

ELIMINACIÓN DE CIANURO POR OXIDACIÓN CON OZONO - EXPERIENCIA DEL CINVESTAV -

Fabiola Nava-Alonso¹, Enrique Elorza-Rodríguez², Alejandro Uribe-Salas¹, Francisco Barriga-Ordóñez³

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

Carretera Saltillo-Monterrey km 13, Ramos Arizpe, Coahuila, México 25900

²Facultad de Minas Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México 36020

³Deacero S.A. de C.V. Carretera Saltillo-Monterrey km 7.5, Ramos Arizpe, Coahuila, México 25900

fabiola.nava@cinvestav.edu.mx

CYANIDE DESTRUCTION BY OZONE OXIDATION - CINVESTAV EXPERIENCE -

ABSTRACT

The treatment of effluents from the gold and silver cyanidation process is one of the main problems that the precious metals industry faces. These effluents contain variable quantities of free cyanide, weak complexed cyanide, strong complexed cyanide and thiocyanate. Different methods are used for the removal of cyanide, but most of the times the consumption of reagents raises the operating cost to unaffordable levels, and there exists as well the possible formation of residual by-products that are also toxic. Ozone is an alternative gas for oxidation of cyanide compounds that presents several advantages such as non-toxic byproducts, capable of being produced on-site, no raw-materials needed, among others; nevertheless, the lack of information on the reactions of these compounds with ozone has delayed its industrial application in the treatment of cyanidation effluents

This paper summarizes the research work developed at CINVESTAV in the last ten years to study the use of ozone to treat cyanidation effluents. Results are presented regarding the stoichiometry of free cyanide oxidation in synthetic solutions. The effect of the pH, the effect of temperature and that of copper presence on the cyanide oxidation were studied, as well as the continuous oxidation of cyanide in a column reactor.

RESUMEN

El tratamiento de los efluentes del proceso de cianuración para la extracción del oro y la plata es uno de los principales problemas que enfrenta la industria de los metales preciosos. Estos efluentes contienen cantidades variables de cianuro libre, complejos débiles y fuertes de cianuro y tiocianato. Existen diferentes métodos para eliminar el cianuro de estos efluentes, pero la mayoría de las veces el consumo de reactivos incrementa los costos de operación a niveles demasiado altos para tener un proceso rentable. Algunos de los métodos disponibles presentan el problema de producción de subproductos que son también tóxicos.

El ozono gas surge como una alternativa interesante para la oxidación de compuestos de cianuro que presentaría ventajas interesantes como la no generación de subproductos tóxicos, la producción in-situ del ozono, etc. A pesar de estas ventajas, no se tiene a la fecha ninguna aplicación industrial del ozono debido a la falta de información sobre el efecto de otras variables y especies en la oxidación de cianuro con ozono.

Este trabajo es un resumen de los resultados obtenidos en el Cinvestav en la última década sobre los diferentes aspectos estudiados de la oxidación de cianuro con ozono en soluciones sintéticas. Se presentan resultados de la estequiometría de la reacción, del efecto del pH, temperatura y presencia del cobre sobre la cinética de la reacción, así como resultados de la oxidación en continuo.

PALABRAS CLAVE: Ozono, Cianuro, Efluentes de cianuración.

INTRODUCCIÓN

Los efluentes del proceso de extracción del oro por cianuración no solo contienen cianuro libre sino que también contienen complejos solubles que el cianuro forma con diferentes metales. Estos complejos no poseen la misma estabilidad y por lo tanto su toxicidad y su facilidad de eliminación en cada uno de los casos no es la misma. Este hecho, aunado a la dificultad de análisis de cianuros, hace que el tratamiento de los efluentes del proceso de cianuración sea un proceso muy complejo y que las condiciones encontradas para tratar eficazmente un efluente no sean necesariamente las mismas que se podrían aplicar en otro efluente. Además de la composición de la solución, el proceso de tratamiento se ve afectado por el proceso de extracción de oro utilizado (carbón activado o precipitación con zinc, presencia de sólidos), por el volumen de la solución a tratar, por la ubicación de la planta (condiciones climáticas, restricciones gubernamentales), además de los medios financieros con que cuenta la planta.

Actualmente se dispone de varios métodos de tratamiento de efluentes de cianuración: cloración alcalina, oxidación con peróxido de hidrógeno, oxidación con mezclas SO_2 /aire, degradación natural, etc. Estos métodos son capaces de producir un efluente libre de cianuro pero

muy frecuentemente se presentan los siguientes problemas: costo del proceso demasiado elevado causado por los consumos elevados de reactivos, generación de subproductos tóxicos al medio ambiente o tiempos de tratamiento demasiado grandes.

