Comparative Efficiency of Iron-Graphite and Aluminum-Graphite Configurations in the Electrochemical Removal of Free Cyanide from Synthetic Mining Solutions

***Abstract*– This study investigated the comparative efficiency of iron and aluminum electrodes in the removal of free cyanide by electrocoagulation in synthetic mining wastewater. The tests were performed in a laboratory reactor with currents of 3 and 5 A and operating times between 5 and 35 minutes. The results showed that iron electrodes achieved an oxidation efficiency of over 99%, while aluminum electrodes only achieved limited removal, even at higher currents. Statistical analysis confirmed that electrode type and operating time are the only significant factors for cyanide reduction ($p < 0.05$). The reaction rates obtained showed clearly superior kinetics for iron. It is concluded that the electrode material is the decisive factor in this process, with iron being the most suitable for the electrocoagulation treatment of cyanide-containing mining wastewater.**

***Keywords*-- electrocoagulation, free cyanide, iron electrodes, aluminum electrodes, mining wastewater.**

Eficiencia comparativa de configuraciones hierro - grafito y aluminio - grafito en la remoción electroquímica de cianuro libre de soluciones mineras sintéticas

Jhilder Rodríguez Cueva[1]; Jerson Jhon Malca Cadillo[2];Estefany Araceli Huaccha Cerna [3]; Julián Diaz-Ruiz[4]
N00309473@upn.pe Universidad Privada del Norte Cajamarca Perú
N00309463@upn.pe Universidad Privada del Norte Cajamarca Perú
N00308690@upn.pe Universidad Privada del Norte Cajamarca Perú
Julian.diaz@upn.pe Universidad Privada del Norte Cajamarca Perú

***Resumen*– En este estudio se comparó la eficiencia de las configuraciones hierro - grafito y aluminio - grafito en la remoción de cianuro libre de una solución minera sintética mediante tratamiento electroquímico. Las pruebas se realizaron en un reactor de laboratorio con corrientes de 3 y 5 A y tiempos de funcionamiento de entre 5 y 35 minutos. Los resultados mostraron que la configuración con hierro alcanzó una remoción de cianuro libre superior al 99 %, mientras que la configuración con aluminio presentó un desempeño considerablemente menor. El análisis estadístico confirmó que el tipo de electrodo y el tiempo de funcionamiento son los únicos factores significativos para la reducción del cianuro ($p < 0,05$). La evolución temporal de la concentración mostró una reducción más rápida del cianuro libre en la configuración con hierro.**

. Se concluye que el material del electrodo es el factor decisivo en este proceso, siendo el hierro el más adecuado para el tratamiento por electrocoagulación de aguas residuales mineras que contienen cianuro.

Palabras clave—electrocoagulación, cianuro libre, electrodos de hierro, electrodos de aluminio, aguas residuales mineras.

I. INTRODUCCIÓN

La superficie terrestre está cubierta por aproximadamente el 80% de agua, de los cuales el 97 % se encuentra en mares y océanos y por contener demasiada sal no es posible potabilizarlo de forma directa para uso en actividades humanas, de lo mencionado cerca del 2.4% se encuentran en glaciares y hielos polares. Por lo tanto, menos del 1% de los recursos hídricos está disponible para el consumo humano, la agricultura, el uso doméstico e industrial [1,2].

La industria minera contribuye significativamente a la economía mundial. Los recursos mineros se utilizan para diferentes propósitos, incluidos adornos, joyas, cables, construcción, vehículos, producción de electricidad, aplicaciones de alta tecnología, etc. [3].

El cianuro ha sido reconocido desde hace mucho tiempo como uno de los venenos más letales de la historia de la humanidad [4]. Los cianuros son un grupo de moléculas orgánicas o inorgánicas que contienen el grupo Ciano, CN^-. Los cianuros están presentes en diversas formas [5]. Puede haber iones de cianuro libres en forma de CN^- a pH alcalino o HCN a pH neutro o ácido, sales inorgánicas simples de metales alcalinos con ácido cianhídrico o sales insolubles de metales pesados, sales complejas con diferentes solubilidades, formas oxidadas inorgánicas como SCN^- o CNO^-, y moléculas orgánicas con un grupo CN^-, llamadas nitrilos [5,6,7]. Tanto el CN^- como el HCN se encuentran en equilibrio ácido-base. El par HCN/CN^- tiene un pKa de 9,24 a 25 °C, lo que significa que el HCN predominará a un pH inferior a 9,24, mientras que el CN^- aniónico prevalecerá a valores de pH superiores a 9,24, Para interpretar correctamente los resultados, debe diferenciarse entre cianuro libre y cianuro total. El cianuro libre comprende principalmente las especies HCN y CN^- presentes en solución, mientras que el cianuro total incluye las especies libres y los complejos recuperables mediante el método analítico aplicado. Esta distinción es importante porque los resultados obtenidos para cianuro libre no pueden compararse directamente con valores normativos establecidos para cianuro total. Un estudio con agua real procedente de una mina de oro de Estados Unidos reportó aproximadamente 44,4 mg/L de cianuro libre al momento de su caracterización y señaló que concentraciones entre 100 y 1000 mg/L son frecuentes en determinadas aguas de proceso de minería aurífera [8,9,10]

El D. S. N° 010-2010-MINAM regula los efluentes minero-metalúrgicos; sin embargo, como este estudio analizó cianuro libre y la norma establece límites para cianuro total, los resultados solo permiten evaluar la eficiencia del tratamiento, no demostrar su cumplimiento normativo.Entre los procesos electroquímicos, la EC se ha consolidado como una tecnología ampliamente utilizada y prometedora para el tratamiento rentable y eficiente de agua y aguas residuales, minimizando al mismo tiempo la producción de lodos. Ofrece flexibilidad, facilidad de uso y la capacidad de gestionar diversos contaminantes [11]. La EC representa una alternativa prometedora a la coagulación química para el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas gracias a su rápida tasa de eliminación y la ausencia de productos químicos añadidos. A diferencia de la coagulación química, la EC elimina el riesgo de generar contaminantes secundarios, ya que no utiliza coagulantes químicos. Además, la generación de burbujas de hidrógeno durante el proceso de EC facilita la flotación de contaminantes a la superficie del agua. Aunque la electrocoagulación es eficiente, su desempeño puede verse limitado por la pasivación, el consumo energético, la generación de lodos y las condiciones operativas. Además, la

reducción del cianuro libre puede deberse a varios mecanismos, por lo que no implica necesariamente su remoción completa [12].

