

## Permanganato potásico: un potente y versátil oxidante

J.M. Medialdea, C. Arnáiz y E. Díaz  
Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Universitaria de Sevilla

### 1. Introducción

Los tratamientos químicos de aguas incluyen toda una serie de procesos en los que la eliminación de los contaminantes de las mismas se lleva a cabo por medio de su oxidación. En otras palabras, se trata de procedimientos de depuración no biológicos en los que, en última instancia, el agente depurador es el oxígeno [1]. Con la aplicación de estos métodos, la destrucción de los compuestos contaminantes puede ser parcial, siendo transformados en intermedios menos peligrosos o del todo inocuos [2], o bien total, llegándose hasta la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dependiendo de la forma en la que intervenga el oxígeno durante el proceso, estos métodos pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

- Procesos de oxidación avanzada, que incluyen aquellos que operan a temperatura ambiente generando radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) altamente reactivos (v. gr., ozonización, peróxido de hidrógeno, combinaciones de ambos, etc.) y procesos en los que la oxidación discurre a altas presiones y temperaturas (oxidación húmeda).

- Procesos de oxidación química, que incluyen a todos aquellos que no pertenecen al grupo anterior y que tampoco conllevan oxidaciones de tipo electrolítico o biológico. En estos procesos, el oxígeno se halla “empaquetado” con algún agente químico en elevado estado de oxidación y altamente reactivo (v. gr., permanganato potásico).

Los procesos de oxidación avanzada son efectivos pero costosos, lo que hace que su empleo no pase de ser meramente experimental en la mayoría de los casos. Por el contrario, los procesos de oxidación química, cuya operación es sensiblemente más sencilla, podrían constituir una herramienta adecuada para su uso industrial, como tratamiento unitario o como complemento a la degradación biológica de efluentes.

La oxidación química debe ser explorada todavía más en cuanto a su viabilidad en el tratamiento de residuos. Es necesario evaluar, fundamentalmente en términos económicos, la eficacia comparativa de los diferentes agentes oxidantes disponibles, a fin de encontrar la mejor solución para cada caso. Una posibilidad real consiste en profundizar en el conocimiento de aquellos oxidantes químicos cuyos costes de producción y distribución se encuentren bien establecidos. A la hora de implantar dichas tecnologías en el mercado, esta ventaja es evidente, restando tan sólo optimizar su eficacia a nivel técnico. Este es el caso del permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), compuesto comercializado en España por la empresa Carus Nalon, S. L., de Trubia, Oviedo.

El permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) es un potente oxidante químico, cuyo uso generalizado se estableció a comienzos de los años sesenta, sobre todo en los Estados Unidos, y esencialmente en la potabilización de agua [3-7]. En la actualidad, su empleo se ha popularizado en España y en el resto de Europa, donde se está

*Existe en la actualidad una gran variedad de tratamientos químicos y biológicos que pueden aplicarse a la mejora de la calidad de las aguas, cada uno de ellos con limitaciones relativas a su grado de aplicabilidad, eficacia y costes.*

*Los tratamientos químicos son apropiados cuando el agua contiene compuestos recalcitrantes a la biodegradación, y tóxicos o inhibidores del cultivo biológico.*

*Los procesos de oxidación avanzada son efectivos, pero su coste hace que su utilización no parezca sino meramente experimental en la mayoría de los casos. Por el contrario, los procesos de oxidación química, cuya operación es sensiblemente más sencilla, podrían considerarse una herramienta adecuada para su uso industrial.*

*En el presente artículo se describen las propiedades del permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) como agente oxidante y se recoge un amplio abanico de aplicaciones, centrado sobre todo en la eliminación de materia orgánica y de metales pesados en solución.*

evaluando su aplicación a gran escala en base a esa fuerte acción oxidante [8-10].