La factibilidad técnica de oxidación del cianuro con ozono en soluciones sintéticas se ha demostrado desde 1959 (Khandelwal et al., 1959; Selm, 1959; Zeevalkink et al., 1980; Gurol et al., 1984). En efluentes industriales, se ha utilizado el ozono con éxito en efluentes de fotografía (Garrison et al., 1973) o de recubrimientos electrolíticos (Bollyky, 1973; Streebin et al., 1980). En el caso de efluentes del proceso de cianuración hay dos estudios (Mathieu, 1977; Rowley y Otto, 1980) que presentan resultados prometedores pero que no concluyen de manera definitiva la conveniencia de utilizar el ozono debido a falta de datos, principalmente sobre el efecto de las impurezas y del pH sobre la oxidación de cianuro. Estos autores sin embargo coinciden en afirmar que el ozono presentaría ventajas sobre los métodos existentes actualmente, sobre todo una mayor velocidad de oxidación, y la ausencia de formación de subproductos tóxicos. En este trabajo se presentan resultados obtenidos en laboratorio con soluciones sintéticas de cianuro.

MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS

El reactor utilizado fue una columna de burbujeo convencional fabricada en acrílico transparente, de 5.7 cm de diámetro y 2 m de altura provista de un burbujeador cilíndrico de acero inoxidable de 1.5 cm diámetro, 2.5 cm altura y 2 μm de diámetro de poro localizado en el fondo. Esta columna esta equipada en la parte inferior con un puerto de muestreo y con electrodos de potencial redox (ORP), de pH y de ozono disuelto. El pH se midió con un potenciómetro ORION 520 equipado con electrodo de Ag/AgCl, y el ORP con un potenciómetro ORION 720 y electrodo de disco de oro.

El ozono se produjo a partir de oxígeno grado industrial, por medio de un generador marca Pacific Ozone Technology, modelo L22, con una capacidad de producción máxima de ozono de 0.4 g O_3/min . La corriente de salida de gas de la columna se hizo pasar por un destructor de ozono Pacific Ozone Technology D412 antes de ser descargada a la atmósfera. Se cuenta con un analizador de ozono gas marca BMT modelo 963 (basado en luz ultravioleta) y un analizador de ozono disuelto Analytical Technology Inc. modelo A15/64, el cual está provisto de un electrodo de membrana que detecta el ozono disuelto. Los medidores de pH, ORP, ozono disuelto y ozono gas están conectados a una computadora por medio de una tarjeta de adquisición de datos, lo que permite seguir y registrar las lecturas de estas variables durante las pruebas. A intervalos de tiempo determinados, se tomaron muestras de solución para el análisis químico correspondiente. El análisis de cianuro se realizó por electrodo de ion específico (Standard Methods 4500-CN-F) y por titulación con nitrato de plata (Standard Methods 4500-CN-D). Los metales se analizaron por absorción atómica y el cianato por electrodo específico de amoniaco (Standard Methods 4500-CN-L) (American Public Health Association et al., 1989). El equipo experimental se muestra en la Figura 1.

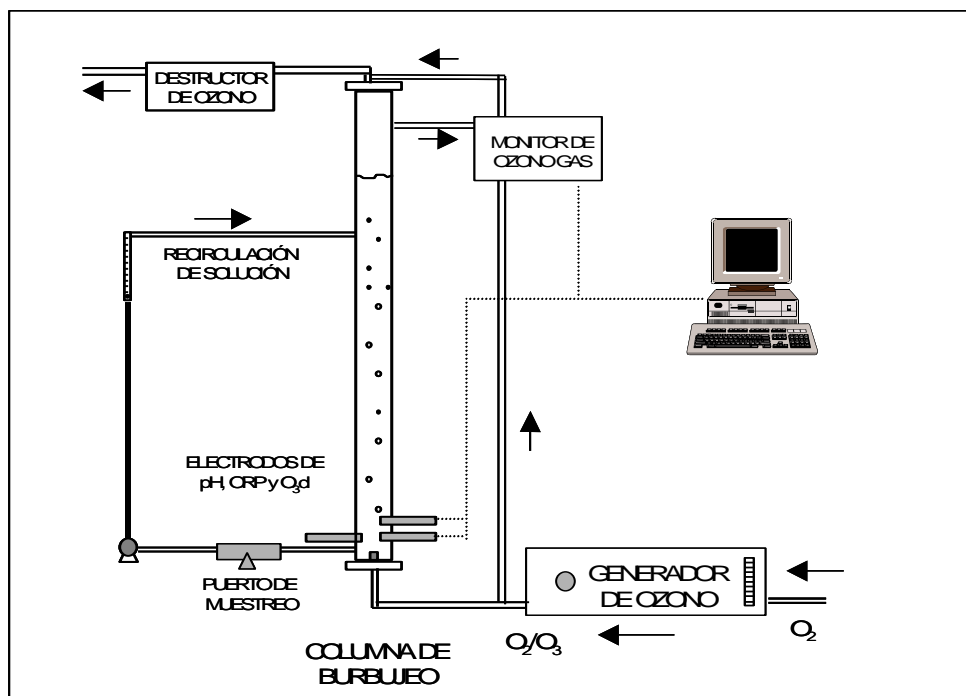


Figura 1.- Equipo experimental utilizado en la oxidación de cianuro con ozono.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.- Estequiometría de la reacción

