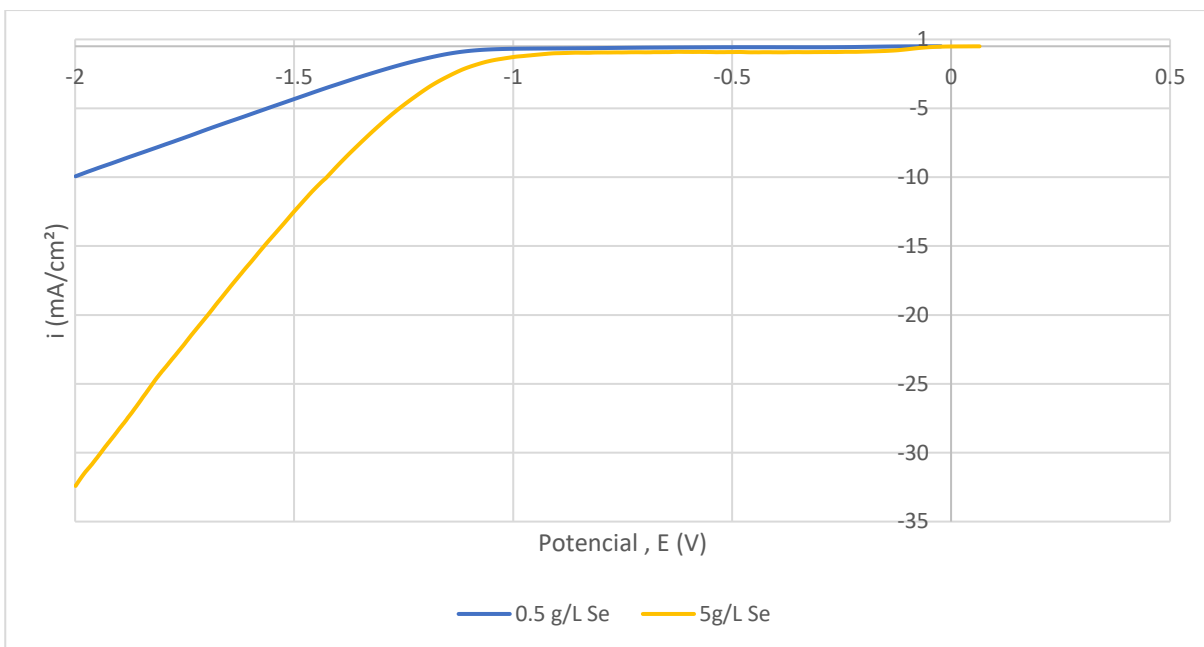


Figura 14. Curva de polarización: Efecto de la concentración en la reducción del selenito.

El efecto de la concentración en la reducción electroquímica es evidente en la diferencia de las magnitudes de las densidades de corriente entre las dos curvas. Al trabajar con mayores concentraciones de selenio en solución, se logra una mayor densidad de corriente. Esto se debe a que hay más iones selenio disponibles para reducir, y una mayor probabilidad de colisión entre los iones y los electrones. Sin embargo, esto también puede llevar a un agotamiento más rápido de los iones reactivos cerca del electrodo, lo que podría afectar la eficiencia general de la reducción.

4.7 Efecto de la velocidad de rotación.

Se hizo uso de un electrodo de disco rotatorio (EDR) modelo EDI101 de platino marca Radiometer Copenhagen, con el propósito de evaluar la corriente límite y el coeficiente de difusión del selenio, según la ley de Levich. En la Figura 15 se esquematiza el EDR utilizado, el cual cuenta con una unidad de control externa que incorpora un control de velocidad capaz de ajustar y mostrar la velocidad de rotación del electrodo con una precisión de ± 2 rpm.

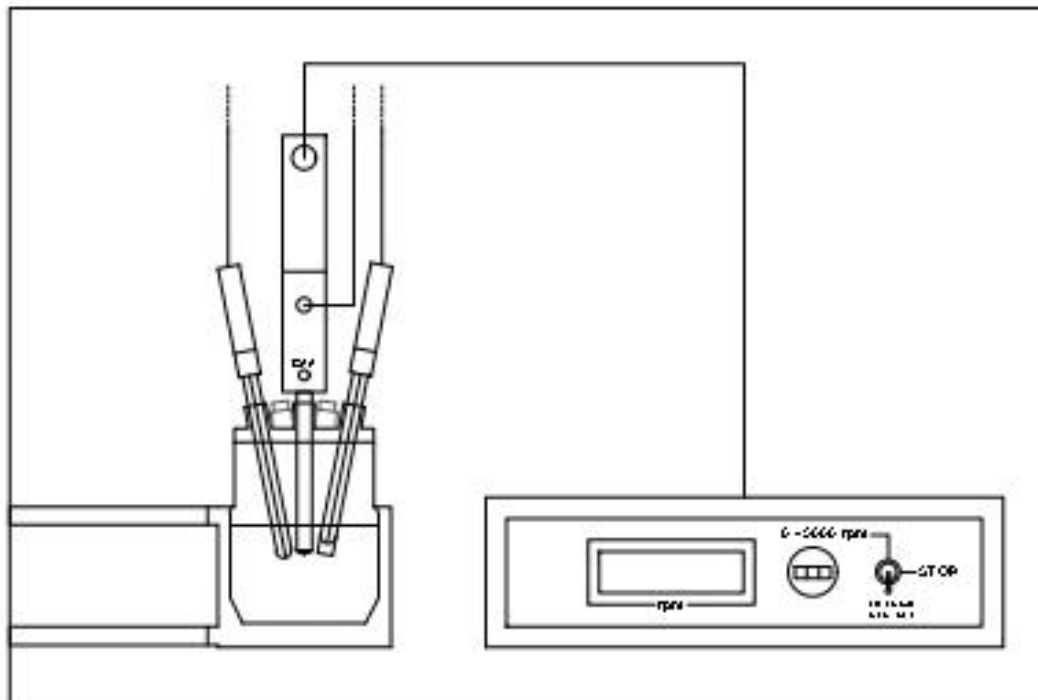


Figura 15. Diagrama esquemático electrodo disco rotatorio.

La unidad de control cuenta con un potenciómetro que ajusta la velocidad de rotación según la siguiente ecuación:

$$n = 5 * N \quad (23)$$

Donde,

n: Velocidad de rotación del EDI 101 en rpm.

N: Velocidad de rotación ajustada en el potenciómetro.

Se realizaron cambios en la configuración de los electrodos anteriormente especificada; para este apartado el electrodo de disco rotatorio se utilizó como electrodo de trabajo, la placa de platino de 1 cm² como electrodo auxiliar y se mantuvo el electrodo de referencia de plata/cloruro de plata con KCl saturado 3.5M. En las Figuras 16 y 17 se muestra el montaje utilizado para esta sección y su respectiva unidad de control. El cambio del electrodo de trabajo involucró una variación en el área de trabajo de 1 cm² (correspondiente al electrodo fijo de platino anteriormente utilizada) a 0.0314 cm². Como se ve en la Figura 18 el diámetro del disco rotatorio de platino es de 0.2 cm, lo que resulta

en el área de 0.0314 cm^2 mencionada. Es importante resaltar la inyección de nitrógeno durante el uso del EDR para proteger el dispositivo y asegurar que la superficie del electrodo permanezca libre de gases absorbidos en todo momento.

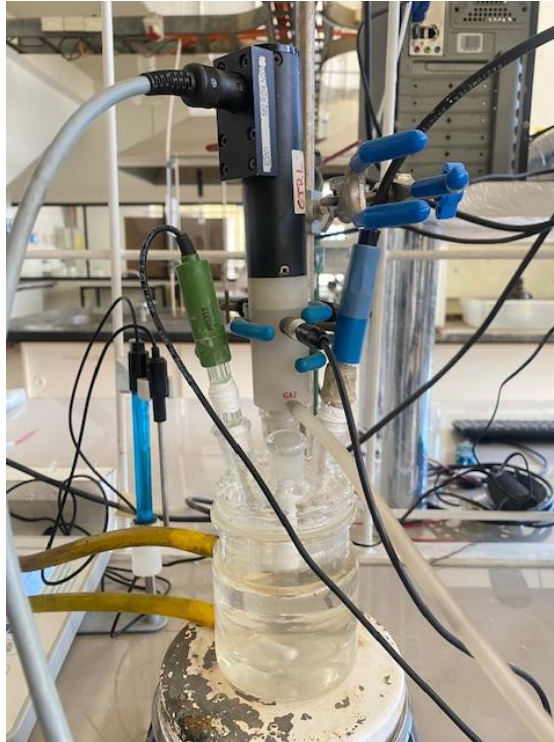


Figura 16. Montaje experimental EDR.



Figura 17. Unidad de control EDR registrando 100rpm.

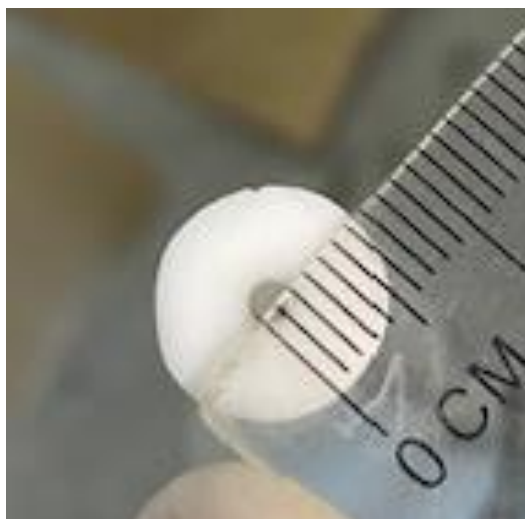


Figura 18. Diámetro unidad de trabajo EDR.

Las velocidades de rotación utilizadas son tabuladas en la Tabla 4 con su respectiva velocidad de rotación ajustada en el potenciostato y la Figura 19 representa la comparación de estas en el voltamperograma.