En un sistema de electrocoagulación (EC), la elección del material del electrodo es fundamental, ya que determina la eficacia del tratamiento, la estabilidad operativa y las características de los lodos resultantes. El aluminio (Al) y el hierro (Fe) son los materiales más comunes para los electrodos debido a su disponibilidad y bajo coste. Sin embargo, su rendimiento varía significativamente, lo que es un factor importante en el tratamiento de aguas residuales industriales con sus fluctuaciones inherentes en la concentración de contaminantes. Los electrodos de Al son particularmente eficaces en el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de contaminantes, pero su rendimiento puede ser inconsistente [13]. A diferencia de los electrodos de Al, los electrodos de Fe muestran un rendimiento más estable en diversos rangos de concentración de contaminantes. La literatura científica respalda la idea de que los electrodos de Fe son menos propensos a formar complejos solubles, por lo que pueden precipitar los contaminantes de forma más eficaz. Aunque el hierro y el aluminio son ampliamente utilizados, aún existe información limitada sobre el desempeño comparativo de las configuraciones hierro–grafito y aluminio–grafito bajo condiciones equivalentes, así como sobre la influencia del material, la corriente, el tiempo y sus interacciones en la remoción de cianuro libre. La selección del electrodo influye directamente en la eficiencia, el consumo energético y los costos del proceso; por ello, debe evaluarse junto con la energía utilizada, el desgaste del electrodo y el costo por contaminante removido. [14,15].

A continuación, se presentan las ecuaciones del hierro en un proceso de electrocoagulación para el cianuro [16].

$$Fe_s \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad (1)$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + ½\ O_2 + 2e^- \quad (2)$$

Reacción catódica

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow + H_{2(g)} + 20H^- \quad (3)$$

Reacciones en fase líquida

$$2Fe^{2+}{}_{(aq)} + 3/2\ O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe\ (OH)_{3(s)} \quad (4)$$

$$nFe(OH)_3 \rightarrow Fe_n(OH)_{3n} \rightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} \quad (5)$$

Remoción de Cianuro

$CN^-_{(aq)}$ + flóculos de hierro → CN-Fe complejo precipitado (6)

Es bien sabido que en el proceso de EC las principales reacciones que se producen en los electrodos de aluminio durante la electrólisis son:[15]

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad \text{ánodo} \quad (7)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad \text{cátodo} \quad (8)$$

Según muchos autores [16,17,18,19,20], cuando el potencial del ánodo es suficientemente alto, pueden producirse reacciones secundarias, especialmente la evolución de oxígeno (ecuación 3):

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (9)$$

Los iones de aluminio (Al_3^+) producidos por la disolución electrolítica del

ánodo (Ec. 7) sufren inmediatamente reacciones de hidrólisis espontánea

que generan diversas especies monoméricas según la siguiente secuencia (omitiendo las moléculas de agua coordinadas por conveniencia):

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al\ (OH)^{2+} + H^+ \quad (10)$$

$$Al\ (OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Al\ (OH)^{2+} + H^+ \quad (11)$$

$$Al\ (OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Al\ (OH)_3 + H^+ \quad (12)$$

Factores que afectan a la electrocoagulación

Hay muchos factores que afectan al proceso de electrocoagulación, como la corriente eléctrica aplicada (voltaje aplicado), la distancia entre electrodos, la configuración del electrodo, el pH de la solución, la concentración de iones al inicio del proceso, los materiales utilizados en el proceso como ánodo y cátodo, el tipo de agua tratada, la conductividad de la solución, la temperatura, el tiempo de hidrólisis, la concentración de cloruro de sodio [21]

La corriente eléctrica es uno de los componentes más eficientes en los procesos de precipitación electroquímica y electrocoagulación [22]. Aumentar el área del electrodo y el voltaje y reducir la distancia entre electrodos son los tres métodos para mejorar la densidad de corriente [23]. Según la ley de Faraday, la masa creada por un electrodo es inversamente proporcional a la cantidad de electricidad utilizada. La cantidad de adsorbente (hidróxido de aluminio) producida es directamente proporcional a la densidad de corriente y depende del tiempo [24,25]. Por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de adsorbente, aumenta la cantidad de adsorción del ánodo. Esto implica que la adsorción depende de la capacidad del ánodo para encontrar sitios de unión [25].

Conocer la densidad de corriente que puede afectar a la eficacia de la electrocoagulación permite calcular la dosis de coagulante, la velocidad a la que

se producen las burbujas de hidrógeno, el tamaño de los flóculos y la velocidad a la que se expanden. La distancia entre los electrodos, la conductividad de la solución y la intensidad de la corriente empleada durante el proceso de electrocoagulación se tienen en cuenta a la hora de determinar el voltaje.

La conductividad de la solución es inversamente proporcional a la resistencia. Existe un valor adecuado para la densidad de corriente en función de la carga de procesamiento [24].

Espacio entre los electrodos

Uno de los criterios que influye directamente en el rendimiento de la célula electrolítica es la distancia entre los electrodos y la superficie.

Durante el proceso de electrólisis, la solución cercana al cátodo se concentra debido al movimiento de los diversos iones presentes, y este efecto se minimiza agitando la solución a granel [26]. Durante la electrólisis, el espacio entre electrodos se ocupa parcialmente con gases, lo que aumenta la resistencia eléctrica. Los gases electrolíticos se eliminan de los electrodos corrugados y

perforados [27]. La separación entre electrodos es una variable clave cuando se considera el coste óptimo para un reactor operativo. Cuando se realizaron numerosas pruebas para encontrar el gasto operativo óptimo de los reactores,

se empleó una separación más amplia entre los electrodos para tratar efluentes

con alta conductividad (a densidad de corriente constante). Del mismo modo, para efluentes de baja conductividad, la separación entre los electrodos puede reducirse para ahorrar energía [28].