Se llevaron a cabo diferentes pruebas con el objeto de obtener la estequiometría de la reacción de oxidación de cianuro con ozono. Todas ellas fueron con soluciones sintéticas de cianuro a pH alcalino (10.5 ± 0.5). Resultados de una prueba típica de oxidación de cianuro con ozono pueden verse en la Figura 2. Para esta prueba las condiciones de oxidación fueron: 1.5 litros de una solución sintética alcalina (pH 10.7) de 240 mg/L de cianuro libre la cual fue tratada con 5.19 L/min oxígeno conteniendo $10.5 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$ (velocidad de adición de ozono $0.04 \text{ g O}_3/\text{min}$). La prueba duró 20 minutos y en la figura se pueden ver los perfiles de pH, de potencial redox (ORP), de ozono disuelto (O_3d), ozono gas (O_3g) y cianuro libre en solución. Puede apreciarse que el cianuro es oxidado completamente por el ozono a una velocidad constante. Mientras existe cianuro en la solución, los perfiles de las otras variables no sufren ningún cambio importante. Cuando el cianuro es eliminado, el potencial redox de la solución, que se había mantenido en los valores negativos naturales de una solución de cianuro (reductora), sufre un cambio repentino en su pendiente alcanzando valores que pueden llegar hasta 1000 mV dependiendo del tiempo que se prolongue la adición de ozono. De la misma manera, el perfil de ozono en la fase gas sufre un incremento repentino al momento de agotarse el cianuro. En esta prueba no se detectó ozono disuelto en la solución en ningún momento. En las pruebas en las que la adición de ozono se hizo por más tiempo, se puede detectar ozono disuelto a tiempos posteriores a la desaparición completa del cianuro. El pH

de la solución se mantiene constante hasta la oxidación completa del cianuro, después de lo cual disminuye ligeramente.

Se hicieron cálculos de la cantidad de cianuro oxidada respecto a la cantidad de ozono alimentada. Dado que mientras hay cianuro en solución no se tiene ozono en la fase gas que sale de la columna ni ozono disuelto, podemos considerar que todo el ozono adicionado reacciona con el cianuro. Los cálculos realizados para la misma prueba de la Figura 2, se presentan en la Tabla I y sugieren una estequiometría de la reacción de 1 mol de cianuro oxidado por un mol de ozono para producir un mol de cianato según la Reacción (1). El análisis químico de cianato confirma la presencia de un mol de cianato por mol de cianuro oxidado. Cabe aclarar que estos cálculos se hicieron con diferentes pruebas y para diferentes condiciones de adición de ozono, repitiéndose en todos los casos la estequiometría obtenida de un mol de ozono por mol de cianuro. Si la adición de ozono se prolonga más allá de la oxidación completa de cianuro, el cianato producido es a su vez oxidado según la Reacción (2).

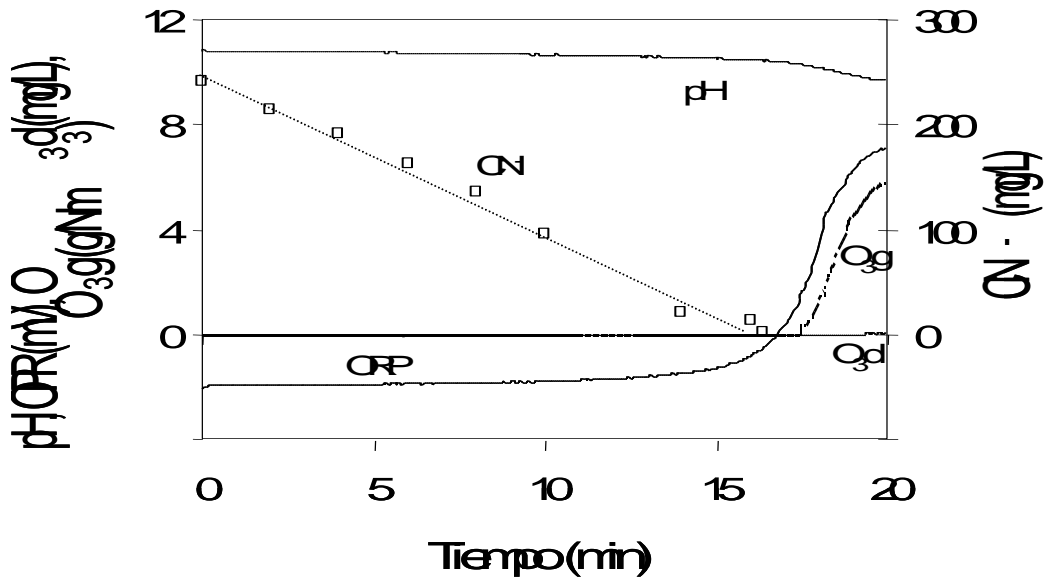
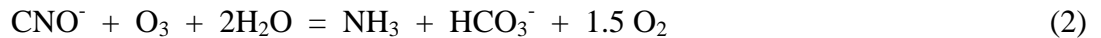


Figura 2.- Oxidación de 1.5 litros de solución de 240 mg/L de cianuro a pH = 10.7 con 5.19 L/min de oxígeno con 10.5 g O₃/Nm³. T = 25.4°C.