Tabla 4. Velocidades de rotación estudiadas.

n	N
0	0
100	20
200	40
400	80

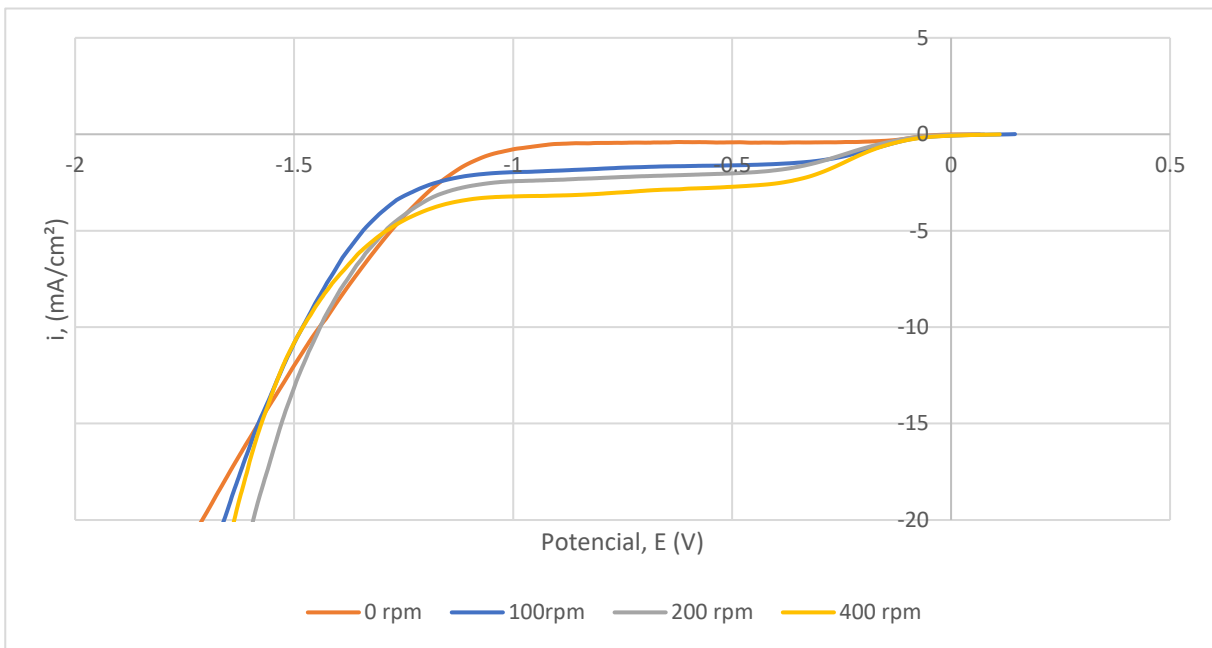


Figura 19. Curva de polarización: Efecto del EDR en la reducción del selenito.

Las figuras anteriores permiten identificar el impacto de la agitación mecánica en la reducción electroquímica en cuestión. La utilización de un electrodo de disco rotatorio (EDR) permite mantener las condiciones convectivas controladas, variando el espesor de la capa de difusión. A medida que la velocidad de rotación se incrementa, el espesor de la capa de difusión disminuye, lo que conlleva a un aumento en la densidad de corriente. Recordar que una mayor densidad de corriente involucra una mayor tasa de reacción y, por tanto, una mayor reducción del analito. La corriente límite está

directamente relacionada con la velocidad de rotación, la cual a su vez afecta el espesor de la capa de difusión. Dentro de esta capa, es el gradiente de concentración el que facilita la transferencia de masa hacia la superficie del electrodo.

Si bien se observa un leve incremento en la densidad de corriente al aumentar la rotación, este plató de corriente no debiese ser asociado a una cinética controlada por la transferencia de masa del ion selenito en la superficie del electrodo. Se está dentro del rango de error experimental mencionado anteriormente.

Independiente de lo anterior, se tabuló en la Tabla 5 la corriente límite obtenida para cada velocidad de rotación aplicada.

Tabla 5. Corrientes límites identificadas.

w (rpm)	w (rad/s)	$w^{1/2}$	i_L (mA/cm ²)	i_L (A)
0	0	0.00	-0.4	0.000013
100	10.47	3.24	-1.6	0.000050
200	20.94	4.58	-2.0	0.000063
400	41.89	6.47	-3	0.000094

Ahora bien, las corrientes límites son graficadas en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular.

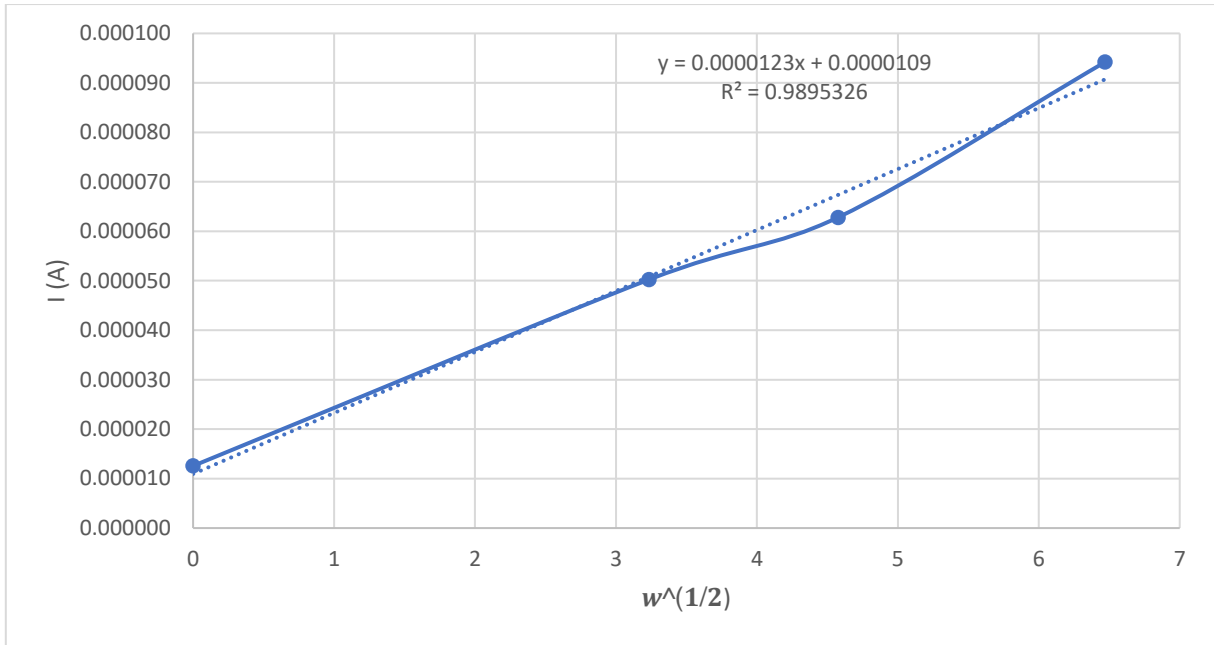


Figura 20. Corriente límite versus raíz cuadrada de la velocidad angular.

Según la ecuación de Levich, la corriente límite es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo según:

$$i_l = 0.620 * n * F * C * A * D^{2/3} * \nu^{-1/6} * w^{1/2} \quad (24)$$

Donde,

- n : Número de electrones transferidos en la reacción redox
- F : Constante de Faraday, (96500 C/mol).
- D : Coeficiente de difusión (cm^2/s)
- w : Velocidad de rotación (rad/s)
- ν : Viscosidad cinemática (cm^2/s)
- C : Concentración (mol/cm^3)
- A : Área del electrodo (cm^2)

La pendiente de la recta resultante del gráfico en la Figura 20 es proporcional al coeficiente de difusión (D). Al despejar D de la ecuación 24 y utilizando la pendiente obtenida, se obtiene que para la reducción de selenito en el medio alcalino es $4.66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este coeficiente cuantifica la

velocidad a la que las especies de selenito se mueven a través de la solución bajo un gradiente de concentración. Si comparamos este valor con los coeficientes de difusión de otras sustancias en soluciones acuosas, por ejemplo, con el del cobre que corresponde a $4.66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 20° C , podemos notar que es relativamente bajo. Esto sugiere que la difusión de selenito en medio alcalino es más lenta en comparación con otras especies químicas más móviles. Esto puede ser debido a la interacción del selenito con el medio alcalino, el tamaño de las especies de selenito, o la formación de especies complejas que reducen su movilidad.

En el anexo C se adjuntan los cálculos relacionados con la ecuación de Levich.

4.8 Efecto de la adición de telurio

Como se mencionó anteriormente el selenio (Se) y el telurio (Te) se relacionan y se asemejan dada sus posiciones en la tabla periódica. Ambos elementos pertenecen al grupo 16 de la tabla periódica. Esta posición compartida indica que tienen propiedades químicas similares debido a su configuración electrónica. Ambos tienen aplicaciones tecnológicas similares en la industria electrónica aprovechando sus propiedades de semiconductores; el telurio se utiliza en aleaciones y compuestos termoeléctricos, mientras que el selenio se emplea en células fotovoltaicas y rectificadores. Los dos elementos se encuentran en la corteza terrestre solo en pequeñas cantidades y se obtienen principalmente como subproductos de la refinación de metales, como el cobre. (Schuyler, 2018)

En consecuencia, a continuación, se analizó el efecto que tuvo la incorporación de telurio en la cinética de la reducción de selenito. Para lo anterior, se añadió dióxido de telurio a la solución en las siguientes razones: 0.16 Se/Te y 15.3 Se/Te.

Las Figuras 21 y 22 presentan los voltamperogramas obtenidos para este apartado, los cuales son formados por tres curvas de polarización que registran las actividades electroquímicas de las soluciones a distintas concentraciones de selenio y telurio. Una primera curva se utiliza como referencia, representando únicamente la actividad electroquímica del selenio y estableciendo un punto de comparación para la reducción de selenito, ilustrando los potenciales y densidades de corriente que se esperarían en ausencia de telurio. Otra curva muestra la reducción electroquímica del telurio, sin presencia de selenio. Finalmente, la tercera curva muestra la respuesta combinada de una solución que contiene ambos elementos, ofreciendo una perspectiva directa de su interacción

electroquímica. La superposición de tales curvas permite comparar y entender cómo la presencia de telurio influye en el proceso de reducción electroquímica del selenito.