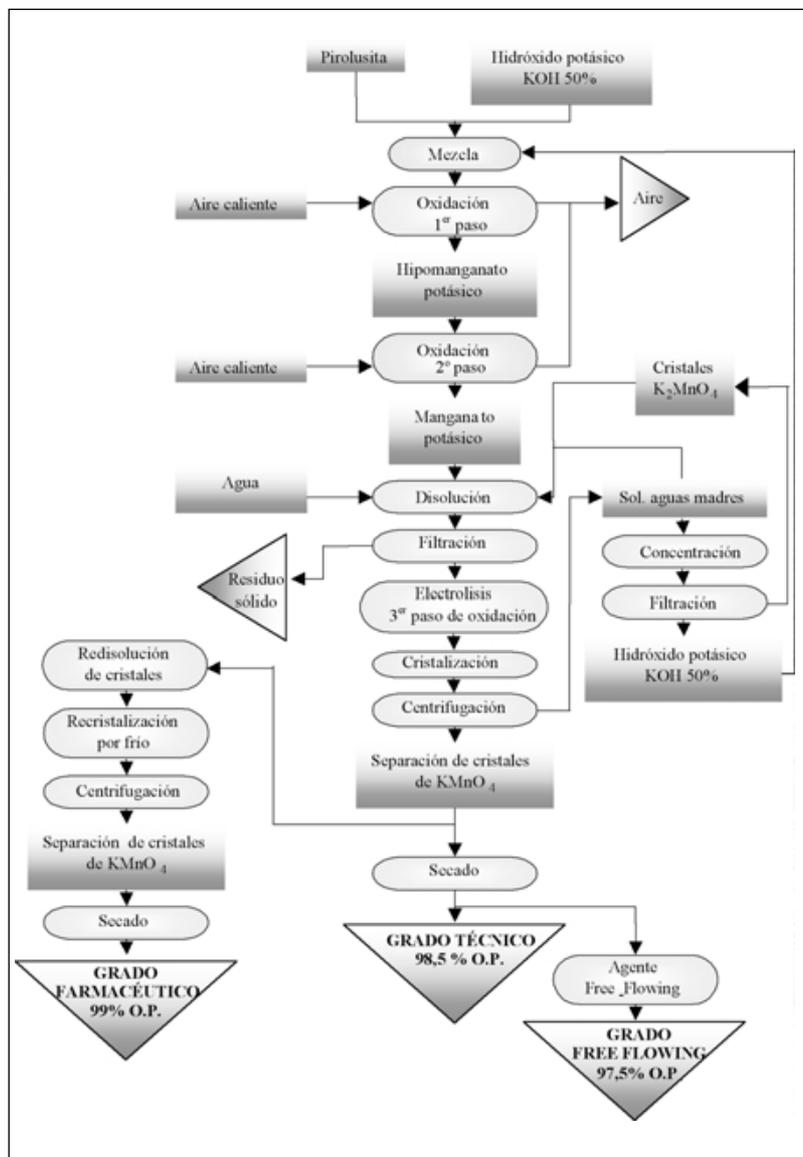
En términos generales, el permanganato potásico se fabrica mediante un proceso en varias etapas en el que se mezclan dos materias primas de uso común en las industrias química, metalúrgica y cerámica: dióxido de manganeso,  $MnO_2$ , que se encuentra en la naturaleza como mineral pirolusita, e hidróxido potásico, KOH. A esta mezcla se adiciona oxígeno puro o aire, y también una considerable cantidad de energía en forma de calor y de electricidad (Fig. 1). Cuando el permanganato potásico formado reacciona, es esta energía almacenada la que impulsa al oxígeno a romper otras moléculas, quedando el potasio disuelto en la solución junto a los iones  $Mn^{2+}$ , o en compañía de un precipitado naciente de dióxido de manganeso.

La versatilidad del permanganato potásico deriva básicamente de su acción oxidante, poderosa pero fácilmente controlable, así como de las propiedades del dióxido de manganeso o del ion  $Mn^{2+}$  que se forman en las correspondientes reacciones de oxidación-reducción [11,12].

Por su acción oxidante, el permanganato potásico actúa como biocida de la microfauna y de la microflora contenidas en las aguas (algas, hongos, bacterias), como destructor de la materia orgánica disuelta o en suspensión, como eliminador de malos olores y como agente de precipitación de metales pesados al oxidarlos a estados superiores de valencia en los que son insolubles (Fe, Mn y otros) [8, 13-17].

En su forma comercial, el permanganato potásico se suministra en bidones metálicos de diversa capacidad, en forma de cristales finos que no se apelmazan. Su empleo constituye una forma sencilla de aportar oxígeno a cualquier punto de un sistema de depuración, bien sea en forma sólida mediante un dosificador gravimétrico, o en disolución acuosa por medio de una bomba volumétrica. Una solución de permanganato potásico presenta

Figura 1. Diagrama de producción de permanganato potásico (por cortesía de Carus Nalón, S.L.)



un característico color púrpura que desaparece cuando tiene lugar la reacción de oxidación [15].

## 2. Características físicas y químicas del permanganato potásico

El permanganato potásico es un sólido cristalino, estable, bastante soluble en agua ( $62,8 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ , Tabla I), con una absorbancia característica a  $525,3 \text{ nm}$ , densidad de  $2,703 \text{ g L}^{-1}$  y propiedades oxidantes muy fuertes debido a la presencia de cuatro átomos de oxígeno en su molécula [10,18].

El  $KMnO_4$  también puede solubilizarse en ciertos disolventes or-

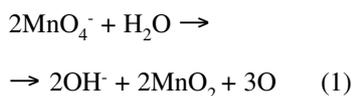
gánicos, tales como la acetona, acetonitrilo, benzonitrilo, piridina, ácido acético glacial y ácido trifluoroacético, entre otros, pero las soluciones resultantes presentan poca estabilidad debido al ataque del ion permanganato sobre las moléculas del disolvente [11].

El permanganato potásico es uno de los oxidantes más versátiles conocidos. Dependiendo de los requerimientos de cada sustrato, el  $KMnO_4$  oxida de forma natural compuestos orgánicos e inorgánicos en condiciones de acidez, alcalinidad o a pH neutro, en soluciones acuosas o en ausencia de agua. Esta destacable flexibilidad del oxidante se debe a su capacidad para actuar a través de diferentes rutas de reacción y a la baja ental-

pía de activación que exhibe, del orden de 21.000 a 42.000 J mol<sup>-1</sup> (5-10 kcal mol<sup>-1</sup>), factores éstos que se unen a los elevados potenciales redox en cualquiera de los estados de reducción del ion permanganato [19-21].

El efecto del pH en la oxidación por permanganato potásico se manifiesta usualmente por medio de un cambio en el producto de reducción obtenido del mismo. Salvo en condiciones de aplicación muy extremas, por ejemplo, con una acidez elevada que causa la conversión del ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en la molécula HMnO<sub>4</sub> mucho más reactiva, es la reactividad del propio permanganato la que se ve significativamente influenciada por la concentración de iones hidrógeno [11].