La forma recta que presenta el perfil de cianuro respecto al tiempo para todos los casos sugiere una reacción de orden cero respecto al cianuro, es decir, que la reacción es independiente de la cantidad de cianuro presente en la solución, y sugiere también que la velocidad de oxidación de cianuro será proporcional a la cantidad de ozono alimentado.

Tabla I.- Consumo de ozono y eliminación de cianuro para la prueba de la Figura 2.

Tiempo (s)	CN ⁻ (mg/L)	CN ⁻ tot. (mol)	CN ⁻ eliminado (mol)	O ₃ adicionado (g)	O ₃ consumido (mol)	mol O ₃ /mol CN ⁻
0	240	0.0138	0	0	0	-
120	213	0.0122	0.001557	0.08778	0.001827	1.17
240	191	0.0110	0.002826	0.1755	0.003657	1.29
360	162	0.00934	0.0045	0.2633	0.005486	1.21
480	136	0.00784	0.006	0.3511	0.007315	1.21
600	95.5	0.00550	0.00833	0.4389	0.009143	1.09
840	20.7	0.00119	0.01265	0.6144	0.012801	1.01
960	11.9	0.00068	0.01315	0.7022	0.01463	1.11
980	1.4	0.00008	0.0137	0.7168	0.01493	1.08



II.- Efecto del pH

Se realizaron pruebas de oxidación de cianuro con ozono a diferente pH de solución y a condiciones de ozonización constantes (flujo de gas = 1.5 L/min, velocidad de adición de ozono = 0.1 g O₃/min, concentración inicial de cianuro = 500 mg/L). La Figura 3 muestra los perfiles de cianuro libre obtenidos para estas pruebas. En estos resultados, puede apreciarse que únicamente en el caso de soluciones alcalinas (pH > 9) el cianuro se puede destruir completamente. Si el valor de pH es alcalino (9 - 12), la velocidad de oxidación del cianuro será la misma, sin embargo, a medida que el valor de pH se hace más ácido, la velocidad de oxidación se hace más lenta hasta llegar a ser casi despreciable para valores de pH = 2. Este comportamiento sugiere que el ácido cianhídrico que se forma por hidrólisis del cianuro a valores de pH menores a 9, no es oxidado por el ozono.

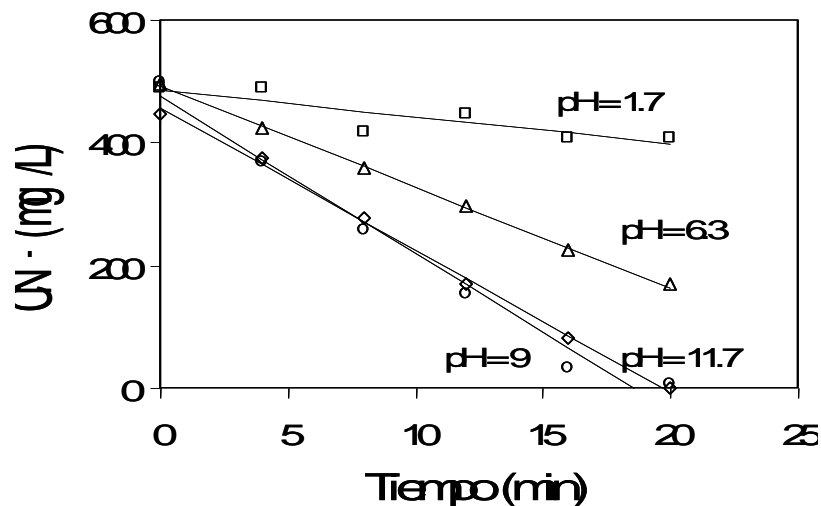


Figura 3.- Efecto del pH inicial de la solución en la oxidación de cianuro.

III.- Efecto de la temperatura

Dado que las condiciones climáticas (principalmente la temperatura) de las plantas de cianuración pueden variar considerablemente de un sitio a otro, es importante conocer el efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de cianuro con ozono. Para estudiar este efecto se realizaron tres pruebas a 15, 25 y 40°C para las mismas condiciones de ozonización (Flujo de gas = 1.3 L/min, velocidad de adición de ozono = 0.1 g O₃/min, pH = 10.5). La Figura 4 presenta los perfiles de cianuro para estas pruebas. Puede observarse que la velocidad de oxidación es prácticamente la misma para todas las temperaturas. A este respecto se puede decir que, si bien se sabe que la temperatura favorece la cinética de la reacción, sin embargo, la solubilidad del ozono disminuye con el aumento de la temperatura, siendo el efecto global despreciable. Cabe aclarar que en el caso de la oxidación de cianuro por el ozono, el proceso está limitado por la cantidad de ozono que se puede introducir al sistema (aproximadamente 10%_w máximo por características de los generadores), por lo que el efecto benéfico de la temperatura sobre la cinética de la reacción no puede ser apreciado en estos casos.