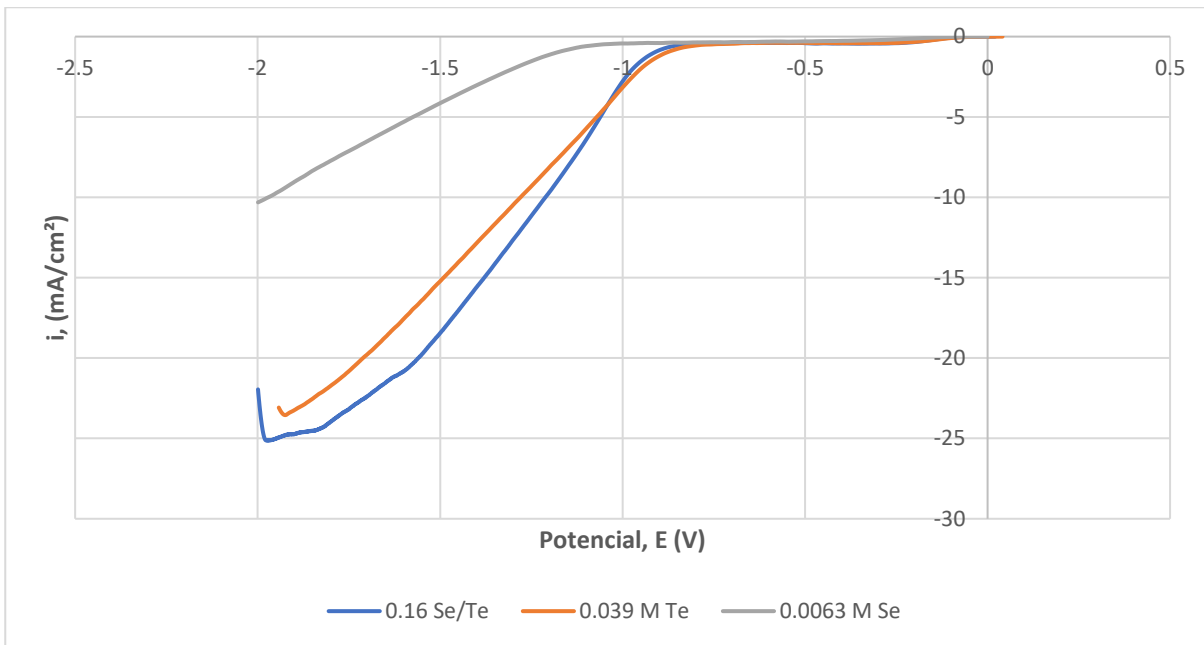


Figura 21. Curva de polarización: Efecto de la adición de 0.039 M telurio en la reducción del selenito.

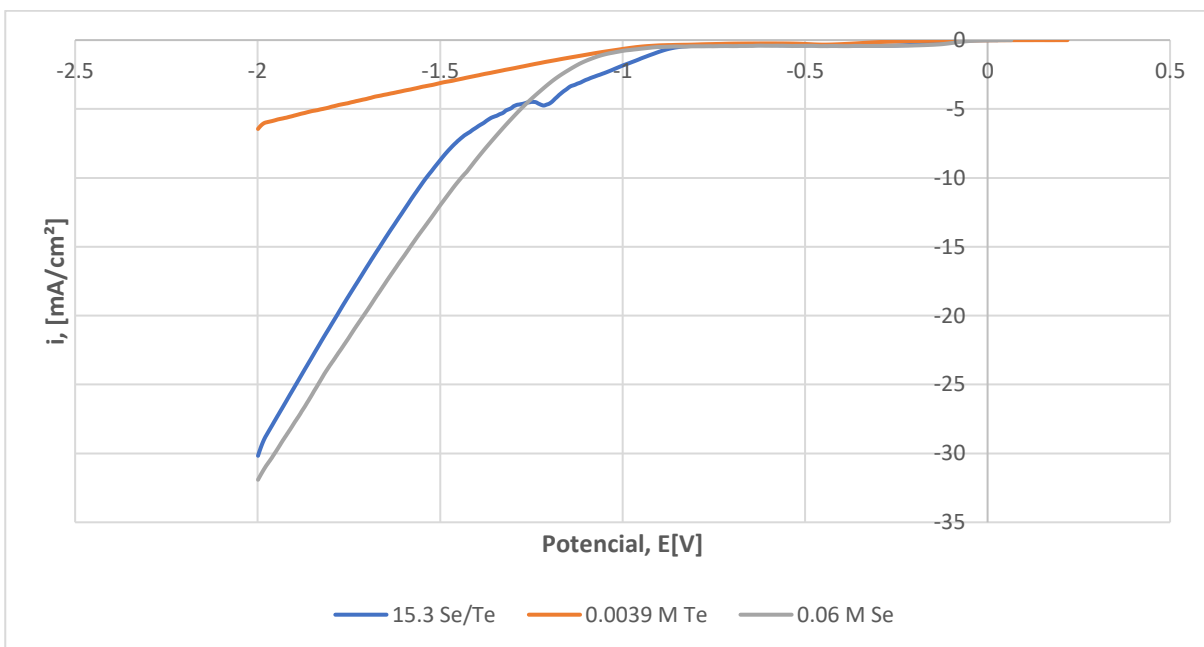


Figura 22. Curva de polarización: Efecto de la adición de $3.92 \cdot 10^{-3}$ M telurio en la reducción del selenito.

Las variaciones en los potenciales de reducción y densidades de corriente registradas permiten concluir que el telurio no modifica significativamente la cinética de reducción electroquímica del selenito. Sin embargo, se rescata que el nivel de influencia del telurio se ve afectada por su concentración en la solución; a medida que esta aumenta, también lo hace la actividad electroquímica, manifestada en un incremento de la densidad de corriente. A mayores concentraciones de telurio la cinética de reducción del telurito es reversible y es mucho más rápida que la del selenito.

A partir de las experiencias realizadas en el laboratorio se menciona a continuación datos de interés adicional sobre la adición de telurio a continuación:

1. Se observa y constata la electrodeposición de telurio metálico al trabajar con altas concentraciones de este elemento (0.039M Te, en razón 0.16 Se/Te). En presencia de 5 g/L de telurio (0.039 M) disuelto, ocurre una electrodeposición en el electrodo de trabajo, que se evidencia por un cambio de color del electrodo, de plata platino a negro como se muestra en la Figura 23. Un fenómeno parecido se presenta al trabajar con 0.5 g/L de selenio ($3.92 \cdot 10^{-3}$ M Te y a razón 15.3 Se/Te); sin embargo, la presencia de selenio podría influir en el desprendimiento del telurio metálico del electrodo y su posterior decantación en la celda electrolítica, como se evidencia en la Figura 24. En el caso de tener únicamente telurio en la solución, el telurio metálico permanece adherido al electrodo de trabajo. Cuando hablamos de la electrodeposición de telurio este podría presentarse en dos especies: telurito y telurato. Este último es insoluble y podría ser el electrodepositado en cuestión que permite que su precipitación sea visible físicamente.

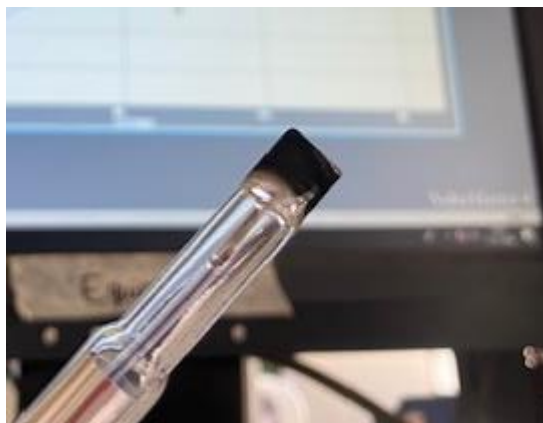
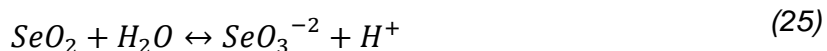


Figura 23. Electrodeposición de telurio metálico al trabajar a una razón de 0.16 Se/Te.



Figura 24. Electrodeposición de telurio metálico al trabajar a una razón de 15.3 Se/Te.

2. La adición de telurio no varía significativamente el pH de la solución misma no así como lo hace el selenio. Al agregar dióxido de selenio sintético a una solución de agua destilada, ocurre una disociación química que resulta en la formación de iones selenito (SeO_3^{2-}) y la liberación de iones hidrógeno (H^+). La liberación de iones en este caso



La diferencia en el comportamiento químico entre el dióxido de selenio (SeO_2) y el dióxido de telurio (TeO_2) en agua se debe a sus propiedades químicas inherentes y a cómo interactúan con el agua. Cuando el SeO_2 se disuelve en agua, se hidroliza y se disocia, formando iones selenito (SeO_3^{2-}) y liberando iones hidrógeno (H^+), lo que afecta el pH de la solución haciéndola más ácida. Por otro lado, el TeO_2 en agua se hidroliza formando ácido telúrico (H_2TeO_4), pero esta reacción no implica la liberación de iones hidrógeno de manera significativa. En este caso, no hay una disociación significativa del ácido telúrico en iones hidrógeno y telurato, al menos no en el mismo grado que el SeO_2 . Por lo tanto, el TeO_2 no tiene el mismo impacto en el pH de la solución que el SeO_2 . La naturaleza menos ácida del TeO_2 en solución puede atribuirse a diferencias en la estructura electrónica y las propiedades ácido-base de los elementos selenio y telurio.

Por lo tanto, mientras que el SeO_2 puede alterar significativamente el pH de una solución acuosa al aumentar la concentración de iones H^+ , el TeO_2 tiene un impacto mucho menor en el pH debido a su menor tendencia a liberar iones H^+ en solución.

4.9 Cronoamperometría

En la Figura 30 se presentan dos curvas sobrepuestas, ambas obtenidas por cronoamperometría a potenciales de -300 mV y -100 mV vs Ag/AgCl durante un periodo de 1800 segundos. Las soluciones estudiadas mantuvieron los parámetros trabajados anteriormente: 5 g/L de Se, pH=13, T=25°C en electrodo de trabajo fijo de platino área 1cm², electrodo auxiliar de alambre de platino alta pureza y electrodo de referencia correspondiente a plata/cloruro de placa.

