

**OXIDACIÓN DE CIANURO EN SOLUCIONES ACUOSAS CON LOS
MÉTODOS DE CLORINACIÓN ALCALINA Y SO_3^{2-} /AIRE**

ELIZETH YAMITH MATAJIRA CALDERÓN

MÓNICA MARCELA PIMIENTO PIMIENTO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS (CICAT)
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MINERAL, BIOHIDROMETALURGICA Y
AMBIENTE (GIMBA)
BUCARAMANGA
2014**

**OXIDACIÓN DE CIANURO EN SOLUCIONES ACUOSAS CON LOS MÉTODOS
DE CLORINACIÓN ALCALINA Y SO_3^{2-} /AIRE**

ELIZETH YAMITH MATAJIRA CALDERÓN

MÓNICA MARCELA PIMIENTO PIMIENTO

**Trabajo de Grado para optar al título de
Químico**

DIRECTOR:

Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO GOMÉZ Química, *Ph.D*

CODIRECTOR:

Dr. JULIO ANDRES PEDRAZA AVELLA Química, *Ph.D*

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS (CICAT)
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MINERAL, BIOHIDROMETALURGICA Y
AMBIENTE (GIMBA)
BUCARAMANGA
2014**

A Dios por mostrarme día a día que con humildad, paciencia y sabiduría que todo es posible...

A mi mami, a mi papi, mis hermanos por ser la columna que sostiene mi vida, por darme siempre una palabra de amor, apoyo, comprensión incondicional y compartir mis logros personales y profesionales...

A mi hijo Sneyder mi chikis hermoso, la luz de mis ojos que con su presencia llena mi vida de alegría y orgullo, por ser mi fortaleza e inspiración día a día..

A Wilfredy por ser ese compañero, amigo, novio y esposo que supo sobrellevarme y ayudarme con amor, apoyo y mucha comprensión para alcanzar la meta que hoy logro, que se ha sacrificado junto a mí y ha sido mi soporte para no darme por vencida durante toda mi etapa estudiantil y con la ayuda de Dios espero sea por mucho tiempo más...

A Leito y Adriana mis amigos de infancia por su constante apoyo y compañía...

A Elizeth mi amiga incondicional de la que siempre recibí más de lo que esperaba y con la que hoy logramos culminar mutuamente una etapa e iniciar otra...

Mónica

Agradezco profundamente y con todo mi corazón al Señor Jesús por esta meta que me permite alcanzar, siendo uno de los sueños ahnelados, por ser mi sustentador, mi amigo y mi padre eterno, por enseñarme cada momento a reconcerlo, sentirlo y sobre todo saber que todo se lo debo él.

A mi mami, mi papa, mi hermana , la pequeña Jessika y tias por su apoyo incondicional, su paciencia, cariño y ser ese motor en momentos en que sentía no poder.....

A Aminta Bautista por ser esa amiga y hermana incondicional ,por su paciencia y ser un instrumento útil en las manos de Dios .

A Jose Ortiz y familia por sus consejos y enseñanzas que han sido de gran valor, los cuales me han ayudado a crecer, comprender y conocer mas a Dios.

A todos mis amigos

A Monica esa compañera que me hacia reir con sus historias y a pesar de tantas dificultades siempre estaba para cubrir mis escapadas y que hoy doy gracias a Dios por permitimos subir un peldaño mas...

Elizeth

AGRADECIMIENTOS

Queremos resaltar la labor y el servicio prestado por la Universidad Industrial de Santander, por darnos la oportunidad de formarnos como personas de alta calidad ética, política y profesional.

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), por acogernos en sus instalaciones, por hacernos miembros participes del laboratorio y la disposición de sus equipos.

Al centro de investigación en catálisis (CICAT), por acogernos en sus instalaciones.

Como segunda medida a aquellas personas que de cierta manera aportaron o contribuyeron al desarrollo del presente trabajo, queremos de una manera sencilla, pero con gratitud resaltar su participación.

A nuestra directora de proyecto, la Dra. Martha Eugenia Niño, por su acompañamiento, colaboración, dedicación, por sus constantes sugerencias y disponibilidad en el desarrollo de la tesis durante los dos últimos años. Le agradecemos de manera fraternal el habernos enseñado y compartido su conocimiento.

A nuestro co-director profesor Julio Andres Pedaza Avella, quien gracias a su experiencia, logro orientarnos y apoyarnos frente a inquietudes presentes.

A Yuri , por su amabilidad, paciencia y asesoría durante el uso de los equipos.

A nuestros compañeros del grupo de investigación, por contribuir con un ambiente de convivencia acogedor, servicial y laborioso, que facilito el avance en el proyecto.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1. Cianuro	18
1.2. El cianuro y la minería	20
1.3. Procesos para la oxidación del ion cianuro	20
1.3.1. Oxidación por Clorinación Alcalina	20
1.3.2. Oxidación por SO ₂ / aire	20
1.3.3. Oxidación con Peróxido de Hidrógeno	22
1.3.4. Oxidación con Ácido de Caro	22
1.3.5. Oxidación Electroquímica	23
1.3.6. Oxidación Fotoelectrocatalítica	23
1.4. Quinazolininas	24
2. METODOLOGÍA	25
2.1. Oxidación de cianuro de sodio con de hipoclorito de sodio	25
2.2. oxidación de cianuro con SO ₃ ²⁻ / aire	26
2.2.1. Oxidación del ion cianuro	26
2.2.2. Caracterización por Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio	27
2.3. Preparación de un derivado de quinazolina con el fin de verificar la formación del ion cianato durante la oxidación de cianuro	28
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
3.1. Oxidación de cianuro libre con hipoclorito de sodio	29
3.2. Oxidación de cianuro libre con SO ₃ ²⁻ y aire	31
3.2.1. Oxidación de cianuro libre y cianuro de Cu (I)	31
3.3. Preparación de un derivado de la quinozolinadiona para evidenciar la presencia del ion cianato	36
3.3.1. Caracterización por Infrarrojo del producto de la reacción del ion cianato con el ácido 2-aminobenzoico	36
3.3.2. Caracterización por Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio	38
4. CONCLUSIONES	41
5. RECOMENDACIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	43
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: relación de agentes oxidantes en clorinación alcalina y sus esquemas de reacción	21
Tabla 2: Relación de esquemas de reacción para oxidación electroquímica	23
Tabla 3: Relación de CN^- : ClO^-	26
Tabla 4: Relación de sulfito / CN^- / Catalizador	27
Tabla 5: Condiciones de medida para el análisis por DRX	28
Tabla 6: Influencia del hipoclorito de sodio en el porcentaje de oxidación de CN^- durante 10 minutos de reacción	29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Clasificación general de los compuestos de cianuro	18
Figura 2. Sitio activo de la hemoglobina	19
Figura 3. Estructura Quinazolina	25
Figura 4. Esquema de la síntesis de Niementowski	25
Figura 5. Mecanismo de reacción síntesis 2,4(1H, 3H)-quinozolinadiona	29
Figura 6. Porcentaje de oxidación CN ⁻ vs tiempo en presencia de Cu ²⁺ , Relación Molar CN ⁻ : SO ₃ ²⁻ ,1:1	31
Figura 7. Porcentaje de oxidación CN ⁻ vs tiempo en presencia de Cu ²⁺ , Relación Molar CN ⁻ : SO ₃ ²⁻ ,1:2	32
Figura 8. Porcentaje de oxidación CN ⁻ vs tiempo, Relación Molar CN ⁻ : SO ₃ ²⁻ ,1:2 usando como precursor CuCN	33
Figura 9. Efectos de la Relación Molar de CN ⁻ : SO ₃ ²⁻ en el porcentaje de oxidación de cianuro libre, Relación Molar CN ⁻ : SO ₃ ²⁻ , 1:2, para sales precursoras de NaCN y CuCN	34
Figura 10. Comparación de las soluciones de NaCN y CuCN (I)	35
Figura 11. IR de la 2,4(1H, 3H)-quinozolinadiona	36
Figura 12. Mecanismo de reacción de 2,4(1H, 3H)-quinozolinadiona	37
Figura 13. Perfil de Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio y cianuro de sodio	38
Figura 14. Perfil de Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio y cianuro de cobre (I)	39

ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Procedimiento de oxidación del cianuro libre con sulfito de sodio	45
ANEXO B. cambio de color en la titulación con rodamina en la mezcla hipoclorito /cianuro	46
ANEXO C. Tarjeta pdf de sulfato de sodio	47
ANEXO D. IR 2,4(1H, 3H)-quinoxolinadiona	49

RESUMEN

TÍTULO

OXIDACIÓN DE CIANURO EN SOLUCIONES ACUOSAS CON LOS MÉTODOS DE CLORINACIÓN ALCALINA Y SO_3^{2-} /AIRE.*

AUTORES

ELIZETH YAMITH MATAJIRA CALDERÓN
MÓNICA MARCELA PIMIENTO PIMIENTO.**.

PALABRAS CLAVES

Cianuro, clorinación alcalina, SO_3^{2-} /aire, derivados del tipo quinazolinas

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo principal la evaluación y comparación de los métodos oxidación de cianuro libre por clorinación alcalina y sulfito de sodio/ aire o método INCO usando sulfato de cobre como catalizador.