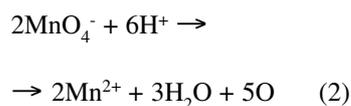
La mayoría de las oxidaciones en aguas residuales con permanganato potásico discurre bajo condiciones alcalinas, neutras o moderadamente ácidas. La siguiente semi-reacción redox ha sido utilizada con frecuencia para ilustrar la acción del ion permanganato bajo estas condiciones [18]:



El oxígeno es donado directamente al sustrato y el permanganato se reduce a dióxido de manganeso, un precipitado marrón, insoluble a pH entre 2 y 11, biológicamente inerte, con alta capacidad de adsorción, y que puede ser fácilmente retirado por sedimentación o filtración [22, 23].

La oxidación con permanganato potásico bajo condiciones ácidas se aplica a un número muy limitado de moléculas orgánicas, dado que

sólo unos pocos compuestos pueden reducir el MnO<sub>2</sub> hasta Mn<sup>2+</sup>, siendo la semi-reacción siguiente la que expresa este proceso [19]:



Consiguientemente, en la mayoría de las oxidaciones de moléculas orgánicas con KMnO<sub>4</sub>, el ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> no es reducido más allá del estado de Mn<sup>4+</sup>.

La especificidad de las oxidaciones con permanganato potásico puede ser potenciada manteniendo un estricto control del pH, el cual se puede lograr, por ejemplo, mediante la adición de algún tampón, como puede ser el sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>) [11].

### 3. Aplicaciones del permanganato potásico

Los usos del permanganato potásico se basan, como ya se ha indicado, en la reactividad mostrada por el oxígeno contenido en la molécula del compuesto (KMnO<sub>4</sub>), el cual es capaz de producir de forma efectiva la degradación oxidativa de multitud de compuestos orgánicos y de oxidar otras sustancias de naturaleza inorgánica [11, 18, 24].

Muchos de estos usos ya eran conocidos a mediados del siglo XIX, aunque no se dispuso de métodos adecuados para la aplicación del compuesto a nivel comercial hasta algo más tarde. Así, las cualidades del permanganato potásico en la depuración de aguas para procedimientos de laboratorio estaban ampliamente aceptadas en 1859 [7].

Las propiedades bactericidas del compuesto fueron descubiertas aproximadamente por la misma fecha, dando origen este hallazgo al primer producto comercial de KMnO<sub>4</sub>, lanzado por el industrial británico H.B. Condy, en 1862. Durante los años siguientes, el compuesto se hizo muy popular como desinfectante y en la eliminación de olores, extendiéndose su uso por to-

da Europa en medicina y veterinaria. El KMnO<sub>4</sub> jugó un papel muy importante como desinfectante en las epidemias de cólera que asolaron algunos países europeos a finales de la década de 1880 [24].

Hacia 1867, el KMnO<sub>4</sub> comenzó a ser usado en la industria textil, particularmente en el proceso de blanqueamiento de las fibras. Algo más tarde, en 1870, se utilizó por vez primera en el campo de la oxidación de compuestos orgánicos; al principio, en la determinación de la estructura molecular de compuestos desconocidos, y más tarde, en procesos de síntesis. Entre ellos, cabe destacar como más importante, su aplicación en la obtención de sacarina, el primer edulcorante artificial, cuya fabricación comenzó en 1878. Todavía en 1960, un tercio de la producción mundial de permanganato potásico era utilizado en la obtención de esta sustancia, aunque actualmente esta aplicación es mucho menos importante [11, 24].

Durante los siguientes 50 años, el uso comercial del permanganato potásico fue en aumento, destacando su aceptación en el campo de la síntesis de productos farmacéuticos. Sin embargo, habría que esperar hasta la década de los años 60 del siglo pasado para asistir a un uso verdaderamente generalizado del mismo [3-6], debido fundamentalmente a la eficacia de sus aplicaciones en diversos campos relacionados con la mejora de la calidad medioambiental (v. gr., tratamiento de aguas potables y residuales, eliminación de olores, etc.).

La Tabla II recoge las principales aplicaciones del KMnO<sub>4</sub>. De entre ellas, destacan por su importancia, las relacionadas con la mejora de la calidad de las aguas, tales como la eliminación de materia orgánica y de metales pesados en disolución.

#### 3.1. Eliminación de materia orgánica con permanganato potásico

Una de las aplicaciones más importantes del permanganato potási-

Tabla I. Solubilidad del permanganato potásico en agua

Temperatura/°C	g KMnO <sub>4</sub> /100 g H <sub>2</sub> O
10	2,83
15	5,40
20	6,28
65	25,00