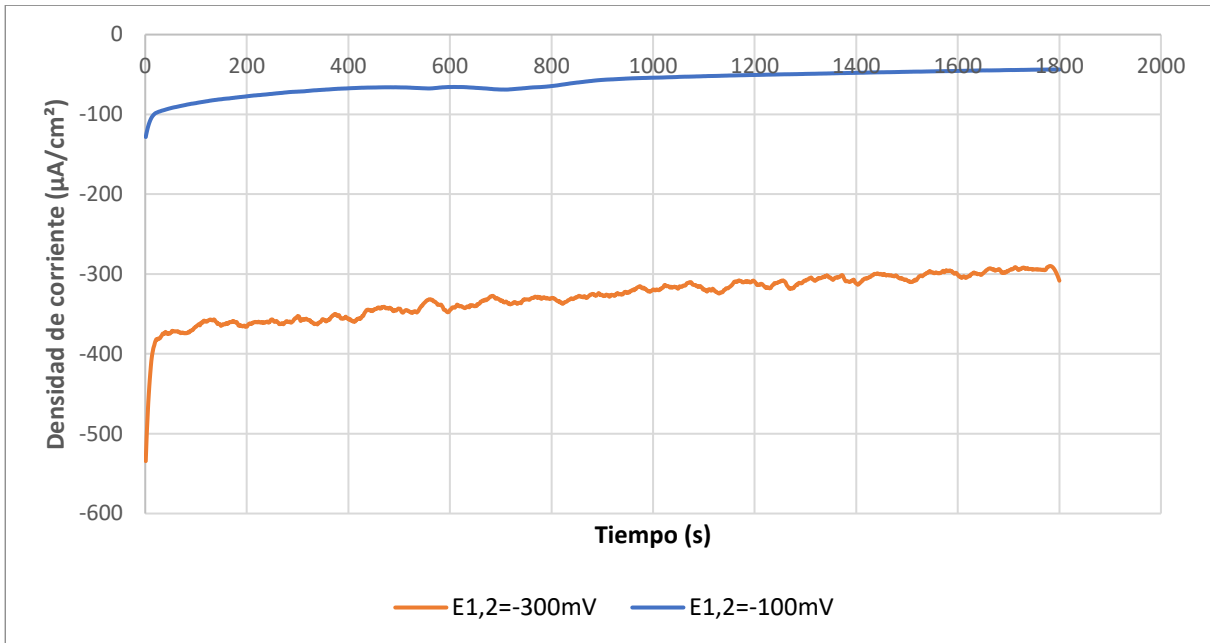


Figura 25. Curvas de cronoamperometría experiencia 1 y 2.

A cada curva presente en la Figura 30 fue posible obtener el área bajo la curva por medio del programa Voltmaster 4. Tal resultado correspondió a la carga total transferida durante los dos experimentos en cuestión. Luego, aplicando la ley de Faraday, estas áreas permitieron determinar la cantidad de material que reducida. En el anexo E es posible visualizar el área bajo la curva obtenida por el programa, además de los cálculos relacionados para la obtención de la masa reducida.

Tabla 6. Condiciones experimentales pruebas de cronoamperometría

Experimento	Área bajo la curva (mC/cm ²)	Masa reducida
E ₁ =-300mV		
t ₁ =15 min		
	-591.8	-1.2*10 ⁻⁴ g
E ₂ =-300mV		
t ₂ =15min		
E ₁ =-100mV		
t ₁ =15 min		
	-108.9	-2.22*10 ⁻⁵ g
E ₂ =-100mV		
t ₂ =15min		

Se inicia el análisis especificando que el valor negativo observado en la masa reducida se originó debido a la corriente negativa registrada, la cual está asociada al proceso de reducción electroquímica presente. En cuanto a los valores obtenidos de masa reducida, es importante destacar que la masa de selenio es poco significativa. Este factor podría explicar la ausencia de electrodeposición de selenio en el electrodo de trabajo, a diferencia de lo que ocurrió con el telurio. Sin embargo, a pesar del reducido valor registrado, estos resultados permiten verificar que efectivamente se produjo una reducción, evidenciada por una densidad de corriente registrada distinta de cero y negativa. Además, se observa una coincidencia entre el valor de densidad de corriente obtenido mediante cronoamperometría y el registrado en la voltametría de barrido lineal a los potenciales trabajados, como se ilustra en la Figura 26 para el primer experimento.

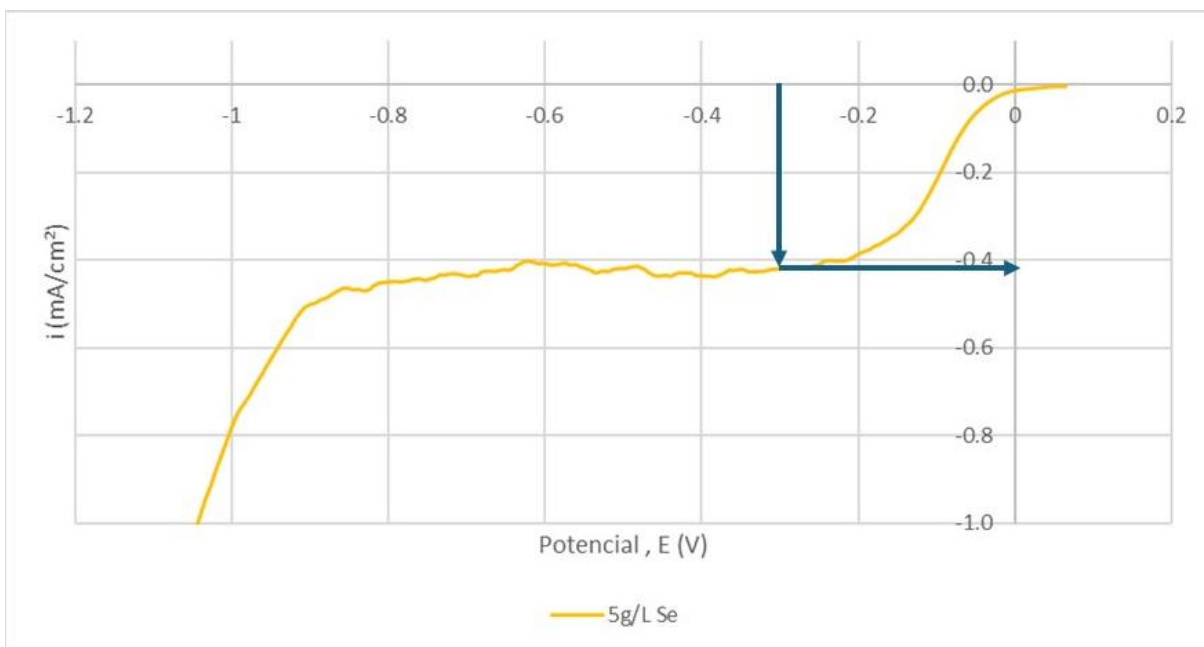


Figura 26. Correlación de potenciales y densidades de corriente de cronamperometría con voltametría.

Para incrementar la masa reducida, se exploran a continuación diferentes variables susceptibles de modificación. En primer lugar, un aumento en el área de trabajo, en teoría, podría incrementar la cantidad de masa reducida. Esta suposición se basa en que, al aplicar un área mayor en los cálculos de la ley de Faraday, se obtiene como resultado un aumento en la masa reducida. Sin embargo, esta variable no ha podido ser verificada debido a las limitaciones experimentales del laboratorio, el cual no dispone de un electrodo de mayor área. Por otra parte, se considera que un incremento en la corriente podría conllevar a un aumento en la masa reducida. No obstante, se advierte que para la reducción específica que se busca, no es aconsejable incrementar la corriente más allá de los niveles actuales, ya que esto podría facilitar la reducción de especies no deseadas, como la conversión de Se (0) a Se (-II).

5. CONCLUSIONES

1. De acuerdo a los resultados experimentales se verificó que la reacción de reducción de selenito a selenio es irreversible y tiene una cinética extremadamente lenta.
2. Los resultados de las pruebas electroquímicas muestran que la reacción de reducción observada estaría asociada a la reducción de selenito a seleniuro. Esto se verificó para dos niveles de concentración de selenito.
3. La velocidad de barrido fue parámetro irrelevante a modificar.
4. En medio alcalino ($\text{pH}=13$) la cinética de reducción para seleniuro es más rápida que en $\text{pH} = 5$.
5. En sistemas en presencia de telurio los resultados muestran que la cinética de reducción de telurio es mucho mayor que la del selenito. Lo que se verificó para dos niveles de concentración. En términos prácticos, en presencia de ambos elementos esta información permitiría tener en conocimiento que se favorecería la reducción de telurio por sobre la del selenio.
6. Se verificó para las condiciones experimentales estudiadas la formación de telurio metálico en la superficie del electrodo para los dos niveles de concentración.
7. La cronoamperometría, por su parte, permitió verificar la reducción del selenito a selenio, evidenciada por una densidad de corriente distinta de cero y negativa. Entregó valores de carga total transferida y masa reducida extremadamente pequeños.
8. El estudio presente permitió contribuir al entendimiento del comportamiento electroquímico del selenito a selenio metálico.

BIBLIOGRAFIA

- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1944). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). United States of America: Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin.
- Bougouma, M., Van Elewyck, A., Steichen, M., Buess-Herman, C., & Doneux, T. (2012). Selenium electrochemistry in choline chloride–urea deep eutectic electrolyte. *Chimie Analytique et Chimie des Interfaces*.
- Boyd, R. (2011). Selenium stories: *Nature Chemistry*, 3, 570.
- Brett, C. M., & Brett, A. M. (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York, United States: Oxford University Press.
- Brtko, J., & Filipčík, P. (1994). Effect of selenite and selenate on rat liver nuclear 3,5,3'-triiodothyronine (T3) receptor. 4.
- Butterman, W., & Jr, R. B. (2004). Mineral Commodity Profiles: Selenium. *U.S. Geological Survey, Open-File Report 03-018*.
- Chizhikov, D., & Shchastlivyi, V. (1968). Selenium and selenides. 403.
- Flanagan, D. M. (2024). Mineral Commodity Summaries 2024: Selenium. *U.S. Geological Survey*.
- Hoffmann, J. (1997). Recovery of selenium from electrolytic copper refinery slimes. *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, 495-516.
- Jiguo Tu, C. C. (2023). Fundamental Understanding on Selenium Electrochemistry: From Electrolytic Cell to Advance Energy Storage. *Laboratory of Advanced Metallurgy*.
- Kazacos, M. S., & Miller, B. (1980). Studies in Selenious Acid Reduction and CdSe Film Deposition. *The Electrochemical Society*, 127(4).
- Kim, Y., Yuan, K., Ellis, B. R., & Becker, U. (2016). Redox reactions of selenium as catalyzed by magnetite: Lessons learned from using electrochemistry and spectroscopic methods. *Geochimica et Cosmochimica*.
- Lvov, S. N. (2015). *Introduction to Electrochemical Science and Engineering*. CRC Press.
- Minaev, V. S., Timoshenkov, S. P., & Kalugin, V. V. (2005). *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, 1717-1741.
- Miroslav Rievaj, Eva Culková,* Damiána Šandorová, Zuzana Lukáčová-Chomisteková, Renata Bellová, Jaroslav Durdiak, and Peter Tomčík. (2021). Electroanalytical Techniques for the Detection of Selenium as a Biologically and Environmentally Significant Analyte.