El campo electrostático depende de la longitud entre el ánodo y el cátodo. Por lo tanto, la distancia entre electrodos es un parámetro esencial en la CE. Mantener una separación óptima entre los electrodos permite una máxima eficiencia en la eliminación de contaminantes. La eficiencia en la eliminación de contaminantes es mínima cuando la distancia entre electrodos es mínima. Esto se debe a que los hidróxidos metálicos producidos, que actúan como flóculos y eliminan los contaminantes por sedimentación se degradan al colisionar entre sí debido a la alta atracción electrostática. La eficacia de la eliminación de contaminantes aumenta a medida que la distancia entre electrodos pasa de ser mínima a óptima. Esto se debe a que, a medida que la distancia entre los electrodos se hace mayor, los efectos electrostáticos son más débiles, lo que hace que los iones resultantes se desplacen más lentamente. Esto da al hidróxido metálico producido más tiempo para aglomerarse en flóculos, lo que aumenta la eficacia de la eliminación de contaminantes en la solución [29][30].

Tipo de electrodos

La elección del material del electrodo depende de varios factores, como el coste, el bajo potencial de remoción, la compatibilidad con el sistema utilizado, etc. En la bibliografía se han descrito diferentes electrodos, como el carbono [31], el hierro [32], el grafito-titanio [33], el titanio [34] y el aluminio [35]. Según los informes, el aluminio es bastante eficaz y exitoso en la eliminación de contaminantes en circunstancias operativas aceptables [36].

En el reactor de electrocoagulación, mientras se les suministra corriente continua, el agua sin tratar fluye entre el ánodo y el cátodo. Los electrodos suelen estar hechos de hierro (Fe) o aluminio (Al) porque son baratos, fáciles de conseguir, inofensivos y eficaces. Las configuraciones y los materiales de los electrodos se eligen en función de la contaminación de las aguas residuales y del estándar del efluente deseado. En su mayoría, se utiliza hierro para tratar las aguas residuales, mientras que el aluminio se utiliza para tratar el agua potable [37]. El material del electrodo es ampliamente reconocido como un elemento crucial en la electrocoagulación, ya que tiene un impacto sustancial en la eliminación de contaminantes y el consumo de energía [37]. Las características químicas y físicas del electrodo influyen en el tipo de hidróxido metálico y cationes producidos por el ánodo. Además, el material del electrodo utilizado para el tratamiento del agua y las aguas residuales debe ser seguro tanto para el medio ambiente como para las personas [38].

Tiempo de electrocoagulación

El tiempo de funcionamiento es otro parámetro clave en la CE, ya que la concentración de coagulante generada debido a la electrólisis está limitada en el tiempo y depende directamente de la carga eléctrica añadida por unidad de volumen. Con duraciones más largas, se generan más radicales hidroxilos, lo que da lugar a una mayor disponibilidad de especies de polímeros metálicos en forma de hidróxidos como adsorbentes, aumentando así la eficiencia de eliminación [39,40]. Sin embargo, la eficiencia de eliminación de los contaminantes aumenta con el tiempo de electrólisis hasta alcanzar la saturación en una condición óptima [41]. Este tiempo de operación está estrechamente relacionado con la densidad de corriente y, por lo tanto, debe optimizarse, ya que la eficiencia de eliminación deseada depende de la disponibilidad de flóculos coagulantes para la eliminación específica de los contaminantes. El efecto del tiempo de operación en el rendimiento de las unidades de EC ha sido ampliamente investigado en la literatura [42]

Efecto de la temperatura

La temperatura es otro factor crucial que afecta al proceso de coagulación. En general, el aumento de la temperatura aumenta el movimiento molecular y la velocidad de las reacciones químicas, lo que puede mejorar la eficacia de la coagulación [43]. Sin embargo, Zhang et al. (2023) observaron que la eficacia de la coagulación disminuía cuando las temperaturas superaban los 30 ◦C. Este fenómeno se atribuye a la aceleración de las reacciones de hidrólisis a altas temperaturas, lo que da lugar a una formación de flóculos más suelta y, en consecuencia, a una reducción de las tasas de eliminación de contaminantes. Por el contrario, a bajas temperaturas, la hidrólisis del coagulante y la agregación de las partículas coloidales desestabilizadas podrían ser ineficaces debido al debilitamiento del movimiento browniano. Por lo tanto, mantener un rango de temperatura adecuado es crucial para lograr una eficiencia de coagulación óptima [44,45].

Efecto de la pasivación de los electrodos

El desarrollo de una película pasiva en la superficie del electrodo es una de las principales limitaciones, ya que puede conducir a la pasivación y reducir la eficiencia debido a que esa capa impide la correcta disolución del metal (Al o Fe) y aumenta el consumo energético. [46]

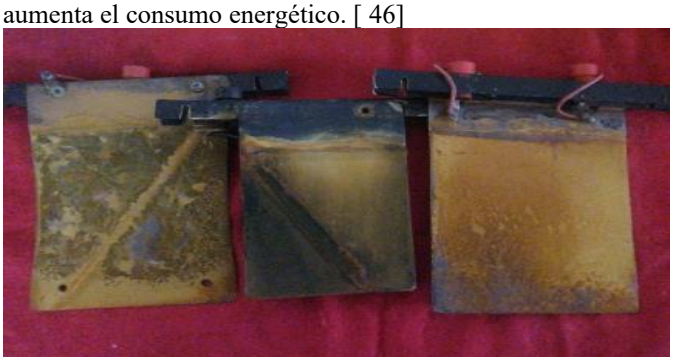


Fig. 1 Formación de una capa pasivante que afectan el proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio.