**Tabla II. Principales aplicaciones comerciales del permanganato potásico**

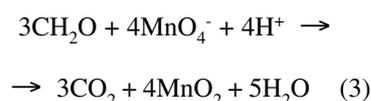
Categorías generales de uso*	Aplicaciones específicas	Referencias
<b>Manufactura química</b>		
<i>Síntesis orgánica</i>	Importante oxidante industrial en la fabricación de intermediarios químicos y farmacológicos; también usado como catalizador, por ejemplo en la producción de ácidos grasos a partir de parafina	[25-35]
<i>Fabricación de productos inorgánicos</i>	Obtención de Purafil®, material para electrodos	[36-38]
<b>Medio ambiente</b>		
<i>Aguas</i>	<p>Potable: eliminación de Fe-Mn, control de olores y sabores, prevención de la formación de trihalometanos</p> <p>Residuales urbanas e industriales: eliminación de fenoles y otros contaminantes orgánicos; eliminación de ácidos procedentes de drenajes de minas</p> <p>Naturales contaminadas: eliminación de metales pesados solubles en aguas naturales contaminadas; como algicida y bactericida</p>	[3,4,7,10,16,17,39-41]  [18,42-47]  [48-53]
<i>Aire</i>	Efluentes industriales: eliminación de sustancias causantes de mal olor en instalaciones industriales, plantas de depuración de aguas residuales, de procesamiento de alimentos, etc.	[15,54-61]
<i>Suelo</i>	Eliminación de compuestos orgánicos	[62-64]
<b>Tratamiento de superficies metálicas</b>	Eliminación de incrustaciones en superficies de acero; limpieza de tuberías	[60,65-68]
<b>Usos hidrometalúrgicos</b>	Purificación de soluciones de sulfato de cinc en el proceso de recubrimiento electrolítico de cinc; eliminación de Fe-Mn de soluciones de ZnCl <sub>2</sub> ; eliminación de cianuros en procesos de recubrimientos y acabados metálicos	[69-71]
<b>Miscelánea</b>	Tratamiento de fibras textiles; en piscifactorías para reponer los niveles de O <sub>2</sub> disuelto en agua, controlar parásitos de peces, eliminar compuestos orgánicos venenosos, etc.; en laboratorios de análisis químicos; en agricultura	[72-81]

(\*Las categorías de uso citadas no hacen referencia necesariamente a sectores industriales concretos.

co, pero también una de las más necesitadas de investigación, es la eliminación de compuestos orgánicos presentes en aguas potables, residuales y naturales contaminadas.

Entre estos compuestos susceptibles de oxidación por KMnO<sub>4</sub> se encuentran ácidos orgánicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, fenoles, cresoles, y toda una amplia gama de compuestos nitrogenados y de naturaleza aromática [18, 42-46, 52, 82].

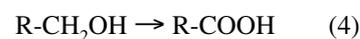
En teoría, la oxidación de moléculas orgánicas con KMnO<sub>4</sub> se realiza con mayor rapidez en soluciones alcalinas que en medio ácido, aunque el producto es capaz de actuar en un amplio rango de pH (ecuación [1]). El proceso podría ilustrarse como sigue [40]:



donde CH<sub>2</sub>O representa una molécula de materia orgánica.

Es obvio que las dosis de permanganato potásico utilizadas en cada caso varían en la práctica en función de la estructura y tamaño molecular de los compuestos orgánicos presentes en el agua [10].

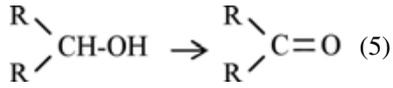
La oxidación parcial de alcoholes primarios hasta aldehídos usando permanganato potásico es poco significativa, dado que la mayoría de los aldehídos formados no suelen ser estables al exceso de permanganato. Resulta mucho más común la conversión de los alcoholes en ácidos carboxílicos [83]:



reacción general en la que R representa a un radical cualquiera dentro de una amplia variedad de radicales alifáticos o aromáticos.

Se han conseguido buenos rendimientos en la obtención de los ácidos carboxílicos 3-etilheptanóico, 3,3-dimetilpentanóico, hexadecanóico y dodecanóico, por oxidación de sus correspondientes alcoholes con permanganato potásico [21].

La oxidación de alcoholes secundarios con  $\text{KMnO}_4$  origina cetonas de acuerdo con la reacción general [84]:

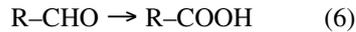


donde los radicales R pueden ser, igualmente, muy variados o distintos, y donde al igual que con los alcoholes primarios, la oxidación puede transcurrir más allá de la etapa cetónica, con rupturas de enlaces carbono-carbono.

La estructura del compuesto a oxidar y el estado final que se desea son los factores que determinan la temperatura y el pH a elegir para el desarrollo del proceso. Así, por ejemplo, en medio ácido, la oxidación del ácido mandélico ( $\text{H}_5\text{C}_6 - \text{CH}_2\text{O}-\text{COOH}$ ) da lugar a ácido fenilglioxílico ( $\text{H}_5\text{C}_6 - \text{CO}-\text{COOH}$ ), y éste, mediante decarboxilación, ben-

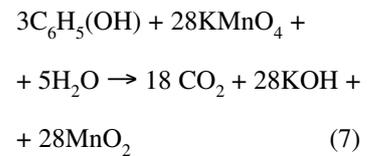
zaldehído ( $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CHO}$ ). Finalmente, el benzaldehído es oxidado a ácido benzoico ( $\text{H}_5\text{C}_6-\text{COOH}$ ). Por el contrario, en solución alcalina el ácido fenilglioxílico es estable y puede ser aislado, no desarrollándose la reacción de oxidación completa [84].

Tal y como se deduce de lo anterior, la reacción de los aldehídos con el permanganato potásico lleva a la obtención de ácidos carboxílicos:



reacción que puede desarrollarse indistintamente con aldehídos alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos [85]. Esta reacción resulta de gran importancia en la eliminación de ácidos fenólicos, compuestos muy tóxicos, presentes en muchas de las aguas residuales procedentes de la industria agrícola [86], y cuya oxidación parcial da lugar a aldehídos aromáticos que pueden exhibir tanta toxicidad como los ácidos fenólicos originales.

El permanganato potásico también ha sido utilizado con frecuencia en la oxidación de compuestos fenólicos [46], siendo considerado como uno de los oxidantes habituales del fenol [87]. En la oxidación de fenol, Spicher y Skrinde [42] proponen que el mecanismo de reacción implica primero la producción de quinona, a continuación la ruptura del anillo y, finalmente, la oxidación de los fragmentos del mismo si hay suficiente cantidad de oxidante. La reacción, una vez finalizada completamente, sería la siguiente:



Durante la reacción, el  $\text{KMnO}_4$  es reducido a dióxido de manganeso, el cual actúa como coagulante ayudando a sedimentar otros materiales presentes en el agua. Este subproducto puede ser fácilmente

eliminado posteriormente por filtración [46].