- Pagliari, J. (1997). *Electroquímica para Metalurgia*. Concepción: Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.
- Pletcher, D. (1981). *Industrial Electrochemistry*. Southampton, UK: Department of Chemistry,.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston, Texas: National association of Corrosion Engineers.
- Ralston, N. V. (2008). Biogeochemistry and Analysis of Selenium and its Species. *Energy & Environmental Research Center*.
- Rochín, J. (2020). *Estudio de la Reducción Electroquímica de Selenio en Soluciones Provenientes del Procesamiento de Lodos de Refinación de Cobre*.
- Schuyler, C. (2018). Selenium and Tellurium. *U.S. Geological Survey*.
- Stillings, L. (2017). Selenium. (K. D. Schulz, Ed.) *Chapter Q of Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*.
- The Business Research Company. (2024). Selenium Global Market Report 2023.
- Viswanatahn, S. S., & Chi-Woo, L. (2013). Selenium electrochemistry. *The Royal Society of Chemistry*.
- Waitkins, G., Bearse, A., & Shutt, R. (1942). *Industrial Utilization of Selenium and Tellurium*. Ohio: Battelle Memorial Institute.
- Zuman, P., & Sommer, G. (1999). Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid. *Talanta*, 645-665.

ANEXOS

Anexo A. Metodología: Técnicas electroquímicas

Según (Bard & Faulkner, 1944) las técnicas electroquímicas corresponden a un conjunto de métodos experimentales que permiten el estudio de las propiedades eléctricas de las interfases entre electrodos y soluciones electrolíticas. Estas técnicas se utilizan para investigar procesos de transferencia de electrones y fenómenos asociados en la superficie de los electrodos, incluyendo la cinética de las reacciones electroquímicas.

1. Potencial de Circuito Abierto.

El potencial de circuito abierto representa el potencial eléctrico de un electrodo comparado con un electrodo de referencia, en ausencia de una corriente externa fluyendo por el circuito; es decir, cuando el sistema alcanza un equilibrio electroquímico. Este parámetro es crucial en los estudios electroquímicos por la información que ofrece sobre el estado termodinámico del sistema sin interferencias por corriente aplicada. Facilita la comprensión de la dirección y la tendencia de las reacciones redox en la superficie del electrodo y sirve como punto de referencia inicial para la aplicación de potencial o corriente en técnicas electroquímicas, tales como la voltametría y la cronoamperometría.

2. Voltametría de Barrido Lineal

La voltametría agrupa un conjunto de técnicas electro analíticas que determinan resultados mediante la medición de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo indicador. Entre estas, la voltametría de barrido lineal destaca por su capacidad para examinar la reactividad de especies en solución, aplicando un potencial eléctrico que se incrementa de manera lineal a lo largo del tiempo al electrodo de trabajo y registrando la respuesta en términos de la corriente. En comparación con otras metodologías electroquímicas, se prefiere por su rapidez y la facilidad con la que puede implementarse en una variedad de estudios.

La respuesta del sistema a la variación de potencial, que incluye tanto el potencial eléctrico aplicado como la corriente observada, se visualiza en un voltamperograma. Este gráfico es fundamental para identificar reacciones de oxidación y reducción de las especies presentes en la solución, proporcionando una comprensión detallada de los procesos electroquímicos subyacentes, como la transferencia de electrones y la dinámica de las reacciones. La interpretación de la forma,

altura y posición de los picos en el voltamperograma revela información clave sobre la cinética y la termodinámica de las reacciones electroquímicas bajo estudio.

La Figura 33 representa cómo el potencial eléctrico (E) varía linealmente con el tiempo (t) desde un potencial inicial (E_i) hasta un potencial final (E_f), lo que constituye la señal de excitación en esta técnica. La Figura 34, por su parte, es un voltamperograma, que muestra la corriente (I) que fluye a través del electrodo en respuesta a este barrido de potencial. El pico observado, con una corriente de pico (I_p) en un potencial de pico específico (E_p), corresponde a una reacción electroquímica, probablemente de oxidación o reducción, de una especie en la solución.

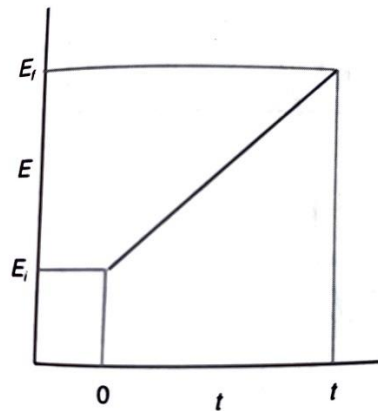


Figura 27. Voltametría de barrido lineal: barrido de potencial. (Hernandez y González (2002))

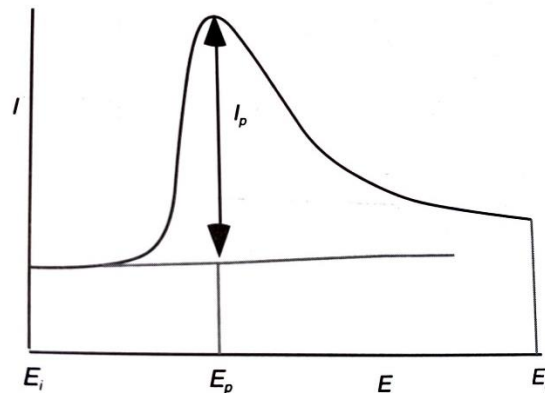


Figura 28. Voltamperograma: Voltametría de barrido lineal (Hernandez y González (2002))

3. Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)

El electrodo de disco rotatorio se utiliza primordialmente para el análisis de mecanismos y la estimación de parámetros cinéticos en reacciones electroquímicas. Presenta ventajas significativas

sobre otras metodologías, debido a su capacidad para medir corrientes límite y calcular coeficientes de difusión de las especies electroactivas. En reacciones donde el transporte de masa es la etapa limitante, especialmente en potenciales donde la concentración de la especie electroactiva en la superficie es mínima, existe una relación matemática definida entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación en procesos de oxidación:

$$i_l = 0.620 * n * F * C * A * D^{2/3} * \nu^{-1/6} * \omega^{1/2} \quad (24)$$

Donde,

- N : Número de electrones transferidos en la reacción redox
- i_l : Densidad de corriente (m^2/s)
- F : Constante de Faraday, (96500 C/mol).
- D : Coeficiente de difusión (m^2/s)
- ω : Velocidad de rotación (rad/s)
- ν : Viscosidad cinemática (m^2/s)
- C : Concentración (mol/cm^3)
- A : Área del electrodo (m^2)

1. Para calcular D, se necesita reorganizar la ecuación de Levich.

El comportamiento de las especies en una solución no depende solo de la aplicación de un estímulo eléctrico sino también de la velocidad a la que gira el electrodo de disco rotatorio (EDR), la cual mejora el transporte de estas especies hacia la interfaz electrodo/solución. Los EDR son reconocidos por su capacidad para proporcionar un transporte de masa consistente y controlable, lo que resulta en mediciones analíticas altamente sensibles y precisas. La interpretación de los resultados se simplifica debido al comportamiento predecible del sistema, y los límites de detección pueden optimizarse mediante la modulación de la velocidad de rotación y el aislamiento de corrientes pequeñas relacionadas con el transporte de masa. Un voltamperograma típico obtenido con EDR puede verse en la Figura 35.

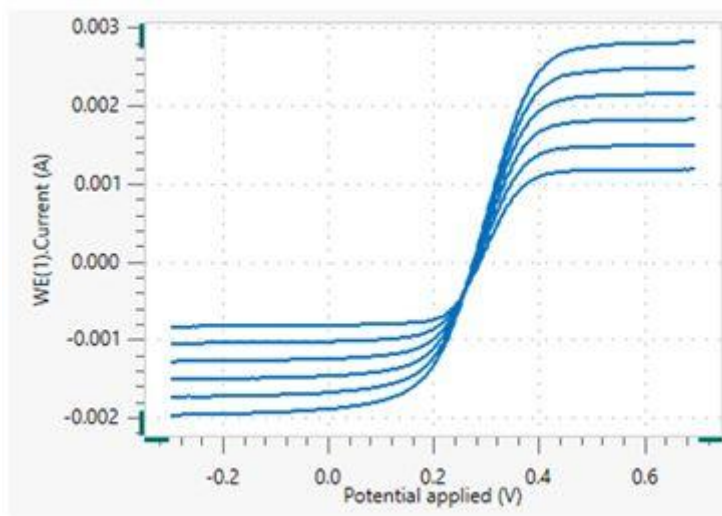


Figura 29. Voltamograma de oxidación en condiciones hidrodinámicas a diferentes velocidades de rotación. (Metrohm (2022))

4. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que combina la medición del tiempo ("crono") con la amperometría, es decir, la medición de la corriente. Desarrollada para explorar las reacciones redox y los procesos de transporte de masa en soluciones electroquímicas, esta metodología implica la aplicación de un pulso de potencial constante desde un estado inicial E_1 hasta un nivel objetivo E_2 por periodos de tiempo específicos en una celda electrolítica (Figura 36). La característica distintiva de la cronoamperometría es su capacidad para monitorear la variación de la densidad de corriente a lo largo del tiempo, lo que proporciona una valiosa información sobre la cinética de las reacciones y los mecanismos de transporte, principalmente la difusión.