Fig. 2 Formación de una capa pasavante que afectan el proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro

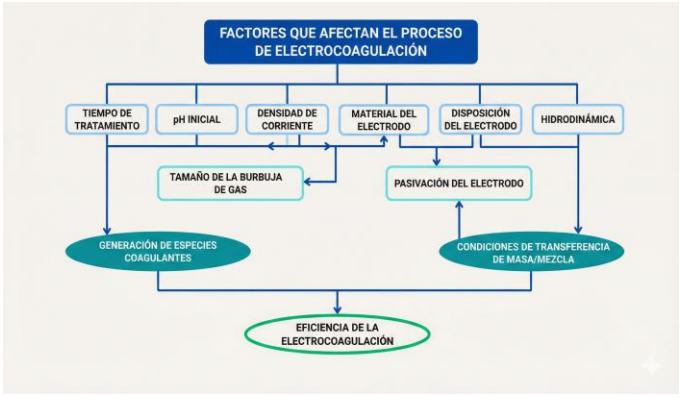


Fig. 3 Factores que afectan el proceso de electrocoagulación [47]

II. METODOLOGÍA

A. Muestra

La matriz experimental estuvo constituida por una solución sintética de cianuro libre preparada en laboratorio para simular una corriente cianurada de proceso minero. La solución inicial presentó una concentración de 291,3 mg/L y un pH de 12,5. Debido a su naturaleza sintética, la matriz no incorporó la diversidad de metales, sales, sólidos suspendidos y complejos presentes en un efluente minero real.

Procedimiento

Los ensayos se realizaron en un reactor de laboratorio de 1 L. La concentración de cianuro libre se evaluó a los 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 minutos de tratamiento, con el propósito de determinar la evolución temporal de la concentración residual y calcular el porcentaje de remoción. Para cada tiempo de evaluación se utilizó una corrida independiente de 1 L.

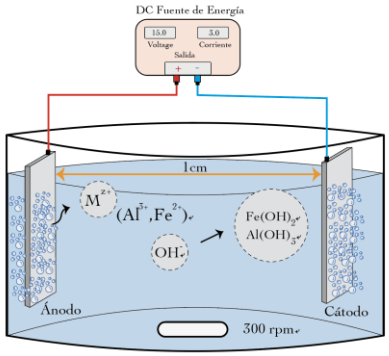


Fig. 4 Esquema experimental de sistema [10]

Para llevar a cabo el tratamiento por electrocoagulación se preparó una muestra cianurada a un pH de 12.5 y una concentración de 291.3 ppm de cianuro libre. El proceso se llevó a cabo en un reactor de 1 litro de volumen.

Se evaluaron dos configuraciones monopolares: hierro–grafito y aluminio–grafito. El electrodo metálico actuó como ánodo de sacrificio y el grafito como cátodo inerte., luego de cada tiempo de operación se tomó una muestra de 150 mililitros por bach de un litro para ser llevados a análisis por cianuro libre al laboratorio certificado, SGS SAC del Perú, el cual usa el método EW_ASTMD7237.Cabe resaltar que se corrió una prueba para cada electrodo con el fin de tener una comparativa en la eficiencia de remoción de cada electro.

Como arreglo eléctrico de los electrodos se una conexión de tipo monopolar (figura 5) para cada electrodo de sacrificio usado en la prueba.

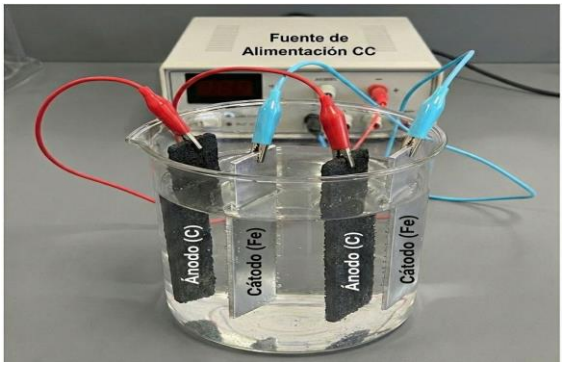


Fig.5 Esquema monopolar de conexión [46]

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Efecto del material del electrodo

El electrodo de Hierro (Fe) En la tabla I la tabla II podemos apreciar la disminución progresiva del cianuro libre en función del tiempo de exposición a la electrocoagulación, al mismo tiempo el porcentaje de remoción del cianuro aumenta conforme transcurre el tiempo.

TABLA I

ANÁLISIS DE CIANURO LIBRE CON ELECTRODOS DE HIERRO A 3 AMPERIOS

Tiempo (minutos)	Concentración de cianuro libre en mg/L	Remoción de cianuro libre %
0	291.3	0
5	145	50.2
10	97	66.7
15	42	85.6
20	23.9	91.8
25	12.88	95.6
30	4.07	98.6
35	2.67	99.1

TABLA II

ANÁLISIS DE CIANURO LIBRE CON ELECTRODOS DE HIERRO A 5 AMPERIOS

Tiempo (minutos)	Concentración de cianuro libre en mg/L	Remoción de cianuro libre %
0	291.3	0
5	44.36	84.8
10	24.9	91.5
15	4.8	98.4
20	3.17	98.9
25	2.34	99.2
30	1.78	99.4
35	1.86	99.4

El electrodo de Aluminio (Al) En la tabla III y la tabla IV podemos apreciar que la disminución de la concentración de cianuro libre a 3 amperios es imperceptible el porcentaje de remoción, solo a 5 amperios y en los dos tiempos más altos se puede apreciar un porcentaje de remoción mayor en comparación del anterior.

TABLA III

ANÁLISIS DE CIANURO LIBRE CON ELECTRODOS DE ALUMINIO A 3 AMPERIOS

Tiempo (minutos)	Concentración de cianuro libre en mg/L	Remoción de cianuro libre %
0	291.3	0.0
5	282.74	2.9
10	295.02	0.0
15	288.96	0.8
20	275.82	5.3
25	286.89	1.5
30	284.15	2.5
35	285.06	2.0

TABLA IV

ANÁLISIS DE CIANURO LIBRE CON ELECTRODOS DE ALUMINIO A 5 AMPERIOS

Tiempo (minutos)	Concentración de cianuro libre en mg/L	Remoción de cianuro libre %
0	291.3	0.00
5	281.52	3.4
10	286.73	1.6
15	286.78	1.6
20	283.56	2.7
25	281.96	3.2
30	197.8	32.1
35	198.54	31.8

Tal como se observa en la figura 6, solo el tipo de electrodo y el tiempo tienen un efecto significativo sobre la reducción del cianuro ($p < 0.05$).