Cuando el fenol (o compuestos fenólicos) está presente en cantidades trazas, la rentabilidad parece favorable para la oxidación química con permanganato potásico, pudiendo ser lograda la eliminación de 1 mg L<sup>-1</sup> de fenol con la adición de 6 a 7 mg L<sup>-1</sup> de KMnO<sub>4</sub> [46].

Sin embargo, a concentraciones medianas o elevadas de fenol, la reacción anterior puede detenerse en la etapa de formación de quinona, produciéndose una acumulación de este compuesto, el cual es considerado más tóxico que el propio fenol [87]. Por ello, actualmente esta aplicación del permanganato potásico sigue sin estar suficientemente contrastada para su implantación a nivel industrial.

### 3.2. Eliminación de metales en solución con permanganato potásico

En relación a la eliminación de metales disueltos, la aplicación del KMnO<sub>4</sub> que aparece más ilustrada en la bibliografía es la reducción de los niveles de manganeso soluble en aguas destinadas al consumo humano [3, 4, 7, 10, 40, 88].

La eliminación de Mn se basa en la oxidación de manganeso divalente (Mn<sup>2+</sup>) a manganeso tetravalente (Mn<sup>4+</sup>), mediante una serie de reacciones químicas que culminan con la formación de oxihidróxidos complejos de manganeso -MnO (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (xH<sub>2</sub>O)- que resultan insolubles [3, 4, 10, 40]. Teóricamente, serían necesarias 1,92 partes de KMnO<sub>4</sub> para eliminar una parte de Mn divalente, aunque la acción catalítica del dióxido de manganeso formado potencia la efectividad del proceso químico y hace que, en la práctica, puedan utilizarse dosis del producto inferiores a las requeridas estequiométricamente [10].

El KMnO<sub>4</sub> ha sido también empleado para eliminar hierro [4, 7, 10, 39, 40], proceso que supone la formación de hidróxido de hierro -Fe(OH)<sub>3</sub>- insoluble a partir de hierro divalente (Fe<sup>2+</sup>). Al igual que

con el Mn, la cantidad de KMnO<sub>4</sub> necesaria para la oxidación total del Fe soluble es siempre menor que la teórica (0,94 partes de KMnO<sub>4</sub> por cada parte de Fe<sup>2+</sup>) debido a la acción catalítica del MnO<sub>2</sub> [10].

La eficacia del KMnO<sub>4</sub> en la eliminación de Fe y Mn de las aguas ha permitido el desarrollo de sistemas de aplicación para reducir la concentración de ambos metales en sistemas públicos de abastecimiento [4, 39].

Existe muy poca información acerca de la acción del KMnO<sub>4</sub> frente a otros metales. Es de suponer que en las correspondientes reacciones de oxidación, el precipitado de MnO<sub>2</sub> podría actuar igualmente como captador de iones metálicos distintos al Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>, y así parecen confirmarlo algunos de los resultados de investigaciones recientes con metales tales como el cadmio, níquel, selenio y zinc [64, 88, 89].

## 4. Conclusiones

Los métodos de oxidación química constituyen hoy por hoy una herramienta imprescindible en los procesos destinados a la mejora de la calidad de las aguas. De entre ellos, los que conllevan el uso del permanganato potásico se muestran cada día más importantes debido a su fácil manejo, versatilidad y poder oxidante. La eliminación de materia orgánica y de metales pesados en disolución son dos líneas importantes de trabajo en las que, cada día más, el permanganato potásico está siendo utilizado como agente depurador.

Es previsible que, en un futuro no muy lejano, el uso de este oxidante encuentre un cada vez aún mayor campo de aplicación.

## 5. Bibliografía

- [1] Gulyas, H. "Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters". *Water Sci. Technol.*, 36, 9-16 (1997).
- [2] Mendoza, J.A., Montañés, M.T. y Palomares, A.E. "Ciencia y tecnología del medio ambiente". Servicio de Publicaciones, Universidad Politécnica de Valencia (1998).
- [3] Adams, B. "Manganese removal by oxidation

with potassium permanganate". *J. AWWA*, 52, 219-228 (1960).

[4] Humphrey, S.B. y Eikleberry, M.A. "Iron and manganese removal using KMnO<sub>4</sub>". *Water & Sewage Works*, 108, 176-180 (1961).

[5] Cherry, A.K. "Rx for tastes and odors-KMnO<sub>4</sub> and activated carbon". *Water Works Eng. March*, 182-185 (1962).

[6] Reidies, A.H. "Potassium permanganate in water treatment". *J. AWWA*, 55, 735-741 (1963).

[7] Shrode, L.D. "Potassium permanganate: use in potable water treatment". *Water & Sewage Works*, R10-R19 (1972).

[8] Catalán E., García, J., Garza, J. y Botas, T. "Aplicación del permanganato potásico, KMnO<sub>4</sub>, al tratamiento de aguas blandas". *Caso práctico. Tecnología del Agua*, 17, 95-98 (1984).

[9] Janda, V. y Benesová, L. "Removal of manganese from water fluidized bed. *Aqua*, 6, 313-315 (1988).