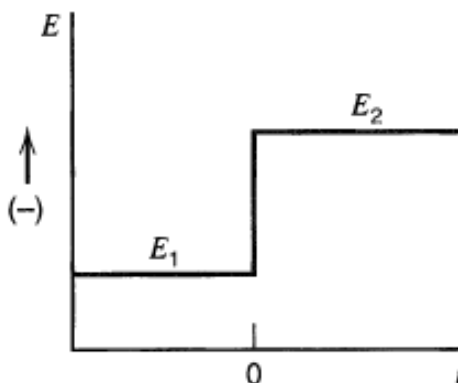


Figura 30. Señal de Entrada para la Técnica de Cronoamperometría. (Bard y Faulkner s. f.)

Durante el experimento, se emplea un electrodo de trabajo estacionario en una solución quieta, lo que garantiza que el transporte de masa se limite a la difusión. Este enfoque permite observar cómo la corriente disminuye progresivamente con el tiempo debido a la formación y expansión de la capa de difusión en torno al electrodo, que se asocia con el agotamiento gradual de los reactantes. Un cronoamperograma típico, el cual está constituido por la representación gráfica de la intensidad de corriente frente al tiempo, se muestra en la Figura 37.

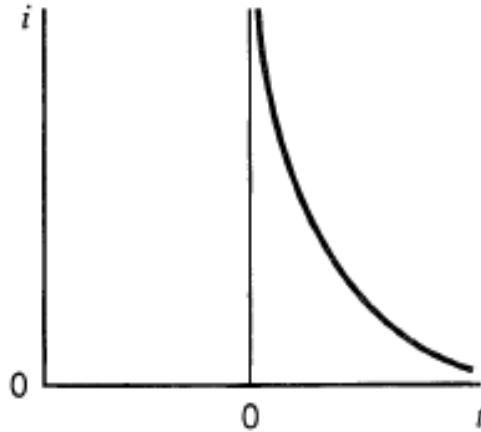


Figura 31. Cronoamperograma típico. (Bard y Faulkner s. f.)

Este fenómeno se captura a través de la ecuación de Cottrell, la cual establece una relación directa entre la corriente y el tiempo bajo condiciones de difusión controlada, reflejando cómo la corriente cae en un electrodo plano a medida que avanza el tiempo y cambian los gradientes de concentración cerca de la superficie del electrodo.

$$I = \frac{nFA_c\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} = kt^{-1/2} \quad (26)$$

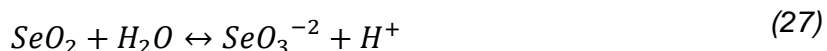
Donde,

- I : Corriente
- n : Número de electrones transferidos
- F : Coeficiente de Faraday
- A : Área superficial del electrodo
- c : Concentración de la especie electroactiva

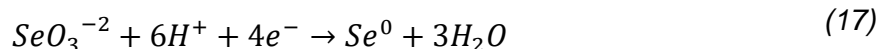
- D : Coeficiente de difusión de la especie electroactiva
t : Tiempo desde que se aplicó el escalón de potencial
 $it^{1/2}$: Comportamiento Cottrell

Anexo B. Cálculos asociados al potencial de equilibrio

Al agregar dióxido de selenio sintético a una solución de agua destilada, ocurre una disociación química que resulta en la formación de iones selenito (SeO_3^{-2}) y la liberación de iones hidrógeno (H^+). Este proceso se describe mediante la siguiente reacción química específica que ilustra la transformación del compuesto original en iones en la solución:



Debido a que el selenio se encuentra en solución en forma de ion selenito, la reacción de reducción se puede proponer de la siguiente manera:



Para esta reacción de media celda, el potencial de equilibrio está determinado por:

$$E_0 = 0.875 \quad (18)$$

Luego, el potencial de reducción según la ecuación de Nerst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Me^{n+})}{a(Me)} \quad (10)$$

Bajo condiciones normales de laboratorio, que son 25 °C (298 K) y 1 atmósfera de presión, la ecuación de Nernst se puede simplificar para calcular el potencial de electrodo de una reacción dada.

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log(Q) \quad (28)$$

Tomando en cuenta que la reacción implica la transferencia de 4 electrones, al integrar y reestructurar las ecuaciones previamente mencionadas, llegamos a la siguiente formulación matemática:

$$E = 0.875 + \frac{0.06}{4} \log([Se^{+4}][H^{+6}])$$

$$E = 0.875 - 0.09pH + 0.015\log [Se^{+4}]$$

Al ajustar el valor del pH a 13, la ecuación se reformula de la siguiente manera:

$$E = -0.295 + 0.015\log [Se^{+4}]$$

Se considera:

- $PM(Se) = 78.96 \text{ g/mol}$

Considerando una concentración de selenio de 0.5 g/L, la concentración correspondiente del ion selenito se determina de la siguiente manera:

$$[Se^{+4}] = \frac{0.5}{78.96} = 6.33 * 10^{-3} M$$

Luego,

$$E = -0.295 + 0.015 \log[6.33 * 10^{-3}] = -0.328 V/ENH = -0.528 V/Ag/AgCl$$

Así, con una concentración de 0.5 g/L de selenio en un medio alcalino de pH 13, el potencial resultante es de -0.328 V respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Esto equivale a un potencial de -0.528 V frente al electrodo de referencia de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

Considerando una concentración de selenio de 5 g/L, la concentración correspondiente del ion selenito se determina de la siguiente manera:

$$[Se^{+4}] = \frac{5}{78.96} = 0.06 M$$

$$E = -0.295 + 0.015 \log[0.06] = -0.313 \frac{V}{ENH} = -0.513V/Ag/AgCl$$

Así, con una concentración de 5 g/L de selenio en un medio alcalino de pH 13, el potencial resultante es de -0.313 V respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Esto equivale a un potencial de -0.513 V frente al electrodo de referencia de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

Anexo C. Determinación del coeficiente de difusión (Ecuación de Levich)

El coeficiente de difusión se determina de acuerdo al criterio de Levich para régimen difusivo, según los siguientes pasos:

2. Se miden las corrientes límite (i_L) a diferentes velocidades de rotación del electrodo, y se convierten estas velocidades a radianes por segundo (rad/s).

Tabla 5. Corrientes límites identificadas

w (rpm)	w (rad/s)	i_L (mA/cm ²)	i_L (A/cm ²)
0	0	-0.4	-0.0004
100	10.47	-1.6	-0.0016
200	20.94	-2.0	-0.0020
400	41.89	-3	-0.0030

3. Se convierten las velocidades a raíz cuadrada de la velocidad angular para cada velocidad medida.

$w^{1/2}$	i_L (A)
0.00	0.000013
3.24	0.000050
4.58	0.000063
6.47	0.000094

4. En un gráfico, se representa en el eje de la ordenada la corriente límite (i_L) y en el eje de la abscisa la raíz cuadrada de la velocidad angular ($w^{1/2}$).

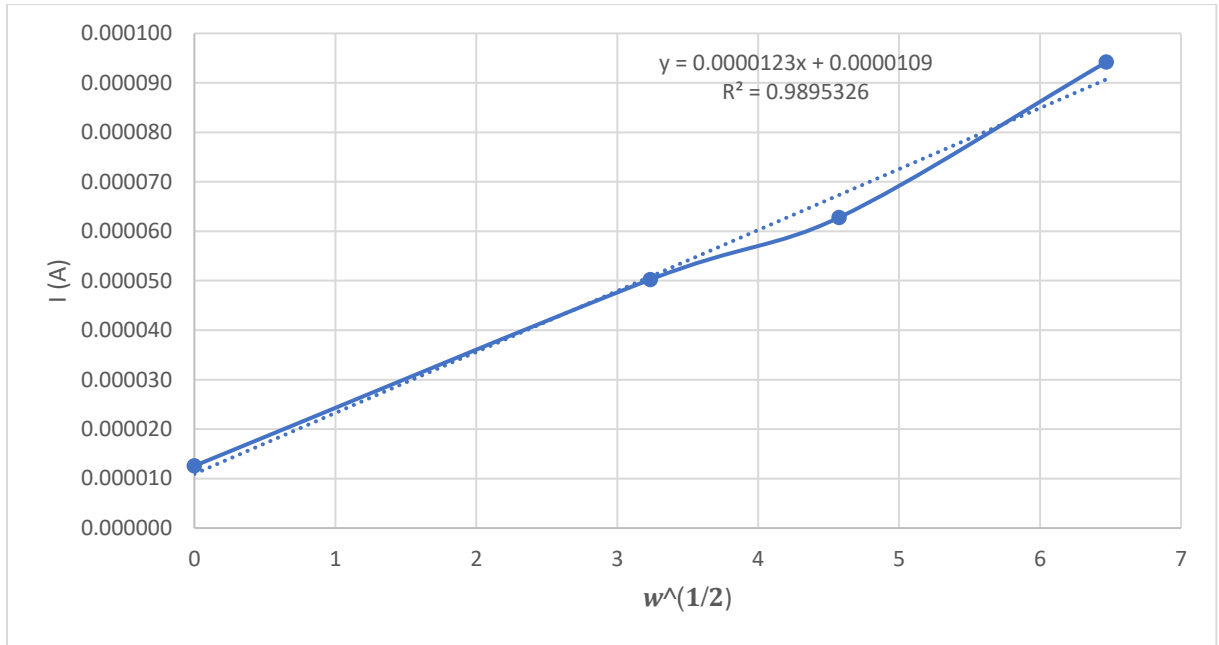


Figura 20. Corriente límite versus raíz cuadrada de la velocidad angular.

5. Se ajusta una línea recta a los puntos experimentales en el gráfico i_l versus $w^{1/2}$. La pendiente (m) de esta línea recta se obtiene a través de un ajuste lineal.

$$y = 0.0000123x + 0.0000109$$

$$m = 0.0000123 = 1.23 \cdot 10^{-5}$$

6. La pendiente de la línea recta se relaciona con el coeficiente de difusión (D) mediante la ecuación de Levich, que se expresa como:

$$i_l = 0.620 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot w^{1/2} \quad (24)$$

Donde,

- n : Número de electrones transferidos en la reacción redox
- i_l : Densidad de corriente (m^2/s)
- F : Constante de Faraday, (96500 C/mol).
- D : Coeficiente de difusión (m^2/s)
- w : Velocidad de rotación (rad/s)

ν : Viscosidad cinemática (m²/s)

C : Concentración (mol/cm³)

A : Área del electrodo (m²)

7. Para calcular D, se necesita reorganizar la ecuación de Levich.

Despejando D, se tiene:

$$D = \left(\frac{m}{0.620 * n * F * A * C * \nu^{-\frac{1}{6}}} \right)^{3/2}$$

8. Conociendo los valores de n,A,C y ν , junto con la pendiente (m) de la gráfica se puede calcular el coeficiente de difusión (D) de la especie redox de estudio.