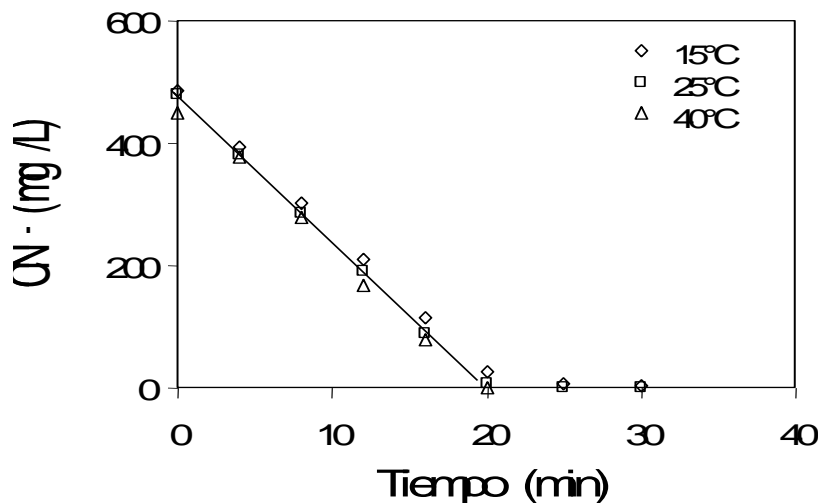


Figura 4.- Efecto de la temperatura de la solución en la oxidación de cianuro.

IV.- Efecto de la presencia de cobre en la solución

Se ha reportado que la presencia del cobre cataliza la oxidación de cianuro (Gurol et al., 1984), disminuyendo el consumo de ozono y el tiempo de reacción. Para corroborar este hecho se realizó una serie de pruebas de oxidación de una solución de 300 mg/L de cianuro con diferentes contenidos de cobre. Todas las pruebas se realizaron a las mismas condiciones de ozonización (flujo de gas = 3 L/min, concentración de ozono en el gas = 3%, velocidad de adición de ozono = 0.1 g O₃/min, pH = 11). El cobre se adicionó como sulfato cúprico grado reactivo. La Figura 5 muestra los

perfiles de cianuro obtenidos en estas pruebas, realizadas por R. Carrillo (Carrillo, 2000). Es importante mencionar que en esta gráfica se reporta el análisis de cianuro total, dado que debido a la presencia de cobre en solución, el cual forma complejos con el cianuro, los perfiles de desaparición de cianuro libre no nos daría una indicación de la velocidad de oxidación del cianuro. El cianuro total se reconstruyó numéricamente a partir del análisis de cianuro libre por electrodo y titulación, del análisis de cobre en solución y de la resolución de los equilibrios químicos de todas las especies cianuro-cobre que pueden formarse a determinado valor de pH (Lara-Banda, 1999).

Como lo muestra la Figura 5, cantidades menores de 80 mg/L de cobre no afectan la velocidad de oxidación del cianuro, la cual es similar a la obtenida en ausencia de cobre. A concentraciones de cobre mayores de 80 mg/L, la velocidad de oxidación de cianuro se incrementa. Este incremento en la velocidad de oxidación de cianuro se mantiene igual, sin importar el exceso de cobre adicionado a la solución.

La presencia de cobre en soluciones de cianuro provoca la formación de un complejo de cobre, el cual, para este pH y concentración de especies es el $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. De balances de masa se determina que el consumo de ozono para oxidar el complejo de cianuro-cobre disminuye a medida que aumenta el contenido de cobre hasta llegar a un valor mínimo. Este valor es de alrededor de 0.63 gramos de ozono por gramo de cianuro total, es decir, tres moles de ozono por dos moles del complejo, lo que sugiere la estequiometría siguiente:

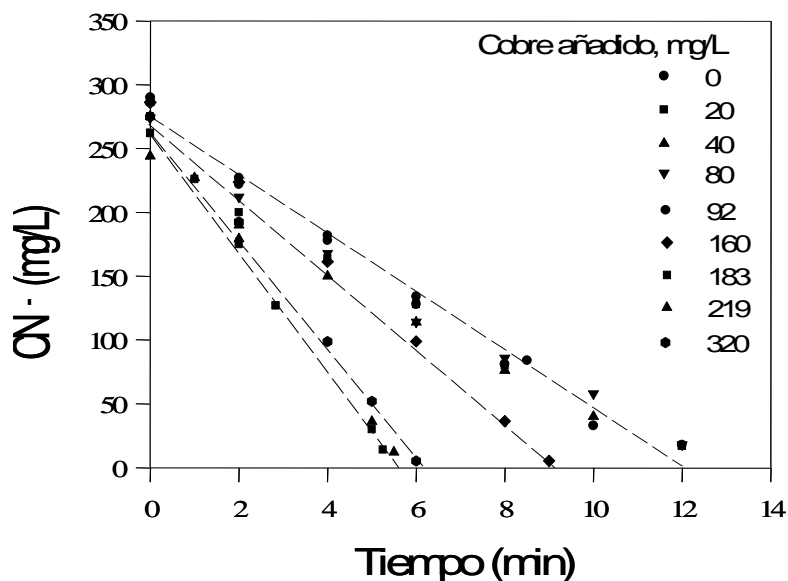
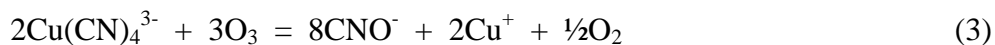


Figura 5.- Efecto del contenido de cobre en la oxidación de cianuro con ozono.