[10] Marín, R. y Rodríguez, J.M. "Potabilización de aguas con permanganato potásico. Pruebas de confirmación en laboratorio". *INGENIERÍA QUÍMICA*, 325, 75-82 (1996).

[11] Reidies, A.H. "Manganese compounds". Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., 844-895 (1981).

[12] Degrémont S.A.E. *Water Treatment Handbook*, 6ª ed. París (1991).

[13] Martínez, I., Santos, F., Catalán, J. Investigación de la acción del permanganato potásico en el tratamiento de las aguas. *Tecnología del Agua*, 59, 14-29 (1970).

[14] Domingo, L. "El permanganato potásico en el tratamiento de aguas". *INGENIERÍA QUÍMICA*, 197-198, junio (1983).

[15] Domingo, L. "Permanganato potásico para eliminación de olores en depuración de aguas residuales urbanas". *Tecnología del Agua*, 37-40 (1993).

[16] García, F.J. Seco, A. y Ferrer, J. "Utilización del permanganato potásico como preoxidante. Efecto sobre la materia orgánica presente en el agua". *Tecnología del Agua*, 164, 19-25 (1997).

[17] Tomàs, R., Illa, J. Rovira, M. y Martí, V. "Reducción de materia orgánica y nutrientes en aguas prepotables mediante lecho flotante de macrofitas". *Experiencia en el Lago de la Agulla de Manresa. Tecnología del Agua*, 254, 38-46 (2004).

[18] Vella, P.A. "Improving odors, dewatering, and incineration of biosolids with chemical oxidation". 10th Annual Residuals & Biosolids Management Conference: 10 years of Progress and a Look Toward the Future Proceedings. Rocky Mountain Water Environment Association. Denver. USA (1996).

[19] Stewart, R. "Oxidation by permanganate, Chapter 1". En: K.B. Wiberg, ed., *Oxidation in organic chemistry*. Academic Press, Inc., New York, 1-111 (1965).

[20] Lee, D. "The oxidation of organic compounds by permanganate ion and hexavalent chromium". Open Court Publishing Company, La Salle, Illinois, USA (1980).

[21] Arndt, D. "Manganese compounds as oxidising agents in organic chemistry". Open Court Publishing Company. La Salle, Illinois, USA (1980).

[22] Carus Chemical Company, Inc. CAIROX. Coagulation of manganese dioxide. La Salle, Illinois, USA (1966).

[23] Industrial Química del Nalón, S.A. "Permanganato potásico". *Información Técnica, IQN*. Oviedo (1996).

[24] Reidies, A.H. "Potassium permanganate ..." 'Chamelon' chemical marks 125th birthday. *Water Condition. Pur.*; octubre (1987).