Parámetro	Valor	Unidad de medida
n	4	
F	96500	C/mol
A	0.0314	cm ²
ν	1.1576*10 ⁻²	cm ² /s
C	6.33*10 ⁻⁵	mol/cm ³
m	1.23*10 ⁻⁵	

9. Para obtener la viscosidad de la solución acuosa de dióxido de selenio (SeO₂) en un medio básico, fue necesario utilizar un viscosímetro. Los datos recopilados son adjuntados en el anexo D.

10. Luego, el coeficiente de difusión quedó calculado como sigue.

$$D = \left(\frac{1.23 * 10^{-5}}{0.620 * 4 * 96500 * 0.0314 * 6.33 * 10^{-5} * 0.0314 * (0.0115)^{-\frac{1}{6}}} \right)^{3/2}$$
$$= 4.66 * 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Anexo D. Viscosidad del selenio

<table border="1"> <tr> <td>Flow times [s]</td> <td>12.65* 12.65* 12.66*</td> </tr> <tr> <td>Average [s]</td> <td>12.65</td> </tr> <tr> <td>Rel. standarddev. [%]</td> <td>0.06</td> </tr> <tr> <td>HC-correction [s]</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Average corrected [s]</td> <td>12.65</td> </tr> </table>	Flow times [s]	12.65* 12.65* 12.66*	Average [s]	12.65	Rel. standarddev. [%]	0.06	HC-correction [s]	0.00	Average corrected [s]	12.65	<p>Sample parameters / results</p> <p>Concentration[g/cm³]</p> <p>Density[g/cm³] 1.007089</p> <p>Kin.Viscosity[mm²/s] 1.1576</p> <p>Dyn.Viscosity[mPa s] 1.1658</p> <p>Rel.Viscosity 0.0000</p> <p>Spec.Viscosity -1.0000</p> <p>Inher.Viscosity[cm³/g] 0</p> <p>K-Value 0</p> <p>Viscosity Number[cm³/g] 0</p> <p>Intrin.Viscosity_Billmeier 0</p> <p>SUS 29.6307</p> <p>SFS 2.6140</p>												
Flow times [s]	12.65* 12.65* 12.66*																						
Average [s]	12.65																						
Rel. standarddev. [%]	0.06																						
HC-correction [s]	0.00																						
Average corrected [s]	12.65																						
<table border="1"> <tr> <td>Method file</td> <td>pl.mdb</td> </tr> <tr> <td>created at</td> <td></td> </tr> <tr> <td>modified at</td> <td>04/03/2024</td> </tr> <tr> <td>Measuring method</td> <td>Sample</td> </tr> <tr> <td>Number of meas.</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Pretemp. time</td> <td>3 min</td> </tr> <tr> <td>Measuring temp.</td> <td>25 °C</td> </tr> <tr> <td>Max. deviation</td> <td>5 %</td> </tr> <tr> <td>HC-correction</td> <td>no</td> </tr> <tr> <td>Automatic rinse</td> <td>no</td> </tr> <tr> <td>Protocol file</td> <td>win1.csv</td> </tr> </table>	Method file	pl.mdb	created at		modified at	04/03/2024	Measuring method	Sample	Number of meas.	3	Pretemp. time	3 min	Measuring temp.	25 °C	Max. deviation	5 %	HC-correction	no	Automatic rinse	no	Protocol file	win1.csv	
Method file	pl.mdb																						
created at																							
modified at	04/03/2024																						
Measuring method	Sample																						
Number of meas.	3																						
Pretemp. time	3 min																						
Measuring temp.	25 °C																						
Max. deviation	5 %																						
HC-correction	no																						
Automatic rinse	no																						
Protocol file	win1.csv																						
<table border="1"> <tr> <td>Viscosimeter</td> <td>Viscometer Nuevo</td> </tr> <tr> <td>Viscosimeter type</td> <td>Cannon-Fenske Routine</td> </tr> <tr> <td>Constant [mm²/s²]</td> <td>0.0915100</td> </tr> <tr> <td>determined at</td> <td></td> </tr> <tr> <td>t0 flowtime [s]</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>determined at</td> <td></td> </tr> </table>	Viscosimeter	Viscometer Nuevo	Viscosimeter type	Cannon-Fenske Routine	Constant [mm ² /s ²]	0.0915100	determined at		t0 flowtime [s]	0.00	determined at												
Viscosimeter	Viscometer Nuevo																						
Viscosimeter type	Cannon-Fenske Routine																						
Constant [mm ² /s ²]	0.0915100																						
determined at																							
t0 flowtime [s]	0.00																						
determined at																							
	<p>Measuring OK</p>																						

Anexo E. Cuantificación masa reducida: Ley de Faraday

1. La primera experiencia fue realizada bajo los siguientes parámetros:

Chrono Amperometry

Potential 1	-300	mV	Maximum current	100	mA
Duration1	15	min.	Minimum current	-100	mA
Potential 2	-300	mV	Maximum range	Auto	
Duration 2	15	min.	Minimum range	Auto	
Meas. period	1	sec.	Filter	Auto	
D/A OUT initial	0	mV	Ohmic Drop Comp.	No	
D/A OUT final	0	mV	R to	0	ohm
A/D IN	<input type="checkbox"/>		Record a number	1	cycles
Open circuit at end	<input checked="" type="checkbox"/>				

OK Cancel

Potentials are measured versus REF.
If Potential 1 = Last or Free or OCP, amplitudes are set versus Last, Free or OCP value.
If Potential 1 = numerical value, potentials are set versus REF.

Figura 32. Parámetros cronoamperometría experiencia 1

El programa Voltmaster 4 permitió integrar el área, entregando la carga total de masa transferida.

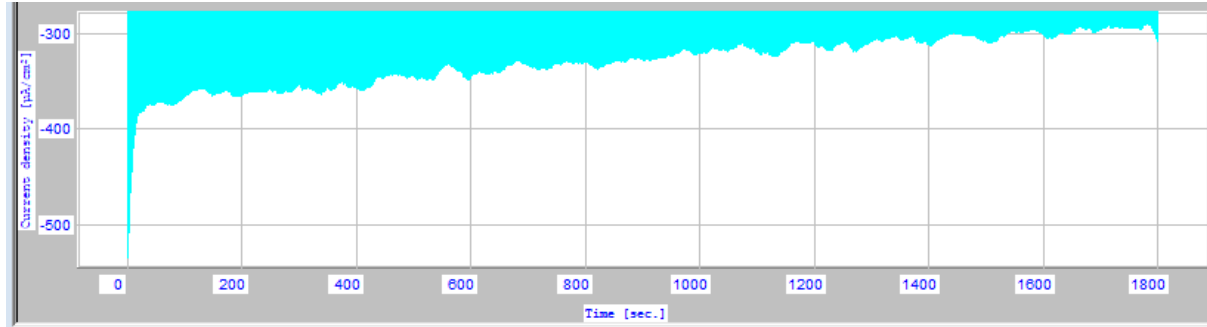


Figura 33. Área bajo la curva experiencia 1.

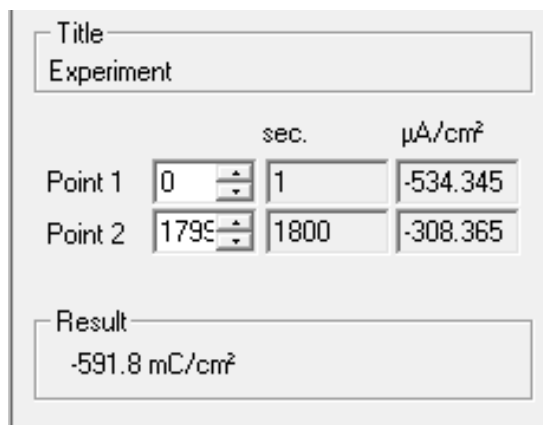


Figura 34. Carga total transferida en experiencia 1.

El área bajo la curva de densidad de corriente frente a tiempo para los datos proporcionados es aproximadamente $-591.79 \mu\text{A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$. Este valor negativo se debe a que la corriente es negativa, lo cual es típico para los procesos de reducción en electroquímica. Esta área corresponde a la carga total transferida durante la prueba y puede usarse para calcular la cantidad de material reducido, aplicando la ley de Faraday.

Considerando que

$$Q = -591.8\text{mC}/\text{cm}^2$$

Y que el área de trabajo es de 1cm^2 ;

$$Q = -591.8\text{mC} = -0.591\text{ C}$$

Se obtiene finalmente la masa reducida:

$$m = \frac{Q * PM}{n * F} = \frac{-0.591\text{ C} * 78.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{4 * 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = -1.2 * 10^{-4}\text{ g}$$

2. La segunda experiencia fue realizada bajo los siguientes parámetros:

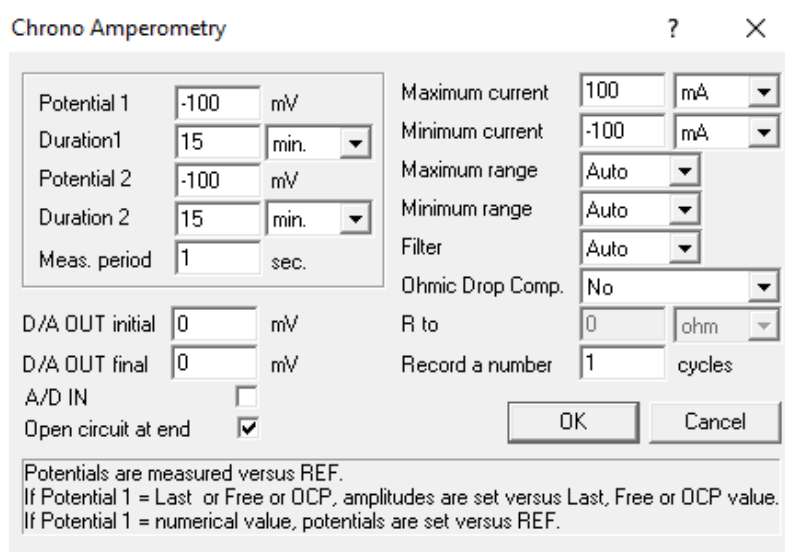


Figura 35. Parámetros cronoamperometría experiencia 2.