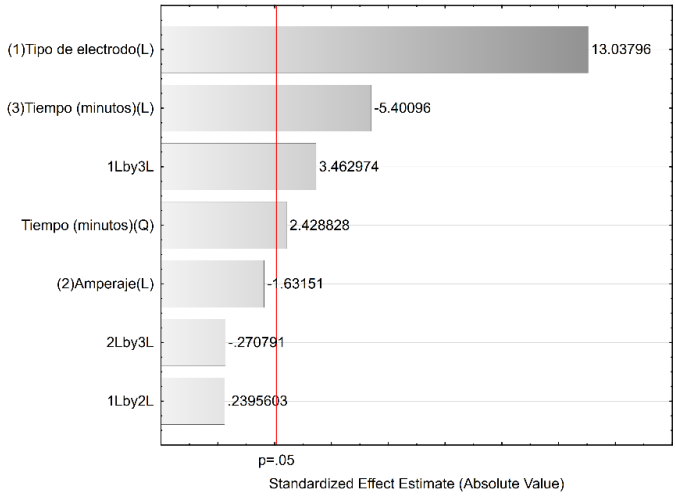


Fig 6. Gráfico de Pareto

Se realizó un ajuste lineal en base al tiempo, esto se muestra en la figura 7, y los valores de la velocidad se muestran en la Tabla 1, estos son las pendientes de los 4 tratamientos, siendo el tratamiento con Hierro y a 3A el que obtuvo la mayor velocidad, la cual fue de 7.13 mg/L/min.

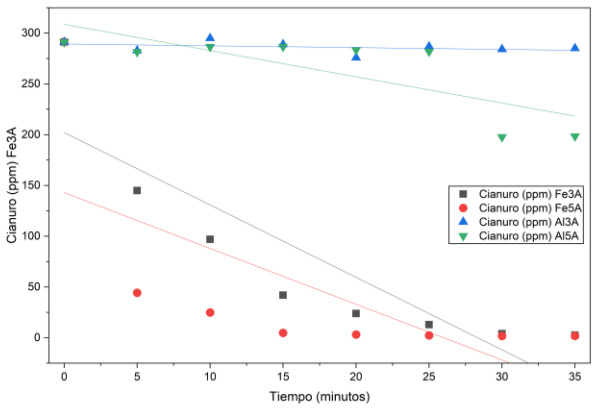


Fig 7 Líneas de ajuste para reducción de cianuro

TABLA V

PARÁMETROS DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE CIANURO

		Value	Standard Error
Cianuro (ppm) Fe-3A	Intersección	202.16583	33.88673
	Pendiente	-7.13219	1.6201
Cianuro (ppm) Fe-5A	Intersección	142.9925	51.53275
	Pendiente	-5.49593	2.46374
Cianuro (ppm) Al-3A	Intersección	289.3325	3.76721
	Pendiente	-0.17657	0.18011
Cianuro (ppm) Al-5A	Intersección	308.75083	17.57031
	Pendiente	-2.5844	0.84002

Comparación del efecto de los electrodos en la remoción del cianuro.

La configuración Fe–grafito presentó la mayor remoción de cianuro libre (>99 %), mientras que Al–grafito mostró una eficiencia considerablemente menor. Este comportamiento puede asociarse con la formación de especies de hierro y flóculos de hidróxido con afinidad por el cianuro, mientras que en aluminio la pasivación superficial puede limitar la disolución anódica y la disponibilidad de especies coagulantes [12–15,46]. En ambas configuraciones, el grafito fue utilizado como electrodo inerte y no se evaluó como tratamiento independiente. Por ello, la comparación se limitó al desempeño de las configuraciones hierro–grafito y aluminio–grafito, ya que no genera especies coagulantes de metales y limita la remoción del cianuro a mecanismos indirectos, tal y como se describe en la bibliografía sobre electrodos de carbono [31,33].

En general, los resultados confirman que el electrodo de hierro es el más adecuado para la remoción del cianuro en los procesos de electrocoagulación y supera claramente al aluminio, lo que concuerda con informes anteriores en la literatura especializada [10,13,38].

Efecto del tiempo en la remoción del cianuro

El tiempo de electrocoagulación tuvo una influencia decisiva en la remoción del cianuro, aunque se observaron comportamientos muy diferentes según el tipo de electrodo utilizado. Con electrodos de hierro (Fe) se observó una cinética de remoción rápida y sostenida. A 3 A, la remoción del cianuro alcanzó aproximadamente el 50,2 % después de 5 minutos y aumentó al 98,6 % después de 30 minutos y al 99,1 % después de 35 minutos. Este comportamiento indica que la mayor parte del cianuro se remueve en los primeros 20 a 25 minutos y luego alcanza una meseta asociada con la saturación del proceso. A 5 A, la eliminación fue aún más rápida, superando el 84,8 % tras solo 5 minutos y alcanzando el 99,4 % tras 30 minutos, lo que confirma la alta eficiencia del hierro incluso en tiempos de funcionamiento cortos.

Por el contrario, los electrodos de aluminio (Al) mostraron un comportamiento claramente diferente. A 3 A, la remoción del cianuro fue prácticamente insignificante durante todo el período de evaluación, con porcentajes de eliminación inferiores al 6 % incluso después de 35 minutos, lo que indica una cinética extremadamente lenta e ineficaz. A 5 A, el efecto del tiempo fue algo más evidente, pero la remoción del cianuro se mantuvo por debajo del 5 % hasta los 25 minutos y solo aumentó hasta el 32,1 % después de 30 minutos y al 31,8 % después de 35 minutos. Este comportamiento sugiere que la prolongación del tiempo por sí sola no es suficiente para lograr una remoción eficiente del cianuro cuando se utilizan electrodos de aluminio.

En el caso del grafito, aunque no se observaron tasas de degradación comparables a las del hierro, el factor tiempo permitió una remoción gradual en combinación con mecanismos indirectos. La eficiencia aumentó progresivamente con el tiempo, pero no alcanzó valores elevados, lo que confirma que la ausencia de disolución anódica limita la formación de especies activas responsables de la remoción del cianuro. Este comportamiento es característico de los electrodos inertes, en los que el tiempo favorece la reacción, pero no compensa la ausencia de especies coagulantes de metales.

En general, los resultados muestran que el tiempo de electrocoagulación aumenta la remoción del cianuro, especialmente cuando el electrodo es capaz de generar especies activas eficaces, como es el caso del hierro. En el caso del aluminio y el grafito, la influencia del tiempo es limitada, lo que confirma que la cinética del proceso está determinada por la naturaleza del electrodo y no solo por la duración del tratamiento. Estos resultados coinciden con los descritos en la bibliografía, que indican que la eficiencia de la remoción del cianuro aumenta con el tiempo hasta alcanzar un estado de saturación, dependiendo del material del electrodo [39-42].