- [25] Emanuel, N.M., Denisov, E.T. y Maizus, Z.K. "Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons". Plenum Press, New York, 336-350 (1967).
- [26] Ashihara, Y., Nagata, Y. y Kurosawa, K. "A new synthesis of flavones by the reaction of 2-phenyl-2H-1-benzopyrans with potassium permanganate". *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 3298-3301 (1977).
- [27] Lee, D.G. y Chang, V.S. "Oxidation of Hydrocarbons. 9. The oxidation of alkynes by potassium permanganate". *J. Org. Chem.*, 44, 2726-2730 (1979).
- [28] Newkome, G.R., Roper, J.M. y Robinsosn, M. "Chemistry of heterocyclic compounds. 55. Synthesis and conformational studies of substituted 1,2-diaryl- and heteroarylbenzenes". Synthesis of benzopyridinocyclophenes. *J. Org. Chem.*, 45, 4380-4385 (1980).
- [29] Clark, J.H. y Cork, D.G. "Synthesis of 1,4-diketones by fluorides-catalysed Michael Addition and supported permanganate oxidation". *J. Chem. Soc. Commun.*, 635-636 (1982).
- [30] Bhattacharjee, M.N., Chaudhuri, M.K. y Khathing, D.T. "Direct synthesis of Tris(acetylacetonato)manganese(III)". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 669-670 (1982).
- [31] Kubota, S., Toyooka, K., Ikeda, J., Yamamoto, N. y Shibuya, M. "Synthesis of 5-(substituted phenyl) 4-acetyl-2-methylthio- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolines and their oxidation with potassium permanganate". *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 967-971 (1983).
- [32] Srinivasan, M. y Gopal, J. "A novel synthesis of 3,3'-diaminoazobenzene-4,4'-dicarboxylic acid". Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras, 600 036, India (1985).
- [33] van der Plas, H.C. "Potassium permanganate in liquid ammonia, a useful reagent in the Chichibabin amination". Laboratory of Organic Chemistry, Agricultural University, De Dreijen 5, 6703 BC Wageningen, The Netherlands (1985).
- [34] Harris, C.E., Chrisman, W., Bickford, S.A., Lee, L.Y., Torreblanca, A.E. y Singaram, B. "Enamine oxidations. 2. Selective oxidative cleavage of  $\beta,\beta$ -disubstituted enamines using alumina supported permanganate". Synthesis of one-carbon dehomologated carbonyl compounds from enamines. *Tetrahedron Lett.*, 38, 981-984 (1997).
- [35] Lou, J.D., Wang, M., Zhu, L.Y. y Fang, Z.G. "Solvent free oxidation of alcohols catalyzed by  $\text{KMnO}_4$  adsorbed on Kieselguhr". *Catal. Commun.*, 4, 2003, 647-664 (2003).
- [36] Carus Chemical Company, Inc. CAIROX for Purafil® production. La Salle, Illinois, USA (1979).
- [37] Moore, G.J., Portal, R., Le Gal, A. y Guyomard, D. "Synthesis of nanocrystalline layered manganese oxides by the electrochemical reduction of  $\text{AMnO}_4$  (A = K, Li)". *J. Power Sources*, 97-98, 393-397 (2001).
- [38] Wu, M., Zhang, Q., Lu, H. y Chen, A. "Nanocrystalline orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  cathode materials synthesized by a two-step liquid-phase thermal process". *Solid State Ionics*, 169, 47-50 (2004).
- [39] Marshall, M. y Hubbell, J.W. "Iron Removal Facilities". *J. AWWA*, Vol. 58, No 5: 591-594 (1966).
- [40] Wakefield, R.A. "The use of potassium permanganate in the production of potable water". *Effluent and Water Treatment J.*, June (1967).
- [41] Singer, P.C., Borchard, J.H. y Colhurst, J.M. "The effects of permanganate pre-treatment on trihalomethane formation in drinking water". *J. AWWA*, 72, 573-578 (1980).
- [42] Spicher, R.G. y Skrinde, R.T. "Potassium permanganate oxidation of organic contaminants in water supplies". *J. AWWA*, 55, 1147 (1963).
- [43] Moyers, B. y Wu, J. "Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation". *Water Res.*, 19, 309-314 (1985).
- [44] Grant, R. "Potassium permanganate: a versatile, natural tool in wastewater treatment". *Amer. Intl. Chem.* 5, 16-18 (1989).
- [45] Thayer, A. "Water treatment chemicals: tighter rules drive demand". *C&EN*, March, 17-34 (1990).
- [46] Vella, P.A., Deshinsky, G., Boll, J.E., Munder, J. y Joyce, W.M. "Treatment of low level phenols ( $\mu\text{g/l}$ ) with potassium permanganate". *J. Water Pollut. Control Fed.*, 62, 907-914 (1990).
- [47] Medialdea, J.M., Arnáiz, M.C., Isac, L., Ruiz, C., Valentín, R., Martínez, M.F. y García, S. "Lebrato. Aplicación de permanganato potásico en sistemas de tratamiento integrado químico biológico en las aguas residuales de la industria agrícola". *Tecnología del Agua*, 198, 54-59 (2000).
- [48] Kemp, H.T., Fuller, R.G. y Davidson, R.S. "Potassium permanganate as an algicide for water cooling towers". *IEC. Prod. Res. Development.*, 3, 82-85 (1966).
- [49] Carr, J. "Prevention of blue-green algal blooms - field verification- Morses Pond, Wellesley", Massachusetts. U.S. Department of Commerce. National Technical Information Service (1975).
- [50] Shankar, K.M. y Varghese, T.J. "Evaluation of potassium permanganate for control of Microcystis bloom". *Mvsore J. Agric. Sci.*, 15: 150-153 (1981).
- [51] Ficek, K. "Raw water reservoir treatment with potassium permanganate". Proceedings of the AWWA 1984 Annual Conference. Dallas, Texas, USA, June 10-14 (1984).
- [52] Yan Y.E. y Schwartz, F.W. "Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate". *J. Contam. Hidrol.*, 37, 343-36 (1999).
- [53] Medialdea, J.M., Arnáiz, M.C., Escot, E., García, I., García, B., López, C., Montes, M.A., Morón, M.J., y Lebrato, J. "Aplicabilidad del permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ) en la depuración del agua tóxica vertida tras la rotura de la balsa de decantación, propiedad de Boliden, situada en el T. M. de Aznalcóllar, Sevilla. Residuos, 46, 80-85 (1999).
- [54] Boland, J.J. y de Arment, W.E. "Potassium permanganate removal of tastes and odors from paper mill wastes". *J. AWWA.*, 57, 11 (1965).
- [55] Mack, E. "Cleaning and descaling of carbon and alloy steel wires by alkaline potassium permanganate". Reprinted from *Wire*, 108, Carus Chemical Company, Inc. La Salle, Illinois, USA (1970).
- [56] Shrode, L. "What you should know about odor abatement at your new facility. Reprinted from *Area Development Magazine*", Carus Chemical Company, Inc. La Salle, Illinois, USA (1970).
- [57] Carus Chemical Company, Inc. The CAIROX METHOD for air pollution control simple and effective. La Salle, Illinois, USA (1971).
- [58] Turek, J.R. "New technology for blast furnace gas cleaning water recirculation system". *Iron & Steel Eng.*, 1980, 61-63 (1980).
- [59] Pisarczyk, K.S. y Rossi, L.A. "Sludge odor control and improved dewatering with potassium permanganate. 55th Annual Conference of the Water Pollut". *Control Fed. St. Louis, Missouri, USA* (1982).
- [60] Carus Chemical Company, Inc. CAIROX for control of grease in wet wells, lift stations and pipe lines. La Salle, Illinois, USA (1985).
- [61] Industrial Química del Nalón, S. A. "Pruebas de eliminación de olores con permanganato potásico". EDAR La China, Madrid. Información Técnica, IQN. Oviedo (1993).
- [62] Hood, E.D., Thomson, N.R., Grossi, D. y Farquhar, G.J. "Experimental determination of the kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate". *Chemosphere*, 40, 1383-1388 (2000).
- [63] Brown, G.S., Barton, L.L. y Thomson, B.M. "Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons". *Waste Management*, 23, 737-740 (2003).
- [64] Lim, T.T. y Goh, K.H. "Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction: implication on soil cleanup". *Chemosphere*, 58, 91-101 (2005).
- [65] Ficek, K.J. y Emanuel, A.G. "Surface and well water treatment with potassium permanganate". *J. Missouri Water and Sewage Conference*, 25-30 (1964).
- [66] Posselt, H.S. y Anderson, F.J. "Advances in caustic permanganate descaling". *Wire & Wire Products*. December (1967).
- [67] Posselt, H.S. y Anderson, F.J. En: A.B. Dove, ed., *Steel Wire Handbook*, Vol. 2, The Wire Association, Inc., Brandford, Connecticut, USA., 211-228 (1969).
- [68] Hilgers, W., y Mack, E. "Tinning of wire cable brooms after pre-treatment with an alkaline potassium permanganate solution". *Translation from Draht-Fachzeitschrift*, 1 (1974).
- [69] National Materials Advisory Board. Manganese recovery technology, Report No. NMAB-323, NTIS PB-261707. Washington, D.C. USA (1976).
- [70] Industrial Química del Nalón, S.A. "Tratamiento de las aguas cianuradas de galvanotecnia con permanganato potásico". Información Técnica, IQN. Oviedo (1990).
- [71] Industrial Química del Nalón, S.A. "Eliminación de cianuros en aguas residuales de galvanotecnia con permanganato potásico". Información Técnica, IQN. Oviedo (1991).
- [72] Alexander, P. "The chemical reactivity of wool in relation to antishrink processes". *Proc. of the American Association of Textile Chemist and Colorist.*, 26 June, 420-430 (1950).
- [73] McPhee, J.R. "Shrinkproofing of wool with neutral permanganate or acid bromate in concentrated sodium chloride solution". *Textile Res. J.*, May, 358-365 (1960).
- [74] Carus Chemical Company, Inc.; CAIROX for fish ponds treatment. (1978). La Salle, Illinois, USA. (1978).
- [75] Duncan, T.O. "The use of potassium permanganate in fisheries". A literature review. U.S. Department of Commerce. National Technical Information Services. PB-275 397 (1978).
- [76] Castegnaro, M.L., Michelon, J., Malaveille, C. y Hautefeuille, A. "Decontamination of carcinogenic laboratory waste before disposal. *Int. Environ. Safety*, 9-12 octubre (1981).
- [77] Hiramatsu, T, Fujii, S. y Morita, K. "Effect of treatment with potassium permanganate on acrylic fibres for carbon fibre properties". *Conference on Strength and Structures in Carbons and Graphites*. University of Liverpool; 16-18 septiembre (1985).
- [78] Zaikov, G.E. y Lomakin, S.M. "Innovative type of low flammability varnish based on poly(vinyl alcohol)". *Polym. Degrad. Stab.*, 57, 279-282 (1997).
- [79] Deeds, J.R., Terlizzi, D.E., Adolf, J.E., Stoecker, D.K. y Place, A.R. "Toxic activity from cultures of *Karlodinium micrum* (=Gyrodinium galatheanum) (Dinophyceae)—a dinoflagellate associated with fish mortalities in an estuarine aquaculture facility". *Harmful Algae*, 1, 69-189 (2002).
- [80] Schmalzl, K.J. y Evans, P.D. "Wood surface protection with some titanium, zirconium and