El efecto de las relaciones molares de los iones CN^- : SO_3^{2-} (1:1, 1:2) para el método INCO y CN^- : ClO_4^- (1:1, 1:2, 1:5,1:7, 1:12, 1:13.5), usando cianuro de sodio y cianuro de cobre como sales precursoras del ion CN^- para clorinación alcalina en la oxidación del cianuro libre en este estudio.

El porcentaje de oxidación de cianuro se determinó por medio de titulación potenciométrica con AgNO_3 . Para verificar la formación del ion cianato se sintetizó un derivado de la 2,4(1H,3H) quinazolinadiona, el cual fue caracterizado por espectroscopia infrarroja. Por otra parte el precipitado obtenido en la oxidación del método INCO con sulfito de sodio se caracterizó usando la técnica difracción de rayos x. Las relaciones molares empleadas de cianuro de sodio: hipoclorito de sodio (1:1, 1:2, 1:5,1:7, 1:12, 1:13.5) y cianuro de sodio: sulfito de sodio (1:1, 1:2) mostraron gran capacidad oxidativa alcanzando alrededor del 98% de oxidación del cianuro libre.

La validación y comparación mostró resultados satisfactorios para la oxidación de cianuro libre en donde los resultados obtenidos están dentro de los valores de referencia que presentan otros autores en estudios anteriores, usando los mismos reactivos para cada uno de los procesos y trabajando bajo las mismas condiciones para lograr un óptimo proceso de reacción, cabe resaltar la importancia de dichos estudios en problemas ambientales con el fin de tratar los residuos de procesos mineros para disminuir el impacto ambiental y sanitario.

*Proyecto de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Martha Eugenia Niño Gómez. Codirector: Julio Andrés Pedraza Avella.

SUMARY

TITLE

CYANIDE OXIDATION IN AQUEOUS SOLUTIONS WITH METHODS OF ALKALINE CHLORINATION AND $\text{SO}_3^{2-}/\text{AIR}$.*

AUTORES

ELIZETH YAMITH MATAJIRA CALDERÓN
MÓNICA MARCELA PIMIENTO PIMIENTO.**

KEY WORDS

Cyanide, chlorination alkaline, $\text{SO}_3^{2-}/\text{air}$, quinazolinedione.

This study's main objective was the evaluation and comparison of the oxidation of free cyanide by alkaline chlorination methods and sodium sulfite / air or INCO method using copper sulfate as catalyst.

The effect of the molar ratio of CN-ions: SO_3^{2-} -(1:1, 1:2) for the INCO method and CN-: ClO_4^- -(1:1, 1:2, 1:5, 1:7, 1:12, 1:13.5), using sodium cyanide and copper cyanide salts as precursors to CN-ion in alkaline chlorination free cyanide oxidation in this study.

The cyanide oxidation rate was determined by potentiometric titration with AgNO_3 . To verify the cyanate ion forming a derivative of 2,4 (1H, 3H) quinazolinedione, which was characterized by infrared spectroscopy, was synthesized. Moreover, the precipitate obtained in the oxidation of INCO sodium sulfite method was characterized using x-ray diffraction technique. The molar ratios of sodium cyanide employed: sodium hypochlorite (1:1, 1:2, 1:5, 1:7, 1:12, 1:13.5) and sodium cyanide: sodium sulfite (1:1, 1:2) showed high oxidative capacity reaching approximately 98% oxidation of free cyanide.

Validation and comparison showed satisfactory for oxidizing free cyanide results wherein the results are within the reference values presented in previous studies by other authors, using the same reagents for each of the processes and working under the same conditions achieve optimum reaction process, it is worth noting the importance of such studies in environmental problems in order to treat waste in mining processes to reduce the environmental and health impact.

*Final year project

** Sciences Faculty. Chemistry School. Directress.: Martha Eugenia Niño Gómez. Codirectress: Julio Andrés Pedraza Avella..

INTRODUCCIÓN

En la industria de la minería, el cianuro se utiliza principalmente para la recuperación del oro, que se realiza de manera incorrecta afectando el medio ambiente y la salud humana. La principal causa del impacto sanitario y ambiental es el inadecuado manejo de los residuos de dicho proceso (arenas cianuradas) los cuales son depositados al aire libre sin tratamiento previo cerca de las afluentes.

El oro se encuentra finamente diseminado en forma libre o encapsulado en minerales sulfurados con presencia de átomos de Fe, Cu, As, Sb, Bi, entre otros, lo cual complica el proceso de lixiviación debido a que el cianuro se acompleja con los metales existentes aumentando su concentración en el medio.

El consumo de cianuro libre presente en aguas contaminadas al entrar en el organismo impide el transporte de oxígeno ^[1]. La toxicidad del cianuro en organismos biológicos corresponde a su gran afinidad por el hierro en estado férrico (Fe^{+3}); el anión cianuro es un inhibidor de la enzima citocromo c oxidasa en el cuarto complejo de la cadena de transporte de electrones el cual se une al hierro dentro de esta proteína, interrumpiendo el proceso de respiración y la formación de ATP.

Teniendo en cuenta que la regulación colombiana del Ministerio del Medio Ambiente reglamenta en el capítulo IV, del decreto 1594 de 1984 en su artículo 38: Los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso humano y doméstico son los que se relacionan a continuación, e indican que para su potabilización se requiere solamente tratamiento convencional con una concentración de 0.2 mg/L de CN^- ^[2]. Por tanto el cianuro requiere ser oxidado por diferentes procesos como: clorinación alcalina, peróxido de hidrógeno, método INCO.

El presente proyecto se enmarca en un macro proyecto titulado “Degradación de cianuro y remoción de iones metálicos presentes en efluentes de la minería del oro mediante procesos fotoelectrocatalíticos”, el cual busca comparar la degradación de cianuro en solución acuosa mediante clorinación alcalina y la oxidación con SO_3^{2-} /aire con los métodos fotoelectrocatalíticos.

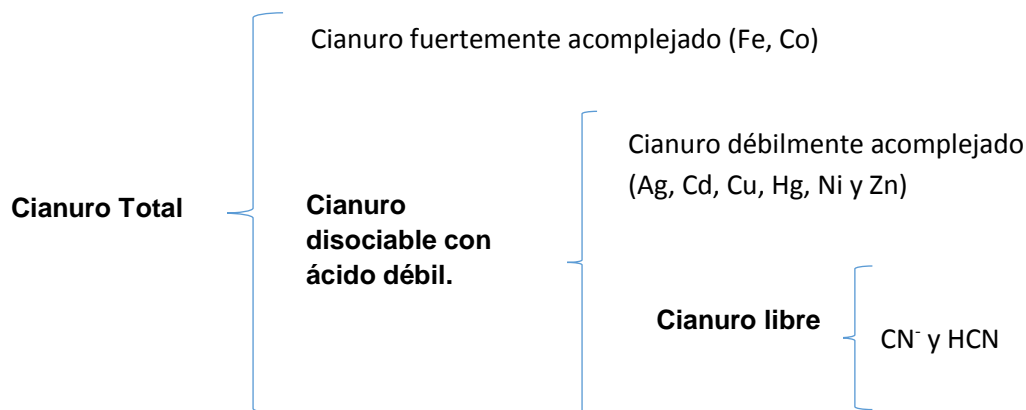
1. MARCO TEÓRICO

1.1 CIANURO

Los compuestos cianurados se encuentran en los sistemas de agua, suelo y aire. Existe una preocupación pública por el uso del cianuro en ambientes industriales. El cianuro es una sustancia tóxica que puede ser letal si se ingiere o inhala en cantidades suficientes.

El cianuro se clasifica como muestra la figura 1, en cianuro fuertemente acomplejado, cianuro débilmente disociable en ácidos débiles y cianuro libre. ^[3]

Figura 1. Clasificación general de los compuestos de cianuro



1.2 EI CIANURO Y LA MINERIA

El cianuro se usa para la recuperación de oro ya que es uno de los reactivos que lo disuelve en combinación con agua, es usado para obtener oro cuando el mineral tiene baja pureza (baja ley) o cuando no es posible extraerlo por medios físicos.

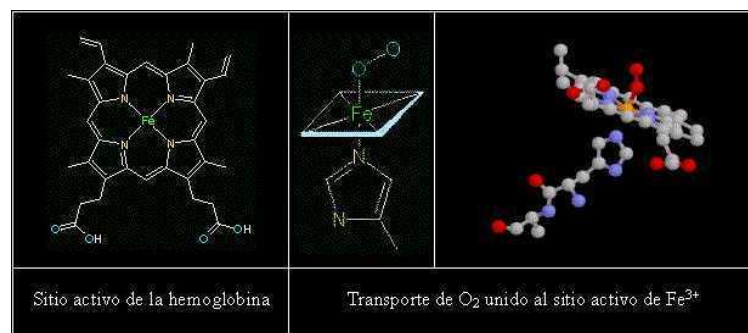
El cianuro se emplea en los procesos de lixiviación para la obtención de oro, plata, cobre y zinc de los minerales que los contienen en concentraciones muy

bajas. Este proceso permite obtener iones complejos cianurados de esos metales. Por su bajo costo y alto rendimiento es el proceso más usado actualmente para la extracción del oro.