Efecto del amperaje en la remoción del cianuro libre

La intensidad de la corriente aplicada tuvo un efecto directo y diferenciado en la remoción del cianuro, dependiendo del tipo de electrodo utilizado. En el caso de los

electrodos de hierro (Fe), un aumento de la intensidad de la corriente de 3 A a 5 A condujo a una mejora significativa en la velocidad y la eficiencia de la remoción. A 3 A, la eliminación de cianuro aumentó gradualmente del 50,2 % después de 5 minutos al 99,1 % después de 35 minutos, mientras que a 5 A se alcanzaron valores del 84,8 % en solo 5 minutos y del 99,4 % después de 30 minutos. Este comportamiento demuestra que una intensidad de corriente más alta acelera la formación de compuestos de hierro activos, lo que permite alcanzar una alta eficiencia de remoción en un tiempo significativamente menor.

En el caso de los electrodos de aluminio (Al), la influencia de la intensidad de la corriente fue limitada. A 3 A, la remoción del cianuro fue prácticamente nula durante todo el periodo de ensayo, con porcentajes de eliminación inferiores al 6 % incluso después de 35 minutos. Al aumentar la intensidad de la corriente a 5 A, se observó una ligera mejora; sin embargo, la remoción se mantuvo por debajo del 5 % hasta el minuto 25 y solo alcanzó valores de casi el 32 % después de 30-35 minutos. Estos resultados muestran que, aunque un aumento de la intensidad de la corriente aumenta la actividad electroquímica, no puede compensar las limitaciones intrínsecas del aluminio en cuanto a la remoción eficiente del cianuro.

En el caso del grafito, un aumento moderado de la intensidad de la corriente favoreció la remoción del cianuro, observándose una mejora gradual de la eficiencia a medida que aumentaba la intensidad de la corriente. Sin embargo, incluso con intensidades de corriente más altas, los valores de degradación se mantuvieron significativamente por debajo de los obtenidos con el hierro, lo que confirma que la ausencia de disolución anódica limita la formación de agentes oxidantes y, por lo tanto, restringe la eficiencia del proceso.

En general, los resultados muestran que la intensidad de la corriente solo es un parámetro clave para intensificar la remoción del cianuro cuando el electrodo utilizado es electroquímicamente activo, como el hierro. Por el contrario, en electrodos como el aluminio y el grafito, un aumento de la intensidad de la corriente solo conduce a mejoras insignificantes, lo que confirma que la eficiencia del proceso depende principalmente de la naturaleza del electrodo y de su capacidad para generar especies reactivas, tal y como se describe en la literatura especializada [22-25,39].

Efecto de la temperatura y baja eficiencia del aluminio

La temperatura influye en la eficiencia del proceso de electrocoagulación al afectar la velocidad de la hidrólisis y la floculación. La bibliografía indica que, si bien un aumento de la temperatura puede acelerar las reacciones, las temperaturas superiores a 30 °C reducen la eficiencia de la coagulación debido a la formación de flóculos menos compactos [43,44]. Este efecto es especialmente relevante en sistemas con electrodos de aluminio, en los que el Al^{3+} generado se somete a una rápida hidrólisis y forma especies hidroxiladas y $Al(OH)_3$ [15].

Además, el aluminio tiende a la pasivación superficial, lo que limita su disolución anódica y reduce la disponibilidad de especies activas para la remoción del cianuro [46]. La interacción entre la temperatura y estos fenómenos electroquímicos puede aumentar la pasivación y reducir aún más la eficiencia del proceso [45]. Para nuestro experimento se usó un termómetro ThermoPro TP610 Experimentalmente, la temperatura aumentó de 23 a 38 °C a 3 A y de 25 a 42 °C a 5 A en Al–grafito. A pesar del mayor aporte eléctrico y térmico, la remoción permaneció limitada, alcanzando aproximadamente 32 % a 5 A.

La baja eficiencia de Al–grafito podría estar asociada con la pasivación del electrodo y con el aumento de temperatura observado durante el tratamiento, factores que pueden afectar la hidrólisis y formación de flóculos [12,15,47]. Sin embargo, estos mecanismos no fueron evaluados independientemente en este estudio."

Consumo Energético

El consumo energético específico se determinó considerando el voltaje aplicado, la intensidad de corriente, el tiempo de tratamiento y el volumen de solución tratada, mediante la expresión:

$$CEE = UIt/V_s \qquad (13)$$

Comúnmente empleada para evaluar procesos de electrocoagulación [49]. Para un voltaje de 22 V, un volumen de tratamiento de 1 L y un tiempo de operación de 35 minutos, se obtuvo un consumo energético específico de 38.50 kWh/m³ a 3 A y de 64.17 kWh/m³ a 5 A. El incremento de la corriente de 3 a 5 A produjo, por tanto, un aumento del 66.7 % en el consumo energético específico. Estos resultados indican que la selección del electrodo debe priorizarse antes de incrementar la corriente, ya que una mayor intensidad aumenta el consumo energético sin garantizar una mejora proporcional de la remoción.

Finalmente podemos concluir:

Bajo las condiciones experimentales evaluadas, la configuración hierro - grafito presentó el mayor desempeño en la remoción de cianuro libre, alcanzando valores superiores al 99 % a 3 y 5 A. La configuración aluminio - grafito mostró una remoción considerablemente menor, especialmente a 3 A. Estos resultados indican que el material metálico influyó de manera importante en la reducción de la concentración residual. No obstante, debido a que no se identificaron los productos de transformación ni se estableció un balance de masa, los resultados deben interpretarse como remoción de cianuro libre y no como evidencia concluyente de remoción completa.