El programa Voltmaster 4 permitió integrar el área, entregando la carga total de masa transferida.

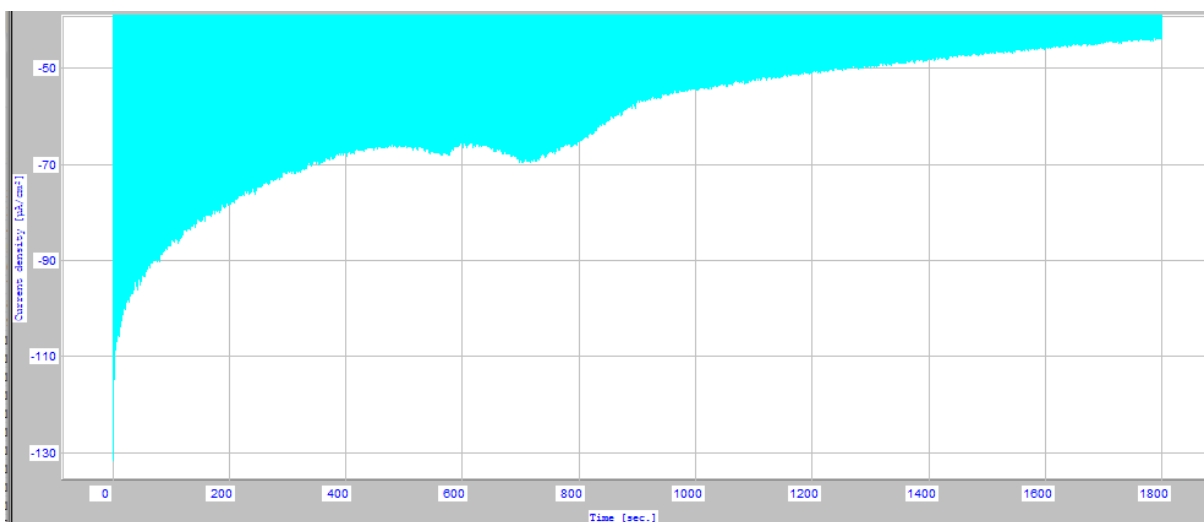


Figura 36. Área bajo la curva experiencia 2.

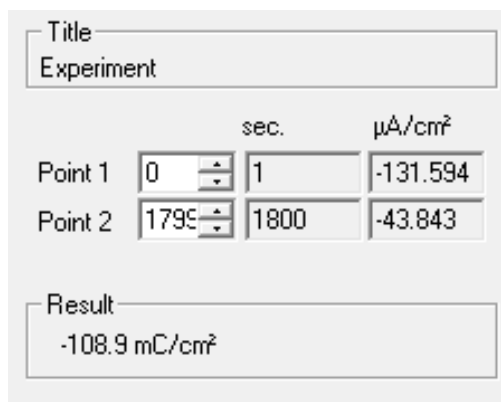


Figura 37. Carga total transferida en experiencia 2.

El área bajo la curva de densidad de corriente frente a tiempo para los datos proporcionados es aproximadamente $-108.9 \mu\text{A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$. Este valor negativo se debe a que la corriente es negativa, lo cual es típico para los procesos de reducción en electroquímica. Esta área corresponde a la carga total transferida durante la prueba y puede usarse para calcular la cantidad de material reducido, aplicando la ley de Faraday.

Considerando

$$Q = -108.9\text{mC}/\text{cm}^2$$

Y que el área de trabajo es de 1cm^2 ;

$$Q = -108.9\text{mC} = -0.10869\text{C}$$

Se obtiene finalmente la masa reducida:

$$m = \frac{Q * PM}{n * F} = \frac{-0.10869\text{C} * 78.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{4 * 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = -2.22 * 10^{-5}\text{g} = -0.0221\text{mg}$$

3. La terca experiencia fue realizada bajo los siguientes parámetros

Potential 1	-300	mV	Maximum current	100	mA
Duration1	240	min.	Minimum current	-100	mA
Potential 2	-300	mV	Maximum range	1 A	
Duration 2	240	min.	Minimum range	Auto	
Meas. period	1	sec.	Filter	Auto	
D/A OUT initial	0	mV	Ohmic Drop Comp.	No	
D/A OUT final	0	mV	R to	0	ohm
A/D IN	<input type="checkbox"/>		Record a number	1	cycles
Open circuit at end	<input checked="" type="checkbox"/>		<input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Cancel"/>		

Potentials are measured versus REF.
 If Potential 1 = Last or Free or OCP, amplitudes are set versus Last, Free or OCP value.
 If Potential 1 = numerical value, potentials are set versus REF.

Figura 38. Parámetros cronoamperometría experiencia 3.

El programa Voltmaster 4 permitió integrar el área, entregando la carga total de masa transferida

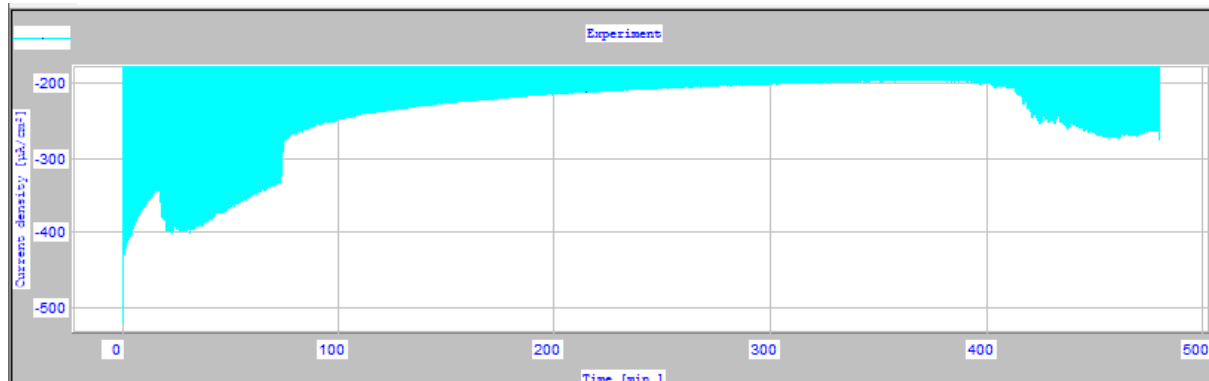


Figura 39. Área bajo la curva experiencia 2.

Title			
Experiment			
		min.	µA/cm ²
Point 1	0	0.017	-519.899
Point 2	2875	480	-273.782
Result			
-7.005 C/cm ²			

Figura 40. Carga total transferida en experiencia 3.

El área bajo la curva de densidad de corriente frente a tiempo para los datos proporcionados es aproximadamente $-7.005 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$. Este valor negativo se debe a que la corriente es negativa, lo cual es típico para los procesos de reducción en electroquímica. Esta área corresponde a la carga total transferida durante la prueba y puede usarse para calcular la cantidad de material reducido, aplicando la ley de Faraday.

Considerando

$$Q = -7.005 \text{ C}/\text{cm}^2$$

Y que el área de trabajo es de 1cm^2 ;

$$Q = -7.005 \text{ C}$$

Se obtiene finalmente la masa reducida:

$$m = \frac{Q * PM}{n * F} = \frac{-7.005 \text{ C} * 78.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{4 * 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = -1.43 * 10^{-3} \text{ g}$$

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE
INGENIERÍA Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Estudio del comportamiento electroquímico de selenio en medio alcalino	
Nombre Memorista: Carola Rodríguez Lorca	
Modalidad	Investigación
Concepto	
Calificación	
Fecha	28/03/2024
Prof. Eugenia Araneda Hernández Prof. Víctor Parra Sánchez	
Ingeniero Supervisor:	
Institución: Universidad de Concepción	
Prof. Eugenia Araneda.	
Comisión (Nombre y Firma)	
Prof. Froilán Vergara Gutiérrez	
Resumen	
<p>Se abordó el estudio del comportamiento electroquímico del selenio en medio alcalino, empleando una solución sintética de dióxido de selenio para identificar y caracterizar la reducción de Se^{+4} a la forma de selenito (SeO_3^{-2}) a selenio elemental (Se^0). Sus propiedades semiconductoras, fundamentales en el desarrollo de células fotovoltaicas y rectificadores, así como su fotoconductividad, que permite variaciones en sus propiedades eléctricas, convirtieron al selenio en el foco de estudio.</p> <p>La metodología empleada incluyó técnicas electroquímicas, como la voltametría de barrido lineal inicialmente sobre un electrodo fijo y, luego sobre un electrodo rotatorio, además de la cronoamperometría.</p> <p>Los voltamperogramas obtenidos permitieron analizar el comportamiento del sistema al variar parámetros tales como la velocidad de barrido, el pH, la concentración, el efecto que tiene la adición de telurio, entre otros. Por su parte, la velocidad de barrido no tuvo efecto en la cinética de la reducción del selenito, característico de las reacciones irreversibles. Luego, la modificación del pH, indicó que bajo condiciones alcalinas de $pH=13$, las densidades de corrientes registradas fueron superiores a valores de potenciales más negativos que -0.9 V/Ag/AgCl, aumentando la cinética de reducción del seleniuro. La influencia de la concentración en el proceso, indicó que a concentraciones altas (0.063 M Se), la cantidad de selenito que se puede reducir en cualquier potencial dado es mayor, lo que resulta en una mayor corriente de reducción. El EDR, a pesar de evidenciar un leve incremento en la densidad de corriente al aumentar la rotación, no permitió confirmar que la cinética de reacción está controlada por transferencia de masa del ion selenito en la superficie del electrodo. El coeficiente de difusión correspondió a $4.66 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s. Por su parte, la adición de telurio sugirió que su influencia en la reducción del selenito depende de la concentración de telurio presente en la solución. Finalmente, la técnica de cronoamperometría permitió tanto comprobar que existe reducción de Se (IV), al obtenerse densidades de corriente distintas a cero y negativas, como cuantificar la masa reducida, la cual fue significativamente pequeña.</p>	