Los compuestos de cianuro son altamente tóxicos por lo cual se ha generado una controversia a nivel mundial por ser fuente de problemas ambientales y sanitarios. En el proceso de lixiviación del oro la concentración normal de cianuro es de 300 a 500 ppm ^[4]. Según la academia nacional de ciencias de EEUU, la ingestión de sólo 50 mg de cianuro genera la muerte inmediata de la persona por lo que el peligro más grave es consumir agua contaminada con cianuro. ^[5]

El cianuro libre se une irreversiblemente al hierro de la hemoglobina impidiendo de esta forma el transporte de oxígeno en la sangre; la elevada constante de formación de los complejos de hierro trivalente y divalente con los aniones de cianuro es debido al fuerte enlace sinérgico.

Figura 2. Sitio activo de la hemoglobina



Fuente: Ref. 5

La oxidación del cianuro en minas de oro es una parte trascendental de la extracción metalúrgica del oro. En diferentes sitios rigen reglamentos estrictos que controlan la destrucción de cianuro en minas antes de ser vertido al medio ambiente. Además los costos del tratamiento del cianuro pueden suponer una parte importante de los costos operativos totales generados por la extracción de oro. ^[6]

1.3 PROCESOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CIANURO

El cianuro es una especie muy estable y no se descompone rápidamente por sí solo, por tanto se puede deducir que el tipo de tratamiento efectivo para la degradación cianuro se realiza considerando sus propiedades ácido – base.

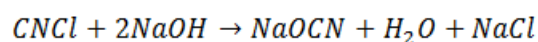
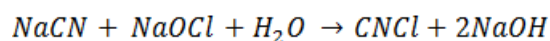
La degradación de las diferentes formas de cianuro sigue distintos procesos químicos, tales como [7]:

- Clorinación Alcalina
- SO₂ / aire
- Peróxido de Hidrógeno
- Ácido de Caro
- Fotocatalíticos
- Foelectrocatalíticos

1.3.1 Oxidación por Clorinación Alcalina

Es un proceso químico que consiste en la oxidación de cianuro libre y complejos de cianuro débiles en medio alcalino, donde el cloro se suministra en forma líquida, gaseosa o como hipoclorito de sodio. El pH de la reacción debe ser mayor 10 para evitar la formación de cloruro de cianógeno y temperatura ambiente. [8]

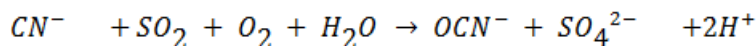
La reacción que se lleva a cabo en el proceso es:



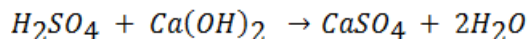
1.3.2 Oxidación por SO₂ / aire o Método INCO

El proceso de oxidación por SO₂ / aire conocido como método INCO se basa en la oxidación del ion cianuro al ion cianato, utilizando una mezcla de SO₂ y aire en

presencia de un catalizador de Cu^{2+} , teniendo en cuenta el pH y la temperatura ambiente. [9]



Teniendo en cuenta la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) es necesario neutralizar con hidróxido de sodio.



El poder reductor del ácido sulfúrico puede ser sustituido por otros reductores químicos que contienen SO_2 como predecesor (sulfito de sodio) en la reacción, eliminando los riesgos tanto físicos como ambientales que implica el uso directo del SO_2 .

Los reductores químicos activos en la oxidación de cianuros se muestran en la tabla 1:

Tabla 1: Relación de agentes oxidantes en el método INCO y sus esquemas de reacción

AGENTE OXIDANTE	ESQUEMA DE REACCIÓN
Bisulfito de Amonio	$\text{NaCN} + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaOCN} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$
Bisulfito de Sodio	$2\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOCN} + 2\text{NaHSO}_4$
Metabisulfito de Sodio	$\text{NaCN} + \text{NaHSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaOCN} + \text{NaHSO}_4$
Sulfito de Sodio	$\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaOCN} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Tiosulfato de Amonio	$\text{NaCN} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NaSCN} + (\text{NH}_4)\text{SO}_4$

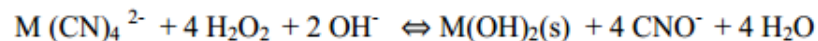
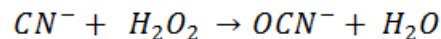
Fuente: Ref. 9

1.3.3 Oxidación con Peróxido de Hidrógeno

Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrógeno de oxidación de cianuro libre y complejos de cianuro débil y fuerte.

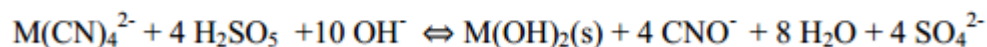
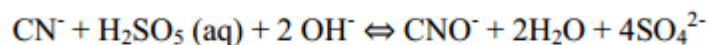
Este método es efectivo en un amplio rango de pH. En solución alcalina, los compuestos débiles como los cianuros débilmente disociables en ácido, son oxidados a cianato y a sus correspondientes hidróxidos metálicos, aunque el pH óptimo para la remoción de estos es 9,5. Los compuestos de cianuro de hierro son removidos con un pH menor a 9,0. [10]

La oxidación de cianuro libre utiliza una solución de peróxido de hidrógeno al 41% con formaldehído y cobre. La oxidación de complejos de cianuro débil y fuerte fue desarrollado por Degussa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en varias concentraciones, aunque es común no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados, las reacciones fundamentales para oxidación de cianuro libre y complejos de cianuro débil y fuerte son respectivamente:



1.3.4 Oxidación con Ácido de Caro

Este proceso lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898. El Ácido de Caro es un agente oxidante de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el H_2SO_4 y el H_2O_2 [11]. Debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo las siguientes reacciones:



1.3.5 Oxidación Electroquímica

La oxidación electroquímica es un proceso alternativo para la oxidación de los iones de cianuro en el ánodo y la reducción de los metales pesados del cátodo. El cianuro libre, los complejos de cianuro y solución de cianuro concentrada se pueden manejar con el método de oxidación electroquímica. [12]

Tabla 2: Esquemas de reacción para oxidación electroquímica

<i>Ánodo</i>
$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}^{2+} + 3\text{OCN}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5e^-$
<i>Cátodo</i>
$\text{Ag}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
<i>Ánodo</i>
$2\text{OCN}^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 6e^-$

Fuente: Ref. 12

1.3.6 Oxidación Fotocatalítica

En la fotocatalisis heterogénea se han utilizado como catalizadores varios calcogenuros (óxidos y sulfuros): TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc. Como observación general, la mejor fotocatalisis con máximo rendimiento cuántico ha sido siempre obtenida con óxido de titanio. [13]

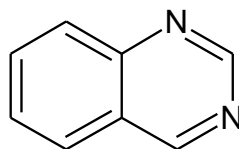
El óxido de titanio un semiconductor de banda de energía prohibida grande ($E_g=3.1234$ eV), es un sistema ampliamente explorado y el óxido de zinc es otro importante semiconductor de banda de energía prohibida grande ($E_g=3.2$ eV). Aunque las energías de los dos semiconductores son similares, la diferencia en morfología, las interacciones en la superficie y la dinámica en la transferencia de carga puede influir en la velocidad de degradación. Por otra parte, la eficiencia del proceso fotocatalítico puede ser influenciada por ciertos factores: masa del catalizador, longitud de onda, concentración inicial de la solución, flujo de radiación, rendimiento cuántico, pH, catalizador, diseño del reactor, aditivos, etc.

Estudios comparativos entre ZnO y TiO₂, han demostrado, en algunos casos, una mayor eficiencia en el proceso fotocatalítico cuando es empleado ZnO como catalizador para degradar compuestos como colorantes, fenoles y otros compuestos orgánicos. [13,14]

1.4 QUINAZOLINAS

Quinazolina es un compuesto heterocíclico formado por dos anillos de seis miembros simples aromáticos fusionados, un anillo de benceno y un anillo de pirimidina. Su fórmula química es C₈H₆N₂. La quinazolina es un sólido de color amarillo. Es isomérica con otras naftiridinas incluyendo quinoxalina, ftalazina y cinolina. Medicinalmente se ha utilizado en varias áreas especialmente como agente anti malaria y en el tratamiento del cáncer. Un ejemplo de un compuesto que contiene la estructura de quinazolina es mesilato de doxazosina. [15] Para evidenciar la formación del ion cianato durante la oxidación del ion cianuro se prepara un derivado de la quinazolina, el cual se puede obtener por reacción del ion cianato, ácido 2-aminobenzoico y ácido acético glacial en presencia de polietilenglicol PEG. Siendo de gran importancia por su alta actividad biológica y farmacológica porque es biodegradable, biocompatible y no tóxico, además puede ser recuperado y reciclado de la disolución por extracción o destilación directa. [15]