V.- Oxidación de cianuro con ozono en continuo.

a) Disponibilidad de ozono disuelto en soluciones alcalinas

Está reportado que el ozono se descompone en fase acuosa a una velocidad que depende de la temperatura, la composición de la solución, y, principalmente del pH de la solución. La descomposición del ozono se inicia por los iones hidroxilo de acuerdo a la Ecuación 4 (Lin y Nakajima, 2001):



El hecho de tener valores altos de pH (≈ 11) en una solución de cianuración implica una alta concentración de iones hidroxilo, por lo que es de esperarse que a un pH de 11 no se detecte ozono disuelto en la parte superior de la columna de burbujeo. Con el fin de evaluar la presencia de ozono disuelto a lo largo de la columna de burbujeo en la ausencia de cianuro, se realizaron algunas pruebas y se tomaron muestras, una vez que el estado estacionario fue alcanzado, para obtener el perfil de ozono disuelto sin reacción química.

La Figura 6 presenta la concentración de ozono disuelto a lo largo de la columna de burbujeo para tres diferentes concentraciones de ozono en el gas alimentado al reactor. Las condiciones de estos experimentos son: pH = 11, 24 °C, 200 cm de altura de columna, velocidad superficial del gas = 0.12 cm/s (flujo de aire/área transversal de la columna) y velocidad superficial del líquido = 1.32 cm/s). Puede observarse que al incrementar la concentración de ozono en el gas, la concentración de ozono disuelto se incrementa, asegurando que el ozono pueda reaccionar con el cianuro a todo lo largo de la columna siempre y cuando la concentración de ozono en el gas alimentado sea suficientemente grande. Hay que considerar además, que se ha reportado que la reacción entre el cianuro y el ozono es más rápida que la descomposición del ozono, y por lo tanto es posible pensar en utilizar la columna de burbujeo para oxidar al cianuro en los efluentes alcalinos de cianuración utilizando ozono.

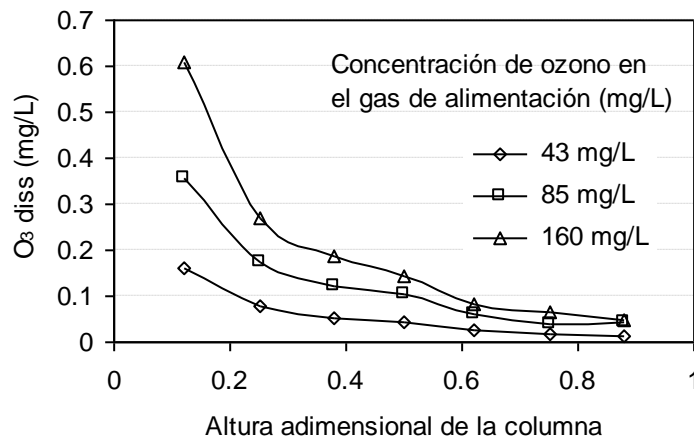


Figura 6.- Perfiles de ozono disuelto en la columna de burbujeo para diferentes concentraciones de ozono en el gas alimentado.

b) Oxidación de cianuro

Una vez demostrada la disponibilidad del ozono disuelto en toda la longitud de la columna, se hicieron pruebas de oxidación de cianuro en continuo para soluciones sintéticas con 40 mg/L de cianuro a pH = 11. La Figura 7 presenta: (a) la eficiencia de oxidación de cianuro y (b) los perfiles de ozono disuelto, ambos para diferentes relaciones molares de ozono alimentado a cianuro presente en el efluente. Las pruebas se realizaron a pH de 11 y temperatura de 21°C. La relación molar de alimentación ozono/cianuro (Y) se modificó variando las condiciones presentadas en la Tabla II.

Tabla II.- Condiciones experimentales para la oxidación en continuo de cianuro con ozono.

Prueba	Velocidad superficial del gas (cm/s)	Velocidad superficial del líquido (cm/s)	Concentración de ozono en el gas (mg/L)	Concentración de cianuro en la solución (mg/L)	Relación molar Y (mol O ₃ /mol CN)
1	0.2	0.2	75	40	1.00
2	0.2	0.7	156	40	0.69
3	0.2	0.3	101	42	0.20
4	0.6	0.2	64	40	2.30
5	0.6	0.7	41	40	0.49

Entre mayor es la adición específica de ozono alimentada al reactor (Y), mayor es la concentración de ozono disuelto disponible para oxidar al cianuro y por lo tanto, mayor es la eficiencia de oxidación de cianuro. Se tiene ozono disuelto en la solución únicamente cuando la concentración de cianuro es menor a 30 mg/L, que es, cuando la reacción química es la etapa que controla la cinética del proceso.