El análisis estadístico realizado confirma de manera objetiva las tendencias observadas experimentalmente. El Gráfico de Pareto (Figura 1) demuestra que únicamente el tipo de electrodo y el tiempo de operación presentan un efecto estadísticamente significativo sobre la reducción del cianuro ($p < 0,05$), mientras que el amperaje no resulta significativo de forma independiente. Por su parte, las líneas de ajuste presentadas en la Figura 2 y los parámetros cinéticos

asociados evidencian diferencias claras en la velocidad de reducción de la concentración de cianuro libre entre los tratamientos evaluados del cianuro entre los tratamientos evaluados. En particular, el electrodo de hierro a 3 A presentó la mayor pendiente, lo que indica la mayor velocidad de reducción del contaminante, seguido del hierro a 5 A. En contraste, los tratamientos con aluminio mostraron pendientes cercanas a cero o de bajo valor, confirmando estadísticamente su baja eficiencia. Estos resultados validan que las conclusiones del estudio se encuentran sólidamente respaldadas por el análisis estadístico.

Desde un punto de vista técnico, la superioridad del electrodo de hierro se debe a su capacidad para generar compuestos de hierro activos y copos de hidróxido metálico con una alta afinidad por el cianuro, lo que favorece tanto su remoción como su eliminación del medio acuoso. Por el contrario, la baja eficiencia del aluminio se explica por la rápida formación de capas de pasivación y la limitada interacción de sus especies hidroxiladas con el cianuro, lo que restringe la disolución anódica y la formación de especies activas. De ello se deduce que la selección del material del electrodo es el aspecto más crítico en el diseño de sistemas de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales mineras que contienen cianuro, siendo el hierro el material más adecuado.

Estudios futuros deberán cuantificar cianuro total y productos de transformación, particularmente cianato, para establecer un balance de masa y determinar la contribución de la degradación oxidativa.

AGRADECIMIENTO/RECONOCIMIENTO

Se agradece a la universidad privada del norte por su valioso apoyo en promover este tipo de publicaciones.

REFERENCIAS

[1] Prasad, B.G. and T.S. Narayana, 2004. Subsurfacewater quality of different sampling stations withsome selected parameters at Machilipatnam Town. Nature Environment and Pollution Technology, 3: 47-50.

[2] W. R. Bidlack, W. Wang, and R. Clemens, “Water: The world’s most precious resource,” *Journal of Food Science*, vol. 69, no. 2, pp. CRH55–CRH60, 2004, doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb15495.x.

[3] R. Marimuthu, B. SSankaranarayanan, SM Ali, ABL de S. Jabbour, K. Karuppiah Evaluación de los principales desafíos socioeconómicos y ambientales de la industria minera: implicaciones para las políticas de recursos en las economías emergentes.

[4] Cope, RB. Toxicidad aguda por cianuro y su tratamiento: el cuerpo está muerto y puede estar rojo, pero no permanece rojo por mucho tiempo. En: *Manual de Toxicología de Agentes de Guerra Química*, 373–388. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819090-6.00025-8 (2020).

[5] V. Kumar, V. Kumar, AK Singh, N. Verma, TC Bhalla. Un biosensor potenciométrico para la detección de cianuro utilizando cianuro dihidratasa de células enteras inmovilizadas de Flavobacterium indicum MTCC 6936. J. Anal. Chem. , 73 (10) (2018), págs.1014-1019

[6] MD Roldán, A. Olaya-abril, LP Sáez, P. Cabello, VM Luque-Almagro, C. Moreno-Vivián. Biorremediación de residuos que contienen cianuro

[7] A. Alvillo-Rivera, S. Garrido-Hoyos, G. Buitrón, P. Thangarasu-Sarasvathi, G. Rosano-Ortega. Tratamiento biológico para la degradación del cianuro: una revisión

[8] Robison, J. D., et al. (2023). Membrane contactors as a cost-effective cyanide recovery technology for sustainable gold mining. *ACS ES&T Water*. https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00026Dzombak, D., Ghosh, R. & Young, T. Physical–Chemical Properties and Reactivity of Cyanide in Water and Soil. in Cyanide in Water and Soil. Chemistry, Risk, and Managment 57–92 (CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006).

[9] Mekuto, L., Ntwampe, S. K. O. & Akcil, A. An integrated biological approach for treatment of cyanidation wastewater. Sci. Total Environ. 571, 711–720 (2016).

[10] Das, P.P., Sharma, M., Purkait, M.K., 2022. Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: a review. Sep. Purif. Technol. 292, 121058 https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121058.

[11] Wadood T. Mohammed, Forat Yasir AlJaberi. Novel method for electrocoagulation removal of lead from simulated wastewater by using concentric tubes electrodes reactor

[12] H. Hertiani and A. Yuniarto, “Comparative analysis of aluminum and iron electrode performance in electrocoagulation for industrial wastewater treatment,” *Nata Palemahan: Journal of Environmental Engineering Innovations*, vol. 2, no. 2, pp. 64–69, 2025, doi: 10.38043/natapalemahan.v2i2.6949

[13] Gu, Z., Liao, Z., Schulz, M., Davis, J. R., Baygents, J. C., & Farrell, J. (2009). Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 48*(6), 3112–3117. https://doi.org/10.1021/ie801086c

[14] E. Bazrafshan, L. Mohammadi, A. Ansari-Moghaddam, and A. H. Mahvi, “Electrocoagulation using iron electrodes for wastewater treatment,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, no. 5, p. 103258, 2019.

[15] Gholamreza Moussavi, Farzad Majidi a, Mahdi Farzadkia: The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process

[16] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris Wery, H.F. Ayedi: Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process

[17] G. Chen, X. Chen, P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, J. Environ. Eng. 126 (2000) 858–863

[18] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, Sep. Purif. Technol. 19 (2000) 65–76

[19] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing Cu2+, Zn2+ and Cr(VI) by electrocoagulation, J. Hazard. Mater. B 112 (2004) 207–213.

[20] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, J. Hazard. Mater. B 114 (2004) 199–210

[21] M. Kobya, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydiner, E. Demirbas, Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, Desalination 190 (2006) 201–211.

[22] Abed AL-Rubaye SF, AlHaboubi NA, Al-Allaq AH. Factors affecting electrocoagulation process for different water types: a review. Al-Khwarizmi Eng J. 2024;20(1):17–32.

[23] K. R. Kalash, I. NGhazi, and M. A. AbdulMajeed, “Hardness Removal from Drinking Water Using Electrochemical Cell,” Eng. &Tech.Journal, vol. 33, no. 1. 2015.