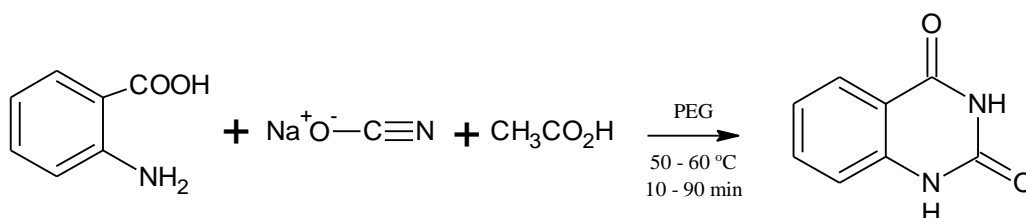
Figura 3: Estructura Quinazolina



Fuente: Ref.14

Dentro de las síntesis clásica para las quinazolinas, se pueden mencionar la síntesis de Niementowski, en la cual se hace reaccionar el ácido 2-aminobenzoico con una amida para formar 4-oxo-3,4-dihidroquinazolinas como se muestra en la figura 4. [16]

Figura 4. Esquema de la síntesis de Niementowski



Fuente: Ref.16

2. METODOLOGÍA

2.1 OXIDACIÓN DE CIANURO DE SODIO CON DE HIPOCLORITO DE SODIO

Para la oxidación de cianuro libre con hipoclorito de sodio se preparó una solución de 520 ppm de NaCN, la cual se hizo reaccionar con una solución de hipoclorito de sodio al 37% y agitación constante de 500 rpm durante 6 horas, el pH se mantuvo constante en 12. Las condiciones establecidas para este proceso fueron tomadas a partir de los estudios realizados por otros autores [8]. En la práctica se trabaja a pH, nunca inferior a 10,5 temperatura ambiente y con un exceso de hipoclorito del 5 a 20 %. Las relaciones molares CN⁻:ClO⁻ se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Relación de CN⁻ : ClO⁻

Muestra	Relación CN ⁻ : ClO ⁻
1	1: 1,0
2	1: 2,0
3	1: 5,0
4	1: 7,0
5	1: 10,0
6	1: 12,0
7	1: 13,5

Fuente: Autores

2.2 OXIDACIÓN DE CIANURO CON SO₃²⁻/ AIRE

2.2.1 Oxidación del ion cianuro

Para llevar a cabo la oxidación de cianuro libre para lo cual se empleó como precursor de cianuro el cianuro de sodio NaCN de 520 ppm el cual se hizo reaccionar con sulfito de sodio con relaciones molares 1:1, 1:2 con respecto al cianuro libre y sulfato de cobre penta hidratado (CuSO₄·5H₂O) con relaciones molares 1:0.0, 1:0.2, 1:0.4 con respecto al cianuro libre como catalizador, la solución se burbujeo con aire durante 2 horas con agitación 500 rpm, el pH se mantuvo constante en 11, controlado con una solución de hidróxido de sodio 1M.

En la tabla 1 se muestra la variación de las relaciones molares cianuro: sulfito de sodio y cianuro: cobre (II). El montaje realizado se muestra en el anexo A. La concentración de cianuro fue medida siguiendo la norma ASTM D-2036-9. Se empleó como titulante una solución de nitrato de plata estandarizada según el Manual Book of Standards Method D 1125-91, y como indicador KI para las reacciones de cianuro de sodio (NaCN) y cianuro de cobre (CuCN), tomando alícuotas cada 30 minutos.

Tabla 4: Relación de CN^- / sulfito / Catalizador

Muestra	Relación CN^- : Na_2SO_3	Relación CN^- : Cu^{2+}
1	1 : 1	1 : 0,0
2	1 : 1	1 : 0,2
3	1 : 1	1 : 0,4
4	1 : 2	1 : 0,0
5	1 : 2	1 : 0,2
6	1 : 2	1 : 0,4

Fuente: autores

Por otra parte, se realizó la oxidación de cianuro utilizando como precursor el cianuro de cobre, para ello se preparó una solución de 520 ppm de CuCN , la cual se hizo reaccionar con sulfito de sodio (sólido) en presencia de un burbujeo de aire durante 2 horas con agitación de 500 rpm, y una relación molar de cianuro: sulfito de sodio 1:2. El pH se mantuvo en 11 y se controló a través de la adición de NaOH 1M.

2.2.2 Caracterización por Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio.

Durante la oxidación del cianuro libre con el sulfito de sodio usando como precursor de CN^- cianuro de sodio y Cu^{2+} como catalizador se formó un precipitado de color verde-azul, el cual se muestra en el anexo A.

La caracterización del precipitado se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, Sede Guatigará. Las condiciones de trabajo para cada muestra se describen en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de medida para el análisis por DRX.

PARÁMETRO	DATOS
Rendijas Soller Primario	40 (kV)
Muestreo	30 (mA)
Rango de Medición	0.6 mm
Radiación	2.5 °
Filtro	0.01526° 2theta
Detector	3.5-70° 2theta
Tipo de Barrido	CuK α 1
Tiempo de Muestreo	Níquel
Rendijas Soller Primario	Lineal LynxEye
Muestreo	A pasos
Rango de Medición	0.4 segundos

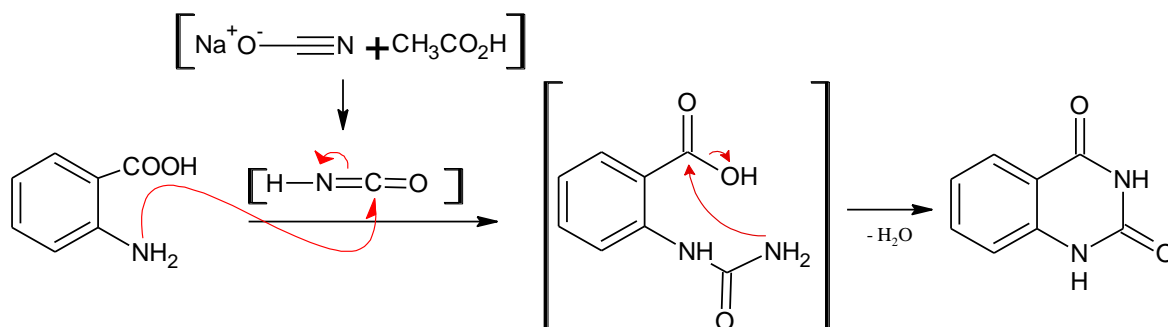
Fuente: Autores

El precipitado producto de la oxidación por sulfito de sodio/ aire fue montado en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de *zero background*. La muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 μ m (400 mesh).

2.3 Preparación de un derivado de quinazolina con el fin de verificar la formación del ion cianato durante la oxidación de cianuro.

Para verificar la oxidación de ion cianuro a cianato se preparó un derivado de la quinazolina, a una solución de 60 ml obtenida de la reacción de oxidación se evaporó a un volumen de 1 ml para eliminar el exceso de agua; se hizo reaccionar con una mezcla preparada anteriormente de 0.5 ml de ácido acético glacial y 5 ml de PEG 300 y por último se adiciono 0.3 g del ácido 2-amino benzoico, se calentó a 60 °C por 2 horas ^[17]. El esquema general de reacción de la 2,4 (1H, 3H)-Quinazolinadiona, se muestra en la figura 5.

Figura 5. Mecanismo de reacción síntesis de 2,4(1H, 3H)-quinoxalinadiona



Fuente: Ref. 17

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE CON HIPOCLORITO DE SODIO

La concentración de cianuro libre fue medida siguiendo la norma ASTM D-2036-9. Se empleó como titulante una solución de nitrato de plata de concentración 0.00141 N estandarizada según el Manual Book of Standards Method D 1125-91 y como indicador rodamina B 2.08 M.

Tabla 6: Relación molar $\text{CN}^-:\text{ClO}^-$ vs el porcentaje de oxidación de CN^- durante 120 minutos de reacción

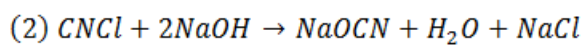
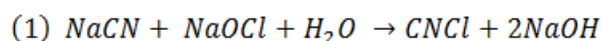
Relación Molar $\text{CN}^-:\text{ClO}^-$	% de Oxidación del CN^-
1:0	0
1:1	12,0
1:2	19,0
1:5	42,7
1:7	50,8
1:10	70,1
1:12	80,7
1:13,5	98,8

Fuente: Autores

La Tabla 6 muestra los resultados del efecto de las relaciones molares $\text{CN}^- : \text{ClO}^-$ en el porcentaje de oxidación del cianuro libre durante 120 minutos de reacción,

cabe resaltar que a los 10 minutos se logró valores máximos para el porcentaje de oxidación de cianuro libre manteniéndose constante durante el tiempo de reacción mencionado, en la tabla se observa que a mayor relación molar CN^- : ClO^- aumenta el porcentaje de oxidación de cianuro.