manganese compounds". *Polym. Degrad. Stab.*, 82, 409-419 (2003).

[81] Anastos, N., Barnett, N.W., Hindson, B.J., Lenehan, C.E. y Lewis, S.W. "Comparison of soluble manganese(IV) and acidic potassium permanganate chemiluminescence detection using flow injection and sequential injection analysis for the determination of ascorbic acid in Vitamin C tablets". *Talanta*, 64, 130-134 (2004).

[82] Damm, J.H., Hardacre, C., Kalin, R.M. y Walsh, K.P. "Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate". *Water Res.*, 36, 3638-3646 (2002).

[83] Taylor, W.I. *Helv. Chim. Acta*, 33, 164. En: Arndt, D. (1980). "Manganese compounds as oxidising agents in organic chemistry". Open Court Publishing Company. La Salle, Illinois, USA. (1950).

[84] Palm, D., Smucker, A.A. y Snell, E.E.; En: Arndt, D. (1980). Manganese compounds as oxidising agents in organic chemistry. Open Court Publishing Company. La Salle, Illinois, USA. (1967).

[85] Mamdapur, V.R., Pai, P.P., Chakravarti, K.K., Nayak, U.G. y Bhattacharyya, S.C. "Macrocyclic musk compounds: synthesis of optically active muscone". *Tetrahedron*, 20, 2601-2604 (1964).

[86] Seoáñez, M. "Manual de tratamiento, reciclado, aprovechamiento y gestión de las aguas residuales de las industrias agroalimentarias. Quinta parte: Características específicas de las aguas residuales procedentes de la industria agrícola". Multi-prensa, Madrid, 144-180 (2002).

[87] Water Pollution Control Federation. Pretreatment of industrial wastes. Manual of practice No. FD-3. Alexandria, Virginia, USA (1981).

[88] Escot, E., Fernández, J., Medialdea, J.M., Morón, M.J., Martínez, M.F. y Lebrato, J. "Limpieza química de tuberías de abastecimiento. Eliminación de las incrustaciones de hierro y manganeso, control de los niveles de metales disueltos y mantenimiento de la calidad del agua potable en la red". *Tecnología del Agua* 202, 20-27 (2000).

[89] Nielsen, P.B., Christensen, T.C. y Vendrup, M. "Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation". *Water Sci. Technol.*, 36, 391-397 (1997).