La eficiencia de oxidación depende principalmente de la adición específica de ozono (Y, moles de ozono alimentadas por mol de cianuro inicial presente). Conforme esta adición específica se incrementa, la eficiencia de oxidación de cianuro incrementa hasta alcanzar un valor de alrededor de 90%; incrementos mayores en la adición específica de ozono no tienen ningún efecto adicional sobre la eficiencia de oxidación. La razón de este comportamiento se debe al cambio en el orden de la reacción cianuro/ozono de cero a primer orden a bajas concentraciones de cianuro; el consumo de ozono se incrementa cuando la concentración de cianuro es baja.

El ozono es principalmente consumido por la reacción con el cianuro, sin embargo, para valores de adición específica de ozono superiores a 1.5, una fracción del ozono deja el reactor sin reaccionar, otra parte, se descompone dentro del reactor y la fracción restante reacciona con el cianato formado por la reacción con el cianuro según se indica en la Reacción 2.

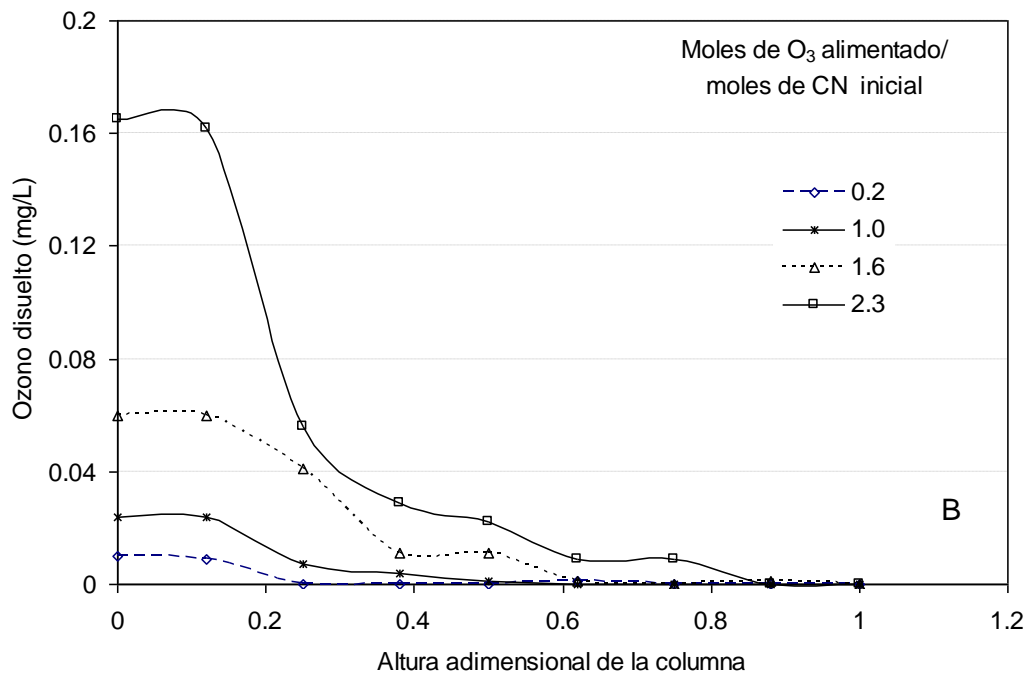
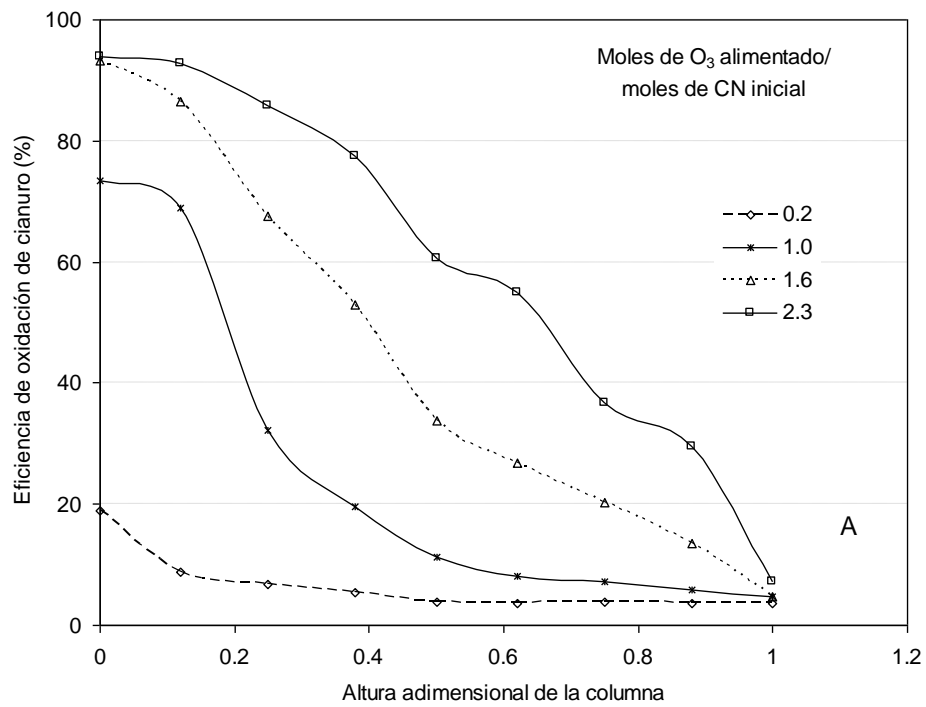


Figura 7. Eficiencia de oxidación y perfiles de ozono disuelto a diferentes adiciones molares ozono/cianuro alimentado, como una función de la altura de la columna.