El cianuro libre se oxida con hipoclorito de sodio formando según la reacción (1) cloruro de cianógeno y posteriormente se forma el ion cianato. La reacción de oxidación de cianuro a cloruro de cianógeno, es muy rápida y se efectuó en medio alcalino, pH 10-12, para evitar el desprendimiento del gas cloruro de cianógeno que es letal. Mediante esta reacción, el cianuro queda completamente convertido en forma de ion cianato. La velocidad de reacción es función del el exceso de hipoclorito y del pH del medio el cual se mantuvo constante en 12. [18]

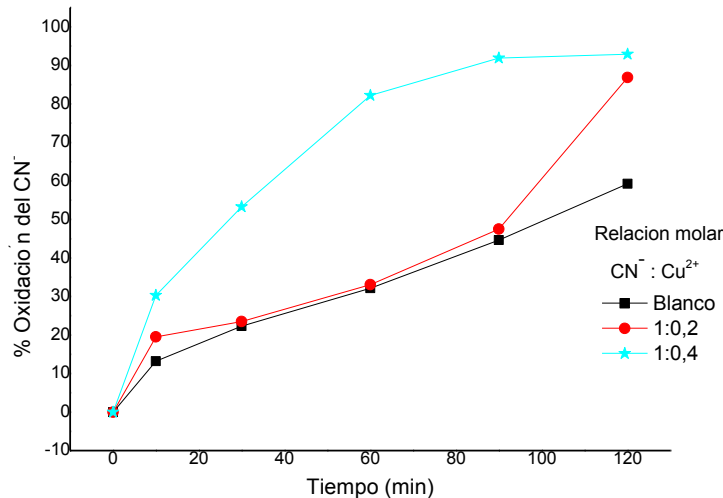


El 100% de oxidación del cianuro no se logró para la relación estequiométrica CN^- : ClO^- 1:1, otros autores reportan en sus estudios un exceso de hipoclorito entre 5 a 20% debido a que el equilibrio de la reacción se desplaza a la derecha para obtener mayor producto, lo cual se corroboró a través de los porcentajes de oxidación al aumentar la relación molar CN^- : ClO^- . Bajo estas condiciones se garantiza la oxidación de todo el cianuro presente en la disolución en 10 minutos.

3.2 OXIDACIÓN DE CIANURO LIBRE CON SO_3^{2-} Y AIRE

3.2.1 Oxidación de cianuro libre y cianuro de Cu (I)

Figura 6. Porcentaje de oxidación CN^- vs tiempo en presencia de Cu^{2+} , Relación Molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$, 1:1

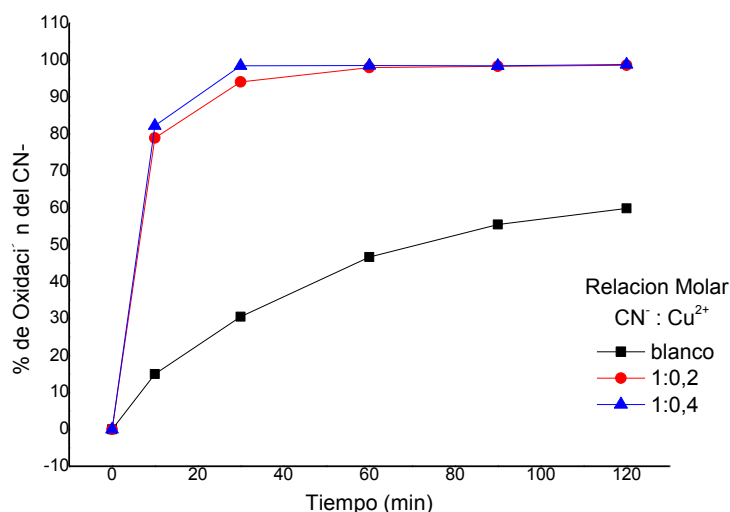


Fuente: Autores

La figura 6 muestra los resultados del efecto de las relaciones molares $\text{CN}^- : \text{Cu}^{2+}$, manteniendo constante la relación molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$ en 1:1 en un intervalo de 120 minutos. En ella se puede observar que en ausencia de iones Cu^{2+} , se logró un porcentaje de oxidación de cianuro libre de 60 % en un tiempo de 120 minutos. Al variar la relación molar $\text{CN}^- : \text{Cu}^{2+}$ a 1:0.2 se observa un comportamiento similar al blanco hasta el minuto 90, en los siguientes 30 minutos se puede evidenciar un ascenso representativo en el porcentaje de oxidación de cianuro libre. Para una relación molar $\text{CN}^- : \text{Cu}^{2+}$ a 1:0.4 se evidenció un aumento significativo en el porcentaje de oxidación desde el inicio de la reacción hasta el minuto 90 cuando se logra el máximo porcentaje de oxidación de cianuro libre, en los 30 minutos posteriores dicho valor se mantiene constante. Estos resultados tienen

congruencia con estudios realizados por otros autores en los que normalmente se adiciona un catalizador de cobre soluble como una solución de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en una concentración aproximada del 10% al 40% con respecto a la concentración inicial de cianuro. [19]

Figura 7. Porcentaje de oxidación CN^- vs tiempo en presencia de Cu^{2+} ,
Relación Molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$, 1:2

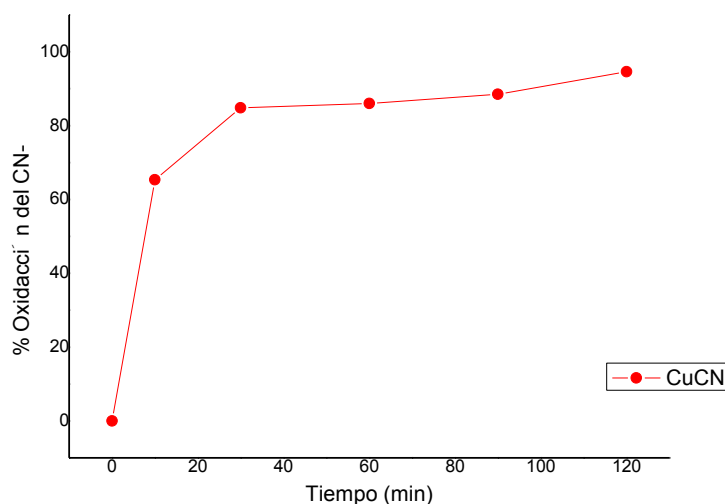


La figura 7 muestra los resultados del efecto de las relaciones molares $\text{CN}^- : \text{Cu}^{2+}$, manteniendo constante la relación molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$ en 1:2 en un intervalo de 120 minutos. En ella se puede observar que se logra un 80% de oxidación de cianuro en 10 minutos, alcanzando un 95 y un 98% en 30 minutos para las dos relaciones molares $\text{CN}^- : \text{Cu}^{2+}$ 1:0,2 y 1:0,4, respectivamente. Estos resultados muestran que relación molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$ de 1:2 favorece la cinética de la reacción de oxidación de cianuro libre en presencia de iones Cu^{2+} comparada con la relación molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$ de 1:1 los cuales son congruentes con los presentados por otros autores. [19]

En estudios anteriores, otros autores reportan que el uso teórico de Na_2SO_3 en el proceso es de 2,46 gramos de Na_2SO_3 por gramo de cianuro libre oxidado, pero

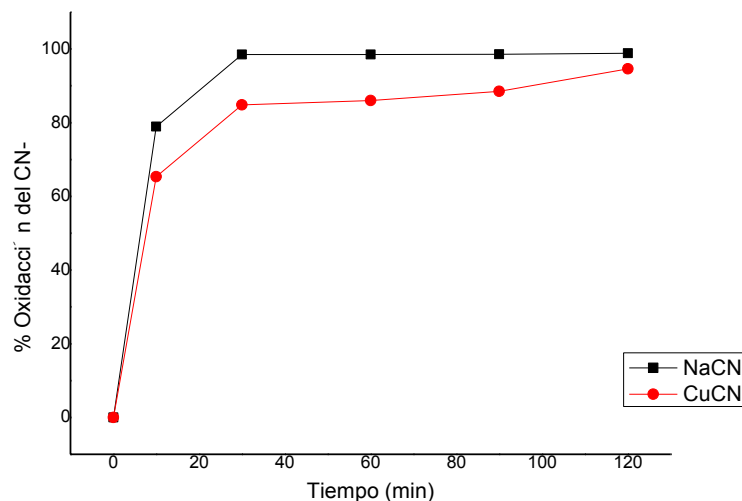
en la práctica el uso real fluctúa entre 3,0 y 5,0 gramos de Na_2SO_3 por gramo de cianuro libre, con tiempos de reacción entre 30 y 120 minutos. [20,9]

Figura 8. Porcentaje de oxidación CN^- vs tiempo, Relación Molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$, 1:2 usando como precursor CuCN



La figura 8 muestra los resultados del porcentaje de oxidación CN^- vs tiempo, relación molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$, 1:2 usando como precursor CuCN en un intervalo de 120 minutos. En ella se puede observar que se logra un 70% de oxidación de cianuro en 10 minutos, alcanzando un porcentaje máximo de oxidación de cianuro de 98%. Estos resultados muestran que relación molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$, 1:2 en ausencia de catalizador favorece la cinética de la reacción de oxidación de cianuro libre. Usando soluciones precursoras de cobre tal como cianuro de cobre se omite el uso de catalizador ya que este se encuentra de forma implícita dentro de la reacción. Cabe resaltar que los resultados obtenidos para esta solución presentan un aumento significativo en la oxidación de cianuro en 120 minutos de reacción.