[24] N. Suryaningsih, T. Widayatno, A. Sugiharto, and A. M. Fuadi, “The Effectivity of Aluminum Electrode for River Water Purification Using Electrocoagulation,” IOP Conf Ser Mater Sci Eng, vol. 1053, no. 1, p. 012130, Feb. 2021, doi: 10.1088/1757- 899x/1053/1/012130.

[25] E. T. Al-Hanif and A. Y. Bagastyo, “Electrocoagulation for drinking water treatment: A review,” in IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing Ltd, Jun. 2021. doi: 10.1088/1755-1315/623/1/012016.

[26] S. Vasudevan, J. Lakshmi, and G. Sozhan, “Studies on the removal of iron from drinking water by electrocoagulation - A clean process,” Clean (Weinh), vol. 37, no. 1, pp. 45–51, 2009, doi: 10.1002/clen.200800175

[27] O. Sahu, B. Mazumdar, P.K. Chaudhari, Treatment of wastewater by Electrocoagulation: a review, Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (2014) 2397–2413, https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6

[28] Z. Al-Qodah, M. Tawalbeh, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber, and K. Bani-Melhem, “Combined electrocoagulation processes as a novel approach for

enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review," *Sci. Total Environ.*, vol. 744, art. no. 140806, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140806.
[29] E. Bazrafshan, L. Mohammadi, A. Ansari-Moghaddam, and A. H. Mahvi, "Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process: A systematic review," J. Environ. Health Sci. Eng., vol. 13, art. no. 74, 2015, doi: 10.1186/s40201-015-0233-8.
[30] A. S. Naje and S. A. Abbas, "Electrocoagulation technology in wastewater treatment: A review of methods and applications," Civil and Environmental Research, vol. 3, no. 11, pp. 29–43, 2013.
[31] A. Alverez-Gallegos and D. Pletcher, "The removal of low-level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous e,uents."
[32] K. L. Dubrawski and M. Mohseni, "Standardizing electrocoagulation reactor design: Iron electrodes for NOM removal," *Chemosphere*, vol. 91, no. 1, pp. 55–60, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.075.
[33] I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, and F. Ureña-Núñez, "A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater," *J Hazard Mater*, vol. 144, no. 1–2, pp. 240–248, May 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.015.
[34] X. Chen and H. Deng, "Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes," *Desalination*, vol. 300, pp. 51–57, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.06.004.
[35] L. Smoczyński, M. K. Teresa, P. Bogusław, and K. Marta, "Electrocoagulation of model wastewater using aluminum electrodes," *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 14, no. 3, pp. 66–70, Oct. 2012, doi: 10.2478/v10026-012-0086-1.
[36] D. Ghosh, C. R. Medhi, and M. K. Purkait, "Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections," *Chemosphere*, vol. 73, no. 9, pp. 1393–1400, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.041.
[37] H. Posavčić, I. Halkijević, and Ž. Vuković, "Posavčić et al. Application of electrocoagulation for water conditioning APPLICATION OF ELECTROCOAGULATION FOR WATER CONDITIONING." [Online]. Available: https://www.crs-reprocessing.com/en/crs-solutions/electrocoagulation/,
[38] D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, and M. J. Al-Marri, "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges," *Journal of Environmental Management*, vol. 186. Academic Press, pp. 24–41, Jan. 15, 2017. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.032.
[39] Asaithambi, P.; Aziz, A.R.A.; Daud, W.M.A.B.W. Integrated ozone—Electrocoagulation process for the removal of pollutants from industrial effluent: Optimization through response surface methodology. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2016, 105, 92–102. [CrossRef]
[40] Khan, S.U.; Islam, D.T.; Farooqi, I.H.; Ayub, S.; Basheer, F. Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation. Process Saf. Environ. Prot. 2019, 122, 118–130. [CrossRef]
[41] Can, B.Z.; Boncukcuoglu, R.; Yilmaz, A.E.; Fil, B.A. Effect of some operational parameters on the arsenic removal by electrocoagulation using iron electrodes. J. Environ. Health Sci. Eng. 2014, 12, 1–10. [CrossRef]
[42] Balarak, D.; Chandrika, K.; Attaolahi, M. Assessment of effective operational parameters on removal of amoxicillin from synthetic wastewater using electrocoagulation process. J. Pharm. Res. Int. 2019, 29, 8. [CrossRef]
[43] El-taweel, R.M.; Mohamed, N.; Alrefaey, K.A.; Husien, S.; Abdel-Aziz, A.; Salim, A.I.; Mostafa, N.G.; Said, L.A.; Fahim, I.S.; Radwan, A.G. A review of coagulation explaining its definition, mechanism, coagulant types, and optimization models; RSM, and ANN. Curr. Res. Green Sustain. Chem. 2023, 6, 100358. [CrossRef]
[44] Zhang, C.; Chen, X.; Chen, M.; Ding, N.; Liu, H. Response Surface Optimization on Ferrate-Assisted Coagulation Pretreatment of SDBS-Containing Strengthened Organic Wastewater. Int. J. Environ. Res. Public Health 2023, 20, 5008. [CrossRef]
[45] Jo, S.; Kadam, R.; Jang, H.; Seo, D.; Park, J. Recent Advances in Wastewater Electrocoagulation Technologies: Beyond Chemical Coagulation. Energies 2024, 17, 5863. https://doi.org/10.3390/en17235863
[46] Yusmaini NA, Suzaimi ND, Abuhabib AA, Almanassra IW, Bagastyo AY, Adnan FH, et al. Electrocoagulation strategies for oily wastewater treatment: a review on process efficiency and optimization. *Int J Environ Sci Technol*. 2026; 23:227. doi:10.1007/s13762-025-06847-x.
[47] Shah AA, Walia S, Kazemian H. Advancements in combined electrocoagulation processes for sustainable wastewater treatment: a comprehensive review of mechanisms, performance, and emerging applications. Water Res. 2024; 252:121248. doi: 10.1016/j.watres.2024.121248
[49] M. Ebba, P. Asaithambi, and E. Alemayehu, "Investigation on operating parameters and cost using an electrocoagulation process for wastewater treatment," Applied Water Science, vol. 11, art. no. 175, 2021, doi: 10.1007/s13201-021-01517-y.