CONCLUSIONES

- 1.- El cianuro es fácil y completamente oxidado por el ozono a temperatura ambiente. La reacción es de orden cero respecto al cianuro (independiente de la cantidad de cianuro) e indica una estequiometría de un mol de cianuro oxidado por un mol de ozono para producir un mol de cianato.
- 2.- Para soluciones sintéticas de cianuro, el cambio de pendiente en el perfil del potencial redox de la solución durante la prueba puede servir como indicativo del momento en que el cianuro se ha oxidado completamente. Esta medida es más rápida y sencilla que realizar análisis de cianuro.
- 3.- Para que el cianuro sea completamente oxidado por el ozono, el pH de la solución debe ser alcalino (> 9.3). Si la solución tiene un pH menor, el ozono no se oxidará completamente, o tomará tiempos demasiado largos, debido a que el cianuro se hidroliza a ácido cianhídrico, el cual no es oxidado por el ozono.
- 4.- La concentración de cianuro inicial en la solución, no afecta la velocidad de oxidación del cianuro, únicamente modificará el tiempo de tratamiento. La velocidad de oxidación será proporcional a la cantidad de ozono adicionada, la cual a su vez depende del flujo de gas empleado y la concentración de ozono en el gas.
- 5.- En el rango de temperaturas de 15 a 40°C, la velocidad de oxidación no se ve afectada por la temperatura.
- 6.- La presencia de cobre en cantidades mayores a 80 mg/L disminuye el consumo de ozono y los tiempos de tratamiento.
- 7.- Aún cuando el ozono se descompone en soluciones alcalinas, se demostró que en una columna de burbujeo de 2 m de altura se puede tener ozono disuelto disponible en todo lo largo de la columna si se adiciona la cantidad suficiente de ozono en el gas, y que pueden tenerse eficiencias de oxidación de cianuro en continuo superiores al 90 %.

El ozono surge como una opción interesante para el tratamiento de los efluentes de cianuración. Es necesario ahora hacer un estudio económico para compararlo con los procesos que más se utilizan actualmente (oxidación con peróxido de hidrógeno y con SO_2 /aire).

BIBLIOGRAFÍA

Bollyky, J.L., Enns, K. "Electrochemical Regeneration of Cyanide from Waste Thiocyanate for Cyanidation". CIM Bulletin. Vol. 77 (861) 87-93. 1984.

Carrillo Pedroza F.C., "Estudio Cinético de la Oxidación de Cianuro y Tiocianato con Ozono". Tesis Doctoral. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo. México 2000.

Garrison, R.L., Mauk, C.E., Prengle, H.W. "Advanced Ozone-Oxidation System for Complexed Cyanides". First International Symposium on Ozone. Waterbury, Connecticut, USA. International Ozone Institute. 551-577. 1973.

Gurol, M.D., Bremen, W.M., Holden, T.E. "Oxidation of Cyanides in Industrial Wastewater by Ozone". Conference on Cyanide and the Environment, Tucson, Arizona, USA. Colorado State University. 341-346. 1984.

Khandelwal, K.K., Barduhn, A.J., Grove, C.S. "Kinetics of Ozonation of Cyanides". Ozone Chemistry and Technology. Washington D.C., American Chemical Society. Vol. 21. 78-86. 1959.

Lara-Banda, M. de R. "Estudio Experimental y Termodinámico de la Precipitación de Cobre en los Efluentes de Cianuración". Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo. 1999.

Lin, J., Nakajima, T. "An AM Study of decomposition of aqueous ozone". Proceedings of the 15th International Ozone World Congress. London, U.K. 2001.

Mathieu, G.I., "Ozonation for Destruction of Cyanide in Canadian Gold Mill Effluents -A Preliminary Evaluation". CANMET Energy, Mines and Resources. Ottawa, Canada. 1977.

Rowley, W.J., Otto, F.D. "Ozonation of Cyanide with Emphasis on Gold Mill Wastewaters". Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 58, 646-653. 1980.

Selm, R.P. "Ozone Oxidation of Aqueous Cyanide Waste. Solutions in Stirred Batch Reactors and Packed Towers". Ozone Chemistry and Technology. Vol. 21, 66-77. 1959.

"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. 1989.

Streebin, L.E., Schornick, H.M., Wachinski, A.M. "Ozone Oxidation of Concentrated Cyanide Wastewater from Electroplating Operations". Proceedings of the 35th Industrial Waste Conference. Purdue University. Lafayette, Indiana. Ann Arbor Science. 1980.

Zeevalkink, J.A., Visser, D.C., Arnoldy, P., Boelhouwer, C. "Mechanism and Kinetics of Cyanide Ozonation in Water". Water Research. Vol. 14. 1375-1385. 1980.