Figura 9. Efectos de la Relación Molar de $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$ en el porcentaje de oxidación de cianuro libre, Relación Molar $\text{CN}^- : \text{SO}_3^{2-}$, 1:2, para sales precursoras de cianuro NaCN y CuCN

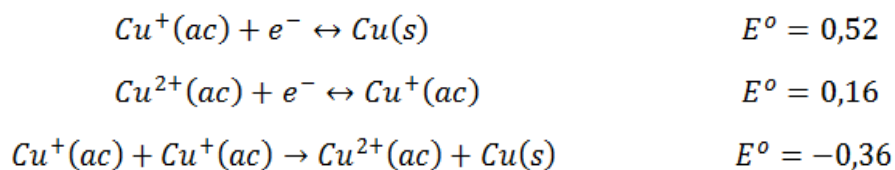


Fuente: Autores

La figura 9 muestra la comparación de las soluciones de sales precursoras de cianuro NaCN y CuCN durante 120 minutos de reacción; donde se observó que se presentan comportamientos similares para las dos soluciones. Los porcentajes de oxidación fueron del 96% y 98% en 120 minutos para NaCN y CuCN respectivamente. En la oxidación de cianuro en presencia de complejos de Cu^{2+} se omite el uso de catalizador ya que este se encuentra de forma implícita dentro de la reacción.

El cobre puede presentarse en los estados de oxidación Cu (I) y Cu (II), pero el cobre (I) se oxida fácilmente y solo es estable en forma de compuestos de coordinación o de compuestos muy insolubles, siendo Cu (II) el más común.

El catión Cu^+ , incoloro, no tiene existencia práctica en medio acuoso por su autooxidación. Esta reacción es termodinámicamente posible teniendo en cuenta las semireacciones de oxidación y reducción del Cu.



La literatura reporta que en soluciones de cianuro en las que exista cobre disuelto se puede reducir o eliminar la adición de Cu^{2+} como catalizador, para lo cual se argumenta que ocurre un proceso de autooxidación y cuando tiene lugar condiciona que la especie intermedia sea inestable, transformándose espontáneamente en grado de oxidación superior o inferior. [21]

Figura 10. Comparación de las soluciones de NaCN y CuCN (I)



a) Reacción después de 120 minutos NaCN: Na_2SO_3 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



b) Reacción después de 120 minutos CuCN: Na_2SO_3

La figura 10 muestra la comparación de coloración entre las soluciones de NaCN y CuCN (I) tras un lapso de 120 minutos de reacción en donde en (a) se empleó sulfito de sodio como agente oxidante en presencia de aire y como catalizador de cobre soluble sulfato de cobre pentahidratado (Relación molar $\text{CN}^- : \text{Cu}^{2+}$ 1:0,4), partiendo de los estudios realizados por otros autores, [21] en (b) se llevo a cabo la reacción entre cianuro de cobre y sulfito de sodio con una relación molar de CN^-

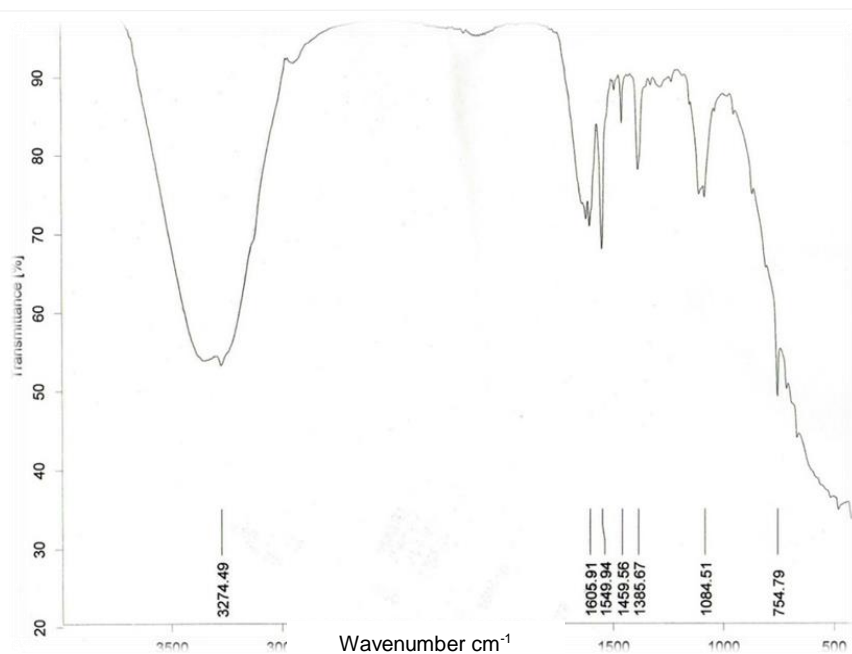
:SO₃²⁻ de 1:2 para a y b. Evidenciando la similitud en la coloración para las dos reacciones.

Este análisis se dio para corroborar que nuestros estudios fueran congruentes con los presentados por otros autores. Teniendo en cuenta la referencia 21 se puede explicar el comportamiento de la reacción de cianuro de cobre (I), en donde se presentó la formación de un precipitado de color azul similar al observado en la oxidación con sulfito de sodio donde se adicionó sulfato de cobre pentahidratado y cianuro de sodio en el mismo tiempo de reacción; el precipitado obtenido fue analizado por DRX.

3.3 PREPARACION DE UN DERIVADO DE LA QUINOZOLINADIONA PARA EVIDENCIAR LA PRESENCIA DEL ION CIANATO

3.3.1 Caracterización por Infrarrojo del producto de la reacción del ion cianato con el ácido 2-aminobenzoico

Figura 11. IR de la 2,4(1H, 3H)-quinozolinadiona

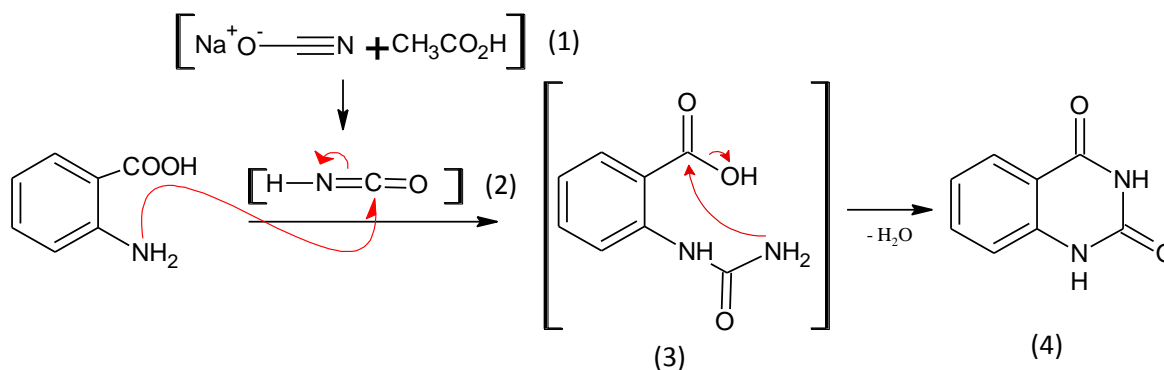


Fuente: Autores

La figura 11 corresponde al IR de la 2,4(1H, 3H)-quinoxolinadiona realizado al producto final de la síntesis para comprobar la formación del ion cianato. En donde a partir de la reacción de ion cianato con el ácido 2-aminobenzoico formó un precipitado blanco-verde el cual presentó bandas características en $3274,49\text{ cm}^{-1}$ del enlace N-H, en $1605,91\text{ cm}^{-1}$ vibraciones del enlace C=O, en $1549,94\text{ cm}^{-1}$ vibraciones del enlace C=C del anillo aromático, en $754,79\text{ cm}^{-1}$ vibraciones de los enlace C-H y N-H, $1459,94$ y $1385,67\text{ cm}^{-1}$ bandas originadas por las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-N el espectro se muestra en la figura 10. Al analizar la tarjeta de infrarrojo para este compuesto y compararla tenemos similitud en las bandas observadas para las cuales tenemos las siguientes bandas características en 3270 cm^{-1} del enlace N-H, en 1601 cm^{-1} vibraciones del enlace C=O, en 1550 cm^{-1} vibraciones del enlace C=C del anillo aromático, en 756 cm^{-1} vibraciones de los enlace C-H y N-H, 1460 y 1388 cm^{-1} bandas originadas por las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-N. Con lo cual se corrobora a través de la literatura que se presentó la formación del ion cianato evidenciada en la preparación y obtención del derivado de la quinoxalinadiona (2,4(1H, 3H)-quinoxolinadiona). [22]

El mecanismo de reacción propuesto se muestra en el figura 12.

Figura 12. Mecanismo de reacción de 2,4(1H, 3H)-quinoxolinadiona

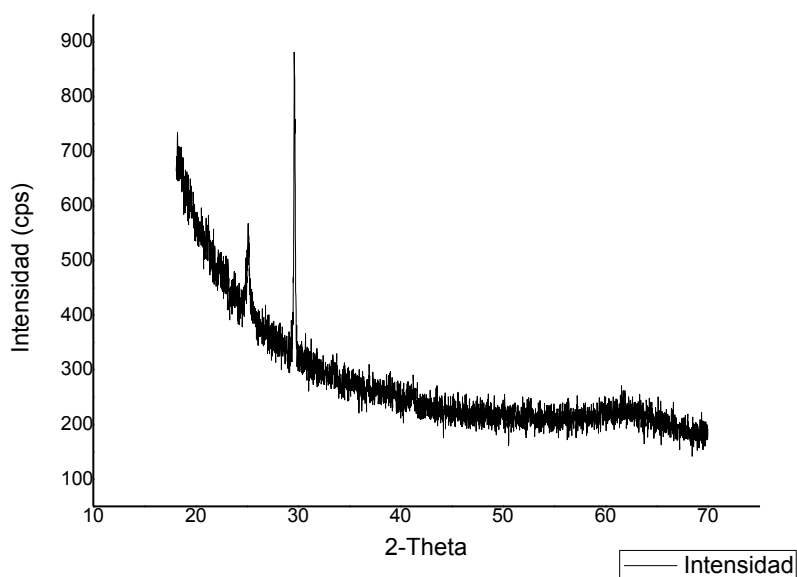


Fuente: Ref. 17

El ion cianato reacciona con el ácido acético (1) para formar el ácido ciánico (2), la amina del ácido 2-aminobenzoico realiza el ataque nucleofílico al carbono del ácido ciánico formando un intermediario (3) y finalmente la ciclación para formar el compuesto 2,4(1H, 3H)-quinoxalinediona (4).

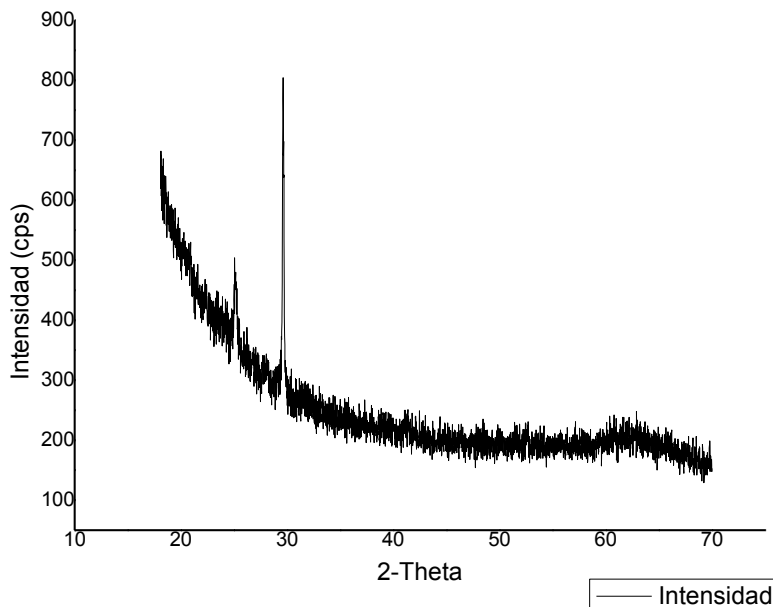
3.3.2. Caracterización por Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio

Figura 13. Perfil de Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio y cianuro de sodio.



Fuente: Autores

Figura 14. Perfil de Difracción de rayos-X del precipitado de la reacción con sulfito de sodio y cianuro de cobre (I).



La figura 13 y 14 muestran el perfil de DRX del precipitado que se formó durante la reacción de CN^- y SO_3^{2-} , usando cianuro de sodio y cianuro de cobre (I) respectivamente. El análisis reportó unas intensidades considerables para valores de 2-Theta de 28.2 y 30.67, siendo estas señales características de la presencia de sulfatos específicamente sulfato de sodio cuya sistema cristalino es ortorrómbico, grupo espacial: N° 63 y densidad (Dx): 2.696. Esta información fue corroborada en la base de datos PDF cuyo número de tarjeta es: 000-24-1132. (Ver anexo D).

Teniendo en cuenta la coloración verde pálido del precipitado se puede relacionar con la presencia de sulfato de sodio (color blanco) y sulfato de cobre color azul, cabe señalar que en el perfil de DRX no se evidencia una banda intensa de sulfato de cobre debido a que se obtuvo poco precipitado, con estos resultados y los reportados por otros autores es válido afirmar que en la reacción entre sulfito de sodio y cianuro de cobre (I) se lleva a cabo el proceso de dismutación ya que

presentan similitud en las señales que aun sin el uso de catalizador de cobre soluble como sulfato de cobre pentahidratado.

4. CONCLUSIONES

Los métodos de oxidación de cianuro libre por SO_3^{2-} / aire y clorinación alcalina empleados para este estudio nos permitieron concluir que:

La relación molar más adecuada para la oxidación de cianuro de libre con hipoclorito de sodio es 1:13,5.

La oxidación de cianuro en presencia de complejos de Cu^{2+} utilizando el método Inco alcanzó la mayor eficacia con la relación molar $\text{CN} : \text{SO}_3^{2-} : \text{Cu}^{2+}$ 1:2:0,4.

El precursor de CuCN es más eficiente en los procesos de oxidación de cianuro y no requiere la adición del catalizador de Cu^{2+} .

El método más eficiente en la oxidación de cianuro libre es la clorinación alcalina usando hipoclorito de sodio con respecto al método INCO empleando sulfito de sodio como predecesor del SO_2 , porque se logra un porcentaje de oxidación cianuro libre de 98% en un tiempo de 10 minutos.

5. RECOMENDACIONES

Existe una extensa variedad de métodos para oxidar cianuro libre que se han implementado como métodos convencionales, electroquímicos y fotoelectrocatalíticos dentro de estos encontramos: SO_2 /aire, clorinación alcalina, peróxido de hidrógeno, ácido caro, entre otros. Aunque la selección de estos métodos radica en su costo y en su eficiencia, sería de gran interés estudiar el efecto de los residuos de cada método.

Proponer un catalizador en oxidación de cianuro por hipoclorito de sodio que permita disminuir la relación molar entre CN^- : ClO^- .

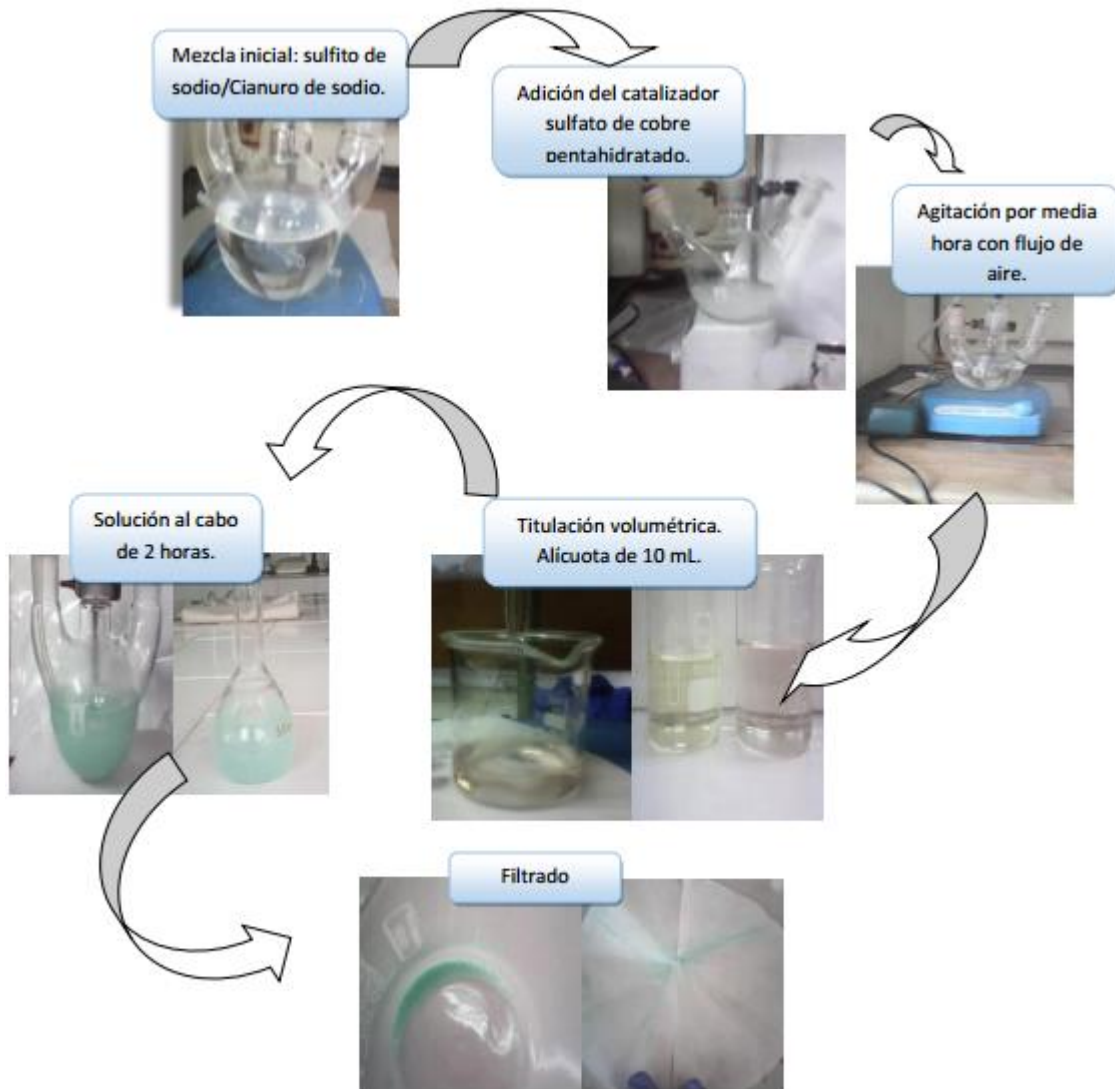
BIBLIOGRAFÍA

1. Colombia, Ministerio de Desarrollo Económico, "Lineamientos del Plan Estratégico del Sector de Agua Potable Y Saneamiento Básico" Min desarrollo, Marzo de 1996.
2. Colombia, Ministerio de Desarrollo Económico, "*Lineamientos del Plan Estratégico del Sector de Agua Potable Y Saneamiento Básico*" Min desarrollo, Marzo de 1996.
3. Botz, M.; Mudder T.I.; Akcil A.U; "Cyanide treatment: Physical, chemical and biological processes", *Developments in Mineral Processing*, Vol. 15, Chapter 28, 672-676 p. 2005.
4. Banco mundial 1989. "*Consideraciones ambientales de salud, ecología humana e proyecto de desarrollo económico*".
5. SEMINARIO-TALLER "*Pequeña minería aurífera: hacia un manejo ambiental de mercurio y cianuro*" (2004 JULIO 28-30 BUCARAMANGA); minas de oro - Colombia - congresos; minas de oro – california, Santander.
6. Avendaño, Rubén Darío, "La gestión en el sector de Agua Potable y Saneamiento en Latinoamérica: Lecciones para una reforma Institucional", Banco Mundial, mimeo, 1996.
7. Comisión de Regulación de Agua Potable Y Saneamiento Básico, "*Regulación de Agua Potable Y Saneamiento Básico*", Santafé de Bogotá, No.1 Vol. I, Marzo de 1995.
8. GHOSH,Rajat; THEIS, Thomas L.; SMITH, John R; WONG-CHONG, George M., "*Ambient Temperature Oxidation Technologies for Treatment of Cyanide*" ,Cheremisinoff, Paul N. ,*Pollution Engineering*,vol 22, septiembre ,394-400 p. 1990.
9. LIZCANO, L. Ricardo. "*Dstrucción de cianuros en efluentes de la industria minera mediante el empleo de reductores químicos*". Ciudad Industrial Tizayuca, MEXICO, 285-290 p. 2005.

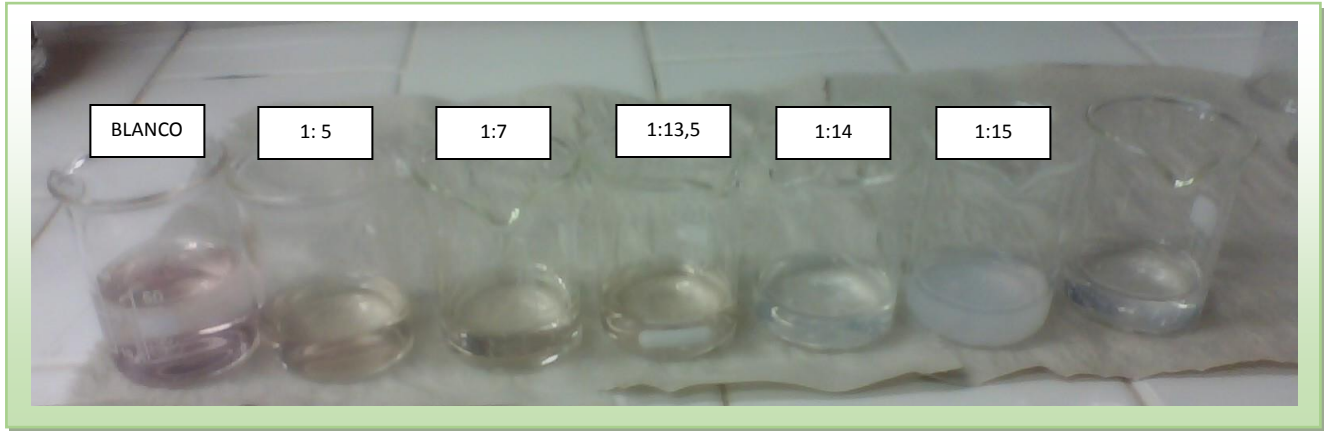
10. GAVIRIA, C. Ana; MEZA, Luis; Análisis De Alternativas Para La Degradación Del Cianuro En Efluentes Líquidos Y Sólidos Del Municipio De Segovia, Antioquia Y En La Planta De Beneficio De La Empresa Mineros Nacionales, Municipio De Marmato, Caldas, revista Dyna vol.73 no.149 Medellín Julio. 2006.
11. RODRIGUEZ, Roberto; GARCÍA C. , Angel, Los Residuos minerometalúrgicos en el medio ambiente. Ed. Planeta Tierra, 351 p.2012.
12. VANTE, Nicolás, Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones,.V.1Ed e-libro.net.2003.
13. VILLANUEVA R., M.; HERNÁNDEZ R., A.; CAVAZOS G., X. Oxidación fotocatalítica de cianuro en solución acuosa con óxidos semiconductores. Revista de la Facultad de Salud Pública y Nutrición.2004.
14. CHEN, J.; SPEAE, S. K.; HUDDLESTON, J. G.; ROGER, R. D., Green Chem. 1, 2005.
15. THERKELSEN, F.D.; HANSEN, A. L.; PEDERSEN, E.B.,etal. Org. Biomol Chem. 1. 2003.
16. HISANO, T. Org. Prep. Proced. Int. 5, 145-193p.1973 (Review).
17. SHARAFI-KOLKESHVANDI, M.; NIKPOUR, F., A facile and convenient for the one-pot synthesis of 2,4(1H,3H)-quinazolinediones. Chinese Chemical Letters ,V 23. 431-432 p.2012.
18. RODRIGUEZ, R.; GACIA, A.; Los residuos minera-metalúrgicos en el medio ambiente. Publicaciones del instituto geológico de España, Editorial Planeta, V 11. 345 p. 2006.
19. Proyecto EIA dela MInera Barrick Misquichilca S.A; Cap 34, 1-4 p, 2004.
20. LIZCANO, L. Ricardo. “*Destrucción de cianuros en efluentes de la industria minera mediante el empleo de reductores químicos*”. Ciudad Industrial Tizayuca, MEXICO, 285-290 p. 2005.
21. BURRIEL, M., F.; LUCENA, C., F.; ARRIBAS, J., S.; HERNANDEZ, M., J.; Química Analítica Cualitativa, editorial Paraninfo, Edición 18, 481 p. 2008.

ANEXOS

ANEXO A. PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN DEL CIANURO LIBRE CON SULFITO DE SODIO



ANEXO B. CAMBIO DE COLOR EN LA TITULACION CON RODAMINA EN LA MEZCLA HIPOCLORITO / CIANURO



ANEXO C: TARJETA PDF DE SULFATO DE SODIO

Card Information

Names: Sodium Sulfate
Formula: Na₂ S O₄
Na₂ O₄ S
PDF Number: 000-24-1132
Quality: star
Subfiles: inorganic CEM FOR NBS PHR

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic **Space Group:** Amam (no. 63)
a: 6.9666 **b:** 8.9511 **c:** 5.6109
Density (Dx): 2.696 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54056
Instrument(d): **Standard:** Ag
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown
l/lcor: 1.8

Comments and Additional Information

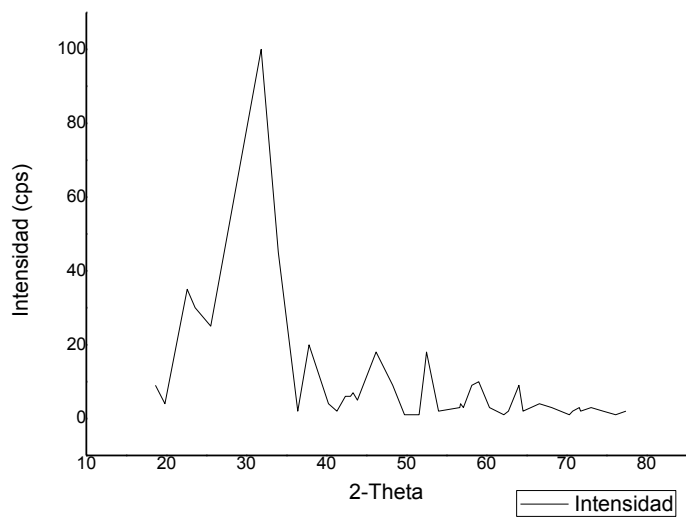
General: Color: Colorless. General Comments: This is form III.
Polymorphism/Phase Transition: "Na₂ S O₄" is reported to have five polymorphs. Sample Preparation: The sample was prepared by heating "Na₂ S O₄" at 700 C for one hour. The sample changes to "Na₂ S O₄", for V, if exposed to moist air. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Literature References

General: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25* 11 57 (1974)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



ANEXO D: IR 2,4(1H, 3H)-quinoxalinediona

